

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **OBTENCIÓN DE LA MANTECA DE CACAO A PARTIR DE SEMILLAS DE CACAO (THEOBROMA CACAO L.), USANDO EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN CONVENCIONAL.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Casanova A., Rafael J.  
Parrales P., Katherine V.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico.

Caracas, 2008

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

### **OBTENCIÓN DE LA MANTECA DE CACAO A PARTIR DE SEMILLAS DE CACAO (THEOBROMA CACAO L.), USANDO EXTRACCIÓN SUPERCRTICA Y EXTRACCIÓN CONVENCIONAL.**

**TUTOR ACADÉMICO: Profa. Alejandra Meza  
Prof. Francisco Yáñez**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Casanova A., Rafael J.  
Parrales P., Katherine V.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico.

Caracas, 2008

Caracas, noviembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Rafael J. Casanova A. y Katherine V. Parrales P., titulado:

**“OBTENCIÓN DE LA MANTECA DE CACAO A PARTIR DE SEMILLAS DE CACAO (THEOBROMA CACAO L), USANDO EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN CONVENCIONAL”**

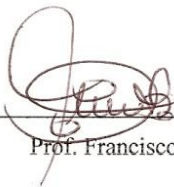
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.



Prof. María Alejandra Rodríguez  
Jurado



Prof. Luis García  
Jurado



Prof. Francisco Yáñez



Prof. Alejandra Meza



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

## ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de los Bachilleres Rafael J. Casanova A. C.I. 14.689.632 y Katherine V. Parrales P. C.I. 16.562.386, cuyo título es "Obtención de la Manteca de Cacao a Partir de Semillas de Cacao (Theobroma Cacao L), Usando Extracción supercrítica y Extracción Convencional" queremos dejar constancia del excelente nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima de veinte puntos (20). Así mismo, hemos decidido concederle MENCIÓN HONORÍFICA como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, por el aporte significativo a la comunidad estudiantil de la Escuela de Ingeniería Química y sobre todo en la forma del análisis de espectros infrarrojo y el manejo de las técnicas de extracción convencional y supercrítica además del beneficio del uso de etanol en la extracción de este tipo de grasas. Adicionalmente, los mencionados bachilleres lograron cubrir aspectos técnicos y Científicos que van más allá de los objetivos originalmente establecidos en el trabajo realizado.

Dado en Caracas, a los Once días del mes de Noviembre del año dos mil ocho.

Prof. Luis García  
Jurado Principal

Prof. María Rodríguez  
Jurado Principal

Prof. Francisco Yáñez  
Tutor

Prof. Alejandra Meza  
Tutor

## AGRADECIMIENTOS

A nuestra querida y amada Universidad Central de Venezuela. Estudiar en tus aulas fue un honor invaluable, gracias por enseñarnos no solo la teoría de la Ingeniería, sino el valor de la vida. Llevaremos tu nombre siempre en alto y siempre orgullosos de ser UCEVISTAS.

Gracias a nuestros tutores por haber confiado en nosotros y habernos ofrecido este tema de tesis que hoy hace realidad uno de nuestras más anheladas metas. Gracias por su apoyo constante y su preocupación. No los defraudaremos.

A quienes pusieron su granito, a veces montañas, de arena para la culminación de esta tesis. Aura y Prof. Lola, mil y un gracias por ayudarnos a lograr el objetivo principal de esta tesis y permitir que exista la ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. A Cristina y Reinaldo, por el apoyo en esos días que parecían eternos en el LOU en compañía de Mario y Mega Man. Al Sr Armando, Bam Bam y Héctor, por ser nuestros técnicos particulares, ser nuestros utility. Y a Cesar por permitir que ese talento oculto se descubra en esta tesis, tus dibujos salvaron nuestra estupenda creatividad.

*Rafita.*

Muchas gracias a mis papas por todo el apoyo y paciencia que me tuvieron a lo largo de este camino que termina con este trabajo. Son los mejores padres del mundo, esta tesis es para ustedes Gracias!!!

Katherine gracias por toda tu paciencia a lo largo de todos estos años, fuiste una excelente compañera, y una invaluable amiga, te quiero y de aquí en adelante de seguro que te sobran los éxitos. Y muchas gracias a tu mamá y tus padrinos por habernos alimentados en todas esas noches de estudio.

Muchas gracias a mis hermanos del alma José Rafael, Luis Miguel, Arturo y Gabriel por siempre estar ahí a cualquier hora, con su apoyo incondicional. A Xuxa por haberte convertido en esa amiga que no tiene precio, vales mucho, no creo que sepas cuanto, solamente Gracias!

A mis amigos de ingeniería Oscar, Andreína y Alberto por haberme ayudado de una u otra forma, miles de gracias. A todos y a todas compañeros de la escuela Jonamet, Omar, Alberto, Samantha, Eliana, Luis Miguel, Bianca, Cesar, Janny, Jorge, Johan, Alicia, David, Daniela, Ramón, El Mudo, Hans, Julia, Toto, Madeleyne, Mariana. Gracias por la ayuda que me dieron en algún momento de la carrera.

*Kathy.*

A Dios, gracias por darme fuerza en los momentos difíciles en los últimos años, en especial en esos exámenes que entraba rezando para pasar la materia, sé que estuviste conmigo en cada momento que lo necesite, porque sino no estuviera aquí.

A mi Madre, lo que escriba no será suficiente para agradecer cada sacrificio que has hecho por mí, cada esfuerzo, cada lagrima de este duro camino, solo espero llenarte

de orgullo y que el día de hoy estés tan feliz como yo por este triunfo, sé que no soy la hija ideal pero sabes que te adoro y valoro todo lo que has hecho por mí.

A mis Padrinos, quienes son a la vez mis padres. Gracias por haberme dado un lugar en sus vidas, hecho cosas por mí que no merezco y la bendición de tener 2 madres y un padre excepcional cuyo ejemplo me hizo madurar y luchar por lo que quiero, son los autores intelectuales de este triunfo. Lo logramos, me gradué y matamos al bicho.

A Rafita, gracias por aguantarme tanto en estos años de carrera, sé que no es fácil, siempre te digo que eres el mejor compañero de tesis de podía tener y es de corazón, también te convertiste en mi amigo fiel, ocupas un lugar muy importante en mi vida y espero aunque sea de lejos ver todos tus triunfos, que no serán pocos. Sin ti no lo hubiese logrado, por lo menos no de esta manera.

A esas personas que me enseñaron que la amistad no es cosa de verse todos los días y de llamarse a cada rato, a quienes siento como a mis hermanos por tantos años y experiencias vividas, por su apoyo, sinceridad y honestidad. Made, Ronald y Claudia los adoro.

A mis colegas de carrera, gracias por el cuaderno, por las copias, por los tabules y por el apoyo desde el principio, las rumbas, la parroquia y por su amistad incondicional, Ricardo, Peque, Nathalia, Suki, Volcan, Alelu, Oscar, etc.

Por último y no menos importantes a mis químicos: Cesar, gracias porque después de tantas cosas sigues ahí, por la paciencia, por la ayuda y sobre todo por tu amistad, apareciste en el momento preciso del camino Happy Feet. Eli mi eterna compañera de estudios, los hermanos Corredor mis grandes malas influencias (los quiero muchísimo), Bianca, Cocho (por convertirte en tan poquito tiempo en mi gran confesor, el milagro llegará), el Turco, Alicia, Dave, Ramon, Dani, Mariana, Johann, el Mudo, Jolgem, Omar, Samantha, Alberto, Eduardo (mi hermanito), en fin, conocemos tanta gente linda que nos motivó en este camino que hoy termina, que se me hace imposible no agradecerles a todos. Nos vemos Colegas.

**Casanova A. Rafael J.,  
Parrales P. Katherine V.**

**OBTENCIÓN DE LA MANTECA DE CACAO A PARTIR DE  
SEMILLAS DE CACAO (THEOBROMA CACAO L.), USANDO  
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN  
CONVENCIONAL.**

**Tutores Académicos: Profa. Alejandra Meza, Prof. Francisco Yáñez.  
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.  
2008, n° pag. 119**

**Palabras Claves:** soxhlet, extracción con solventes, cacao, grasas, etanol.

**Resumen:** Este trabajo tiene como objetivo principal determinar las condiciones de operación para la extracción de manteca a partir de semillas de cacao venezolano utilizando el proceso de extracción supercrítica y extracción convencional.

Para la extracción convencional con solventes, se utilizó etanol, agua, n-hexano y ciclohexano. El caso con el cual se obtuvo mayor rendimiento fue usando agua como solvente, en el cual se reportó un rendimiento de 21,32%, seguido del etanol con 15,48% así como del hexano y del ciclohexano con 9,92% y 9,04 % respectivamente. Se determinó que el mejor solvente para extraer los triglicéridos que componen la manteca de las semillas de cacao fue el etanol. Se realizó posteriormente una extracción con etanol pero cambiando el tamaño del grano, específicamente 3-4mm en la cual se verificó que el rendimiento aumentó a 17,53%.

En el caso de la extracción supercrítica, se sumergieron las semillas en etanol, en una relación  $\frac{1}{2}$  con respecto a la masa de los granos de cacao. Se varió la temperatura de 45°C a 60 °C a una presión fija de 1800 psi, y luego según el rendimiento obtenido, se varió la presión de 1300 a 2150 psi, para finalizar con la variación de tiempo entre 30 y 120 minutos. La temperatura ejerce un efecto indirectamente proporcional en el rendimiento obtenido. El efecto de la presión, es directamente proporcional sobre el rendimiento igualmente en el caso del tiempo. Es por esto que las mejores condiciones para la extracción de la manteca de cacao en base a rendimiento se obtuvieron a 45°C, 2000 psi y 90 minutos. Al analizar los extractos por espectroscopia de infrarrojo, se estudió el efecto de las diferentes variables sobre la composición de triglicéridos del extracto obtenido, siendo la temperatura la variable que menor efecto tenía sobre la composición de estos, pero pequeñas variaciones de tiempo o presión tienen grandes efectos sobre la composición del extracto. A estas condiciones el rendimiento obtenido fue 6,28%.

**ÍNDICE GENERAL**

	Pag.
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	ix
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	xiii
<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	1
I.1 INTRODUCCIÓN.....	1
I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
I.3 OBJETIVOS.....	4
I.3.1 General.....	4
I.3.2 Específicos.....	4
<b>CAPÍTULO II. MARCO REFERENCIAL.....</b>	5
II.1 El cacao.....	5
II.1.1 Tipos de cacao.....	8
II.1.2 Cacao en Venezuela.....	8
II.1.3 Composición de las semillas de cacao.....	10
II.1.4 Procesamiento del cacao.....	11
II.2 Manteca de cacao.....	14
II.2.1 Métodos de obtención.....	14
II.2.2 Composición química y características de la manteca de cacao...	15
II.2.3 Propiedades de la manteca de cacao.....	17
II.2.4 Usos de la manteca de cacao. ....	19
II.3 Extracción.....	19
II.3.1 Extracción convencional. ....	21
II.3.2 Nuevas tendencias de la extracción.....	24
II.3.2.1 Extracción con fluidos supercríticos.....	24
II.3.2.1.1 Fundamentos Termodinámicos.....	27
II.3.2.2 Antecedentes.....	29
II.4 Técnicas de caracterización.....	34



---

CAPÍTULO III. Marco Metodológico.....	36
III.1 Metodología.....	36
III.2 Plan de Experiencia.....	39
III.3 Procedimiento Experimental.....	40
III.3.1 Destilación por arrastre de vapor y con solventes orgánicos.....	40
III.3.2 Separación de la grasa y solvente.....	45
III.3.3 Extracción supercrítica de la manteca.....	47
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
IV.1 Familiarización y reacondicionamiento de los equipos.....	60
IV.1.1 Revisión del equipo y acondicionamiento.....	61
IV.2 Determinación de las condiciones iniciales de la materia prima (semillas) en relación a la humedad y otras propiedades básicas para el proceso.....	63
IV.3 Extracción convencional.....	64
IV.3.1 Influencia del Solvente en el rendimiento del extracto obtenido.....	64
IV.3.2 Influencia del Solvente en la composición del extracto obtenido.....	65
IV.4 Extracción Supercrítica.....	72
IV.4.1 Determinación de la temperatura óptima de trabajo para las semillas de cacao en base al rendimiento del extracto obtenido... I.V.4.2 Determinación de la temperatura optima de trabajo para las semillas de cacao en base a la composición del extracto obtenido.....	72
IV.4.3 Determinación de la presión óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento del extracto obtenido.....	75
IV.4.4 Determinación de la presión óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base a la composición del extracto obtenido.....	77
IV.4.5 Determinación del tiempo de residencia óptimo de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento del extracto obtenido.....	79

---

IV.4.6 Determinación del tiempo de residencia óptimo de trabajo para las semillas de cacao, en base a la composición del extracto obtenido.....	80
IV.4.7 Condiciones optimas de operación para la extracción de Manteca de cacao mediante fluidos supercríticos.....	81
IV.5 Características físico-químicas del extracto obtenido.....	82
IV.6 Comparación de la extracción supercrítica con solvente con el método convencional de extracción, el método Soxhlet .....	85
CONCLUSIONES.....	87
RECOMENDACIONES.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	91
ANEXOS.....	95
ANEXO A. Caracterización de la materia prima.....	95
ANEXO B. Cálculo de las propiedades de los extractos recolectados.....	97
ANEXO C. Espectros infrarrojos de referencia de los solventes utilizados para la obtención de la manteca de cacao.....	102
ANEXO D. Espectros infrarrojos de referencia de algunos de los compuestos contenidos de la manteca de cacao.....	105
ANEXO E. Espectros infrarrojos de los extractos obtenidos en la extracción convencional de la manteca de cacao.....	108
ANEXO F. Espectros infrarrojos de los extractos obtenidos en la extracción supercrítica de la manteca de cacao.....	113
ANEXO G. Manual de operación del equipo de extracción supercrítica...	119

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
Figura 1. Árbol de Theobroma Cacao L.....	6
Figura 2. Semilla de cacao.....	6
Figura 3. Vista radial del fruto del árbol de cacao.....	7
Figura 4. Regiones productoras de cacao en Venezuela.....	10
Figura 5. Procesamiento de las semillas de cacao.....	12
Figura 6. Manteca de cacao comercial.....	14
Figura 7. Estructura básica de un triglicérido.....	16
Figura 8. Diagrama presión-temperatura de una sustancia pura.....	25
Figura 9. Diagrama Presión-Temperatura del CO <sub>2</sub> a densidades desde 100 hasta 1200 g/L.....	27
Figura 10. Diagrama de presión reducida ( $P_R$ )-densidad reducida ( $\rho_R$ ) a varias temperaturas reducidas ( $T_R$ ).....	28
Figura 11. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor y solventes orgánicos.....	41
Figura 12. Fotografía de los granos dentro del extractor Soxhlet.....	42
Figura 13. Fotografía del montaje de las mangueras en el equipo de extracción convencional.....	43
Figura 14. Fotografía del montaje final del equipo de extracción convencional.....	44
Figura 15. Fotografía del aspecto del extracto obtenido luego de 24 horas usando etanol como solvente.....	45
Figura 16. Diagrama del equipo de decantación.....	46
Figura 17. Fotografía del montaje del sistema de decantación luego de 24 horas usando etanol como solvente.....	47
Figura 18. Diagrama del equipo de extracción con fluido supercrítico.....	50
Figura 19. Fotografía del montaje del baño de hielo para el balón de separación de la grasa.....	54
Figura 20. Fotografía del montaje del aire caliente para evitar el	54

congelamiento de las tuberías de extracción.....	
Figura 21. Fotografía del balón de extracción luego de una de las experiencias.....	55
Figura 22. Zona de identificación de los espectros de infrarrojo.....	58
Figura 23. Regiones típicas de los espectros infrarrojos.....	58
Figura 24. Regiones de los enlaces de interés en la manteca de cacao.....	60
Figura 25. Fotografía de la conexión de la resistencia eléctrica.....	61
Figura 26. Fotografía del sistema de calentamiento para el reactor de extracción.....	62
Figura 27. Rendimiento por solvente en la extracción convencional.....	65
Figura 28. Comparación del rendimiento usando etanol como solvente con diferente tamaño de grano de cacao.....	69
Figura 29. Espectro de infrarrojo para el extracto obtenido usando etanol como solvente y un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.....	70
Figura 30. Variación del rendimiento con respecto a la Temperatura a una presión de 1800 psi.....	73
Figura 31. Espectros de infrarrojo obtenidos a 1800 psi y temperaturas entre 45 °C y 60 °C.....	74
Figura 32. Variación del rendimiento con respecto a la presión a una temperatura de 45 °C.....	75
Figura 33. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos a una temperatura de 40 °C y presiones entre 1300 y 2150 psi.....	77
Figura 34. Variación del rendimiento con respecto al tiempo a una presión de 1800 psi y una temperatura de 45 °C.....	80
Figura 35. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos a una temperatura de 40 °C, presión de 2000 psi y tiempo entre 30 y 120 minutos.....	81
Figura 36. Fotografías de las muestras obtenidas mediante extracción convencional con (a) etanol, (b) ciclohexano, (c) agua y (d) hexano.	84
Figura 37. Fotografías de las muestras obtenidas mediante extracción	85

supercritica a las diferentes condiciones de operación.....	
Figura 38. Gráfico de los rendimientos obtenidos.....	86
Figura 39. Espectro de infrarrojo del ciclohexano.....	102
Figura 40. Espectro de Infrarrojo del agua pura.....	103
Figura 41. Espectro de infrarrojo del etanol.....	103
Figura 42. Espectro de infrarrojo del hexano.....	104
Figura 43. Espectro de infrarrojo del acido oleico .....	105
Figura 44. Espectro de infrarrojo del acido palmítico o hexadecanoico.....	106
Figura 45. Espectro de infrarrojo del acido esteárico.....	106
Figura 46. Espectro de infrarrojo de la catequina.....	107
Figura 47. Espectro de infrarrojo de la teobromina.....	107
Figura 48. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente.....	108
Figura 49. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente.....	109
Figura 50. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando ciclohexano como solvente.....	109
Figura 51. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando ciclohexano como solvente.....	110
Figura 52. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción convencional usando agua como solvente.....	110
Figura 53. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando hexano como solvente...	111
Figura 54. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando hexano como solvente.....	111
Figura 55. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido	112

mediante extracción convencional usando etanol como solvente, con un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.....	
Figura 56. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente, con un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.....	112
Figura 57. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 60°C y 1800 psi.....	113
Figura 58. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 50°C y 1800 psi.....	114
Figura 59. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 45°C y 1800 psi.....	114
Figura 60. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1300 psi y 45°C.....	115
Figura 61. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2150 psi y 45°C.....	115
Figura 62. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C.....	116
Figura 63. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1900 psi y 45°C.....	116
Figura 64. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1700 psi y 45°C.....	117
Figura 65. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1600 psi y 45°C.....	117
Figura 66. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C por 30 minutos.....	118
Figura 67. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C por 120 minutos.....	118

**ÍNDICE DE TABLAS**

	<b>Pag.</b>
Tabla 1. Tipos de cacao y sus características.....	8
Tabla 2. Composición de los granos de cacao fermentados y desecados.....	10
Tabla 3. Contenido de ácidos grasos en la manteca de cacao. ....	17
Tabla 4. Solventes usados para la extracción de grasas. ....	24
Tabla 5. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercrítica.....	26
Tabla 6. Técnicas analíticas de caracterización de la manteca de cacao.....	35
Tabla 7. Plan de experimentos para la extracción de la manteca de cacao por el método convencional.....	39
Tabla 8. Plan de experimentos para la extracción de la manteca de cacao por el método supercrítico.....	40
Tabla 9. Regiones en los espectros infrarrojos de los compuestos importantes en la manteca de cacao.....	57
Tabla 10. Características de la materia prima.....	63
Tabla 11. Región y Porcentaje de tramitancia de los triglicéridos posiblemente contenidos en la fase rica en grasa de las experiencias realizadas.....	66
Tabla 12. Región y Porcentaje de tramitancia de los triglicéridos posiblemente contenidos en la fase rica en solvente de las experiencias realizadas...	67
Tabla 13. Región y Porcentaje de tramitancia de los ácidos grasos posiblemente contenidos en la fase rica en grasa de las experiencias realizadas.....	68
Tabla 14. Región y Porcentaje de tramitancia de los ácidos grasos posiblemente contenidos en la fase rica en solvente de las experiencias realizadas.....	68
Tabla 15. Condiciones óptimas de operación.....	82
Tabla 16. Índice de refracción y densidad de los solventes utilizados.....	82
Tabla 17. Índice de refracción y densidad de los extractos obtenidos en la	83

extracción convencional.....	
Tabla 18. Índice de refracción y densidad de los extractos obtenidos en la extracción supercrítica.....	83
Tabla 19. Humedad de tres muestras de materia prima.....	96
Tabla 20. Rendimientos de los extractos obtenidos mediante extracción convencional.....	99
Tabla 21. Rendimientos de los extractos obtenidos mediante extracción supercrítica.....	99
Tabla 22. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos obtenidos mediante extracción convencional.....	100
Tabla 23. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos obtenidos mediante extracción supercrítica.....	101



## **CAPÍTULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.**

#### **I.1 INTRODUCCIÓN.**

El *Theobroma cacao* es un fruto que tienen gran demanda económica debido al uso diverso de los productos que se pueden extraer de su fruto, entre los que se encuentra la manteca de cacao. La manteca de cacao tiene distintas aplicaciones, como por ejemplo el uso en la industria farmacéutica y en la industria alimenticia. Es una grasa especial, altamente utilizada en la confitería, con una fusión única compuesta por ácidos grasos. Suele ser amarillenta a temperatura ambiente y no es untuosa al tacto.

El método clásico para la obtención de la manteca de cacao es mediante la prensa, pero éste es un método rudimentario en el cual, la calidad de la manteca de cacao no es buena y se caracteriza por un olor y sabor fuerte. También es conocida la extracción convencional con solventes orgánicos, pero presenta numerosos inconvenientes como la lentitud y su baja selectividad. Es por esto que se buscan nuevos métodos de obtención como la extracción supercrítica con CO<sub>2</sub> en donde se disminuye el tiempo de obtención y se mejora la calidad del producto.

Debido a la disponibilidad del dióxido de carbono en el ambiente y su facilidad para alcanzar las condiciones supercríticas, éste se convierte en un solvente ideal para la obtención de la manteca de cacao por medio de la extracción supercrítica.

Es por estas razones que se plantea un estudio en el cual, se evaluará y comparará la extracción supercrítica con CO<sub>2</sub> y la extracción convencional con solventes para la obtención de la manteca de cacao a partir de las semillas de cacao, logrando un aporte

en este campo de la Ingeniería, fortaleciendo la toma de decisiones en cuanto a la selección e implantación de dicho sistema a mayor escala en el futuro.

Este estudio permitirá determinar las mejores condiciones de extracción por medio de la evaluación de las variables claves del proceso como temperatura, presión y tiempo de residencia para la extracción supercrítica, además se revisará la utilización de distintos solventes en la extracción convencional, para determinar el más afín al producto que se quiere extraer. La comparación entre ambos métodos se realizará a partir de la determinación del rendimiento y composición de ácidos grasos representativos de la manteca de cacao.

Dividiéndose este trabajo en varios capítulos, siendo uno de los primeros la revisión bibliográfica necesaria para la elaboración de esta investigación, seguido por la metodología que se cubrió para la ejecución de los experimentos planteados, luego el capítulo de análisis de los resultados obtenidos y teniendo por último las conclusiones y recomendaciones que se realizaron para este Trabajo Especial de Grado

## **I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La presencia de los árboles de cacao en tierras venezolanas, ha causado que se comercialice su fruto desde la época colonial. Éste era el producto de mayor exportación en el país desde el siglo XVIII hasta la aparición del café y el petróleo. Del procesamiento del cacao se obtienen muchos subproductos, entre los cuales se encuentra la manteca del cacao, que es utilizada para la elaboración del chocolate, y con menor uso en productos farmacéuticos.

La obtención de la manteca o grasa de cacao se produce por varias vías: la prensa con tornillo de la almendra de cacao, el prensado del licor de cacao, la extracción de manera directa de los granos de cacao íntegros (con cáscara) mediante prensado y molienda, y mediante solventes químicos generalmente el hexano a partir del licor de

cacao y de la torta o del polvo fino de cacao. La manteca de cacao obtenida por estos métodos tradicionales se caracteriza por un fuerte sabor y olor, y un pronunciado color oscuro, comparado con la manteca de cacao de primera (Liendo, 2004b).

Los motivos expuestos justifican la necesidad de extraer la manteca mediante procesos alternativos. Entre los más novedosos se tiene: la extracción asistida con microondas; la extracción con fluidos supercríticos y la extracción asistida con ultrasonido (Velasco y otros, 2007). Todos estos tipos de extracción tienen en común el objetivo de acortar el tiempo de operación, disminuir el consumo de solvente, aumentar el rendimiento de la extracción y mejorar la calidad (composición) del extracto con respecto a los procesos de extracción tradicionales.

La manteca de cacao de alta calidad es usada en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica, las cuales requieren de técnicas de procesamiento que proporcionen productos cada vez más limpios y libres de solventes. La extracción con fluidos supercríticos provee una excelente alternativa para la obtención de la manteca de cacao para este tipo de industrias. Uno de los fluidos más utilizados para la extracción supercrítica es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), debido a que no es inflamable, no es tóxico, se elimina fácilmente, no es costoso y sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar. Además es un recurso abundante en el ambiente.

En la Facultad de Ingeniería de la UCV, se han venido realizando estudios referentes a la extracción supercrítica en productos agrícolas como el Cacao (Soledad, 2007), Café (González, 2007) y Vetiver (Armas y Corredor, 2007). Todos estos trabajos han aportado resultados muy favorables, en especial el caso del estudio del cacao en el cual sólo se pudo trabajar a presiones inferiores a 1900 psi. Para darle continuidad a la investigación de la extracción supercrítica del cacao anteriormente citado, se plantea en este proyecto de Trabajo Especial de Grado, la extracción de la manteca a partir de cacao mediante el uso de fluidos supercríticos, con el uso de un reactor supercrítico diferente al del estudio anterior (Soledad, 2007), en el cual se podrán

alcanzar condiciones de operación mayores, y observar su influencia en el rendimiento de la extracción de la manteca de cacao, así como la comparación de los resultados obtenidos con la extracción Soxhlet.

### **I.3 OBJETIVOS.**

#### **I.3.1 Objetivo General.**

Determinar las condiciones de operación para la extracción de manteca a partir de semillas de cacao venezolano utilizando el proceso de extracción supercrítica, así como la extracción convencional, con diferentes solventes.

#### **I.3.2 Objetivos específicos.**

- ❖ Determinar las condiciones iniciales de la materia prima (semillas) en relación a la humedad y otras propiedades básicas para el proceso.
- ❖ Determinar la temperatura óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento y la composición del extracto obtenido para el proceso de extracción supercrítica.
- ❖ Determinar la presión óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento y la composición del extracto obtenido para el proceso de extracción supercrítica.
- ❖ Determinar el tiempo de residencia óptimo de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento y la composición del extracto obtenido para el proceso de extracción supercrítica.
- ❖ Determinar el mejor solvente para el proceso de extracción convencional.
- ❖ Comparar la extracción supercrítica con solvente con un método convencional de extracción, como el método Soxhlet.

## CAPÍTULO II

### MARCO REFERENCIAL

En esta sección se describen los aspectos más resaltantes del cacao, la manteca de cacao, los aspectos teóricos sobre la extracción supercrítica, la extracción con solventes y vapor, las técnicas de análisis químico a utilizar, Trabajos Especiales de Grado realizados anteriormente (antecedentes) en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela y los trabajos de extracción supercrítica de la manteca de cacao reportados.

#### **II.1 El cacao.**

El cacao posee diferentes definiciones. Su nombre científico es *Theobroma cacao* (Sterculiaceae) y se le añade una “L.”, que es la inicial del apellido del botánico sueco que clasificó la planta, Carl Von Linné (1707-1778). El Diccionario de la Real Academia Española en línea plantea ocho (8) definiciones para el concepto de cacao, siendo una de ellas, “Árbol de América, de la familia de las Esterculiáceas, de tronco liso de cinco a ocho metros de altura, hojas alternas, lustrosas, lisas, duras y aovadas, flores pequeñas, amarillas y encarnadas. Su fruto brota directamente del tronco y ramos principales, contiene de 20 a 40 semillas y se emplea como principal ingrediente del chocolate”, también lo define como la “semilla de este árbol”. En las figuras 1 y 2 se muestra la ilustración de estas definiciones.



Figura 1. Árbol de *Theobroma cacao* L.



Figura 2. Semilla de Cacao.

Llamado originalmente “alimento de los dioses”, se cultivó inicialmente en Centroamérica por los Mayas de Yucatán y por los Aztecas de México. El primer exportador de cacao a Europa fue Cristóbal Colón pero fue a mediados del siglo XVII que los españoles consiguieron elaborar una bebida a partir del cacao que se extendió por toda Europa. El consumo de esta bebida se limitaba a la élite europea por ser muy costosa, su costo disminuyó luego de su desarrollo a escala industrial, pero su consumo aún era pequeño en comparación con el consumo del té, aunque después de 1890 la confitería del chocolate alcanzó una abrumadora importancia que condicionó la explotación comercial del árbol de cacao.

El *Theobroma cacao* puede crecer hasta una altura de 9 m y presenta flores en pequeñas agrupaciones sobre los troncos y sobre las ramas principales más bajas de los árboles. Sólo una pequeña proporción de las flores son polinizadas. Las flores polinizadas se desarrollan en bayas, que maduran durante un período de 5-6 meses. Durante este tiempo una notable cantidad de bayas cae prematuramente. La baya es un fruto de 2,5-4,0 X 1,25-1,75 cm y una vez madura contiene entre 20 y 40 semillas, rodeadas por una pulpa mucilaginosa.

A pesar que esta planta es originaria de Centroamérica, en la actualidad se cultiva comercialmente en Sudamérica, específicamente en Colombia, Brasil, Ecuador, Perú y Venezuela, y en las Indias Occidentales, en el oeste de África, en Malasia y en

Nueva Guinea. La mayor parte del cacao destinado al comercio internacional se cultiva en África Occidental, siendo el cacao de Ghana el de mayor calidad. Aunque el árbol de cacao se cultiva en una amplia área geográfica, es relativamente exigente en lo que se refiere a altitud, latitud y humedad, por lo que un 75% de las plantaciones comerciales se sitúan en una franja de 8° de latitud a ambos lados del ecuador. Crece en topografías planas u onduladas. Llega a crecer en terrenos que sobrepasan el 50 % de pendiente, en cañadas, a orilla de arroyos. El clima cálido y húmedo favorece el cultivo del árbol, con temperaturas óptimas de crecimiento de 18-32°C y una precipitación anual de 1.500-2.000 mm. En estas condiciones, la humedad relativa es de 70-80% durante el día y se eleva hasta el punto de rocío por la noche. El *Theobroma Cacao* es esencialmente un árbol de tierras bajas y su cultivo por encima de los 900 m difícilmente puede tener éxito (Varnam y Sutherland, 1997).

El fruto del árbol del cacao es una cápsula de forma ovoide y sección pentagonal, tradicionalmente llamada mazorca. Ésta es una cápsula lisa o verrugosa recorrida por 10 surcos longitudinales. Mide aproximadamente 20 cm de longitud y 10 cm de ancho, encerrando entre 20 y 40 semillas de 2 cm de longitud, envueltas en una pulpa rosada blanquecina ligeramente acidulada. Pesa entre 400 y 500 g (Enciclopedia Salvat Diccionario, 1972).

En la figura 3 se muestra el interior del fruto del árbol de cacao.



Figura 3. Vista radial del fruto del árbol de cacao.

### II.1.1 Tipos de cacao.

Según el Species Plantarum (1753), han evolucionado tres tipos de cultivares de cacao: el Criollo desarrollado en el norte de Sudamérica y Centro América, el Forastero proveniente de la Cuenca Amazónica y el Trinitario localizado en Trinidad. En la tabla 1 se señalan los diferentes tipos de cacao, así como sus características más importantes.

Tabla 1. Tipos de cacao y sus características (Linnaeus, 1753)

Tipo	Características	Región y Calidad
<b>Criollo</b>	Fruto con frecuencia alargado, con punta pronunciada, doblada y aguda; la superficie es generalmente rugosa, delgada, de color verde frecuentemente con salpicaduras de rojo a púrpura oscuro y marcada por 10 surcos muy profundos; los granos son grandes, gruesos, de sección casi redonda con los cotiledones blancos o ligeramente pigmentados.	Cultivado originalmente en las selvas húmedas de México, América Central y el norte de América del Sur. Chocolate de más alta calidad, tiene baja producción y es muy susceptible a enfermedades.
<b>Forastero</b>	El fruto es generalmente de forma ovalada y corta, de color verde o amarilla cuando maduro, con una superficie lisa. Pericarpio espeso y difícil de cortar a causa de un mesocarpo fuertemente lignificado; granos pequeños, más o menos aplastados y tienen un color entre púrpura claro y oscuro.	Originario de la cuenca amazónica, constituye la mayor parte del cacao ordinario. Este tipo forma un grupo complejo tanto en sus formas silvestres como cultivadas. Dada su alta producción, el tipo forastero domina la producción mundial.
<b>Trinitario</b>	Altamente variable dado su origen híbrido. Fue clasificado como un tipo de Forastero, es de origen reciente y puede ser reproducido artificialmente. Es probable que se trate de una población segregante que se originó de una cruce entre Forastero (amelonado) y Criollo.	Se cultiva básicamente en México, Trinidad, Colombia, Venezuela y América Central. En el comercio es conocido como "cacao fino", y su sabor de excelencia puede deberse en parte a su germoplasma criollo.

### II.1.2 Cacao en Venezuela.

Los cacaos producidos en Venezuela se clasifican en tres categorías: fino de primera, fino de segunda y extrafino.



-El fino de primera, hace referencia a los tipos de cacao Trinitario o Forastero fermentado, responsable del 30% de la producción nacional.

-El fino de segunda, también hace referencia a los tipos de cacao Forastero o Trinitario, que no son fermentados, y corresponden a un 60% de la producción nacional.

-El extrafino, criollo auténtico y bien fermentado, responsable del 1% de la producción nacional.

El cacao extrafino se exporta a Francia, con destino a la chocolatería de lujo, el fino de primera se exporta a las chocolaterías de Japón y Europa, y el fino de segunda se destina a la industria nacional.

Las zonas nacionales productoras de cacao son:

La zona nororiental, con un 46% del estimado de la cosecha nacional. Sus plantaciones están constituidas principalmente por cacaos Trinitarios.

La zona centro norte costera, con un 32% de la cosecha nacional. El área de Barlovento tiene la mayor producción y es básicamente cacao Trinitario, entre los cuales el de mayor popularidad es el Carenero Superior. En el área de Ocumare, Choroni y Chuao se producen cacaos Criollos, siendo el más común el cacao Chuao que es la insignia de toda la producción cacaotera nacional.

La otra zona productora de cacao en el país es la suroccidental, con un 22% de la cosecha nacional, comprende los estados Zulia, Mérida, Barinas, Táchira y Apure, donde se produce cacao Criollo. Es la zona del conocido cacao “Sur del Lago”. En la figura 4 se muestra un mapa de Venezuela señalando la distribución de la producción de cacao en sus diferentes regiones.



Figura 4. Regiones productoras de cacao en Venezuela.

### II.1.3 Composición de las semillas de cacao.

La composición de las semillas es diferente según la variedad de cacao, y pueden variar según el proceso de fermentación empleado. Un análisis de la composición química aproximada de las semillas de cacao criollo tostadas y descascarilladas, se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de los granos de cacao fermentados y desecados (Belitz y Grosch, 1997)

Componentes	% en peso
Agua	5,0
Grasa	54,0
Cafeína	0,2
Teobromina	1,2
Polihidroxifenoles	6,0
Proteína bruta	11,5
Mono y oligosacáridos	1,0
Almidón	6,0
Pentosanas	1,5
Celulosa	9,0
Acido carboxílico	1,5
Cenizas	2,6
Otras sustancias	0,5

En general, las semillas de cacao contienen entre 50 y 57 % de manteca de cacao (Bernardini, 1981). También contienen alcaloides, que son compuestos orgánicos nitrogenados básicos de origen vegetal, muy susceptibles a la descomposición por la luz y el calor (Hawley, 1993). Los alcaloides predominantes en el cacao son la teobromina (1,2 % aproximadamente) y la cafeína (cerca de 0,2 %), dependiendo de la variedad del grano. Ambos alcaloides tienen efecto diurético, relajante muscular y estimulante cardíaco. Existen estudios que demuestran que la teobromina es el responsable de los efectos adictivos del chocolate (Uruaga y otros, 2002). Además, contiene feniletilamina, un compuesto que causa efectos placenteros a nivel cerebral; y anandamida, una sustancia que genera sensación de relajación y bienestar (Rodríguez, 2000).

El cacao contiene polifenoles, compuestos que incluyen un gran número de sustancias que poseen capacidad antioxidante. Existen estudios que indican que los polifenoles mayoritarios presentes en el cacao son los polímeros de algunos flavonoides, entre los que se encuentran los flavanoles denominados catequina y epicatequina, que son isómeros trans y cis de una misma molécula (Soledad, 2007). La catequina es un componente de los taninos del cacao (compuestos responsables de su color y astringencia). El aroma volátil está determinado por la calidad inicial del cacao, los procesos de fermentación, alcalinización y tostado, y por las condiciones de la desodorización (Desrosier, 1983).

#### **II.1.4 Procesamiento del cacao.**

El *Theobroma cacao* L. normalmente comienza a fructificar a los 3 años y la producción de bayas se hace máxima a los 8-9 años (Varnam y Sutherland, 1997). El primer paso para la obtención de las semillas de cacao es la cosecha, la cual comprende la recolección de las mazorcas maduras y sanas. En esencia, la recolección se realiza de un modo manual, cortando los frutos del árbol con un cuchillo, navaja y/o tijera de podar (Liendo, 2004a).

La abertura o quiebre de la mazorca se hace de manera manual con un machete corto, aunque se requiere de destreza para no dañar los granos adheridos a la placenta o yuyo. Para la fractura de la mazorca es más recomendable el uso de un mazo de madera. La ventaja radica en que reduce el riesgo de causar cortes accidentales en la cáscara de la semilla, la cual impide la penetración de hongos y bacterias. En el desgrane sólo son aprovechados los granos y se debe evitar mezclar restos de la placenta o yuyo, puesto que en el secado producen el aglomerados de los granos (Liendo, 2004a)

Luego del desgrane, se siguen una serie de pasos, dependiendo del producto final, resumidos en la figura 5:

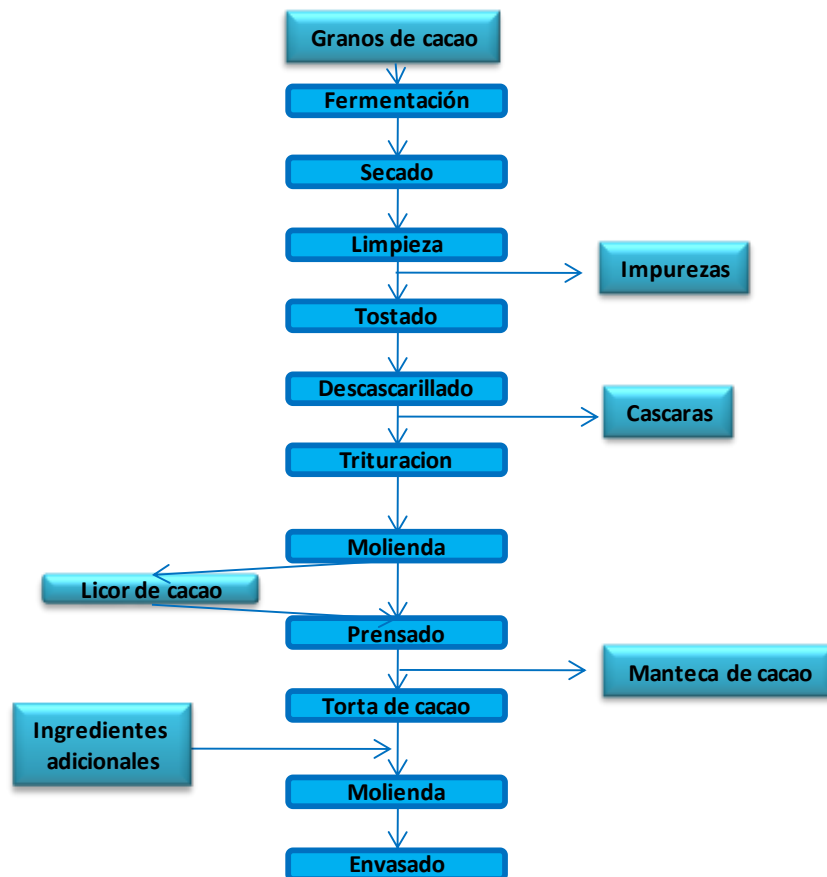


Figura 5. Procesamiento de las semillas de cacao (Varnam y Sutherland, 1997).

Tras la recolección, las semillas con pulpa adherida se apilan y se cubren con hojas de palma y se transfieren al lugar de la fermentación, la cual se lleva a cabo durante 5 a 7 días. La etapa de fermentación tiene una gran importancia para determinar la calidad del cacao (Varnam y Sutherland, 1997). Luego de la fermentación, la semilla de cacao posee aproximadamente entre 55 a 60 % de humedad. Esta humedad se debe reducir de 6 a 8 %. El método más común para secar el cacao es usando el patio de cemento. Se lleva a cabo aproximadamente en una semana (Liendo, 2004a).

Los medios de almacenamiento y transporte del cacao siguen siendo relativamente rudimentarios en muchas áreas productoras, por lo que la captación de humedad es un gran problema en aquellos lugares en los cuales la humedad es elevada (Varnam y Sutherland, 1997). En la limpieza se remueven piedras, metales e impurezas haciendo pasar los granos por dos mallas vibratorias (Kirk y Othmer, 1998).

El tostado es el primer paso para iniciar el procesamiento de la almendra hasta el chocolate. Es en este paso donde el cacao adquiere el aroma y sabor característico y se lleva a cabo en las condiciones que dependen del tipo de cacao y del sabor que se requiera (Liendo, 2003). Esta operación se hace a ritmo lento durante 20 a 50 minutos y a una temperatura entre 100 a 150° C (Nestlé Chile, 2008). Una vez realizado el tostado se procede al descascarillado, llamado a veces rompimiento y pelado, el cual es una de las operaciones más importantes en el procesamiento del cacao. Es un proceso simple donde se separa el grano de la concha (Kirk y Othmer, 1998).

La molienda es la etapa del procesamiento en la cual se busca obtener el licor de cacao, que es una sustancia de color oscuro, viscosa y fluida debido a su alto contenido de grasa (Liendo, 2003). El licor de cacao es sometido a altas presiones, mediante una prensa hidráulica, para poder obtener la manteca de cacao. La torta que queda como residuo después del prensado es pulverizada para destinarla a la elaboración de otros subproductos (Liendo, 2003).

## **II.2 Manteca de cacao.**

Según el Comité de Codex Alimentarium en Cacao y Productos de Chocolate, la manteca de cacao se define como “la grasa producida de una o más de las siguientes fuentes: granos de cacao, licor de cacao (masa de cacao), torta de cacao y aquella extraída mediante procesos mecánicos y/o por la vía de solventes permitidos, de la torta o polvo de cacao fino” (Liendo, 2004b).

La norma venezolana COVENIN 1397:1997 (1997) define a la manteca de cacao como “la grasa obtenida a partir del cacao en grano, cacao sin cáscara ni germen y de la pasta de cacao, mediante la aplicación de procesos de extracción mecánica y/o solventes permitidos”.

El contenido de grasa de un grano de cacao varía de 51 a 56 %, dependiendo del tipo de grano (Desrosier, 1983). La figura 6 representa una imagen de las presentaciones de la manteca de cacao comercial.



Figura 6. Manteca de cacao comercial.

### **II.2.1 Métodos de obtención**

Los métodos de obtención de la manteca de cacao son muy tradicionales, basándose principalmente en el prensado, a continuación se describen los diferentes tipos de manteca de cacao según su extracción: (a) Manteca de cacao extraída de manera directa de los granos de cacao íntegros (con cáscara), mediante prensado y molienda.

Esta grasa se caracteriza por su fuerte sabor y olor y su pronunciado color oscuro comparado con la manteca de cacao de primera. Para contrarrestar este problema, esta grasa se refina antes de su uso mediante carbón activado u otros procedimientos previos. La manteca de cacao refinada está muy por encima de la manteca de cacao normal, porque ha sido tratada para eliminar impurezas y olores y sabores indeseables (Liendo, 2004b). (b) Manteca obtenida por prensado del grano o licor de cacao. A esta manteca se la considera como de primera calidad (Kirk y Othmer, 1998). (c) Manteca de cacao extraída mediante solventes químicos, generalmente el hexano a partir del grano, licor de cacao y de la torta o del polvo fino de cacao. Esta última no es considerada como manteca de cacao de primera (Liendo, 2004b).

### **II.2.2 Composición química y características de la manteca de cacao.**

Previamente se definió la manteca de cacao como una grasa. Una definición sencilla de las grasas es que son materiales oleaginosos que están en un estado sólido (Liendo, 2004b). Químicamente, las grasas pertenecen a la clase de compuestos orgánicos conocidos como ésteres, que se forman por la reacción de un alcohol con ácidos orgánicos. El alcohol que participa en la formación de cada molécula de grasa es el glicerol, y los ácidos son los ácidos grasos. Esto da como resultado la formación de glicéridos (Charley, 2001).

Cuando tres ácidos grasos se han esterificado a la misma molécula de glicerol, resulta una molécula de grasa llamada triglicérido (Charley, 2001). En el caso de ser dos ácidos grasos lleva el nombre de diglicérido y para un ácido graso se llama monoglicérido. En la figura 7 se representa la estructura de un triglicérido.

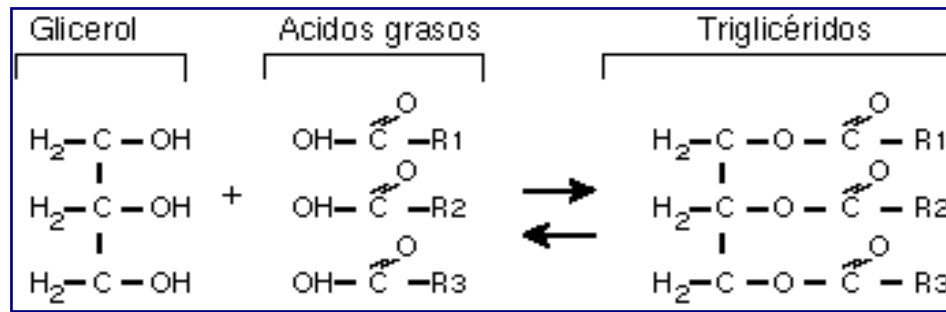


Figura 7. Estructura básica de un triglicérido (Soledad, 2007).

Si los tres ácidos grasos del triglicérido son semejantes (lo cual es raro), se origina un triglicérido simple. También pueden ser todos diferentes o dos pueden ser iguales y uno diferente, en estos casos se habla de un triglicérido mixto.

La cantidad de ácidos grasos específicos encontrados en las moléculas de una grasa y su distribución (Bernardini, 1981) influyen en las propiedades químicas y físicas de la grasa y en sus propiedades funcionales en la preparación de los alimentos (Charley, 2001).

La manteca de cacao está fundamentalmente constituida por triglicéridos (aproximadamente 94%) con pequeñas cantidades de diglicéridos (aproximadamente 4%) y monoglicéridos (<1,3%) (Liendo, 2004b). Es una grasa relativamente sencilla (Varnam y Sutherland, 1997), formada principalmente por triglicéridos de los ácidos palmítico, esteárico y oleico (Desrosier, 1983) junto con pequeñas cantidades de los ácidos mirístico, linoleico y araquidónico (Varnam y Sutherland, 1997).

La distribución porcentual de los ácidos grasos en la manteca de cacao se presenta en forma resumida en la tabla 3:



Tabla 3. Contenido de ácidos grasos en la manteca de cacao (Soledad, 2007).

Ácidos grasos	Nº Carbonos	Nº insaturaciones	Porcentaje (%)
Láurico	12	0	0-0,1
Mirístico	14	0	0,1-0,2
Palmítico	16	0	23-30
Esteárico	18	0	32-37
Oleico	18	1	30-37
Linoleico	18	2	2-4
Linolénico	18	3	0,1-0,3

La mayor parte de los triglicéridos (77 %) son disaturados, es decir, con una configuración S<sub>2</sub>I. De este porcentaje, una gran parte tiene la configuración SIS, en la cual el ácido oleico (insaturado) suele ocupar la posición central en la molécula de triglicérido, mientras que los ácidos palmítico y esteárico (saturados) suelen estar en los extremos, pudiendo ser idénticos o alternarse (Charley, 2001); y una menor parte de triglicéridos disaturados tiene la configuración SSI (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 2002). El 21 % de los triglicéridos restantes, tienen diferente configuración. No hay triglicéridos completamente insaturados, es decir, no existe la configuración III (Bernardini, 1981).

### II.2.3 Propiedades de la manteca de cacao.

Históricamente la grasa de cacao es la más utilizada e importante en la confitería. A temperatura normal, por debajo de 26°C es dura y brillante, funde rápidamente y por completo a la temperatura corporal (Liendo, 2004b), y no es untuosa al tacto (Bernardini, 1981).

La manteca de cacao tiene una fusión única (Charley, 2001). El espectro de rangos de fusión que cubre la manteca de cacao es amplio; la fusión incipiente está

comprendida entre 31,2-32,7 °C y la completa entre 32-34 °C. Esto es debido a la mezcla de pocos componentes (Beckett, 1988), características y posición que ocupan los ácidos grasos, oleico, palmítico y esteárico, en la molécula de triglicéridos en la grasa del cacao que produce como resultado una combinación compleja de puntos de fusión (Liendo, 2004b) en un rango pequeño de temperaturas entre la temperatura ambiente y la temperatura de la boca (Beckett, 1988). Estas propiedades son muy valoradas por la industria y entre todas las grasas, es la de mayor valor económico (Liendo, 2004b).

El punto de fusión de una grasa es una medida de la fuerza de sus enlaces entre los radicales del ácido graso dentro de los cristales (Charley, 2001). Ésta propiedad está íntimamente vinculada al grado de insaturación de sus ácidos grasos. La manteca de cacao que esté suficientemente saturada exhibirá excelente estabilidad a la oxidación, y no contendrá ácidos grasos libres como consecuencia de la actividad de la enzima lipoxidasa, que es producida por hongos contaminantes que representaría un problema por la formación de sabores y olores desagradables (Liendo, 2004b).

Suele ser amarillenta en su estado sólido. Su densidad oscila entre 0,945-0,981 g/cm<sup>3</sup> (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974).

Las grasas de origen natural, tales como la manteca de cacao, tienen las siguientes propiedades (Soledad, 2007):

- ❖ Son sólidas a temperatura ambiente.
- ❖ Son insolubles en agua
- ❖ Su punto de ebullición es menor al del agua.
- ❖ Son fácilmente saponificables en álcalis.
- ❖ Densidad menor a la del agua.

#### **II.2.4 Usos de la manteca de cacao.**

Además de los usos tradicionales en la producción del chocolate y confitería, la manteca de cacao se utiliza también en la producción de tabaco, jabón y cosméticos. En medicina tradicional, se utiliza como remedio para las quemaduras, la tos, los labios secos, la fiebre, la malaria, el reumatismo, las mordidas de culebras y otras heridas. Se dice que es antiséptica y diurética.

#### **II.3 Extracción (González, 2007).**

En el área de tecnología de alimentos la *extracción* se define como la operación unitaria por la cual un componente de un alimento se separa o elimina mediante el contacto con otro material o fase que tiene mayor afinidad por él; mientras que el resto de los componentes permanecen en el alimento. Esta separación implica, por lo tanto, la existencia de dos fases, siendo el disolvente aquella que se añade al material original. Las dos fases pueden ser un sólido y un líquido, dos líquidos inmiscibles o un sólido o líquido y un gas; ésta es, además, la base de la clasificación de las operaciones de extracción.

La extracción requiere tres pasos sucesivos: la mezcla de la materia prima con el disolvente, la separación de las dos fases después del contacto y la eliminación del soluto contenido en el disolvente. La eficacia de la recuperación del disolvente, si su costo es elevado, determinará la viabilidad económica de la operación.

En la extracción se han de considerar los siguientes fenómenos físicos:

- ❖ La difusión del compuesto de interés desde el interior de la materia prima hasta su superficie y, de aquí, hacia el grueso de la fase del disolvente. Para ello es necesario que, previamente, el disolvente penetre en el interior de la materia prima para arrastrar dicho componente. Su velocidad de difusión

determinará el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio entre las dos fases.

- ❖ La solubilidad del soluto que se desea extraer en el disolvente utilizado. Dado que la máxima concentración posible en el extracto final es la saturación del soluto, cuanto mayor sea ésta menor será el número de ciclos necesarios para lograr el grado de separación deseado.
- ❖ El equilibrio de la concentración del soluto en la materia prima y en el disolvente, que requiere que ambos estén en contacto durante un tiempo adecuado.

El principal factor que controla la extracción es la velocidad a la que un componente (soluto) se transfiere desde la fase tratada (materia prima sólida o líquida) a la fase disolvente. Esta velocidad depende del coeficiente de transferencia de masa, el cual varía con las condiciones de la materia prima, del soluto en cuestión y del disolvente.

Otros factores que afectan a la velocidad de extracción son:

- ❖ El área de exposición o grado de contacto de la materia prima con el disolvente y la profundidad de penetración de éste último. La reducción del tamaño de partícula facilita la extracción, al aumentar el área de exposición y también disminuir la distancia que el soluto ha de migrar desde la materia prima hasta ponerse en contacto con el disolvente. El tamaño de partícula ha de controlarse, para que el flujo en el extractor no se reduzca en exceso.
- ❖ El gradiente de concentración del soluto entre la materia prima y el disolvente, que es la fuerza conductora de la extracción.
- ❖ La temperatura a la cual se realiza la operación. En general, al aumentar la temperatura se facilita la operación.
- ❖ La velocidad y las características del flujo del disolvente. Para mejorar la extracción conviene aumentar la velocidad de flujo del disolvente y que éste sea turbulento.

Los disolventes de interés para la industria alimenticia deben carecer de toxicidad, tener una elevada selectividad por los solutos y una baja miscibilidad con la materia prima. Deben además, ser inertes y estables, no inflamables ni explosivos, baratos y no perjudicar el medio ambiente.

La extracción más simple es la que se lleva a cabo en una etapa o contacto. Una etapa es una unidad del equipo en la que una o más fases se ponen en contacto, se mantienen así durante un período de tiempo en el que se produce la transferencia de masa de una fase a otra hasta alcanzar un estado de equilibrio (no necesariamente termodinámico) y se separan mecánicamente.

### **II.3.1 Extracción convencional (Armas y Corredor, 2007).**

La destilación es un proceso convencional consiste en eliminar uno o más de los componentes de una mezcla volátil por medio de la transferencia simultánea de calor y masa. Para llevar a cabo la operación se aprovecha la diferencia de volatilidad de los constituyentes de la mezcla, separando o fraccionando éstos en función de su temperatura de ebullición. Se usa para concentrar mezclas alcohólicas y separar aceites esenciales así como componentes de mezclas líquidas que se deseen purificar.

La destilación es la técnica más utilizada para la extracción de los aceites esenciales y grasas, tanto a nivel industrial como de laboratorio (Gil Pavas y Sáez Vega, 2005). De este método existen algunas variaciones para la extracción de grasas, entre las cuales se tiene, la destilación con agua, la destilación con arrastre de vapor, la destilación mixta con agua y vapor y la destilación con solventes.

La destilación con agua o hidrodestilación, es una de las técnicas más antiguas y simples usadas para la extracción de los aceites y grasas. En este método el material vegetal se pone en contacto con agua dentro de un recipiente o alambique, donde se calienta directamente hasta ebullición, permitiendo que la esencia contenida en la

planta se desprenda por el calentamiento y forme una mezcla junto con el agua que se evapora. El vapor pasa a través de un conducto y llega a un sistema de enfriamiento, en el cual se condensa la mezcla, y luego a otro recipiente donde se recolecta el aceite líquido. La separación de la grasa del agua líquida se realiza, bien sea aprovechando la diferencia de volatilidad, o por diferencia de densidad entre las sustancias.

Los productos obtenidos mediante destilación en agua, normalmente presentan tonos más fuertes y un color más oscuro con respecto a los producidos por otros métodos. En general se puede decir que los aceites extraídos por destilación en agua son de menor calidad que los extraídos por otros métodos debido a las siguientes razones:

- (a) Algunos componentes, como los ésteres, son sensibles a la hidrólisis, mientras que otros componentes, tales como los hidrocarburos monoterpénicos acíclicos o los aldehídos, son susceptibles de polimerización.
- (b) Los compuestos oxigenados, tales como los fenoles, tienden a ser parcialmente solubles en el agua, hecho por el cual es imposible la remoción completa de estos compuestos.
- (c) Los tiempos requeridos de destilación son demasiado largos, lo cual se asocia a un detrimento de la calidad del aceite obtenido. Una ventaja de este procedimiento es que el costo involucrado para la fabricación del equipo es de los más bajos; además que su operación no requiere de servicios de energía eléctrica, vapor, aire u otros (Garmendia, 2004).

La destilación por arrastre de vapor es una técnica comúnmente aplicada en la separación de sustancias poco solubles en agua. Es por su sencillez, bajo costo y alto rendimiento, la técnica más usada en la industria de los aceites esenciales y grasas. El proceso de separación se fundamenta en que la mayor parte de los compuestos aromáticos que se encuentran en una materia vegetal pueden ser arrastrados por el vapor de agua. El proceso es llevado a cabo en un recipiente o alambique donde la muestra vegetal, cortada en trozos pequeños, se somete a una corriente de vapor sobrecalentado, generado en otro recipiente. Cuando el vapor pasa a través de la

materia orgánica las pequeñas bolsas que contienen aceites esenciales se abren liberando las moléculas que las contienen sin dañar o quemar estos delicados componentes. La grasa es arrastrada por el vapor y posteriormente condensada, recolectada y separada de la fracción acuosa.

En la destilación mixta con agua y vapor, la planta contenida en un alambique se le hace pasar vapor, generado mediante una fuente externa o dentro del propio cuerpo del extractor, aunque separado del material vegetal. La diferencia principal existente entre estos sistemas y el mencionado anteriormente, es que el material vegetal se encuentra suspendido sobre un falso fondo que impide el contacto del mismo con el medio líquido en ebullición. Al igual que los dos métodos anteriores, la mezcla del vapor y de la grasa se separa posteriormente, una vez condensada. Este sistema reduce la capacidad neta de carga de materia prima dentro del extractor, pero mejora la calidad de la grasa obtenida (Garmendia, 2004).

La desventaja de la técnica de destilación con agua como solvente, es que pueden ocurrir algunos procesos colaterales, tales como polimerización y resinificación de los terpenos, hidrólisis de ésteres y formación de algunas sustancias indeseadas debido al empleo de temperaturas elevadas, que disminuye la calidad de la grasa y degradan la mezcla resultante.

La técnica de destilación con solventes permite obviar los inconvenientes de la destilación con agua, al trabajar a temperaturas bajas sin alterar la composición original del aceite. Sin embargo, esta técnica es costosa, contaminante y presenta dificultades en el aislamiento completo del solvente (Gil Pavas y Sáez Vega, 2005). La técnica es similar a la destilación con agua, y es el tipo de solvente lo que cambia, e igualmente puede presentar varias modalidades. En la tabla 4 se presentan algunos solventes típicos para extraer grasas, y se incluyen los solventes a utilizar en el presente Trabajo de Grado.

Tabla 4. Solventes usados para la extracción de grasas (Armas y Corredor, 2007).

Solvente	Fórmula	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Punto de ebullición a 1 atm (°C)
Agua	H <sub>2</sub> O	1000	100,00
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	810	78,45
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	659	69,00
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	776	81,00

### II.3.2 Nuevas tendencias de la extracción.

Aparte de los métodos convencionales, se han desarrollado varias técnicas para la extracción de solutos de matrices sólidas, tales como: la extracción asistida con ultrasonido, la extracción asistida con microondas, la extracción con solvente acelerado y la extracción con fluidos supercríticos, con el objeto de acortar el tiempo de extracción, disminuir el consumo de solvente, aumentar el rendimiento de extracción y mejorar la calidad del extracto (Velasco y otros, 2007).

#### II.3.2.1 Extracción con fluidos supercríticos.

La extracción con fluidos supercríticos se puede definir como la operación unitaria que utiliza el poder solvente de determinadas sustancias, a temperaturas y presiones superiores a sus valores críticos. Se basa fundamentalmente en la capacidad que tienen determinados fluidos en estado supercrítico para modificar su poder solvente. Bajo estas condiciones, el fluido supercrítico se encuentra en un estado de agregación entre la fase líquida y gaseosa, con las siguientes características (Ordóñez, 1998):

- ✓ Una elevada densidad a alta presión, similar a la fase líquida. Por ello, actúan como excelentes solventes líquidos; cuanto mayor es la presión, más aumenta su capacidad solvente.



- ✓ Una alta difusividad, viscosidad relativamente baja y ausencia de tensión superficial, semejante a las propiedades del gas. Esto les confiere un excelente poder de penetración y de mezcla, así como una gran velocidad de transferencia de masa.

Un fluido supercrítico se define como un gas pesado con propiedades de líquido con un poder disolvente controlable. En otras palabras, es una forma de materia en la cual el estado líquido y gaseoso son indistinguibles; de esta manera el fluido se encuentra en un estado donde la materia es compresible y se comporta como un gas, ya que adquiere la forma del recipiente que lo contiene, sin embargo al mismo tiempo presenta la densidad típica de un líquido como también su característico poder disolvente (Tapia, 2005).

Cada sustancia presenta su propia región supercrítica, la cual se produce a partir de un punto denominado “punto crítico”; este punto es característico para cada sustancia, definiéndose en el diagrama de fases por una temperatura crítica ( $T_c$ ) y una presión crítica ( $P_c$ ). Para una sustancia, a  $T_c$  y  $P_c$ , la densidad del líquido y del gas es idéntica, tanto que las dos fases son indistinguibles. Sobre tal temperatura y presión, el líquido y el gas coexisten como una fase única. A esta región de presión y temperatura sobre  $P_c$  y  $T_c$  se le denomina “región supercrítica” como se muestra en el diagrama presentado en la figura 8.

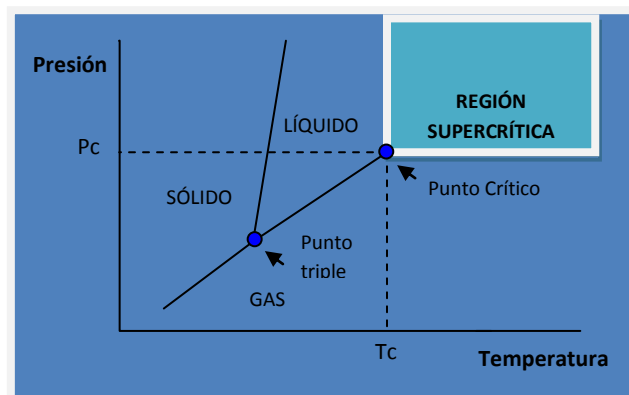


Figura 8. Diagrama presión-temperatura de una sustancia pura

En la industria de la extracción supercrítica existe una gran variedad de compuestos utilizados como solventes supercríticos. Algunos de ellos se presentan resumidos en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas (Mukhopadhyay, 2000).

Fluido	Punto de ebullición normal (°C)	Presión crítica (bar)	Temperatura crítica (°C)	Densidad en el punto crítico (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Dióxido de Carbono</b>	-78,5	73,8	31,1	0,468
<b>Etano</b>	-88,0	48,8	32,2	0,203
<b>Agua</b>	100,0	220,5	374,2	0,272

La extracción con fluidos supercríticos presenta varias ventajas. Se obtienen altos rendimientos en recuperación de las grasas; se tienen muchas opciones para lograr y controlar la selectividad deseada, la cual es bastante sensible a variaciones en la presión, la temperatura y el tipo de solvente; es ecológicamente limpio, y el extracto queda prácticamente libre de solvente, pudiéndose recuperar éste con pérdidas mínimas por el calentamiento isobárico o descomposición isotérmica. Además, las bajas temperaturas no afectan químicamente los componentes de la grasa. Entre las limitaciones de esta técnica, figuran la extracción preferencial de sustancias oxigenadas y el alto costo en la inversión inicial, puesto que se requieren bombas y sistemas de extracción resistente a las altas presiones, haciendo el equipo requerido relativamente costoso (Gil Pavas y Sáez Vega, 2005).

Entre los solventes más usados para la extracción con fluido supercrítico está el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), debido principalmente a que sus condiciones críticas son fáciles de alcanzar; su temperatura crítica es de sólo 31 °C, mientras que su presión crítica es de 73,8 atm (1048 psi). A esto se suma su baja toxicidad, bajo costo, baja

inflamabilidad y baja reactividad, además no es corrosivo, no contamina, es de alta pureza, es fácil de eliminar de los solutos y es de fácil adquisición, todo lo cual hace de este compuesto el más utilizado hoy en día para este tipo de extracción (Tapia, 2005).

### II.3.2.1.1 Fundamentos Termodinámicos (Soledad, 2007).

Termodinámicamente, un fluido supercrítico se encuentra en un estado donde la presión y la temperatura están por encima de sus valores críticos. En la práctica, un solvente supercrítico se utiliza en valores de 1,2 veces por encima de su temperatura crítica ( $T_C$ ), y en presiones de 3,5 veces por encima de su presión crítica ( $P_C$ ) (Mukhopadhyay, 2000). Estos rangos de condiciones de operación proveen densidades similares a los líquidos, como se muestra en la figura 9.

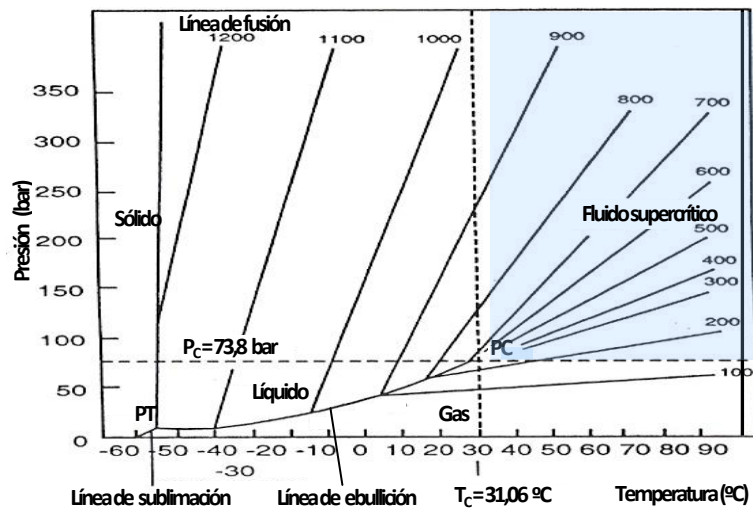


Figura 9. Diagrama Presión-Temperatura del  $\text{CO}_2$  a densidades desde 100 hasta 1200 g/L. PC=punto crítico; PT=punto triple (Mukhopadhyay, 2000).

Como se puede observar en la figura anterior, las densidades del  $\text{CO}_2$  en la región supercrítica, oscilan entre 200 y 900 g/L. La densidad común del  $\text{CO}_2$  líquido es

aproximadamente 920 g/L (Taylor, 1996). La capacidad solvente de un fluido en condiciones supercríticas depende de la densidad, y ésta a su vez es dependiente de la presión (P) y la temperatura (T). Esta figura permite determinar directamente la densidad del CO<sub>2</sub> supercrítico a las condiciones de presión y temperatura requeridas.

Por otra parte, en la figura 10 se muestra toda la región P-T en términos de la presión reducida ( $P_R=P/P_C$ ), temperatura reducida ( $T_R=T/T_C$ ) y densidad reducida ( $\rho_R=\rho/\rho_C$ ), siendo  $\rho_C$  la densidad en el punto crítico. En esta figura se puede visualizar toda la zona que involucra la región supercrítica a fin de tener una mejor comprensión de la combinación de los parámetros reducidos sobre el comportamiento del fluido supercrítico. El término fluido cuasi-crítico o NCL se aplica a líquidos que exhiben propiedades similares a las propiedades de los fluidos supercríticos, ya que en muchos casos estas condiciones se presentan sin estar necesariamente dentro de las condiciones críticas.

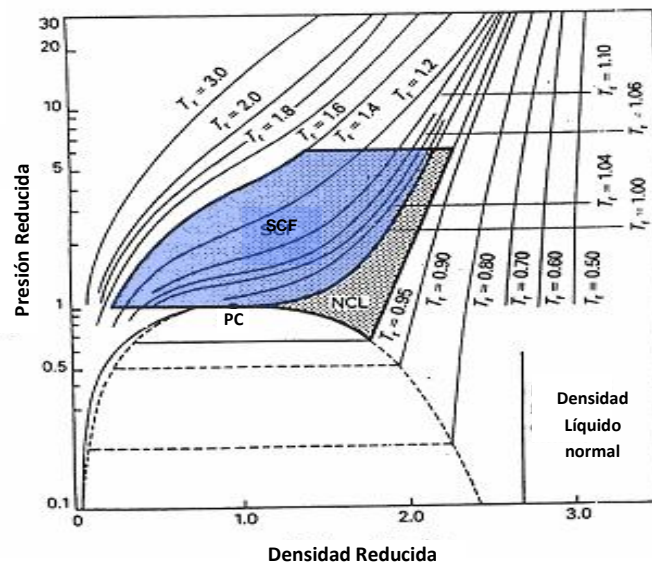


Figura 10. Diagrama de presión reducida ( $P_R$ )-densidad reducida ( $\rho_R$ ) a varias temperaturas reducidas ( $T_R$ ). SCF= región supercrítica. NCL=región líquida cercana a la región crítica (Taylor, 1996).

En la figura 10 se muestra que dentro de la región de fluido supercrítico, un pequeño incremento en la  $P_R$  para una misma  $T_R$ , genera un incremento dramático de la  $\rho_R$  densidad reducida (Taylor, 1996). Por ejemplo, para una  $T_R$  constante e igual a 1,2, a medida que aumenta la  $P_R$  desde 1 hasta 6, la  $\rho_R$  puede incrementarse desde 0,3 hasta 1,8. Esto significa que el incremento de la densidad del fluido es directamente proporcional al aumento de la presión. Sin embargo, para una  $P_R$  constante e igual a 2, a medida que aumento la  $T_R$  dentro de la región supercrítica desde 1 hasta 1,4, la  $\rho_R$  disminuye desde 1,9 hasta 0,6; lo cual indica que el efecto de la temperatura es inversamente proporcional sobre la densidad.

La densidad del fluido supercrítico disminuye a partir de  $T_R > 1,55$ , y se necesitan presiones reducidas muy altas para poder tener densidades similares a los líquidos. Debido a que la densidad del fluido supercrítico puede variar, es posible realizar un espectro de propiedades del solvente, simplemente variando la temperatura y la presión (Mukhopadhyay, 2000).

### **II.3.2.2 Antecedentes.**

Para la realización de este trabajo de grado, se realizó una investigación previa sobre los diferentes trabajos referentes a la extracción supercrítica. En especial aquellos trabajos realizados en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Entre los más recientes se encuentran: “*Comparación de procesos de extracción del aceite esencial de vetiver*” (Armas y Corredor, 2007); “*Extracción de cafeína de las semillas de café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas*” (González, 2007) y “*Extracción de manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao l.*) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente*” (Soledad, 2007), siendo éste último el antecedente referencial de este Trabajo de Grado. De estos trabajos se tomarán las conclusiones más importantes:

- ❖ “*Comparación de procesos de extracción del aceite esencial de vetiver*” (Armas y Corredor, 2007).

Se usaron raíces de vetiver para extraer su aceite esencial y las conclusiones más resaltantes son:

- ✓ En el proceso de extracción del *Aceite Esencial de Vetiver* no existe una relación directa entre la cantidad de solvente empleado y la cantidad del aceite extraído.
  - ✓ La extracción supercrítica es la técnica que presenta mayores características semejantes al espectro patrón, determinado por la pureza de la muestra.
  - ✓ La extracción con fluido supercrítico es el método que permite obtener un mayor rendimiento de *Aceite Esencial de Vetiver*, de segundo queda la destilación con solventes orgánicos, etanol, propanol y ciclohexano, en ese mismo orden y por último los métodos que usan agua como solvente, arrastre de vapor e hidrodestilación.
  - ✓ Las técnicas de destilación con solventes orgánicos presentan mayores rendimientos que las técnicas que usan agua como solvente pero debido a los altos costos de producción únicamente deben ser aplicados a escala de laboratorio.
  - ✓ La técnica que presenta una mayor oportunidad para una producción comercial del *Aceite Esencial de Vetiver* en el país es la extracción con fluido supercrítico.
- 
- ❖ “*Extracción de cafeína de las semillas de café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas*” (González, 2007).

Se estudió la influencia de la presión, temperatura, tiempo de extracción y tiempo de descarga en el rendimiento en base húmeda del proceso y la composición del extracto obtenido. El más alto rendimiento de extracto de café en base húmeda se obtuvo a 1800 psi y 70 °C teniendo un valor de 1,40 % (p/p) y la más alta concentración de

cafeína se obtuvo en la muestra de extracto de café obtenida a 1800 psi y 80°C. Se determinó que las variables de tiempo de extracción, tiempo de descarga, humedad y tamaño de grano tienen una influencia significativa en el rendimiento del proceso. Se logró obtener extracto humedeciendo el café triturado con agua en un 10 % (p/p). Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja y cromatografía líquida de alta presión para la identificación y cuantificación de los componentes del extracto, con ellas se pudo corroborar la presencia de la cafeína en los extractos obtenidos.

- ❖ *“Extracción de manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao* l.) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente”* (Soledad, 2007).

En este trabajo, la materia prima empleada consistió en semillas de cacao tostadas, descascarilladas y troceadas, con un tamaño de partícula entre 3 y 4 mm.

Se utilizaron presiones entre 1500 y 1900 psi, y temperaturas entre 40 y 80 °C, para evaluar la influencia de estos parámetros sobre el rendimiento y la calidad del extracto obtenido utilizando CO<sub>2</sub> como solvente.

La presión ejerce una gran influencia directamente proporcional sobre el rendimiento del extracto. A las condiciones empleadas se registró la presencia de ácidos grasos en los extractos obtenidos, y se logró la extracción de los glicéridos que conforman a la manteca de cacao. El máximo rendimiento del extracto obtenido en base a la materia prima fue de 4,40 % a 1800 psi y 60 °C; sin embargo, a esas condiciones ya existe degradación hidrolítica de los ésteres que conforman a la manteca de cacao. La mejor calidad del extracto se obtuvo a 40 °C y 1800 psi. La presión también ejerce influencia positiva sobre la extracción en bajas proporciones de cafeína, teobromina, catequina y anandamida.

Además de estos trabajos en la Universidad Central de Venezuela, también se han venido realizando investigaciones sobre la extracción supercrítica de la manteca de

cacao en otras instituciones. A continuación se nombran las más importantes y recientes:

- ❖ *Evaluación del método de extracción supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> en la obtención de manteca de cacao* (Quintero y Marquina, 2002).

Entre sus conclusiones más importantes se encuentran las siguientes:

- ✓ El efecto de la presión y el flujo tienen mayor influencia en la extracción supercrítica en comparación a los otros efectos e interacciones, siendo el efecto de la presión el que se analizó en detalle.
  - ✓ Las mejores condiciones que se obtuvieron en la extracción de la manteca de cacao utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico para obtener el mayor rendimiento, fueron a 270 bar, 40 °C y 4 L/min.
  - ✓ Se puede deducir que para la extracción de la manteca de cacao utilizando el proceso de extracción supercrítica es adecuado un tiempo máximo de 3 hrs con 40 min. continuos de recolección, a las mejores condiciones de extracción 270 bar, 40 °C y 4 L/min.
- 
- ❖ *Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO<sub>2</sub> and ethane / Extracción de la Manteca de cacao de granos de cacao brasileros usando CO<sub>2</sub> y etano en condiciones supercríticas.* (Saldaña y otros, 2002).

Los autores realizaron un estudio de la extracción supercrítica de manteca a partir de semillas de cacao de Brasil, con un tamaño de grano entre 0,3 y 2 mm, usando CO<sub>2</sub> supercrítico y etano como solventes, a fin de proveer datos experimentales comparativos entre las eficiencias de la extracción con etano y con CO<sub>2</sub> empleando un equipo semicontinuo. En primer lugar compararon rendimientos entre CO<sub>2</sub> supercrítico y etano a una misma temperatura y dos presiones diferentes. Luego



evaluaron el etano a dos temperaturas y tres presiones diferentes. Sus conclusiones fueron:

- ✓ Los rendimientos con etano fueron de órdenes de magnitud mayores a los obtenidos con CO<sub>2</sub>.
  - ✓ Para 2205 psi y 50 °C, el rendimiento con CO<sub>2</sub> supercrítico fue de 4 %, mientras que para el etano fue de 24 %. A 3596 psi y 50 °C, el rendimiento fue de 7 % para el CO<sub>2</sub> y de 100 % para el etano. Los rendimientos fueron calculados como la relación entre la manteca de cacao extraída y la manteca presente en los granos de cacao utilizados.
  - ✓ Para el caso del etano supercrítico evaluado a tres presiones diferentes (2205, 3598 y 4106 psi), encontraron un comportamiento retrógrado en las dos temperaturas consideradas, que fueron de 50 y 70 °C. Esto quiere decir que a la menor temperatura, hubo mayor rendimiento para las tres presiones empleadas.
  - ✓ Encontraron un efecto pronunciado de la presión sobre el rendimiento de la extracción, a cualquier temperatura empleada.
  - ✓ Las presiones superiores a 5800 psi son de poco uso práctico debido a la pérdida de la selectividad hacia los componentes grasos en relación a otros compuestos extraíbles.
- ❖ *Supercritical fluid extraction of cocoa butter: a promising technology for adding value to an economically important natural product / Extracción supercrítica de la Manteca de cacao: tecnología promisoría para agregarle valor a un producto natural económicamente importante (Mejía y Bolaños, 2006).*

Los autores realizaron un estudio preliminar para extraer manteca directamente de los granos de cacao tostados, descascarillados y triturados con un diámetro de partícula menor a 0,84 mm (previamente tamizadas), empleando CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas como solvente. Para ello, ensamblaron un equipo constituido por una

sección de bombeo de CO<sub>2</sub>, una sección de extracción y una de recuperación del extracto.

Los experimentos se realizaron variando conjuntamente la presión del CO<sub>2</sub> entre 1400 y 5000 psi, y la temperatura de operación entre 35 y 50 °C. Cada corrida tuvo una duración de 2 horas.

Las conclusiones más resaltantes fueron:

- ✓ El rendimiento de la extracción aumentó a medida que se incrementaron las condiciones de presión y temperatura de extracción. Dicho rendimiento fue calculado como la relación entre la masa de grasa extraída y la masa inicial de semillas de cacao.
- ✓ A las condiciones de 5000 psi y 50 °C se presentó degradación de la manteca, debido a la influencia combinada de ambos parámetros, por lo que establecieron a esta combinación de presión y temperatura como límite de operación en investigaciones futuras.
- ✓ Se comprobó que la manteca de cacao es soluble en CO<sub>2</sub> supercrítico.
- ✓ Se abre la posibilidad de estudiar el uso de un cosolvente orgánico fácilmente removible, por ejemplo, propano, que permita aumentar la solubilidad de la manteca en CO<sub>2</sub> supercrítico y asimismo el rendimiento de su extracción.
- ✓ Los resultados indicaron que 3500 psi y 35 °C son condiciones apropiadas para un posible proceso industrial basado en extracción supercrítica con CO<sub>2</sub>.

#### **II.4 Técnicas de caracterización.**

La caracterización y análisis químico de las grasas se hace necesario para determinar la calidad de la manteca de cacao y así poder determinar su valor comercial. El resumen de las técnicas analíticas con sus ventajas y desventajas, se señalan en la tabla 6. El término sensibilidad, se refiere a la capacidad de determinar una cantidad

pequeña de un material en presencia de grandes cantidades de otros materiales (Soledad, 2007).

Tabla 6. Técnicas analíticas de caracterización de la manteca de cacao (Kirk y Othmer, 1998).

Método	Espectroscopía de Infrarrojo
<b>Aplicaciones</b>	Determinación de la estructura e identidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos, análisis cualitativo general
<b>Ventajas (análisis cualitativo)</b>	Identificación de grupos funcionales. Archivo más amplio de referencia. No tiene limitaciones. Detección de impurezas
<b>Ventajas (análisis cuantitativo)</b>	De aplicación muy amplia
<b>Muestra requerida (mg)</b>	3
<b>Limitaciones del método</b>	Sensibilidad del medio. No hay información directa respecto al tamaño de la molécula
<b>Limitaciones de la muestra</b>	Se deben evitar soluciones acuosas

La Espectroscopía de Infrarrojo es un método rápido y conveniente de estimación de la calidad del extracto (Beckett, 1988), y se basa en la excitación de vibraciones moleculares de los enlaces presentes debido a la absorción de luz por un compuesto (Wade, 1993). Cada sustancia tiene un espectro característico (como una huella digital), por lo que este análisis puede determinar si existe degradación de la manteca durante su extracción, lo cual quedaría evidenciado por cambios radicales de los espectros (Mejía y Bolaños, 2006).

### CAPÍTULO III

#### MARCO METODOLÓGICO.

En esta sección se presenta la metodología que se empleó para el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado y así cumplir con los objetivos planteados. También se explica el funcionamiento de los equipos que fueron utilizados, así como el procedimiento experimental para cada una de las experiencias; tomando en cuenta el acondicionamiento del equipo, la operación del proceso y la recolección del producto.

#### III. 1 Metodología.

La metodología que se siguió para cumplir los objetivos planteados fue la siguiente:

- ✓ Se realizó una revisión bibliográfica acerca del cacao, y específicamente de la *Manteca de cacao*, con el fin de conocer los métodos que se han utilizado para extraer esta grasa en particular. Una vez conocidos éstos, se revisaron las técnicas que se utilizan en la extracción de compuestos de una matriz sólida, tales como: la destilación con arrastre de vapor, la destilación con solventes orgánicos, y la extracción supercrítica.
- ✓ Se procedió a preparar la materia prima:
  - Se seleccionaron como materia prima granos secados y fermentados suministrados por la empresa Chocolates El Rey, ubicada en La Urbina, Edo. Miranda-Venezuela.
  - Se tostaron los granos en una estufa a 120 °C por un tiempo de 25 a 30 minutos, según lo recomendado en la bibliografía (Nestlé Chile, 2008).
  - Se realizaron pruebas experimentales para determinar la humedad, tamaño de grano promedio de la materia prima.

Este Trabajo Especial de Grado constó de dos tipos de extracciones, la extracción convencional y la extracción con fluidos supercríticos.

❖ Extracción Convencional.

Para la extracción convencional de la manteca de cacao se realizó el montaje de los equipos en el Módulo III de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Se reunió el material (manta eléctrica, material de vidrio, mangueras, líneas de proceso, etc.) y se acondicionaron los equipos.

- ✓ Se seleccionaron los solventes a utilizar en base a recomendaciones bibliográficas (n-hexano, ciclohexano, etanol y agua) (Quintero y Marquina, 2002).
- ✓ Se realizaron los montajes correspondientes a cada uno de los métodos de destilación (arrastre de vapor y con solventes orgánicos) y se efectuaron pruebas preliminares para la familiarización de los diferentes métodos de extracción y para determinar las condiciones de alimentación y de operación de los métodos de extracción. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:
  - (a) Se estableció una carga inicial de 50 gramos de granos de cacao para los métodos realizados en el extractor tipo Soxhlet (destilación con arrastre de vapor y destilación con solventes orgánicos), ya que esta masa se aproxima a la máxima capacidad del dispositivo.
  - (b) La duración de los métodos de destilación se fijó en un tiempo de 24 horas, según lo recomendado en la bibliografía (Armas y Corredor, 2007).
  - (c) Se trabajó en todos los métodos de destilación con una presión aproximadamente igual a la atmosférica, debido a que el equipo no se encontraba presurizado.
  - (d) La temperatura de operación del proceso de la destilación con agua como solvente (arrastre de vapor de agua) fue de 98 °C, para garantizar la ebullición del agua.

- (e) La destilación con solventes orgánicos (n-hexano, ciclohexano y etanol), se realizó a una temperatura de operación de 90°C, para garantizar la ebullición de los solventes empleados.

❖ Extracción Supercrítica.

En la extracción supercrítica para la obtención de la manteca de cacao se utilizó el equipo de extracción supercrítica que se encontraba en el Módulo I de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Este constó de dos equipos acoplados. El primer equipo se utilizó como zona de alimentación y presurización del CO<sub>2</sub> y en el segundo se realizó la extracción supercrítica de la grasa, a partir del contacto del CO<sub>2</sub> presurizado con los granos de *cacao*.

- ✓ Se realizaron pruebas preliminares para familiarizar y garantizar el funcionamiento y la seguridad del montaje realizado. Igualmente se determinaron las condiciones de alimentación y de operación adecuadas para la extracción, mediante la práctica experimental y las referencias bibliográficas mostradas a continuación. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:
  - (a) La masa inicial de alimentación de granos de *cacao* troceados, en el equipo de extracción se fijó en 50 gramos de acuerdo a la máxima capacidad de operación del recipiente de extracción. Con un tamaño de grano de 3 a 4 mm según lo recomendado en la bibliografía (Soledad, 2007).
  - (b) Se fijó una presión de 1800 psi (Soledad, 2007), una cantidad de materia prima y un tiempo de residencia de 90 min (Soledad, 2007). A estas condiciones, se realizaron experiencias de extracción variando la temperatura de 45°C a 60°C (Mejía y Bolaños, 2006), a fin de determinar el efecto de la misma sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.
  - (c) Se fijó una temperatura correspondiente al máximo rendimiento, se realizó un primer barrido de presiones de extracción de 1300 psi a 1900 psi para

validar los resultados expuestos en trabajos anteriores (Soledad, 2007) y luego un segundo barrido desde 1900 psi hasta 2200 psi y así se completó el rango de operación del equipo, manteniendo fija la cantidad de materia prima y el tiempo de residencia, se determinó el efecto de la presión sobre el rendimiento y la composición del extracto.

- (d) Fijando la temperatura y presión correspondientes al máximo rendimiento, se realizó un barrido de los tiempos de residencia del equipo de extracción, entre 30 y 120 minutos determinando su efecto sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.

Por último luego de realizados ambos tipos de pruebas:

- ✓ Se midió el rendimiento y se verificó la composición de los extractos obtenidos mediante la técnica analítica de espectroscopía de infrarrojo.
- ✓ Se compararon los resultados de la Extracción Supercrítica y la Extracción Convencional.

### **III.2 Plan de experiencias.**

A continuación se presenta el plan de experiencias o pruebas que se realizaron para el cumplimiento de los objetivos de este Trabajo Especial de Grado.

Tabla 7. Plan de experimentos para la extracción de la manteca de cacao por el método convencional.

<b>Solvente</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Número de Pruebas</b>	<b>Volumen (ml)</b>
<b>Etanol</b>	ET	1	200
<b>Ciclohexano</b>	CH	1	200
<b>Hexano</b>	H	1	200
<b>Agua</b>	W	1	200

Tabla 8. Plan de experimentos para la extracción de la manteca de cacao por el método supercrítico.

Solvente	Variable	Número de pruebas	Rango
Dióxido de Carbono	Presión (Psi)	6	1350 – 2150
	Temperatura (°C)	3	45- 60
	Tiempo de residencia (min)	3	30- 120

### III. 3 Procedimiento experimental.

Para la realización de las pruebas experimentales que se llevaron a cabo en este Trabajo Especial de Grado se siguieron tres tipos de procedimientos, que permitieron cumplir con los objetivos propuestos. El primer procedimiento se realizó en un extractor tipo Soxhlet, el cual se utilizó para la destilación con solventes orgánicos y agua. El segundo procedimiento permitió la separación de la grasa de los diferentes solventes empleados en la destilación, mediante la decantación de los mismos. El último procedimiento para la obtención de la grasa fue mediante la extracción con un fluido en condiciones supercríticas.

#### III.3.1 Destilación por arrastre de vapor y con solventes orgánicos (Armas y Corredor, 2007).

✓ *Descripción del equipo para el método de destilación con solventes orgánicos y agua.*

El equipo de destilación con solventes orgánicos consta de tres secciones principales; la sección de calentamiento y generación de vapor, la de extracción y la de condensación. Se presenta la descripción del equipo según la figura 11, en la cual se muestra el diagrama del equipo, con la nomenclatura correspondiente.

El proceso de destilación de la *Extracción de la Manteca de Cacao* se realiza de manera continua en la sección de extracción, que consta de un extractor tipo Soxhlet



(ES-01), donde se introducen las semillas de *cacao* que contienen la grasa. Este extractor posee una válvula (VP-01) que permite el paso tanto del vapor como del líquido que se condensa, formando una mezcla de solvente y grasa. En la parte superior del extractor se encuentra la sección de condensación, constituida por un condensador vertical (C-01), con dos espigas E1 y E2, para la entrada y salida del líquido de enfriamiento mediante las mangueras M1 y M2, respectivamente. En el fondo se encuentra la sección de generación de vapor, constituida por un balón o matraz (M-01), éste puede ser de 500 mililitros, y en el cual se introduce el solvente a emplear (agua destilada, etanol, n-hexano o ciclohexano). El balón se coloca sobre una manta de calentamiento (MC-01), que posee un regulador de calentamiento (RC1), y una luz que indica el encendido del equipo (LE1). Sobre la manta de calentamiento se levanta un soporte (S1), con el fin de sustentar y asegurar el montaje del equipo, en el cual se mantiene fijo el extractor tipo Soxhlet (ES-01), con una pinza (P1) y el condensador vertical con otra pinza (P2).

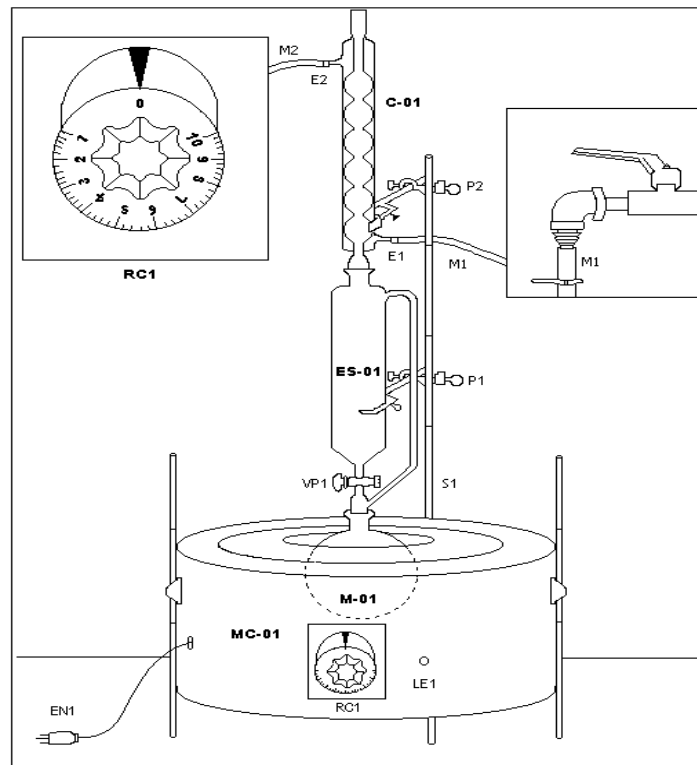


Figura 11. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor y solventes orgánicos.

(Armas y Corredor, 2007).

✓ *Procedimiento experimental.*

El procedimiento experimental que se siguió para extraer la *Manteca de cacao* por arrastre de vapor de agua y con los diferentes solventes orgánicos fue el siguiente:

- Se lavó y secó el material de vidrio que fue utilizado, en especial el extractor tipo Soxhlet (ES-01); tomando en cuenta que debió ser manejado con extremo cuidado para evitar romperlo.
- Se introdujo 50 gramos de las semillas de *cacao* en el extractor tipo Soxhlet.



Figura 12. Fotografía de los granos dentro del extractor Soxhlet.

- Se midió con la ayuda de un cilindro graduado 200 mililitros del solvente según la prueba a realizar.
- Se introdujo en el balón o matraz (MC-01) el solvente a usar. Se agregaron aproximadamente 5 perlas de ebullición para que se mantuviera en movimiento el líquido a destilar y se controlara la ebullición, disminuyendo las burbujas.
- Se conectaron las mangueras para la entrada y la salida del agua de enfriamiento, en el condensador vertical sobre las espigas del mismo. Se conectó la manguera de entrada M1 en la espiga inferior E1, y la de salida M2 en la espiga superior E2. Luego

en el otro extremo se conectó la manguera de entrada M1, a la tubería de agua, y la de salida M2 se colocó sobre el desagüe del laboratorio. Se debieron asegurar las mangueras en todas las conexiones con arandelas de plástico para evitar fugas o desprendimiento de las mangueras por la presión generada.



Figura 13. Fotografía del montaje de las mangueras en el equipo de extracción convencional.

- Se realizó el montaje del equipo, colocando el matraz (M-01) sobre la manta de calentamiento (MC-01). Se unió el extractor Soxhlet (ES-01) al matraz (M-01), con un poco de lubricante en la conexión para facilitar la unión y evitar fugas de vapor. Se colocó sobre el extractor el condensador vertical (C-01), colocando un poco de lubricante en la conexión. Se aseguró el equipo con las pinzas de soporte P1 y P2 sobre el extractor y sobre el condensador, sujetas al soporte de la manta de calentamiento (S1).



Figura 14. Fotografía del montaje final del equipo de extracción convencional.

- Se abrió la llave de agua para garantizar la entrada del líquido al condensador, que permite el enfriamiento del vapor que se arrastra. Se tuvo cuidado de no abrir demasiado la llave ya que la presión puede originar una ruptura o desprendimiento de las mangueras.
- Se conectó y encendió la manta de calentamiento (MC-01). Se fijó una velocidad de calentamiento determinada en el regulador (RC1). El equipo estuvo en marcha cuando se encendió la luz que indica el inicio del calentamiento (LE1).
- Se debió dejar el proceso de la destilación continua durante 24 horas para obtener una cantidad significativa de grasa. Se aseguró que se produjo el calentamiento mediante la observación del líquido ebullente.
- Luego de las 24 horas se debió apagar la manta de calentamiento y cerrar la llave de servicio de agua que permitió la condensación del vapor. Se dejó enfriar y se desmontó el condensador vertical y el extractor Soxhlet.



Figura 15. Fotografía del aspecto del extracto obtenido luego de 24 horas usando etanol como solvente.

- Se extrajeron las semillas del extractor tipo Soxhlet y se lava.

### III.3.2. Separación de la grasa y solvente.

✓ *Descripción del equipo para el proceso de separación de la grasa y solvente.*

La grasa extraída a partir de las semillas de *cacao* se obtiene junto con el solvente utilizado en el matraz (M-01). Para la separación del solvente y la grasa se realiza un montaje como el mostrado en la figura 16.

El contenido del matraz (M-01) se coloca en un embudo de decantación (ED-01), mantenido en un soporte universal (SU-01) a través de una pinza de soporte (PZ-01), manteniendo cerrada la válvula de salida (VD-01).

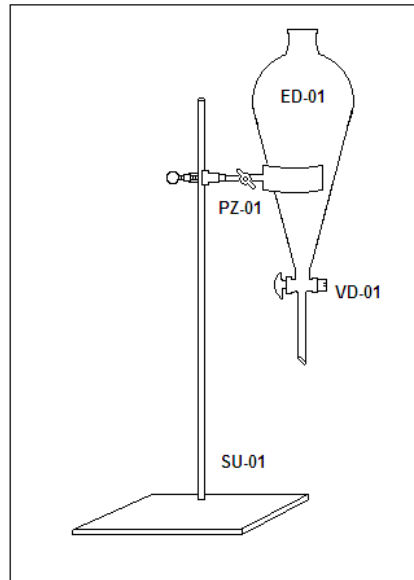


Figura 16. Diagrama del equipo de decantación.

- ✓ *Procedimiento experimental para el proceso de separación del solvente de la grasa.*

El producto de la destilación (destilación con solventes orgánicos) es una mezcla de la *Manteca de cacao* con los solventes empleados. En este paso del procedimiento, estos se separan para obtener una grasa pura, libre de solvente, mediante un proceso de decantación. El procedimiento es el que se describe a continuación:

- Se realizó un montaje como el mostrado en la figura 16, garantizando la estabilidad del embudo decantador (ED-01).
- Se agregó el contenido del matraz (M-01) en el embudo de decantación.
- Se dejó reposar alrededor de 48 horas para garantizar la separación de la grasa del solvente.



Figura 17. Fotografía del montaje del sistema de decantación luego de 24 horas usando etanol como solvente. .

- Pasadas las 48 horas se abrió la válvula (VD-01) extrayendo la grasa obtenida y se desmontó el decantador con cuidado. La grasa destilada se almacenó en frascos color ámbar y en un lugar fresco y oscuro para su análisis posterior.

### III.3.3 Extracción supercrítica de la manteca.

✓ *Descripción del equipo para el método de extracción con fluido supercrítico.*

La extracción supercrítica se realiza en un montaje como se muestra en la figura 18. Éste equipo consta de tres secciones principales: una sección de alimentación y presurización de CO<sub>2</sub>, una segunda sección donde se lleva a cabo la extracción y una última sección donde se realiza la separación del solvente y la grasa.

En la sección de alimentación se encuentra una bombona de dióxido de carbono (B-01), en estado líquido, a una presión de 900 psi (61,2 atm) y a 25°C aproximadamente. Esta bombona posee una válvula de aguja (V-01), que permite la alimentación del CO<sub>2</sub> líquido al sistema mediante una tubería de acero inoxidable 316 de ¼". En la sección de presurización se encuentra un recipiente presurizador (RP-01), o autoclave de forma cilíndrica, con una capacidad de 2 litros, hecho de acero inoxidable 316 que aguanta presiones de hasta 4500 psi (306,2 atm). Este recipiente o autoclave está rodeado por una resistencia de calentamiento eléctrica de 4,5 Kw que

posee un regulador e indicador de temperatura (TI-01). El recipiente RP-01, posee en el tope un manómetro tipo Bourdon (PI-01), donde se puede leer la presión dentro del mismo. Para la comunicación de la sección de alimentación a la de presurización se tiene una válvula de aguja (V-02) ubicada antes de la entrada del recipiente de presurización RP-01. En la línea de salida del recipiente presurizador (RP-01) se encuentra instalada una válvula (V-03), que permite el paso del CO<sub>2</sub> al equipo de extracción, así como una válvula de alivio (V-04) con el fin de mantener en el recipiente una presión adecuada para la seguridad del sistema.

La sección de extracción consiste de un equipo o reactor (RE-01) de acero inoxidable 316, que soporta presiones de hasta 3000 psi en un recipiente de aluminio (R-01) de 700 mililitros de capacidad, que posee un sello hermético. En el tope del equipo se encuentra una válvula (V-05) que permite regular la entrada del gas. Además, hay un manómetro tipo Bourdon (PI-02), que indica la lectura de la presión dentro del recipiente donde ocurre la extracción. Para la salida del reactor se cuenta con una válvula (V-07), donde pasa la grasa disuelta en el solvente, de la sección extracción a la sección de separación, a través de una tubería de acero inoxidable 316 de ¼". El equipo cuenta además en el tope, con un sistema de venteo de dióxido de carbono al medio ambiente, para mantener la seguridad del proceso, que se controla mediante una válvula de alivio (V-06) también tiene un controlador de temperatura (TR-01). El controlador (TR-01), ubicado a un lado del equipo, permite la realización de pruebas a temperaturas determinadas.

Finalmente, en la sección de separación (SS-01), se recupera la grasa extraída mediante la conexión con el equipo de extracción, y se separa del CO<sub>2</sub> gaseoso. Éste componente del equipo se une a la sección de extracción mediante la conexión de la tubería de acero inoxidable 316 de ¼" a la válvula de salida (V-07) del equipo de extracción hacia un balón, donde se produce la recuperación de la grasa. Este tubo o sección de separación se sumerge durante la experiencia en un baño de hielo y agua



para producir la condensación de la grasa. En esta sección, el CO<sub>2</sub> se libera al ambiente.

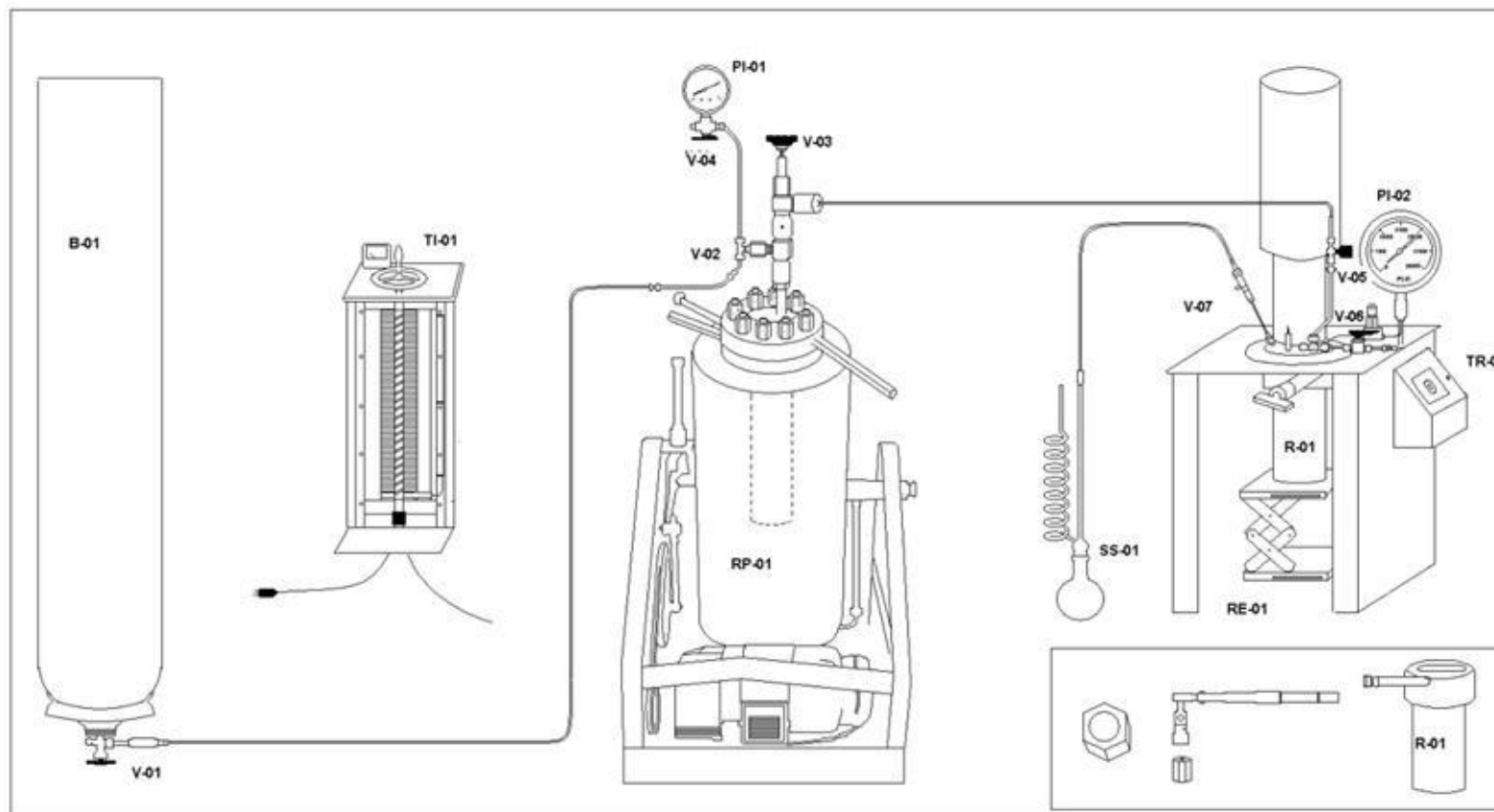


Figura 18. Diagrama del equipo de extracción con fluido supercrítico.

B-01: Bombona de CO <sub>2</sub>	V-01: Válvula de aguja	T-01: Regulador de Temperatura	RP-01: Recipiente presurizador	PI-01: Manómetro Bourdon	RE-01: Reactor
R_01: Recipiente de aluminio	TR-01: Regulador de temperatura	SS-01: Sección de separación	V-02: Válvula de aguja	V-03: Válvula check	V-04: Válvula de alivio
V-05: Válvula check	PI-02: Manómetro Bourdon	V-06: Válvula de alivio	V-07: Válvula Check	M-01: Agitador	

- ✓ *Procedimiento experimental para la extracción de la grasa mediante el uso de fluido supercrítico.*

A continuación se describe como se realizó la extracción de la *manteca de cacao* mediante fluidos supercríticos. El proceso de acondicionamiento y montaje del equipo de extracción permitió establecer unas condiciones de seguridad apropiadas que permitieron alcanzar posteriormente las condiciones de operación adecuadas.

❖ *Acondicionamiento y montaje del equipo.*

Para la realización de la experiencia de la extracción de la manteca de cacao mediante fluidos supercríticos, se requirió de un montaje más complejo y de medidas de seguridad más rigurosas que para las extracciones anteriores, por lo que, en esta sección se describe en detalle el procedimiento.

El montaje del equipo implica la correcta conexión de la bombona de dióxido de carbono a la línea de presurización, compuesta por la tubería de acero inoxidable 316 de ¼” y del recipiente de presurización. El acondicionamiento del equipo consiste en la realización de pruebas de fugas en las conexiones del montaje para mantener la seguridad y evitar pérdidas de la grasa. Además comprende el correcto proceso de presurización que permite alcanzar las condiciones necesarias para trabajar en el rango supercrítico del dióxido de carbono. El montaje del equipo se realiza únicamente cuando se prepara por vez primera todo el proceso para la extracción supercrítica a fin de comprobar la seguridad de las experiencias a realizar. El procedimiento es el siguiente:

- Se verificó que la válvula V-01 de la bombona de dióxido de carbono B-01 se encontraba cerrada.
- Se realizó la conexión de la tubería de acero 316 de ¼” al recipiente de presurización (RP-01).

- Se verificó que la válvula de entrada (V-02) del recipiente presurizador (RP-01) se encontraba cerrada, así como la válvula de salida (V-03) y la válvula de alivio (V-04).
- Se realizó la conexión de la tubería de acero 316 de 1/4" de la salida del recipiente presurizador a la entrada del equipo de extracción supercrítica.
- Se colocó el recipiente de extracción (R-01) vacío en el equipo (RE-01) mediante el uso del soporte que se encontraba en el fondo del equipo y se selló herméticamente con el dispositivo que éste posee.
- Se abrió lentamente la válvula de aguja (V-01) de la bombona de CO<sub>2</sub> y luego la válvula de entrada del recipiente presurizador V-02 hasta que se estabilizó la presión dentro del recipiente, mediante la lectura en el manómetro (PI-01). Se estabilizó a una presión igual de 900 psi.
- Se cerró la válvula de aguja (V-01) de la bombona de CO<sub>2</sub>. Se verificó que la válvula de salida V-07 del equipo de extracción (RE-01), así como la válvula de alivio V-06 estuviesen cerradas.
- Se abrió la válvula de salida del recipiente presurizador (V-03) y la válvula de entrada (V-05) del equipo de extracción supercrítica, y se esperó que se estabilizara la presión en el equipo alrededor de los 900 psi.
- Se comprobó que no existían fugas en el sistema. Se agregó líquido jabonoso alrededor de las conexiones del gas y en aquellas partes donde se pudo filtrar el gas hacia el exterior. Si existía la formación de burbujas se debió vaciar el sistema de gas y se debieron hacer los reajustes necesarios para evitar la pérdida de gas, y nuevamente comprobar el sistema hasta que se tuvo la seguridad de que no existían fugas.

#### ❖ *Operación del equipo*

Una vez realizado el acondicionamiento y montaje se procedió a la realización de la experiencia donde se extrajo la grasa. El procedimiento fue el siguiente:

- Se verificó que la presión del recipiente de presurización (RP-01) era 0 psi; de lo contrario se procedió a la despresurización del sistema.

- Se abrió el recipiente de presurización aflojando las tuercas que posee con ayuda de un torquímetro. Se cargó el recipiente con 1 kilo y medio de hielo seco, para aumentar la presión del sistema.
- Se cerró rápidamente el recipiente de presurización, colocando las tuercas en su lugar original.
- Se abrió la válvula de aguja (V-01) y la válvula de alimentación de CO<sub>2</sub> al sistema (V-02), y se esperó hasta que la presión se estabilizó en 900 psi (61,2 atm) aproximadamente. Luego se cerró la válvula V-01.
- Se encendió la resistencia de calentamiento, y se ajustó a una temperatura de 60°C.
- Se trocearon las semillas de cacao y se hicieron pasar por unos tamices, para así obtener un tamaño de 3 a 4 mm, garantizando la mayor área superficial del grano y facilitando que el CO<sub>2</sub> supercrítico penetre dentro de la matriz del grano (Soledad, 2007).
- Se introdujeron las semillas troceadas al recipiente de extracción (R-01) y se calzó el recipiente en el equipo (RE-01) mediante el soporte que se encuentra en el fondo del equipo.
- Se selló herméticamente el recipiente con el dispositivo que éste posee para asegurar que no existiesen fugas en la extracción. Se verificó que las válvulas de salida del equipo (V-06) y (V-07) estuviesen cerradas.
- Se esperó a que se alcanzara una presión mayor a la deseada (en el recipiente presurizador (RP-01), para abrir la válvula de salida (V-03) y la de entrada del equipo de extracción supercrítica (V-05). Esperar hasta que se estabilice la presión.
- Se cerró la válvula de entrada del equipo de extracción (V-05).
- Se dejó el proceso estable durante una hora y media para que se produjera la extracción de la *Manteca de cacao*.
- Se preparó un baño de hielo para sumergir el balón de separación de la grasa del dióxido de carbono. La grasa se recolectó en dicho balón, mientras que el dióxido de carbono se liberó al ambiente. Se conectó la tubería de acero inoxidable al balón de separación y se selló el espacio entre la tubería y el balón.



Figura 19. Fotografía del montaje del baño de hielo para el balón de separación de la grasa.

- Se sumergió el balón de separación (SS-01) en el baño de hielo.
- Se abrió lentamente la válvula de salida (V-07) del equipo de extracción y se empezó a descargar el contenido del equipo de extracción. Si las tuberías de descarga hacia el balón de separación se enfriaban demasiado por el dióxido de carbono, se sometían a calentamiento con ayuda de aire caliente de un secador, con el fin de evitar el congelamiento que pudiese obstruir el flujo de salida de la grasa y el dióxido de carbono.



Figura 20. Fotografía del montaje del aire caliente para evitar el congelamiento de las tuberías de extracción.

- Se descargó todo el contenido del equipo de extracción, hasta que la presión en el manómetro del equipo (PI-02) indicó una presión de 0 psi.
- Se almacenó el contenido del balón en frascos de color ámbar para su análisis posterior.

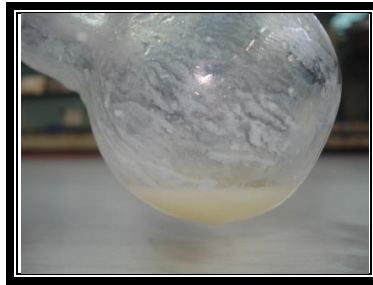


Figura 21. Fotografía del balón de extracción luego de una de las experiencias.

- Se retiró el recipiente de extracción del equipo (R-01), y se pesaron las semillas que contenía.
- Se lavó el recipiente de extracción del equipo (R-01).
- Se despresurizó todo el sistema abriendo las válvulas correspondientes de salida del gas.

## CAPÍTULO IV

### **PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos luego de las diferentes experiencias realizadas para la obtención de la Manteca de cacao con su respectivo análisis y discusión demostrando los objetivos que se lograron en este Trabajo Especial de Grado. Se comienza con el resultado de la inspección de los equipos, así como su acondicionamiento para luego analizar las propiedades de la materia prima y las variables que afectaron en cada una de las experiencias realizadas para al final comparar los métodos empleados. También se elaboró un manual de operación para el equipo extracción supercrítica.

Las mejores condiciones para la extracción de la manteca de los granos de cacao, se determinaron por medio del cálculo y el análisis del rendimiento obtenido en cada una de las experiencias, el estudio de la selectividad y la evaluación de la calidad de cada una de la muestras. La selectividad se determinó por la presencia de compuestos claves en la manteca de cacao y su posible concentración con respecto a otros compuestos. La calidad se definió en base a las propiedades físico-químicas del extracto obtenido, como lo son la densidad y el índice de refracción y comparando estos con los valores comerciales estándar. Esto con el fin de apreciar la influencia de los diferentes solventes en la obtención de la manteca de cacao.

Los compuestos claves presentes en la manteca de cacao que posiblemente se identifican en las muestras obtenidas mediante la extracción convencional se encuentran en la tabla 9, también se identifica su principal grupo funcional y la región donde se presentan en los espectros.



Tabla 9. Regiones en los espectros infrarrojos de los compuestos principales importantes en la manteca de cacao.

Nombre	Estructura	Compuesto	Grupo Funcional	Región del IR (cm <sup>-1</sup> )
Triglicéridos		Ester	-C=O	1745
Ácidos grasos		Ácido carboxílico	-C=O	1650-1700
Teobromina		Xantosa	-C-N	1700
Catequina		Polifenol	-O-H	3200-3400
Anandamida		Amida	O=C-N-H	1630

En la región de espectros de infrarrojo (figura 22) existen dos zonas que definen las vibraciones de los diferentes tipos de enlaces, que corresponden a frecuencias entre 4000 y 800 cm<sup>-1</sup>, siendo de 4000 a 1500 cm<sup>-1</sup> la zona de identificación de grupos funcionales y de 1500 a 800 cm<sup>-1</sup> la zona de huella digital, es aquí donde puede existir una superposición de las bandas características de compuestos como los ácidos grasos, ésteres, teobromina y catequina. Por ello estos resultados se basan en el análisis de las bandas entre 4000 y 1500 cm<sup>-1</sup>.

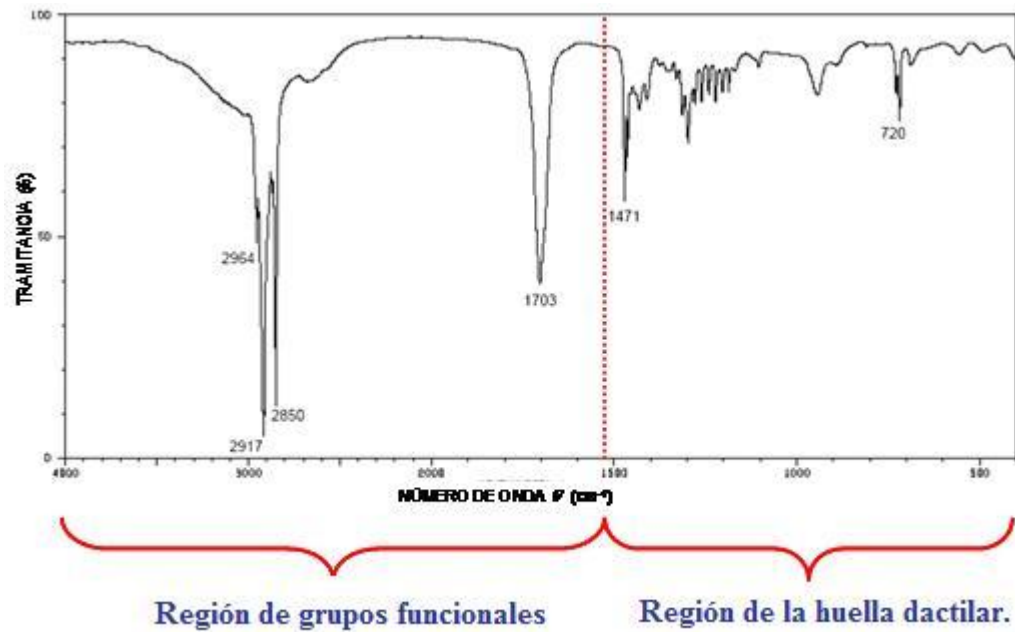


Figura 22. Zona de identificación de los espectros de infrarrojo

En la figura 23 se presentan con mayor claridad las regiones típicas de los enlaces de los compuestos en los espectros de infrarrojo.

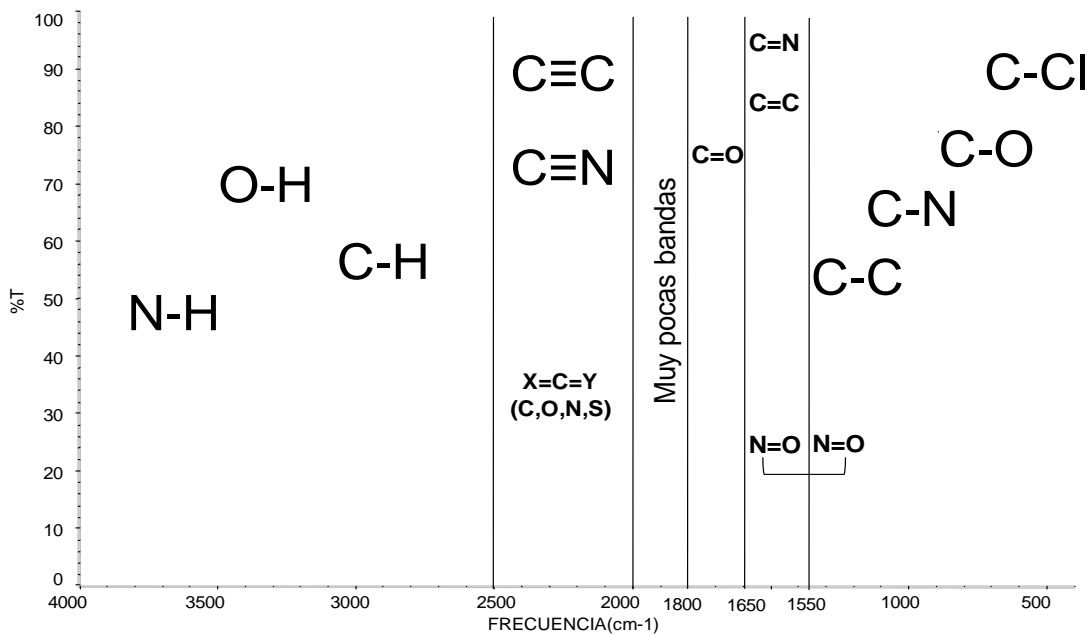


Figura 23. Regiones típicas de los espectros infrarrojos.

Mediante el análisis de esta figura los enlaces de interés para este Trabajo Especial de Grado son principalmente los contenidos en los ésteres, ácidos grasos, amidas, polifenoles y compuestos como la teobromina, así como también las cadenas alquílicas.

Observando los espectros infrarrojos de los ácidos grasos presentes en mayor proporción en la manteca de cacao, en las figuras 43, 44 y 45 de la sección D del capítulo de Anexos, estos están caracterizados por presentar vibraciones fuertes en la zona de los  $1700\text{ cm}^{-1}$ , donde se indica la presencia de la banda de estiramiento C=O del grupo carbonilo. Además, se evidencian vibraciones en la banda entre  $2600$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , zona de los grupos OH presentes, como también vibraciones en la banda entre  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos C-H correspondientes a alcanos y alquenos, respectivamente.

Las señales para los ésteres son muy parecidas a las de los ácidos grasos con el notable desplazamiento del grupo C=O, que se encuentra en  $1745\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente siendo esta la señal característica. Al igual que en caso anterior, las señales a  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , indican la presencia de grupos C-H saturados e insaturados.

Se anexa también el espectro de la catequina, figura 46 de la sección D del capítulo de Anexos, y en éste se observa una banda intensa y ancha entre  $3400$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  y una serie de bandas de intensidad media en números de onda inferiores a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Estas señales son características para su identificación, siendo la señal entre  $1410$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  las señales de deformación O-H y estiramiento C-O de los polifenoles. A  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas que indican la presencia de enlaces C-H para alcanos y alquenos.

En el caso de la teobromina, figura 47 de la sección D del capítulo de Anexos, se pueden apreciar bandas intensas alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que indican las vibraciones

C=N. Además, se encuentran bandas menos intensas entre 3030 y 3130  $\text{cm}^{-1}$ . Estas últimas son características en la identificación de la teobromina, indicando las frecuencias de estiramiento de grupos =N- presentes en su fórmula molecular. Además, la teobromina contiene una banda entre 3400 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  que indica el grupo N-H.

Es posible la superposición de las bandas debido a la diversidad de los enlaces presentes en la manteca de cacao especialmente entre los ácidos grasos y la teobromina, por lo tanto se presenta la figura 24 en la cual se distribuye y resume lo anteriormente expuesto en función a los compuestos.

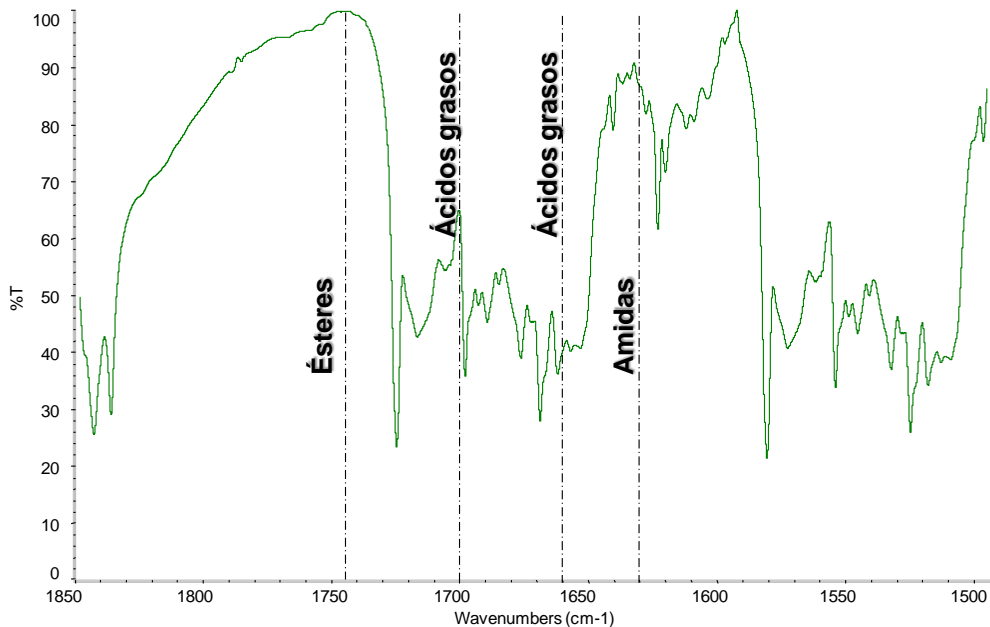


Figura 24. Regiones de los enlaces de interés en la manteca de cacao.

#### IV.1 Familiarización y reacondicionamiento de los equipos.

Antes de poner en funcionamiento los equipos a utilizar en este Trabajo Especial de Grado fue necesario hacer una revisión exhaustiva de los componentes de los mismos. Así también como un reconocimiento general de los materiales necesarios para lograr los objetivos aquí planteados.

#### **IV.1.1 Revisión del equipo y acondicionamiento.**

Para cumplir los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado se utilizaron dos equipos diferentes, el equipo de extracción convencional y el equipo de extracción supercrítica.

En la revisión del equipo de extracción convencional no se detectó ninguna falla o cambio aparente.

Por otro lado, en el equipo de extracción supercrítica, al constar de varias secciones la revisión fue diferente. Se realizó la verificación del equipo según sus secciones comenzando por la de alimentación y el contenido de la bombona de almacenamiento de CO<sub>2</sub>, la cual se reemplazó porque se encontraba vacía. Luego, en la sección de presurización se realizó una inspección del funcionamiento de la resistencia de calentamiento eléctrica cuyos cables estaban desconectados y fue necesaria la adecuada reconexión, como se observa en la figura 25.



Figura 25. Fotografía de la conexión de la resistencia eléctrica.

Luego se revisaron las conexiones de las tuberías que dan el paso del CO<sub>2</sub> al sistema de presurización así como al sistema de extracción, comprobando que las conexiones

utilizadas no estuviesen desgastadas, posteriormente se fueron desgastando y fue necesario su reemplazo.

En la sección de extracción fue necesario rediseñar un sistema de calentamiento ya que el regulador de temperatura se encontraba incompleto. El nuevo sistema consta de una plancha de calentamiento, un termómetro y un beaker el cual se llenaba con agua, sumergiendo el reactor dentro de éste para así operar a las temperaturas deseadas. El arreglo se puede apreciar en la figura 26. También fue necesario cambiar las gomas de ajuste del sello hermético del reactor por las presiones a las cuales se operó, por unas gomas Argotec- PR233-N90 que soportan presiones hasta de 14000 psi pero no altas temperaturas.



Figura 26. Fotografía del sistema de calentamiento para el reactor de extracción.

Además de estas inspecciones previas se realizaron pruebas preliminares para observar y corregir posibles fugas en el sistema. Estas pruebas se llevaron a cabo a presiones entre 1800 y 2000 psi con el fin de limpiar los tramos de tuberías. Se detectó una fuga en el recipiente de presurización, la cual se solventó usando un taponamiento de acero y cemento líquido, así mismo se cambió el manómetro de este dispositivo por uno de mejor apreciación. También se observaron fugas en la conexión entre la línea de la bombona al recipiente de presurización y entre el recipiente y el reactor, todas estas resueltas mediante el uso de teflón en cada una de las tuercas.

Por último, en la etapa de extracción de dichas pruebas, se detectó al momento de la descarga una fuga en la válvula que regula la descarga del extracto, por lo que tuvo que ser reemplazada. Así mismo, al momento de la recolección del producto obtenido fue necesario sellar uno de los extremos del balón de recuperación del extracto para reducir las pérdidas al ambiente, como también instalar un sistema de aire caliente para evitar el congelamiento de las tuberías de descarga.

#### **IV.2 Determinación de las condiciones iniciales de la materia prima (semillas) en relación a la humedad y otras propiedades básicas para el proceso.**

La materia prima utilizada en este Trabajo Especial de Grado fueron granos de cacao enteros, secados y fermentados, concedidos por la empresa Chocolates El Rey. Se desconoce el tipo de cacao presente, pero se sabe que fue recolectado en Barlovento, Estado Miranda, así que se supone que es del tipo Trinitario, típico de esta zona del país. Fue necesario tostarlo a 120°C por un tiempo entre 25 y 30 minutos para poder cumplir por completo el procesamiento llevado a cabo de la materia prima a nivel comercial. En la tabla 10 se observan las características con las que fue recibida la materia prima.

Tabla 10. Características de la materia prima.

Característica de la Materia Prima	Especificación
Parte de la materia prima (semilla, hoja, concha, cáscara, fruto, pulpa, flor)	Semillas
Procesamiento de la materia prima	Fermentado y secado
Tamaño de Grano	Entero
Color	Marrón oscuro
Olor	Fuerte, a cacao
Humedad promedio (%)	6,245%

Luego del tostado, etapa en la cual se acentúan las características del cacao, el olor de las semillas era bastante fuerte a cacao y el color variaba ya que por dentro era violeta tornando a marrón y por fuera marrón no uniforme.

El tamaño de grano fue determinado en base a trabajos realizados anteriormente (Soledad, 2007) en donde se usaron granos troceados entre 3 y 4 mm. Un tamaño menor de partícula podría taponar las tuberías y un tamaño mayor disminuye el área superficial de contacto con el solvente. En este caso el cacao fue triturado y luego estas semillas fueron pasadas por unos tamices para poder obtener únicamente partículas del tamaño deseado.

La humedad promedio se calculó secando pequeñas muestras de granos en una estufa por un tiempo aproximado de 18 horas a 120°C (Soledad, 2007), repitiendo la experiencia tres veces, obteniendo un 6,25 % de humedad, acorde con lo que indica la Norma Covenin 50:1995 para la comercialización de los granos de cacao cuyo contenido no debe pasar de un 8 % de humedad.

#### **IV.3 Extracción Convencional.**

Se realizaron cuatro extracciones, una con cada solvente seleccionado y el grano de cacao entero, luego con el solvente que mejor rendimiento reportó se realizó una última experiencia con un tamaño de grano de 3 a 4 mm para así estudiar la influencia del tamaño de grano en la calidad del extracto y en el rendimiento del mismo. Luego de la extracción se obtuvieron dos (2) fases, una sólida con características aceitosas y otra rica en solvente, esto se puede apreciar en la figura 17 en la sección del procedimiento experimental del capítulo anterior.

##### **IV.3.1 Influencia del Solvente en el rendimiento del extracto obtenido.**

Para este Trabajo Especial de Grado, el rendimiento con respecto al peso de los granos, se definió como el porcentaje de pérdida de peso de los mismos en cada extracción con los diferentes solventes. El cálculo detallado se observa en la sección B del capítulo de Anexos. A continuación en la figura 27 se presentan los rendimientos obtenidos con cada solvente.



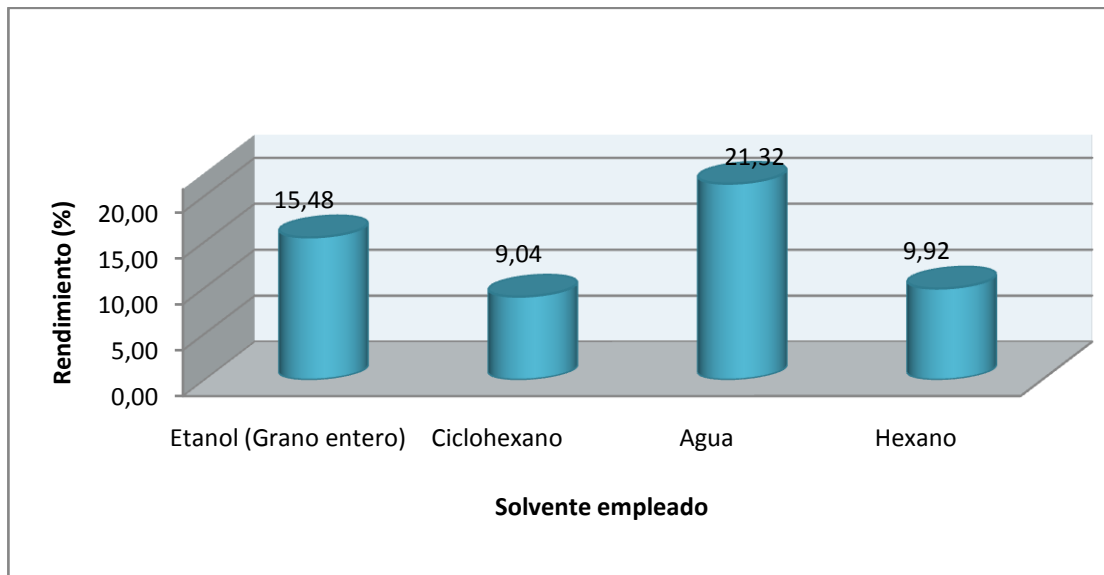


Figura 27. Rendimiento por solvente en la extracción convencional.

Se registró el mayor rendimiento usando agua como solvente, siendo este 21,32 % seguido del etanol con 15,48 % así como del hexano y del ciclohexano con 9,92% y 9,04 % respectivamente. Esto no significa necesariamente que en cada una de estas extracciones se obtuvieron los componentes claves que se encuentran en la manteca de cacao, por ello fue necesario realizar un estudio detallado de la composición del extracto obtenido en cada una de estas experiencias mediante el análisis por espectroscopía de infrarrojo y así determinar la selectividad de cada uno de estos solventes.

#### **IV.3.2 Influencia del Solvente en la composición del extracto obtenido.**

Como anteriormente se mencionó, el cacao está compuesto aproximadamente de un 50 a 57% de grasa, la cual se denomina manteca de cacao. Esta grasa está compuesta en un 94% por triglicéridos, principalmente de los ácidos palmítico, esteárico y oleico. También es posible encontrar pequeñas concentraciones de estos ácidos grasos en su forma libre, como también compuestos como teobromina, catequina y anandamida, entre otros.

Para determinar la selectividad del solvente y la influencia del mismo para extraer los compuestos de interés, se analizaron los extractos obtenidos a través de la técnica analítica de Espectroscopía de Infrarrojo.

Las muestras fueron tratadas para eliminar las trazas de solvente, además era necesaria la eliminación de agua ya que ésta puede disolver las ventanas de NaCl utilizadas en el portamuestras donde se colocan las muestras para realizarles la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo, de manera que sólo quedaron los compuestos más pesados reflejados en los espectros.

En los espectros se puede visualizar picos que determinan la presencia de enlaces característicos, en este caso corresponden a la presencia de triglicéridos, ácidos grasos entre otros. A continuación, en la tabla 11 se presenta la región de los espectros en la cual se sugiere la presencia de triglicéridos para cada uno de los solventes utilizados en la fase sólida o rica en grasa, también su intensidad de banda o porcentaje de transmitancia, que se comporta como un indicativo de la cantidad del grupo funcional presente en el extracto, es decir, a mayor intensidad, mayor concentración del mismo. En este caso, la mayor intensidad de transmitancia se ve reflejada en el gráfico cuando se observan los menores porcentajes. Gráficamente se pueden visualizar los espectros obtenidos con cada solvente y sus fases en la sección E del capítulo de Anexos.

Tabla 11. Región y Porcentaje de transmitancia de los triglicéridos posiblemente contenidos en la fase rica en grasa de las experiencias realizadas.

Solvente	Banda en el grafico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transmitancia (%)
<b>Etanol</b>	1746,23	16 %
<b>Ciclohexano</b>	1745,55	73%
<b>Agua</b>	-	-
<b>Hexano</b>	1744,05	47%

La tabla 12 muestra igualmente la posible presencia de triglicéridos y su región en el gráfico para la fase rica en solvente para cada extracción realizada.

Tabla 12. Región y Porcentaje de tramitancia de los triglicéridos posiblemente contenidos en la fase rica en solvente de las experiencias realizadas.

Solvente	Banda en el grafico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tramitancia (%)
<b>Etanol</b>	1746,10	19 %
<b>Ciclohexano</b>	1745,00	73%
<b>Agua</b>	-	-
<b>Hexano</b>	1746,3	62%

En base a las tablas 11 y 12 se determina que el agua no es un solvente óptimo para este tipo de compuesto. A pesar de ser el que presentó mayor rendimiento, no se extrajeron los triglicéridos contenidos en la manteca de cacao, el agua no fue selectiva hacia el extracto de interés. Además, usando el agua como solvente fue imposible separar el extracto en dos (2) fases. En base al análisis del espectro infrarrojo, figura 52 de la sección E del capítulo de Anexos, la muestra era prácticamente agua con posible presencia de ácidos grasos libres, debido a la vibración en  $1652,2 \text{ cm}^{-1}$  o de catequina.

Claramente se observa que el etanol es más selectivo hacia la extracción de los triglicéridos en comparación con el hexano y el ciclohexano debido a la intensidad de banda que se registró en los espectros analizados para ambas fases. Posiblemente se deba a la afinidad que presenta el grupo -OH del mismo con los glicéridos de las grasas y el grupo carboxílico que el etanol tiene a diferencia de los otros solventes.

En la tabla 13 se presentan la región y el porcentaje de tramitancia que sugiere la presencia de los ácidos grasos libres presentes en los extractos obtenidos. Se debe tener presente que la señal que identifica a los ácidos grasos coincide con otra señal, la teobromina, que se encuentra presente en las semillas de cacao, por lo que se pueden solapar estas señales.

Tabla 13. Región y Porcentaje de tramitancia de los ácidos grasos posiblemente contenidos en la fase rica en grasa de las experiencias realizadas.

Solvente	Banda en el grafico (cm <sup>-1</sup> )	Tramitancia (%)
<b>Etanol</b>	1698,61; 1658,93	54%; 62%
<b>Ciclohexano</b>	1696,61 ; 1662,22	73%; 80%
<b>Agua</b>	1652,2	89%
<b>Hexano</b>	1704,32; 1658,59	51%; 53%

La tabla 14 muestra igualmente la posible presencia de ácidos grasos y su región en el grafico para la fase rica en solvente para cada extracción realizada.

Tabla 14. Región y Porcentaje de tramitancia de los ácidos grasos posiblemente contenidos en la fase rica en solvente de las experiencias realizadas.

Solvente	Banda en el grafico (cm <sup>-1</sup> )	Tramitancia (%)
<b>Etanol</b>	-	-
<b>Ciclohexano</b>	1662,60; 1697,50	63%; 61%
<b>Agua</b>	-	-
<b>Hexano</b>	-	-

Se observa en la tabla 13 que todos los solventes extrajeron ácidos grasos libres, por lo que todos fueron selectivos hacia estos compuestos. Por otro lado, se puede observar en base al porcentaje de tramitancia que el solvente que presenta mayor nivel de concentración de ácidos grasos fue el hexano, seguido por el etanol, luego el ciclohexano y por último el agua.

En la tabla 14 se tiene que el único solvente que sugiere la presencia de ácidos grasos libres en la fase rica en solvente es el ciclohexano. En particular el ciclohexano, fue más selectivo hacia los ácidos grasos libres o posible presencia de teobromina, esto se evidencia en la figura 50 de la sección E del capítulo de Anexos, en la que se observan los picos 1696,61 cm<sup>-1</sup> y 1662,22 cm<sup>-1</sup>. En la fase rica en solvente es posible una mayor concentración de teobromina que en la fase rica en grasa.

En el espectro de la fase rica en grasa de la extracción realizada con hexano, figura 53 de la sección E del capítulo de Anexos, se observa notablemente tres (3) fuertes vibraciones en la banda de 1650 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , prácticamente en la misma intensidad, lo que sugiere la presencia en igual concentración de triglicéridos, ácidos grasos libres y teobromina. En la fase rica solvente sólo se observa una vibración fuerte en 1746,3 $\text{cm}^{-1}$  evidenciando la presencia de triglicéridos.

En base al rendimiento y la selectividad hacia los triglicéridos, se seleccionó el etanol como mejor solvente y se realizó una prueba variando el tamaño de grano para observar si el tamaño influye en el rendimiento y composición de la extracción.

En la figura 28 se presenta el rendimiento que se obtuvo usando etanol como solvente, al variar el grano entero y granos con un tamaño entre 3 y 4 mm (Soledad, 2007). Se observa que se obtuvo un mejor rendimiento al variar el tamaño de grano, ya que se tiene una mayor área superficial de contacto entre el solvente y el material vegetal, favoreciendo la transferencia de masa.

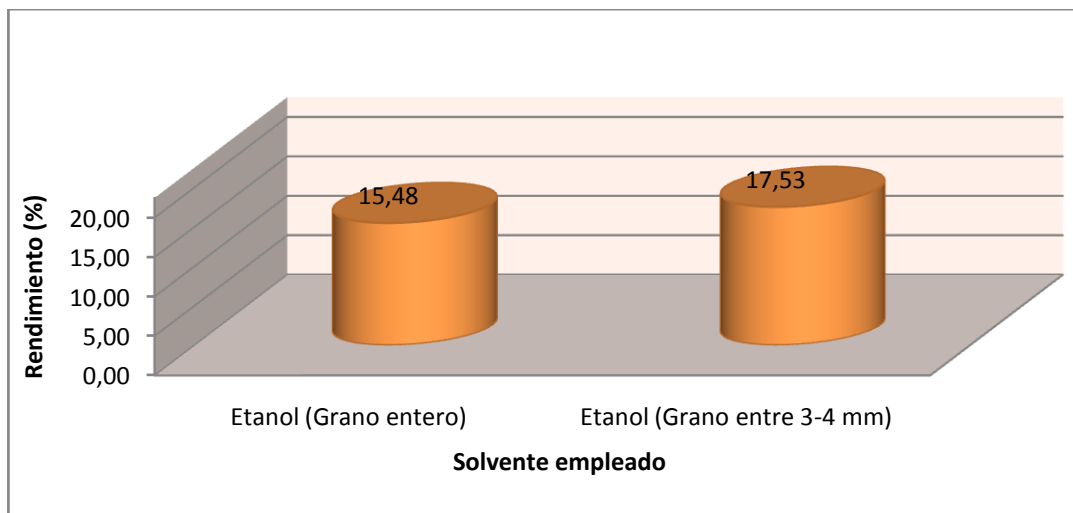


Figura 28. Comparación del rendimiento usando etanol como solvente con diferente tamaño de grano de cacao.

También se analizaron la fase rica en grasa y la fase rica en solvente del extracto mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo para determinar la influencia del tamaño de grano en la extracción de los componentes de la manteca de cacao. Observando en la figura 29, se encuentran vibraciones en las bandas de 3100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , pertenecientes a la zona de grupos O-H de los ácidos carboxílicos, así como de la catequina, pudiéndose encontrar solapadas las bandas de los enlaces N-H presentes en la teobromina. Esta banda presenta una intensidad más fuerte que la registrada en el caso del grano entero, lo cual sugiere mayor concentración de estos compuestos usando un tamaño de grano menor.

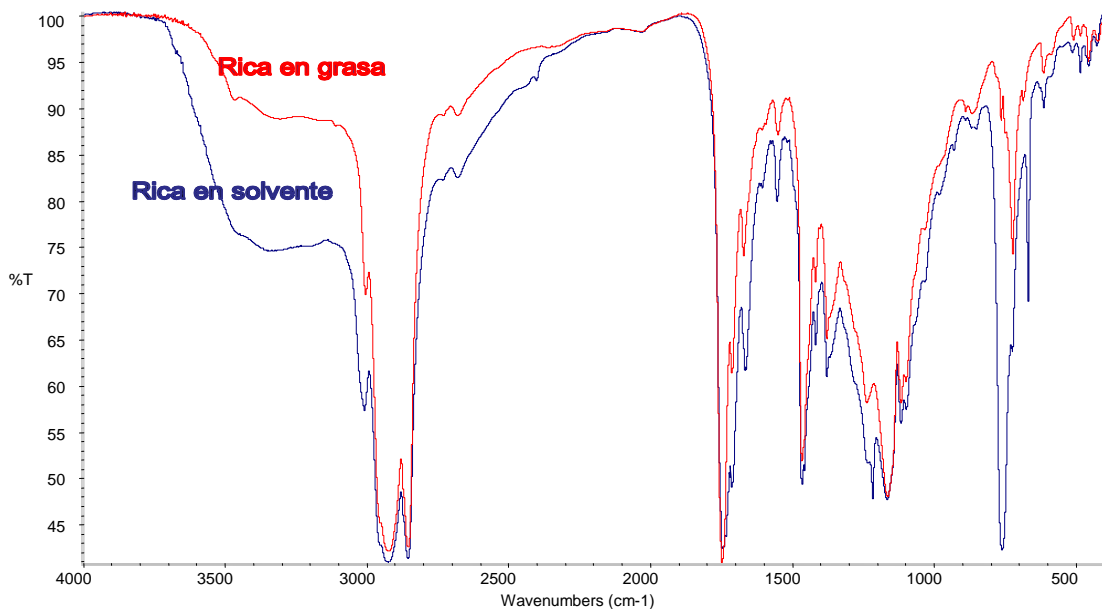


Figura 29. Espectro de infrarrojo para el extracto obtenido usando etanol como solvente y un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.

En la zona de 2853 a 2925  $\text{cm}^{-1}$ , en ambas fases, perteneciente a los enlaces C-H de los alcanos y alquenos de los ácidos carboxílicos y ésteres, se observan diferencias en el ancho de las bandas en comparación con el espectro obtenido para el caso del grano entero, siendo más amplias para el grano entre 3 y 4 mm. Esto sugiere mayor concentración de estos grupos.

Por último, para la región característica de los triglicéridos y ácidos grasos libres, la diferencia más notable se encuentra en la proporción en la que se extrajeron estos compuestos, ya que en el caso del espectro de grano entero se sugiere mayor presencia de triglicéridos en comparación con los ácidos grasos o teobromina, recalcando que las bandas de estos últimos compuestos se solapan. En el caso del grano entre 3 y 4 mm se observa que no fue estrictamente selectivo hacia los triglicéridos sino hacia una mayor proporción de ácidos grasos libres y teobromina, lo cual refuerza lo mostrado en las bandas de 3100 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Estos resultados destacan y verifican que el etanol puede ser un solvente o cosolvente de interés industrial para este tipo de materia vegetal por sus múltiples ventajas, beneficios y su buen desempeño, por ello fue utilizado en la extracción supercrítica como cosolvente para reforzar la extracción.

#### **IV.4 Extracción Supercrítica.**

Para la extracción supercrítica de la manteca de cacao se estudió el efecto de tres (3) variables sobre el rendimiento, la selectividad y la calidad del extracto obtenido, siendo éstas la temperatura, la presión y el tiempo de extracción, para luego determinar las condiciones óptimas para la obtención de esta grasa.

Se realizó una serie de experiencias previas a 1800 psi y 60°C, para familiarizarse con la operación del equipo, en donde se apreció que los distintos extractos que se obtuvieron, no representaban cantidad suficiente para poder realizar un estudio analítico, por lo que se tomó la decisión, en base al solvente seleccionado en las pruebas realizadas en la extracción convencional, de humedecer los granos de cacao en una cantidad fija de etanol absoluto. La selección de éste solvente se vió influenciada también por las múltiples ventajas que este implica en la industria alimentaria ya que es apto para el consumo humano, no contamina, es destilable y es un buen coadyuvante de ciertos procesos del cuerpo (Li y Hartland, 1994).

##### **IV.4.1 Determinación de la temperatura óptima de trabajo para las semillas de cacao en base al rendimiento del extracto obtenido.**

La primera variable analizada fue la temperatura y su efecto en el rendimiento en la extracción de la manteca de cacao. Se realizaron tres (3) experiencias a una presión de 1800 psi. En el figura 30 se presentan los resultados obtenidos para las extracciones a 45°C, 50 °C y 60 °C respectivamente.

La figura refleja una tendencia negativa al aumentar la temperatura, obteniendo el mayor rendimiento a 45 °C. Esto se debe a la variación de la densidad del CO<sub>2</sub> a medida que varía la temperatura. La densidad juega un papel importante en la capacidad solvente del CO<sub>2</sub> en estado supercrítico, a mayor densidad mayor capacidad solvente. En esta región, la densidad depende estrictamente de la presión y



de la temperatura, y su comportamiento es ascendente mientras disminuye la temperatura a una presión constante, como se observa en la figura 10 y se discute en el marco teórico previo. Es por ello que se seleccionó 45°C para realizar las pruebas de presión.

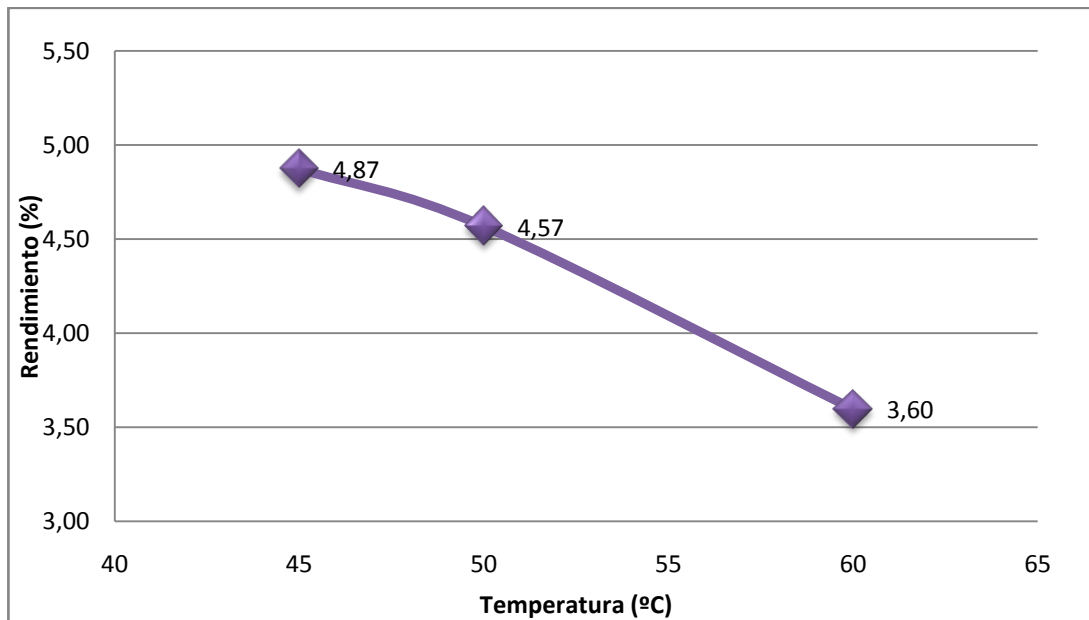


Figura 30. Variación del rendimiento con respecto a la Temperatura a una presión de 1800 psi.

Se observa la notable disminución del rendimiento a 60 °C, lo cual se debe a que a estas condiciones es muy posible que se esté operando cerca del límite de la región supercrítica, por lo que se ve notablemente disminuida la capacidad solvente del CO<sub>2</sub>.

#### **I.V.4.2 Determinación de la temperatura óptima de trabajo para las semillas de cacao en base a la composición del extracto obtenido.**

En la figura 31 se muestran los espectros de los extractos obtenidos a una presión de 1800 psi y variando las temperaturas entre 40 y 60 °C, a fin de ver el efecto de esta variable sobre los extractos obtenidos. No se realizaron experiencias a temperaturas mayores a 60°C con el fin de evitar la posible degradación de los ésteres a altas temperaturas (Soledad, 2007) y así garantizar la selectividad de las muestras.

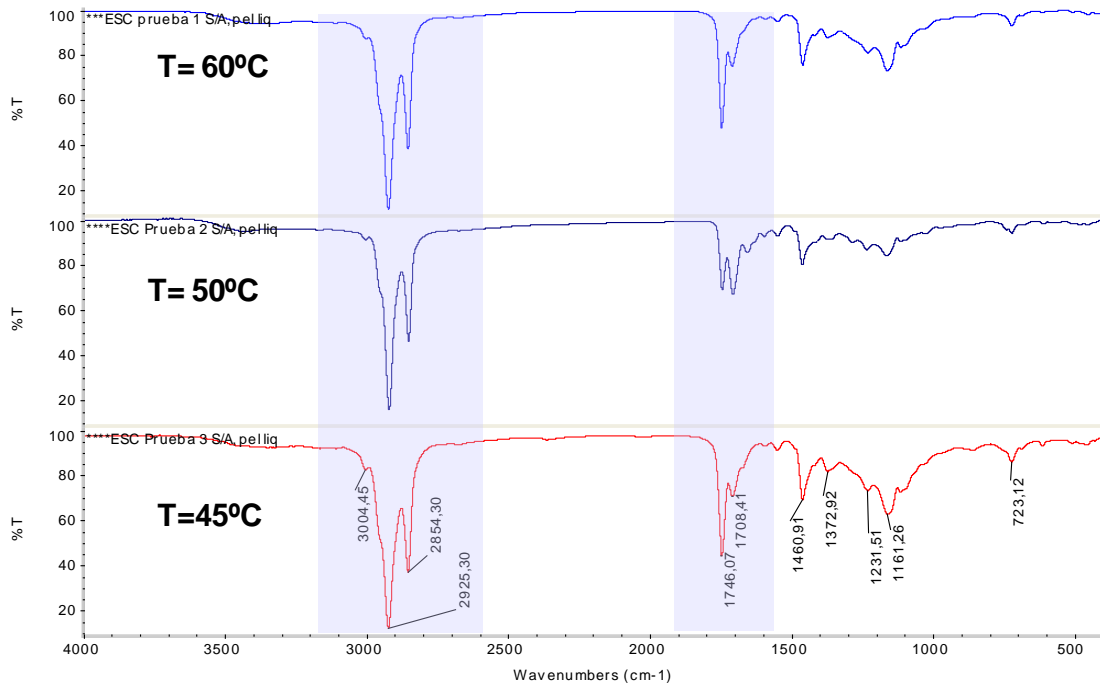


Figura 31. Espectros de infrarrojo obtenidos a 1800 psi y temperaturas entre  $45^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .

En esta figura se puede observar la similitud de los espectros en la región de  $2800\text{ cm}^{-1}$  a  $3005\text{ cm}^{-1}$ , zona perteneciente a vibraciones de los enlaces O-H de los ácidos grasos y probablemente bandas solapadas correspondientes a teobromina y catequina.

En el espectro del extracto obtenido a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , se observan dos señales de igual intensidad en la banda de  $1744,8\text{ cm}^{-1}$  y  $1706\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo la posible presencia de triglicéridos y teobromina en una igual concentración. Este espectro difiere notablemente de los obtenidos a las otras condiciones de temperatura, ya que no fue igual de selectivo hacia los triglicéridos, esto posiblemente se debió a posibles fluctuaciones de la presión en la realización de esta prueba, por lo tanto queda descartada del análisis.

Los espectros de los extractos obtenidos a una temperatura de  $45^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , son muy similares, presentando señales de fuerte intensidad a  $1746,07\text{ cm}^{-1}$  y  $1746,67$

$\text{cm}^{-1}$  respectivamente, correspondientes a los triglicéridos. Además presentan señales de intensidad baja a  $1708,41 \text{ cm}^{-1}$  y  $1710,13 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sugiriendo la presencia de ácidos grasos libres o teobromina, pero en menor concentración que los triglicéridos obtenidos, por lo que se puede asegurar la selectividad a estas condiciones del fluido supercrítico hacia los triglicéridos.

Debido a la similitud de estos espectros se puede decir que la temperatura no ejerce mayor influencia en la extracción de los componentes claves contenidos en la manteca de cacao, por lo que la selección de la temperatura óptima se basó en el rendimiento experimentado, seleccionando la temperatura de  $45^\circ\text{C}$  como condición de operación óptima, a la cual se registró el mayor rendimiento, 4,87%.

#### IV.4.3 Determinación de la presión óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento del extracto obtenido.

Para la determinación de la influencia de la presión sobre el rendimiento se realizaron una serie de experiencias a presiones entre 1300 y 2150 psi, a la temperatura óptima determinada de  $45^\circ\text{C}$ . Este efecto se puede observar en la figura 32.

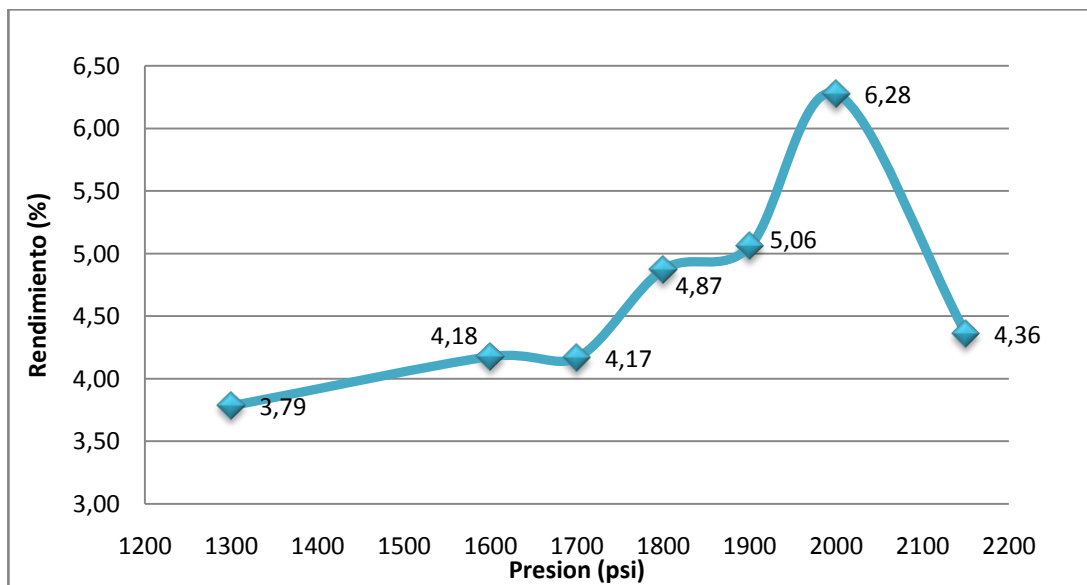


Figura 32. Variación del rendimiento con respecto a la presión a una temperatura de  $45^\circ\text{C}$ .

La tendencia del rendimiento a medida que aumenta la presión es ascendente. El rendimiento obtenido para una presión de 2150 psi es un resultado fuera del rango, ya que por motivos operacionales fue difícil mantener constante esta presión en el tiempo de operación de la extracción. El CO<sub>2</sub> presurizado en el recipiente a más de 2200 psi se calentó mediante la resistencia para poder elevar la presión y al momento de transferirlo al reactor, este se encontraba a 45°C, temperatura menor que la del CO<sub>2</sub>, este choque térmico disminuía la presión y no permitió trabajar ni mantener la presión a más de 2100 psi. Es decir, que a pesar de que en el último punto disminuyó el rendimiento debido a fallas en el equipo, se evidencia la necesidad de elevar la presión para aumentar los rendimientos, indicando que la presión tiene por efecto incrementar la cantidad de extracto obtenido. En el rango de presiones utilizadas, el punto donde se obtuvo mayor rendimiento fue a la presión de 2000 psi, la cual se seleccionó para realizar la variación de tiempo.

Este resultado sobre la influencia de la presión está de acuerdo con lo reportado en la bibliografía (Soledad, 2007; González, 2007; Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006; Saldaña y otros 2002 a), en la cual se indica que al aumentar la presión, aumenta la densidad del CO<sub>2</sub> (al igual que su densidad reducida), y con ello la capacidad del solvente supercrítico de disolver los componentes solubles del cacao en CO<sub>2</sub>. Esto se puede verificar en la figura 10 mostrada previamente, donde a una temperatura reducida constante, se puede constatar, que al incrementar la presión reducida, se incrementan los valores de densidad reducida dentro de la región supercrítica.

En la figura 10 del marco referencial, se puede apreciar el intervalo de presiones utilizados durante la extracción. Ubicando la temperatura de 45 °C en dicha figura, se puede observar como aumenta la densidad del CO<sub>2</sub> desde 500 g/l hasta 700 g/l dentro de la región supercrítica a medida que se incrementa la presión en el rango comprendido entre 1300 y 2150 psi (entre 90 y 150 bar), aumentando así su capacidad solvente. Es por esta razón que los rendimientos ascienden a mayores

presiones, quedando por determinar la capacidad del CO<sub>2</sub> supercrítico en ser más selectivo hacia la extracción de los triglicéridos presentes en la manteca de cacao.

#### IV.4.4 Determinación de la presión óptima de trabajo para las semillas de cacao, en base a la composición del extracto obtenido.

En la figura 33 se muestran los espectros de los extractos obtenidos a una temperatura de 45°C y presiones entre 1300 y 2150 psi. Se puede observar que al igual que el caso anterior de la temperatura, los espectros son similares, con bandas intensas igualmente en las regiones de 2800-3005 cm<sup>-1</sup>, que sugieren la presencia de grupos funcionales O-H de ácidos grasos y probablemente bandas solapadas correspondientes a catequina y grupos C-H correspondientes a alcanos y alquenos.

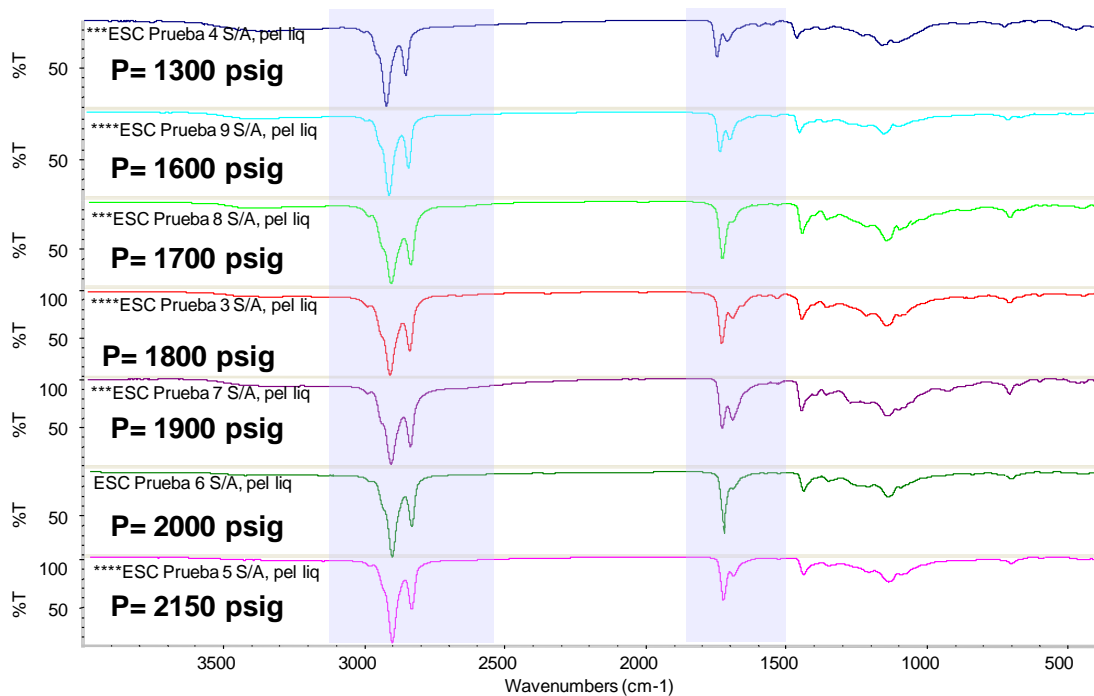


Figura 33. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos a una temperatura de 40 °C y presiones entre 1300 y 2150 psi.

En la misma figura se observa que a medida que aumenta la presión, aumenta la intensidad de la señal de los ésteres, en este caso triglicéridos, pertenecientes a la manteca de cacao (alrededor de  $1745\text{ cm}^{-1}$ ).

Se puede apreciar que para la presión de 1300 psi aparece un ligero valle entre las bandas de  $3100$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente al grupo O-H de los ácidos grasos libres o catequina, posiblemente solapado con señales N-H pertenecientes a la teobromina. Igualmente se presentan vibraciones de baja intensidad a  $1707,76\text{ cm}^{-1}$ , ésta junto con la mencionada anteriormente sugieren la presencia de teobromina. La intensidad de la banda referida a los triglicéridos es media en  $1745,12\text{ cm}^{-1}$ .

Para 1600 psi el valle registrado entre  $3100$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  es mucho menor al registrado para la presión de 1300 psi y al igual que el caso anterior presenta vibraciones en bandas de  $1709,40\text{ cm}^{-1}$  y  $1744,92\text{ cm}^{-1}$ , incrementando la intensidad de la última, correspondiente a los triglicéridos.

A 1800 y 2150 psi, el comportamiento fue parecido manteniéndose la tendencia que a mayor presión, el valle perteneciente al enlace de los O-H prácticamente desaparece, en especial para el caso de  $2150\text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de 1700 psi y 2000 psi se confirma la tendencia expuesta en las experiencias anteriores y el valle presentado entre  $3100$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  es mucho menor. Igualmente en el caso de la señal presentada a  $1710,58\text{ cm}^{-1}$  y  $1708,41\text{ cm}^{-1}$ , ambas sugerentes de la presencia de teobromina y ácidos grasos libres, observando que a medida que aumenta la presión, el fluido supercrítico deja de ser selectivo hacia estos compuestos. Estos casos presentan espectros más selectivos que los anteriores debido a la estabilidad de la presión en estas experiencias. Destacando que para el caso de 2000 psi la intensidad de la banda correspondiente a los triglicéridos es mucho mayor que para el caso de 1700 psi, seleccionando 2000 psi como presión óptima de operación para obtener mayor cantidad de triglicéridos característicos de la manteca

de cacao. Es necesario realizar una corroboración del comportamiento del equipo a 1700 psi, ya que este punto no se puede considerar como óptimo según el comportamiento de los espectros.

La excepción de estos experimentos se presentó a 1900 psi, en la cual la intensidad de las bandas de  $1744,38\text{ cm}^{-1}$  y  $1706,76\text{ cm}^{-1}$  es muy similar, esto es gracias a fallas en el equipos al momento de mantener la presión constante.

En resumen, a medida que aumenta la presión, aumenta la selectividad del solvente hacia los triglicéridos y siendo prácticamente nula la presencia de teobromina, por ello se selecciona 2000 psi como presión óptima de operación en el rango trabajado, además que fue a esta presión que se obtuvo el mayor rendimiento. Esto se debe a la presencia de etanol en los granos de esta experiencia, que favorece notablemente a la extracción de la manteca de cacao en comparación con los resultados obtenidos en estudios anteriores, especialmente en el caso de Soledad (2007), en el cual se observa que únicamente usando CO<sub>2</sub> supercrítico, se extrae catequina, cafeína, teobromina y anandamida, compuestos característicos del cacao pero no necesariamente presentes en la manteca de cacao.

#### **IV.4.5 Determinación del tiempo de residencia óptimo de trabajo para las semillas de cacao, en base al rendimiento del extracto obtenido.**

Luego de haber seleccionado la temperatura y la presión optima de operación, es necesario determinar la influencia del tiempo de residencia en el reactor en el rendimiento para la obtención de la manteca de cacao. Se trabajo con variaciones de tiempo entre 30 y 120 minutos.

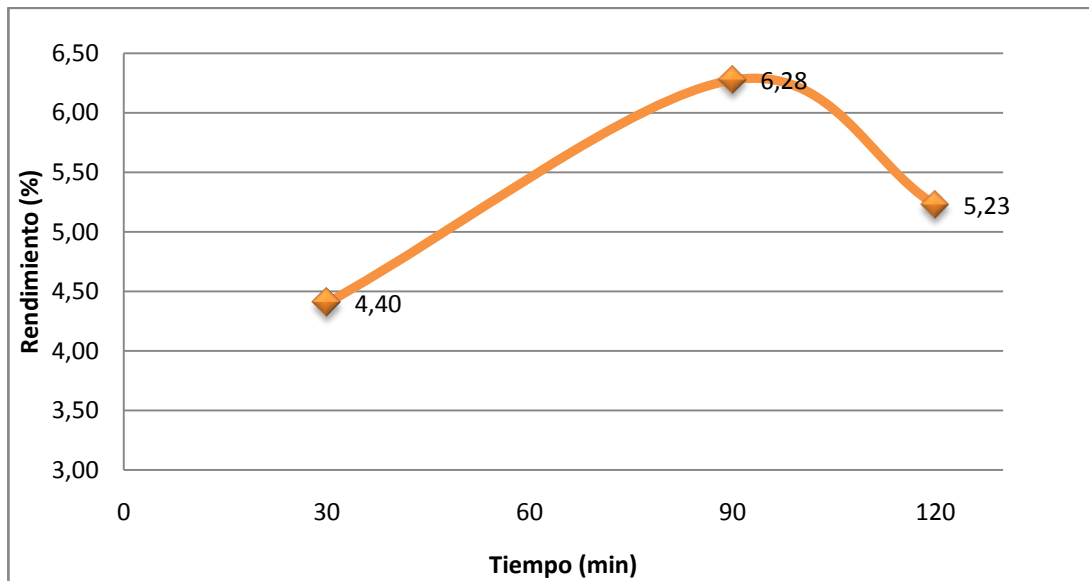


Figura 34. Variación del rendimiento con respecto al tiempo a una presión de 1800 psi y una temperatura de 45 °C.

En la figura 34 se puede observar una clara tendencia ascendente mientras aumenta el tiempo de residencia en el reactor, con la excepción del último punto el cual se justifica por la inestabilidad de la presión en dicha experiencia. Seleccionando las condiciones iniciales de tiempo como óptima, a 90 minutos. Las inestabilidades en el equipo se debieron a que estas pruebas fueron las últimas realizadas y luego de múltiples experiencias a altas presiones se desestabilizaron las válvulas de resorte que aseguran el funcionamiento del equipo a unas presiones estables y era difícil mantener por tanto tiempo 2000 psi de presión.

#### **IV.4.6 Determinación del tiempo de residencia óptimo de trabajo para las semillas de cacao, en base a la composición del extracto obtenido.**

Se presentan en la figura 35 los espectros obtenidos para estas experiencias, resaltando la influencia de la estabilidad de presión.



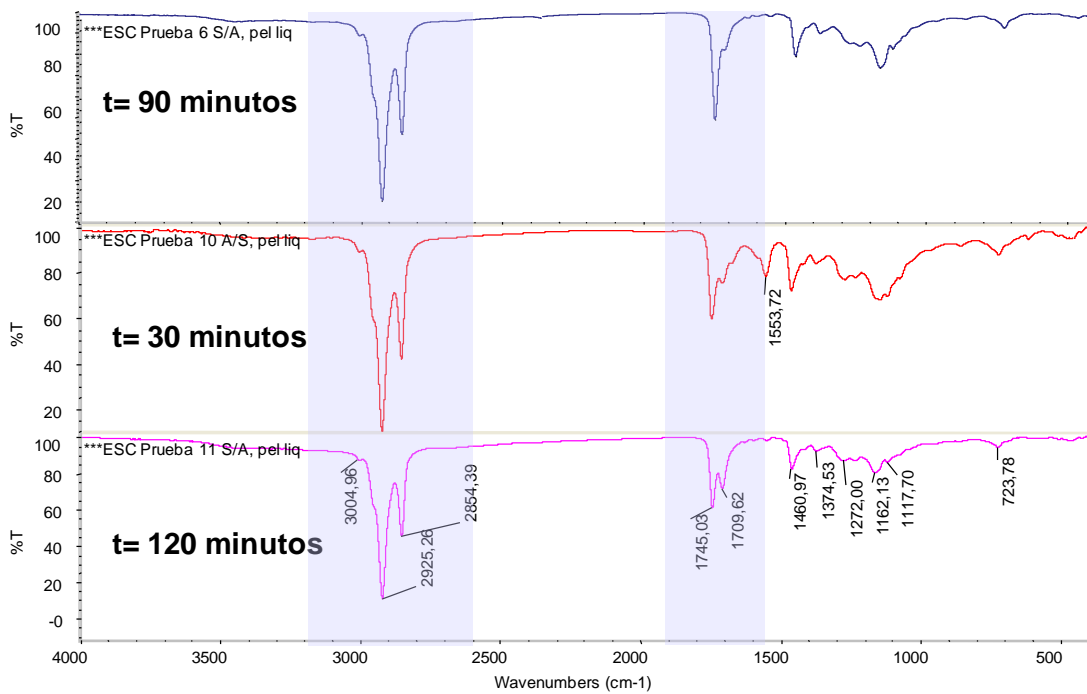


Figura 35. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos a una temperatura de 40 °C, presión de 2000 psi y tiempo entre 30 y 120 minutos.

En base a la figura 35, se establece una tendencia a la mejor extracción de triglicéridos a medida que se incrementa el tiempo de residencia en el reactor ya que aumentan los picos característicos de éstos debido a que el tiempo de contacto entre el solvente y las semillas de cacao es mayor. Se descarta el espectro de 120 minutos ya que no se pudo mantener estable la presión durante este tiempo.

#### IV.4.7 Condiciones óptimas de operación para la extracción de Manteca de cacao mediante fluidos supercríticos.

Las mejores condiciones en base al rendimiento y selectividad obtenidos en cada una de las experiencias realizadas se observan en la tabla 15. La selectividad y el rendimiento coincidieron para la selección de las condiciones de operación.

Tabla 15. Condiciones óptimas de operación.

Temperatura	45°C
Presión	2000 psi
Tiempo	90 minutos

\*Se mantuvo una relación constante volumen de etanol/masa de cacao de ½.

#### IV.5 Características físico-químicas del extracto obtenido.

Se le midió a todas las muestras obtenidas el índice de refracción, así como la densidad de las mismas para comparar con los valores comerciales y determinar la calidad del extracto.

La manteca de cacao comercial debe poseer un índice de refracción entre 1,453 y 1,462 según la Norma Covenin 1397-97, y una densidad de 945-981 Kg/m<sup>3</sup> (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974). La densidad y los índices de refracción de los solventes empleados en la técnica de extracción convencional se observan en la tabla 16.

Tabla 16. Índice de refracción y densidad de los solventes utilizados.

Solvente	IR	$\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]
Etanol	1,361	810,00
Ciclohexano	1,427	779,00
Agua	1,330	1000,00
Hexano	1,380	660,00

Para el caso de extracción convencional tanto las densidades como los índices de refracción obtenidos son muy parecidos a los de los solventes empleados, lo que sugiere una mayor presencia del solvente en el extracto debido a una separación no muy óptima de las dos fases obtenidas, lo que no permite asegurar la calidad de la manteca de cacao extraída. Esto se puede observar en la tabla 17.

Tabla 17. Índice de refracción y densidad de los extractos obtenidos en la extracción convencional.

Experimento (Solvente)	IR	$\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]
1 (Etanol)	1,3525	844,58
2 (Ciclohexano)	1,4255	755,80
3 (Agua)	1,3355	979,40
4 (Hexano)	1,3783	675,09
5 (Etanol)	1,3512	797,33

En el caso de la extracción supercrítica el CO<sub>2</sub> utilizado no influye en la calidad de las muestras por su fácil evaporación a condiciones ambientales, pero el etanol utilizado para favorecer la extracción si lo hace. En la tabla 18 se observan los valores obtenidos para esta experiencia notándose que en este caso los valores de densidad en su mayoría no corresponden a los del etanol, siendo más cercano al valor comercial el del experimento 6, que justamente corresponde al realizado a las condiciones óptimas de operación, reforzando lo dicho anteriormente.

Tabla 18. Índice de refracción y densidad de los extractos obtenidos en la extracción supercrítica.

Experimento	IR	$\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]
1	1,3551	851,500
2	1,3622	642,700
3	1,3572	730,636
4	1,3625	737,455
5	1,3632	794,300
6	1,3641	987,167
7	1,3645	714,700
8	1,3622	643,700
9	1,3653	730,545
10	1,3642	642,600
11	1,3625	829,200

El índice de refracción si es muy parecido al del etanol, debido a la presencia de éste en todas las muestras y que no fue posible separarlo del extracto obtenido. Para obtener un extracto de mayor calidad son necesarias etapas posteriores de purificación.

Además de los espectros, la densidad y el índice de refracción, se tomó en cuenta la apariencia física en especial el olor y el color de las muestras. En la figura 36 se observan los extractos obtenidos utilizando extracción convencional, destacándose la figura 36 (a) perteneciente a la extracción con etanol como solvente, ésta presentó un olor fuerte característico de la manteca de cacao y un color amarillento además de solidificarse a temperatura ambiente. Para el caso (b) y (d) las características fueron similares, el olor era fuerte al solvente utilizado y el color fue blanquecino. En la experiencia utilizando agua el olor fue más suave que utilizando etanol y el color fue marrón, además de que no se separaron las fases como en las demás experiencias, debido a la diversidad de producto que posiblemente se extrajeron, comportándose éste como el solvente menos adecuado para este tipo de producto.

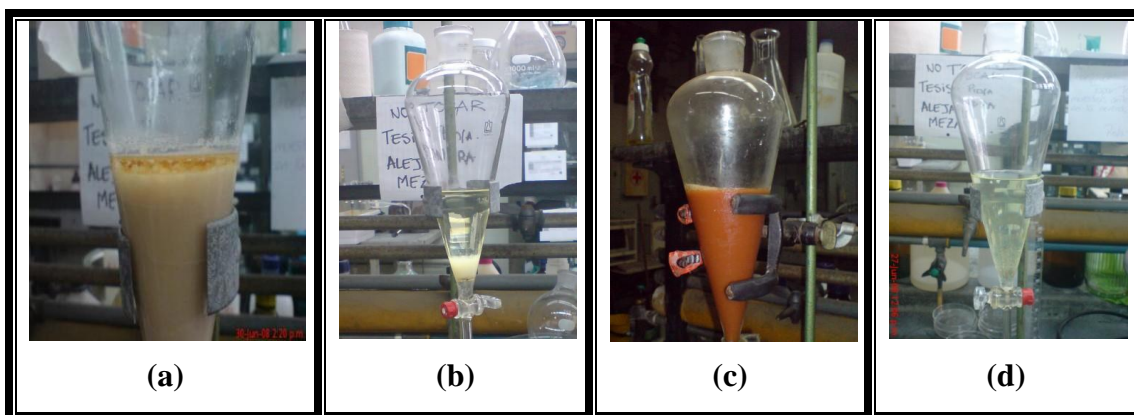


Figura 36. Fotografías de las muestras obtenidas mediante extracción convencional con (a) etanol, (b) ciclohexano, (c) agua y (d) hexano.

En el caso de la extracción supercrítica las características físicas de los extractos obtenidos fueron similares entre si, ya que todas las experiencias presentaban el mismo olor característico de la manteca de cacao así como el color amarillento. Al estar mezclada con etanol los extractos obtenidos estaban poco solidificados pero claramente se observaron las dos fases características de una mezcla grasa-etanol. Se aprecian en la figura 37, fotografías de algunos extractos obtenidos donde se observa su similitud.

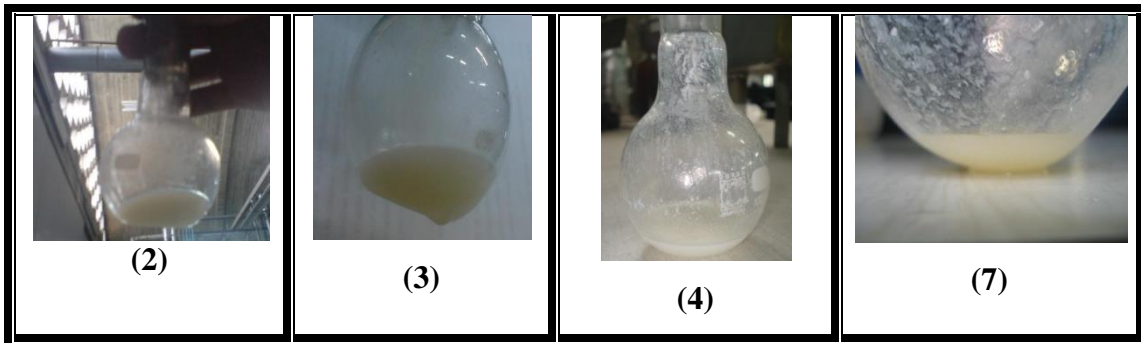


Figura 37. Fotografías de las muestras obtenidas mediante extracción supercrítica a las diferentes condiciones de operación.

#### **IV.6 Comparación de la extracción supercrítica con solvente con el método convencional de extracción, el método Soxhlet.**

Para el caso de extracción convencional, la experiencia óptima en base al rendimiento y a la selectividad fue la realizada con etanol y en donde se varió el tamaño de grano, mientras que la mejor extracción realizada con un fluido en condiciones supercrítica fue a una presión de 2000 psi, 45° C y por un tiempo de 90 minutos.

La primera diferencia notable entre ambas experiencias fue el rendimiento obtenido, que se puede observar en la figura 38. Destacando que para la extracción convencional con etanol fue mucho mayor que para la extracción supercrítica, aunque también se utilizó mayor cantidad de etanol en la extracción convencional que en la extracción supercrítica pero esto no influye en el rendimiento obtenido (Armas y Corredor, 2007).

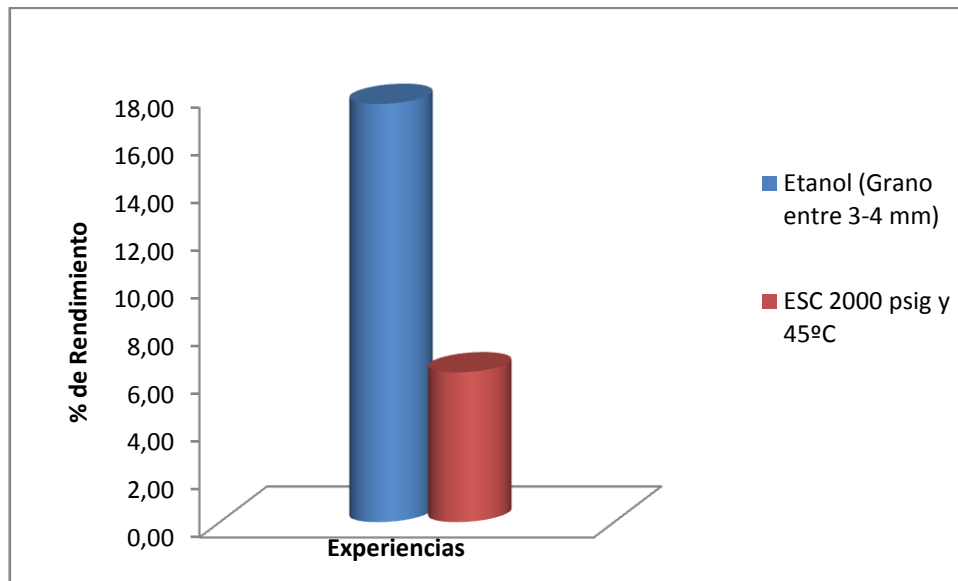


Figura 38. Gráfico de los rendimientos obtenidos

En base a la selectividad de cada una de las experiencias, se determinó que mediante extracción supercrítica se extrajo en mayor proporción los triglicéridos característicos de la manteca de cacao, los espectros eran más definidos y poseían menor cantidad de vibraciones de mezcla de compuestos.

Con respecto a la calidad obtenida, los parámetros estudiados como el índice de refracción y la densidad en el caso de la extracción convencional con etanol, los valores fueron similares a los del solvente empleado, a diferencia al caso de la extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C, donde la densidad correspondía a los valores comerciales pero el índice de refracción era cercano al del etanol.

Por lo tanto, la preferencia de cada uno de estos métodos dependerá del uso del extracto final, es decir si el factor más determinante es la calidad el método a seleccionar será el de extracción supercrítica y en caso del ser el rendimiento se recomienda seleccionar la extracción con solventes. Pero esta selección también se debe basar en un análisis económico enfocado en los costos energéticos y costos por solventes de cada método.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del Trabajo Especial de Grado, en base a los análisis y la discusión de resultados.

1. El etanol es un solvente viable para la extracción de la manteca de cacao de granos de cacao debido a que representa los mayores rendimientos en comparación con otros solventes y es selectivo al momento de extraer los triglicéridos característicos de la manteca de cacao.
2. El tamaño de grano influye positivamente en el rendimiento, además ayuda a la extracción de diferentes compuestos aparte de los triglicéridos como la catequina y la teobromina.
3. La densidad y el índice de refracción de los métodos de extracción por destilación se asemejan a los de los solventes empleados, por lo que no representan parámetros definitivos de comparación para determinar la cantidad o calidad de la grasa obtenida.
4. Los rendimientos obtenidos en el caso de extracción supercrítica fueron menores al de extracción convencional.
5. Mediante la extracción supercrítica, se pueden obtener los compuestos principales del cacao, tales como triglicéridos y ácidos grasos.

6. El aumento de la temperatura en la extracción supercrítica ejerce un efecto desfavorable sobre el rendimiento, pero no ejerce un efecto muy determinante en la extracción de los triglicéridos característicos de la manteca de cacao.
7. El aumento de presión en la extracción supercrítica ejerce un efecto favorable sobre el rendimiento y la selectividad hacia los triglicéridos contenidos en la manteca de cacao.
8. La presión en la extracción supercrítica es una variable sensible, ya que altera fácilmente la composición del extracto obtenido.
9. El tiempo tiene un efecto positivo en el rendimiento y en la selectividad a extraer compuestos característicos de la manteca de cacao.
10. El mejor rendimiento y selectividad del extracto para la extracción con CO<sub>2</sub> se obtuvo a una presión de 2000 psi y a una temperatura de 45 °C, y fue igual a 6,28 %.
11. La muestra que mejor representó cualitativamente las características de la manteca de cacao fue la obtenida a 2000 psi, a una temperatura de 45°C y un tiempo de 90 minutos, reportando una densidad de 987,167 Kg/m<sup>3</sup>
12. Humedecer los granos con etanol favorece el rendimiento y la selectividad hacia los triglicéridos, en comparación con trabajos anteriores.
13. Al utilizar etanol como cosolvente se necesitan etapas posteriores de purificación del extracto.
14. Se elaboró un manual del equipo de extracción supercrítica.



## CAPÍTULO VI

### RECOMENDACIONES.

A continuación se presentan las recomendaciones sugeridas con el objeto de producir mejoras referidas al tema de este Trabajo Especial de Grado en futuras investigaciones.

1. Cambiar el reactor en el equipo de extracción supercrítica por uno con capacidad de resistir presiones mayores a 3000 psi con el fin de ampliar el rango de estudio.
2. Instalar un controlador de presión en el autoclave que permita operar a presión constante durante el tiempo de extracción y el tiempo de descarga de los extractos y con el fin de evitar obtener diferentes cortes del producto.
3. Instalar reguladores de flujo a la salida del gas de descarga en el equipo de extracción supercrítica, a fin de mantener regulada la velocidad durante la descarga del extracto para estudiar el efecto de flujo de gas.
4. Instalar las conexiones y válvulas en el equipo de extracción supercrítica, necesarias para utilizar presiones de al menos 3500 psi, ya que a esas presiones se logra maximizar el rendimiento en la obtención de manteca de cacao, como lo indican los trabajos previos (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006).
5. Instalar válvulas de alivio de presión en el autoclave y en el resto del equipo de extracción supercrítica, que permitan trabajar bajo mejores condiciones de seguridad.

6. Cambiar el equipo de separación de vidrio CO<sub>2</sub>-extracto, en la extracción supercrítica, por uno que contenga el balón acoplado, debido a la incomodidad del manejo del recipiente de recolección después de realizada la descarga y así como un sistema de refrigeración para optimizar el proceso de recolección.
7. Realizar la cuantificación de los componentes presentes en los extractos en un equipo de Espectrometría de Masas para poder analizar cuantitativamente la composición de los extractos obtenidos.
8. Realizar un estudio a profundidad sobre la influencia del tiempo de extracción supercrítica sobre el rendimiento y las características cualitativas de los extractos, ampliando el rango hasta por lo menos 8 horas como lo recomienda la bibliografía (Quintero y Marquina, 2002).
9. Realizar nuevas extracciones con otros fluidos supercríticos para comparar y determinar si se puede aumentar la cantidad o calidad de la manteca de cacao.
10. Desarrollar un sistema de recirculación de CO<sub>2</sub> para la recuperación del solvente y disminuir los costos de la extracción.
11. Realizar un estudio en técnicas de separación de extracto y solvente, en la extracción convencional, para determinar la calidad de los extractos obtenidos.
12. Variar la cantidad de solventes empleados para la extracción convencional para observar su efecto en el rendimiento y calidad de los extractos
13. Realizar un estudio profundo sobre la influencia del volumen de etanol empleado en la extracción supercrítica.

**BIBLIOGRAFÍA.**

- Armas G., C. y Corredor S., J (2007). **Comparación de procesos de extracción del aceite esencial del vetiver (*Chrysopogon zizanoides* (L) Roberly)**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Badui, S. (1999). **Química de los Alimentos**. Tercera edición. México. Editorial Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V. 648 p.
- Beckett, S.T. (1988). **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. Zaragoza, España. Editorial Acribia, S.A. 432 p.
- Belitz, H. y Grosch, W. (1997). **Química de los alimentos**. Zaragoza, España. Ed. Acribia, S.A.
- Bernardini, E. (1981). **Tecnología de Aceites y Grasas**. España. Editorial Alambra. pp. 250-251.
- Charley, H. (2001). **Tecnología de Alimentos: Procesos Químicos y Físicos en la Preparación de Alimentos**. México. Editorial Limusa. 767 p.
- Desrosier, N. (1983). **Elementos de Tecnología de Alimentos**. México. Compañía Editorial Continental. 783 p.
- Diccionario de la Real Academia Española Online**. Real academia española. Disponible: <http://www.rae.es/rae.html>[consulta: 2008, abril 10]
- Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica**, volumen 2 (1974). España. Ediciones Nauta. 360 p.
- Enciclopedia Salvat Diccionario**, volumen 3 (1972). España. Salvat Editores, S.A. pp. 585-872.
- Garmendia, Pedro B. (2004). **Estudios en domesticación y cultivo de especies medicinales y aromáticas nativas**. Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria, Uruguay.
- Gil Pavas, Edison y Sáez Vega, Alex. (2005). **Evaluación a escala de planta piloto del proceso industrial para la obtención de aceite esencial de cardamomo, bajo la filosofía “cero emisiones”**. Universidad Eafit, Medellín.

- González, Sara. (2007). **Extracción de cafeína del café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Hawley, L. (1993). **Diccionario de Química y de Productos Químicos**. España. Ediciones Omega. 1170 p.
- Kirk, R. y Othmer, D. (1998). **Enciclopedia de Tecnología Química**. México. Editorial Limusa de CV. 1494 p.
- Li, S. y Hartland, S. (1996). **A new process for extracting cocoa butter and xanthines with supercritical carbon dioxide**. Journal of the American Oil Chemists' Society [Resumen en línea]. Disponible: <http://www.springerlink.com/content/v730gmw334734k83/> [Consulta: junio 24, 2007].
- Liendo, R. (2003). **Origen del aroma del cacao**. Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias CENIAP HOY [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/ceniaphoy3/articulos/n1/texto/rliendo.htm> [Consulta: 2007, octubre 17].
- Liendo, Rigel (2004a). **El beneficio del cacao**. Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias CENIAP HOY [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/pbd/RevistasTecnicas/ceniaphoy/articulos/n5/arti/rliendo2.htm> [Consulta: 2007, octubre 17].
- Liendo, Rigel (2004b). **La Manteca de Cacao**. Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias CENIAP HOY [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/ceniaphoy3/articulos/n5/arti/rliendo.htm> [Consulta: 2007, octubre 17].
- Linnaeus, Carolus (1753). **Species Plantarum**. Estocolmo. Laurentius Savius. 1200p.
- Mejía, I. y Bolaños, G. (2006). **Extracción de manteca de cacao usando dióxido de carbono supercrítico: nueva tecnología para un proceso más competitivo** [Resumen en línea]. Disponible: <http://supercriticos.univalle.edu.co/Reprints%20PDF/Isabel.pdf> [Consulta: 2008, Mayo 20].

- Mukhopadhyay, Mamata. (2000). **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Florida. Editorial CRC Press LLC. 337 p.
- Nestlé Chile. **Del cacao al chocolate**. [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.nestle.cl/productos/historia-chocolate7.htm> [Consulta: 2008, Junio 13]
- Norma venezolana COVENIN 1397:1997: Manteca de cacao** (2da revisión). FONDONORMA, 1997.
- Norma venezolana COVENIN 50:1995 Granos de cacao** (2da revisión). FONDONORMA, 1997.
- Norma venezolana COVENIN ISO TR 10013:2001: Directrices para la documentación de sistemas de gestión de la calidad** (1era revisión). FONDONORMA, 2001.
- Ordoñez, J. y otros (1998). **Tecnología de los Alimentos**, volumen 1: Componentes de los Alimentos y Procesos. Madrid. Editorial Síntesis, S.A. 365 p.
- Quintero, Marinelli; Marquina, G (2002). **Evaluación del Método de Extracción Supercrítica Utilizando CO<sub>2</sub> en la Obtención de Manteca de Cacao**. Revista Anales de la Universidad Metropolitana (UNIMET), volumen 2, N° 2, 2002. p.p. 92.
- Rodríguez, A (2000). **Tomar cacao con moderación beneficia la salud cardiovascular** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.el-mundo.es/salud/377/?sal951290196> [Consulta 2007, octubre 23].
- Saldaña, M. y otros. (2002a). **Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO<sub>2</sub> and ethane**. Fluid Phase Equilibria, 194-197, pp. 885-894.
- Soledad O., Zuriday Y. (2007). **Extracción de manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao* L.) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Spectral Database of Organic Compounds** [Base de datos de espectros de compuestos orgánicos]. Disponible: [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) [Consulta 2008, agosto 15].
- Tapia O., Tania G. (2005). **Estudio de la composición química de volátiles de raíces de trébol rosado (*Trifolium pratense*) de diferentes estados de desarrollo y su eventual efecto atractor hacia el insecto *Hylastinus obscurus***. Universidad de la frontera. Temuco, Chile.
- Taylor, L. (1996). **Supercritical Fluid Extraction**. Nueva York. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 181 p.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. (2002) [Enciclopedia virtual]. 6<sup>TH</sup> edición.
- Uruaga, C. y otros. (2002). **Algunos principios activos del café, del té y del cacao**. [Artículo en línea]. Disponible: <http://es.geocities.com/quimiesca/articulos/principios.pdf> [Consulta: 2008, abril 13]
- Varnam, A y Sutherland, J. (1997). **Bebidas: Tecnología, Química y Microbiología**. Serie Alimentos Básicos 2. Ed. Acribia, Zaragoza.
- Velasco, R. y otros. (2007). **Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria. Revista Información tecnológica**. [Revista en línea]. Disponible: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-07642007000100009&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642007000100009&lng=es&nrm=iso). [consulta: 2007, octubre 16]
- Wade, L.G. (1993). **Química Orgánica**, 2da edición. México. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1312 p.

**ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.****A.1. Determinación de la humedad de la materia prima.**

Se procedió a calcular la humedad de tres (3) muestras de granos de cacao tostados, descascarillados y troceados colocándolos a secar en una estufa a una temperatura de 120 °C durante 18 horas. El porcentaje de humedad se calculó como sigue:

$$H = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (\text{ec. 1})$$

Donde:

H: humedad de la materia prima, (%)

$m_i$ : masa inicial de la materia prima antes del secado, (g)

$m_f$ : masa final de la materia prima después del secado, (g)

Por ejemplo, para la muestra N° 1 de granos de cacao, se tiene:

$m_i = 2,68$  g.

$m_f = 2,50$  g.

Sustituyendo en la ec. 1:

$$H = \left( \frac{2,68 \text{ g} - 2,50 \text{ g}}{2,68 \text{ g}} \right) * 100 =$$

$$H = 6,83 \%$$

La humedad encontrada para las tres muestras, se reporta en la tabla 19.

Tabla 19. Humedad de tres muestras de materia prima.

Humedad de los granos			
Muestra	$m_i$	$m_f$	%H
1	2,68	2,50	6,83
2	2,65	2,50	5,69
3	2,64	2,47	6,22
		%H	6,25

La humedad promedio ( $\bar{H}$ ), se calcula como sigue:

$$\bar{H} = \frac{H_1 + H_2 + H_3}{3} \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

$\bar{H}$ : Humedad promedio de las muestras, (%).

$H_1, H_2$  y  $H_3$ : Humedad de las muestras 1, 2 y 3, respectivamente, (%).

Sustituyendo en la ec.2, se obtiene:

$$\bar{H} = \frac{6,83 \% + 5,69 \% + 6,22\%}{3} =$$

$$\bar{H} = 6,25 \%$$



---

## ANEXO B. CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE LOS EXTRACTOS RECOLECTADOS

### B.1. Cálculo del rendimiento del extracto en base a la materia prima empleada.

Para el cálculo del rendimiento del extracto (RE), se procedió a pesar la cantidad de granos empleados antes de la extracción y los granos luego de la extracción, los cuales fueron secados por 24 horas para eliminar cualquier resto de solvente que pudieran contener.

$$M_{ext} = M_f - M_i \quad (\text{ec. 3})$$

Donde:

$M_{ext}$ : masa de extraída, (g)

$M_f$ : masa final de los granos de cacao, (g)

$M_i$ : masa inicial de los granos de cacao, (g)

Por ejemplo, para la muestra 1 en el caso de la extracción convencional se tiene:

$$M_f = 42,27 \text{ g}$$

$$M_i = 50,02 \text{ g}$$

Sustituyendo en la ec. 3, se tiene:

$$M_{ext} = 50,02 \text{ g} - 42,27 \text{ g} =$$

$$M_{ext} = 7,74 \text{ g}$$

Luego, el rendimiento del extracto se calcula como sigue:

$$RE = \left( \frac{M_{ext}}{M_i} \right) * 100 \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

RE: rendimiento del extracto, (%)

Mi: masa inicial de los granos de cacao, (g)

Por ejemplo, para la misma se tiene:

$$M_i = 50,02 \text{ g}$$

Sustituyendo en la ec. 4:

$$RE = \left( \frac{7,74 \text{ g}}{50,02} \right) * 100 =$$

$$RE = 15,49 \%$$

Los rendimientos obtenidos a partir de los datos recolectados durante la realización de las experiencias con extracción convencional, se muestran a continuación en la tabla 20 y tabla 21 para la extracción supercrítica. Las muestras obtenidas durante las pruebas preliminares no fueron reportadas, pues se realizaron únicamente para la adecuación y familiarización con el equipo de extracción supercrítica.

Tabla 20. Rendimientos de los extractos obtenidos mediante extracción convencional.

Experimento	$m_i$	$m_f$	RE (%)
1 (Etanol)	50,02	42,27	15,48
2 (Ciclohexano)	50,08	45,55	9,04
3 (Agua)	50,03	39,36	21,32
4 (Hexano)	50,01	45,05	9,92
5 (Etanol 3-4 mm)	50,01	41,25	17,53

Tabla 21. Rendimientos de los extractos obtenidos mediante extracción supercrítica.

Experimento	$m_i$	$m_f$	RE (%)
1	50,31	48,50	3,60
2	50,46	48,15	4,57
3	50,54	48,07	4,87
4	50,42	48,51	3,79
5	50,16	47,97	4,36
6	50,31	47,12	6,28
7	50,81	48,24	5,06
8	50,44	48,34	4,17
9	50,37	48,26	4,18
10	50,44	48,22	4,40
11	50,54	47,90	5,23

## B.2. Cálculo de la densidad del extracto obtenido.

La densidad del extracto obtenido se calcula como se muestra en la ecuación 5.

$$\rho = \frac{m_v - m/l}{V} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

$\rho$ : densidad del extracto, (Kg/m<sup>3</sup>)

$m/l$ : masa del picnómetro lleno, (Kg)

$m_v$ : masa del picnómetro vacío, (Kg)

$V$ : volumen del picnómetro, (m<sup>3</sup>)

Por ejemplo, para el extracto de cacao de la experiencia 6 del caso de la extracción supercrítica, se tiene:

$m_{ll}$ : 25969,2 g.

$m_v$ : 24784,6 g.

$V$ : 1,2 m<sup>3</sup>.

Sustituyendo en la ecuación 5:

$$\rho = \frac{25969,20 \text{ Kg} - 24784,60 \text{ Kg}}{1,20 \text{ m}^3} =$$

$$\rho = 987,17 \text{ Kg/m}^3$$

Las densidades para los extractos todos fueron calculadas, los valores empleados se muestran en la tabla 22 y 23.

Tabla 22. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos obtenidos mediante extracción convencional.

Experimento	V(m3)	mv (Kg)	mll (Kg)	$\rho$ [Kg/m3]
1 (Etanol)	1,200	24784,60	25798,10	844,58
2 (Ciclohexano)	1,000	24784,60	25540,40	755,80
3(Agua)	1,000	24784,60	25764,00	979,40
4 (Hexano)	1,100	24784,60	25527,20	675,09
5 (Etanol 3-4 mm)	1,800	24784,60	26219,80	797,33

Tabla 23. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos obtenidos mediante extracción supercrítica.

Experimento	V(m3)	mv (Kg)	mII (Kg)	$\rho$ [Kg/m3]
1	1,000	24784,60	25636,10	851,50
2	1,000	24784,60	25427,30	642,70
3	1,100	24784,60	25588,30	730,64
4	1,100	24784,60	25595,80	737,46
5	1,000	24784,60	25578,90	794,30
6	1,200	24784,60	25969,20	987,17
7	1,000	24784,60	25499,30	714,70
8	1,000	24784,60	25428,30	643,70
9	1,100	24784,60	25588,20	730,55
10	1,000	24784,60	25427,20	642,60
11	1,000	24784,60	25613,80	829,20

## ANEXO C. ESPECTROS INFRARROJOS DE REFERENCIA DE LOS SOLVENTES UTILIZADOS PARA LA OBTENCION DE LA MANTECA DE CACAO.

Todos los espectros que se muestran en esta sección fueron tomados de la base de datos *Spectral Database of Organic Compounds* disponible en [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

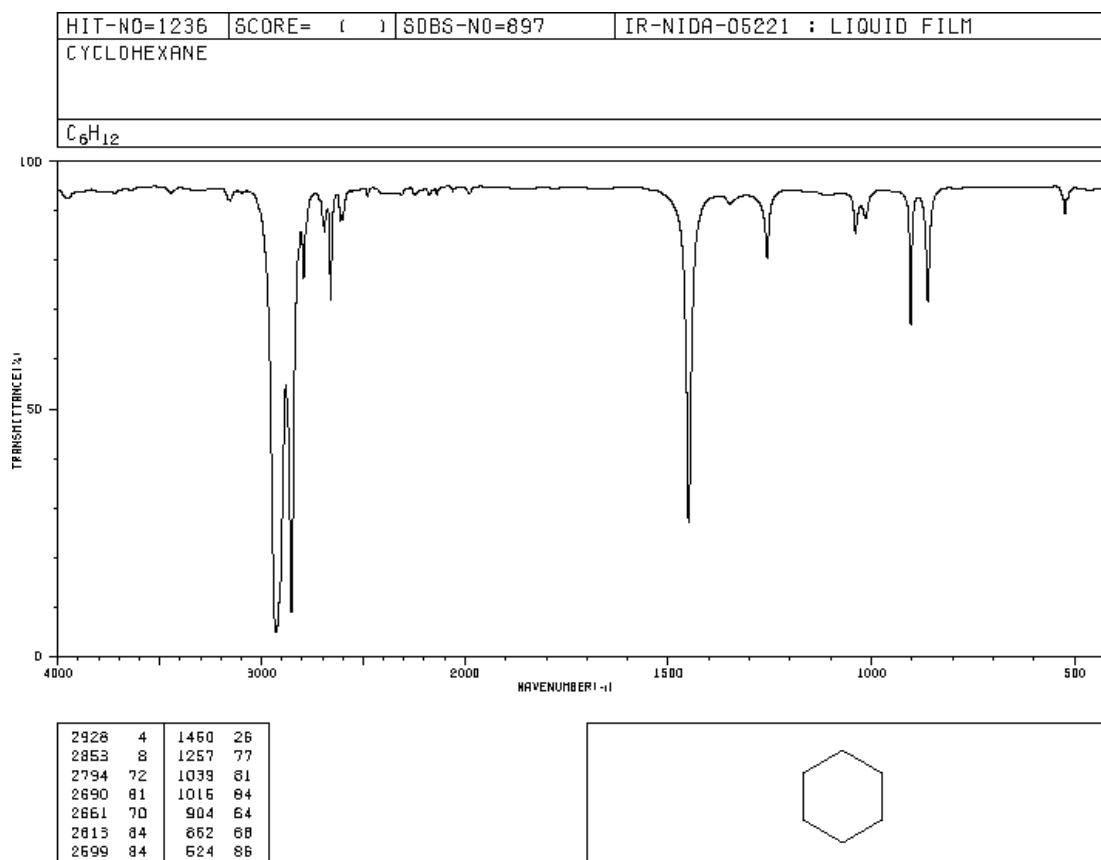


Figura 39. Espectro de infrarrojo del ciclohexano.

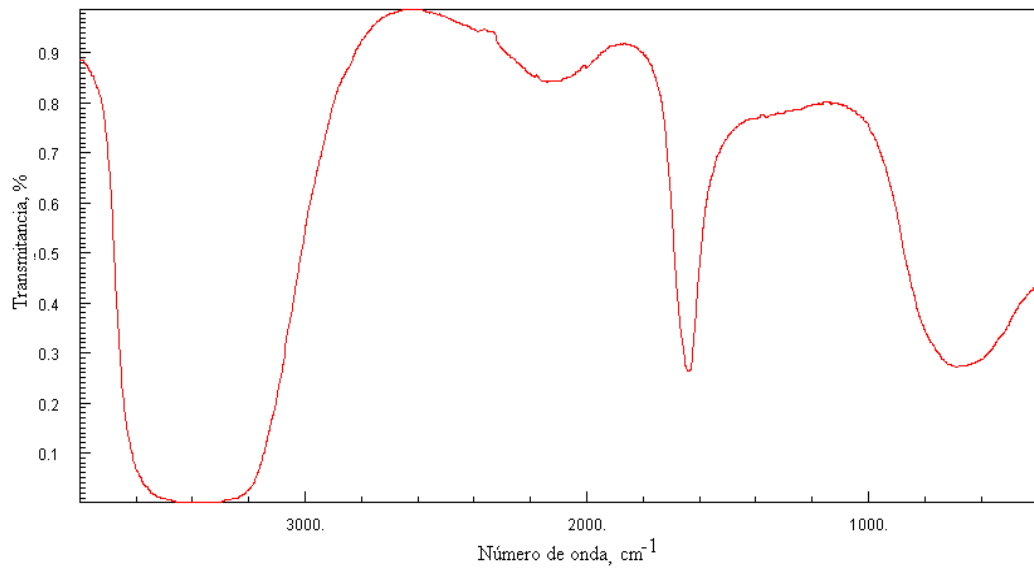


Figura 40. Espectro de Infrarrojo del agua pura

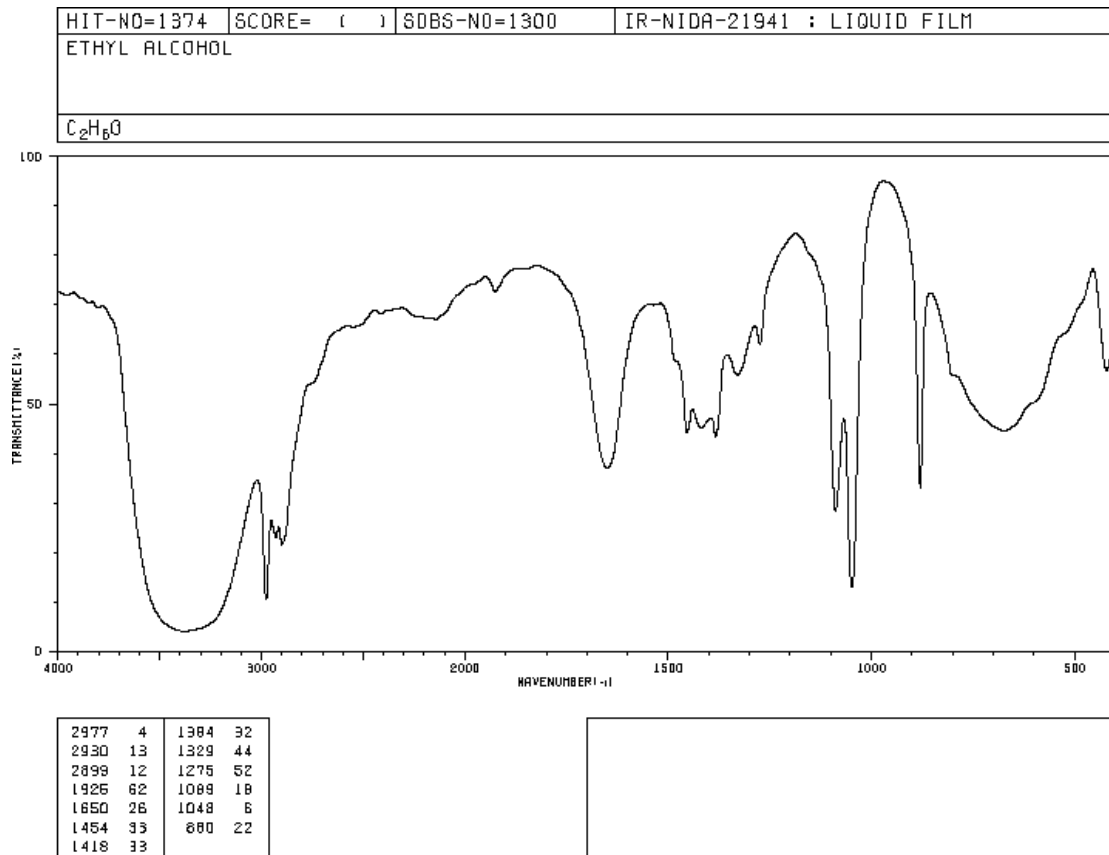


Figura 41. Espectro de infrarrojo del etanol.

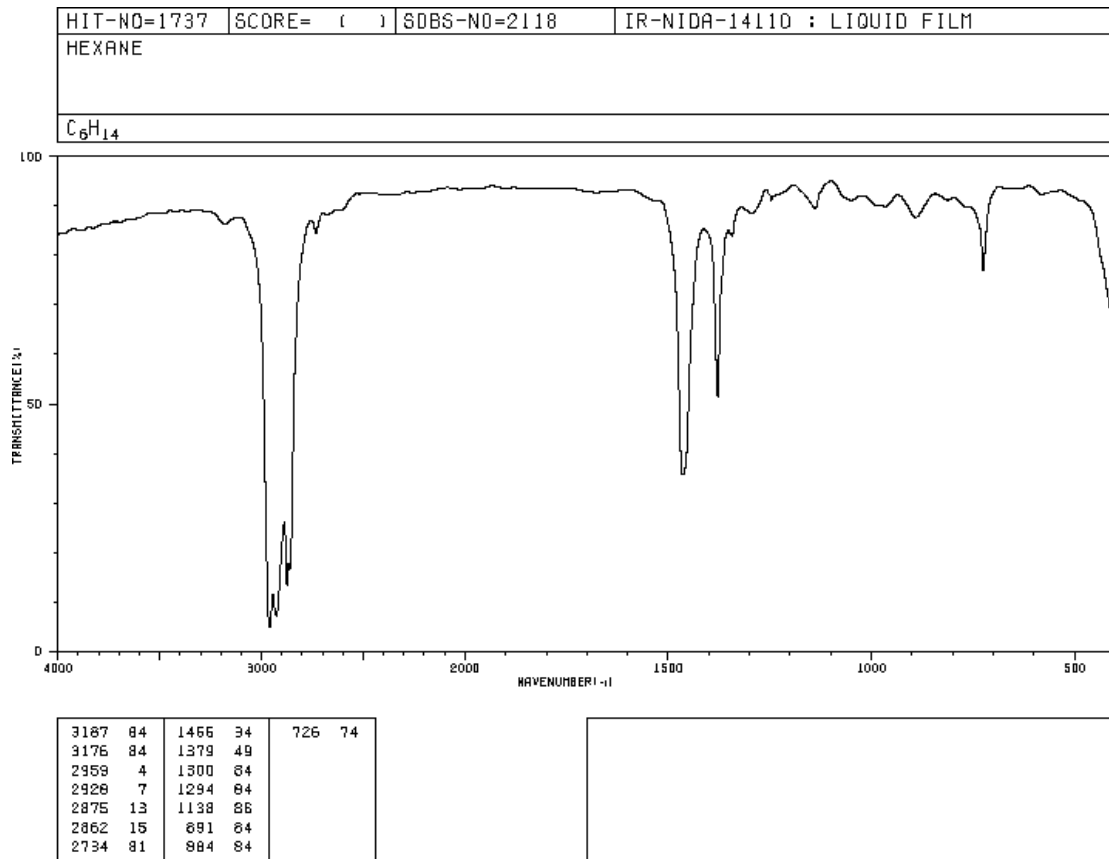


Figura 42. Espectro de infrarrojo del hexano.



## ANEXO D. ESPECTROS INFRARROJOS DE REFERENCIA DE ALGUNOS DE LOS COMPUESTO CONTENIDOS DE LA MANTECA DE CACAO.

Todos los espectros que se muestran en esta sección fueron tomados de la base de datos *Spectral Database of Organic Compounds* disponible en [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

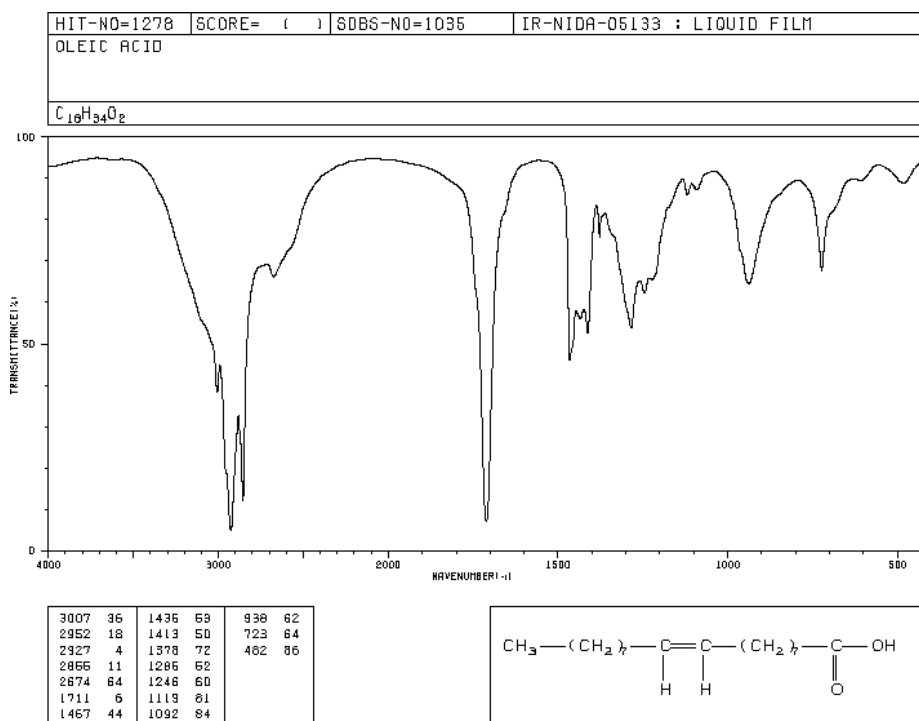


Figura 43. Espectro de infrarrojo del ácido oléico

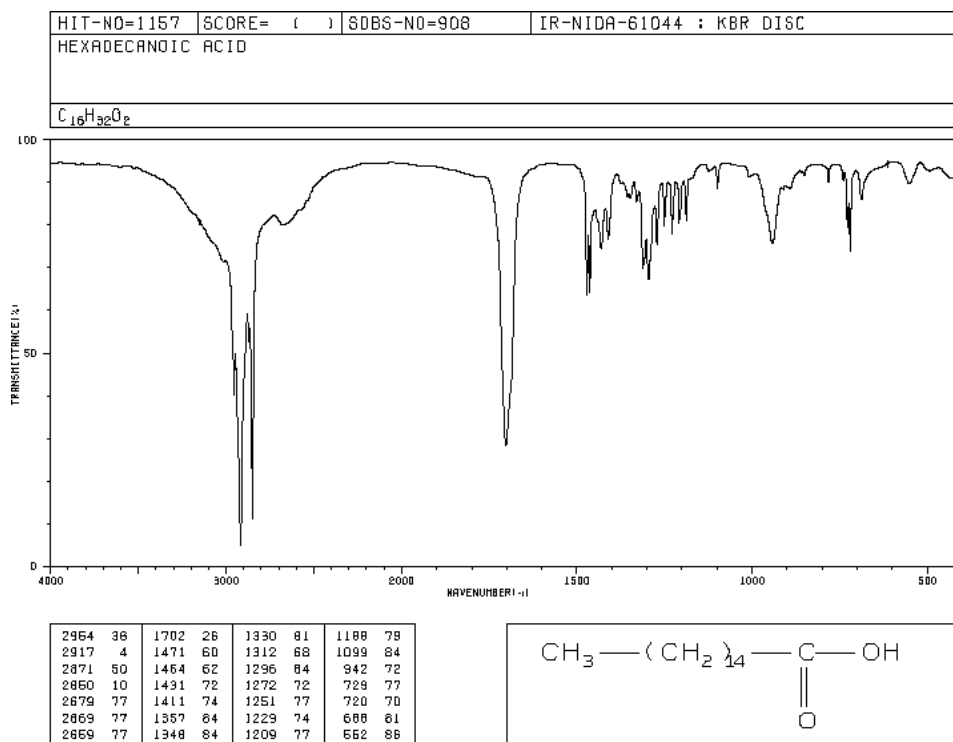


Figura 44. Espectro de infrarrojo del ácido palmítico o hexadecanoico.

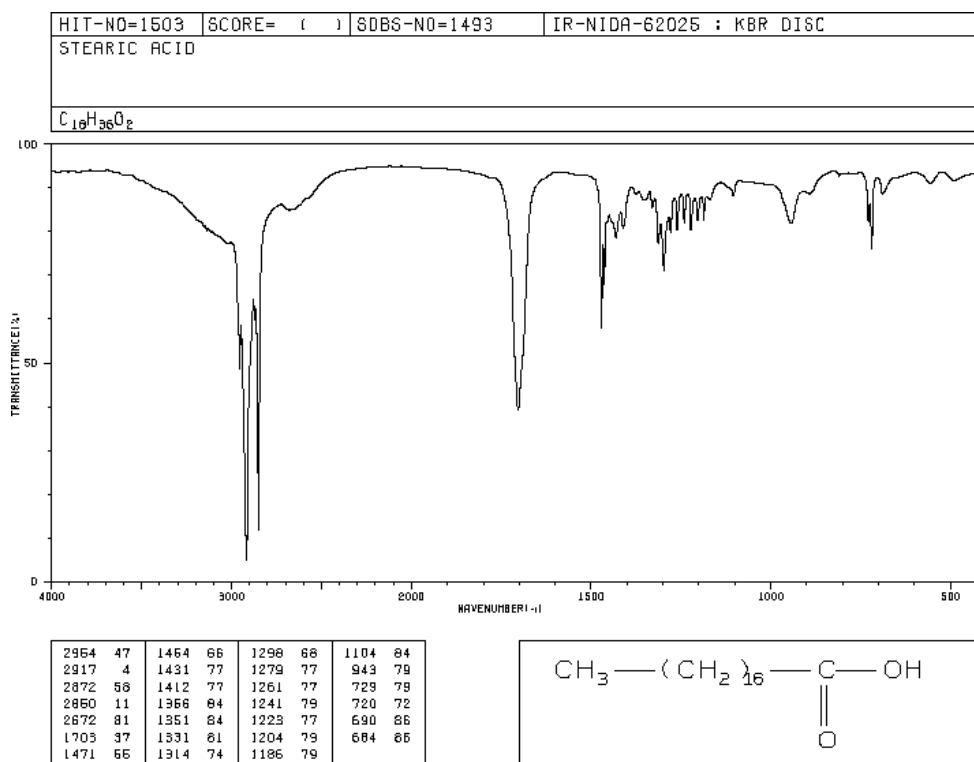


Figura 45. Espectro de infrarrojo del ácido esteárico.

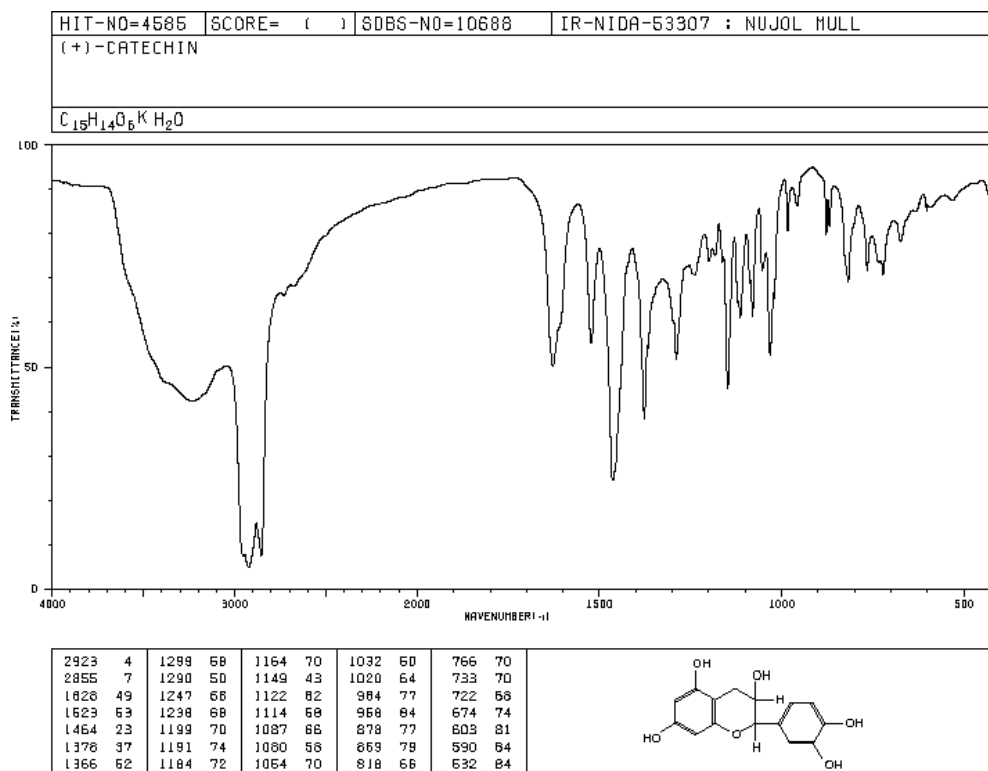


Figura 46. Espectro de infrarrojo de la catequina.

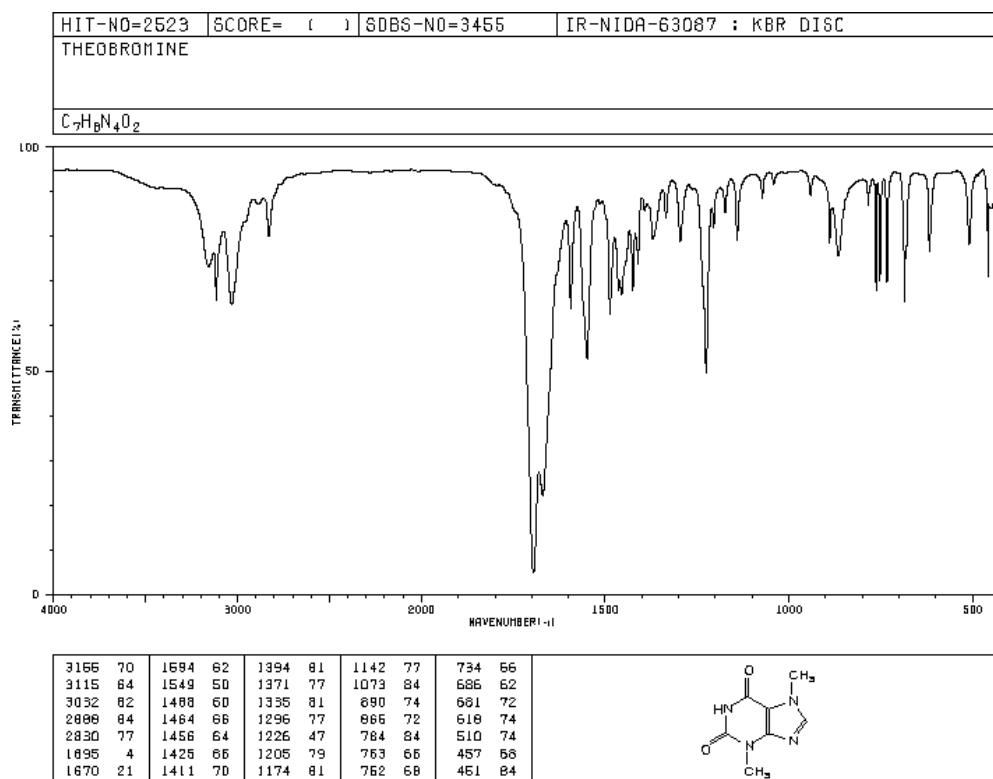


Figura 47. Espectro de infrarrojo de la teobromina.

**ANEXO E. ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS EN LA EXTRACCION CONVENCIONAL DE LA MANTECA DE CACAO.**

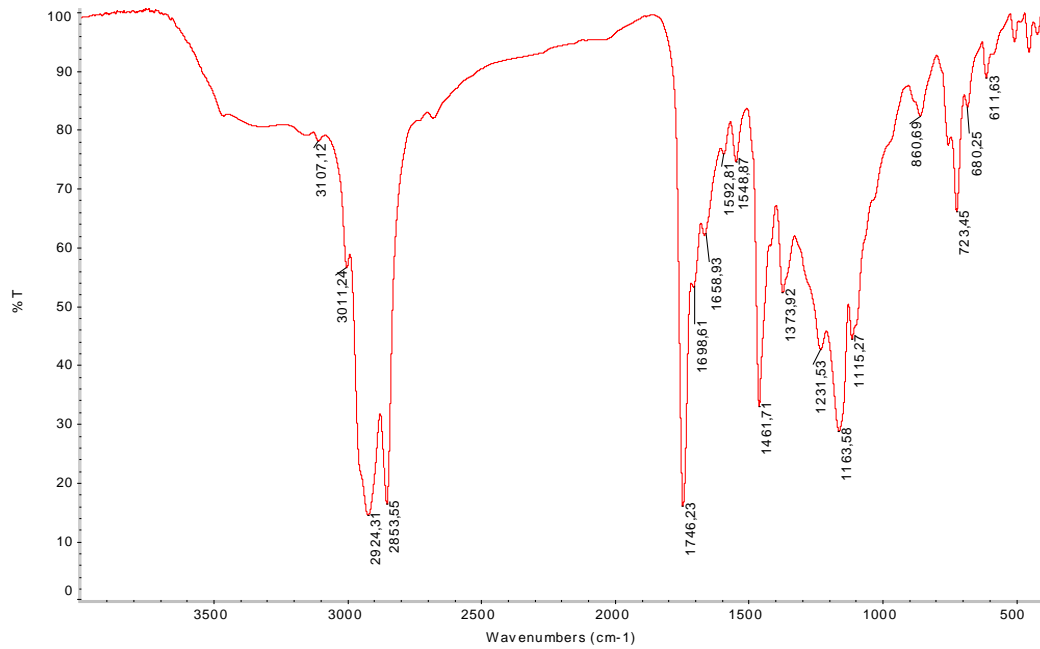


Figura 48. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente.

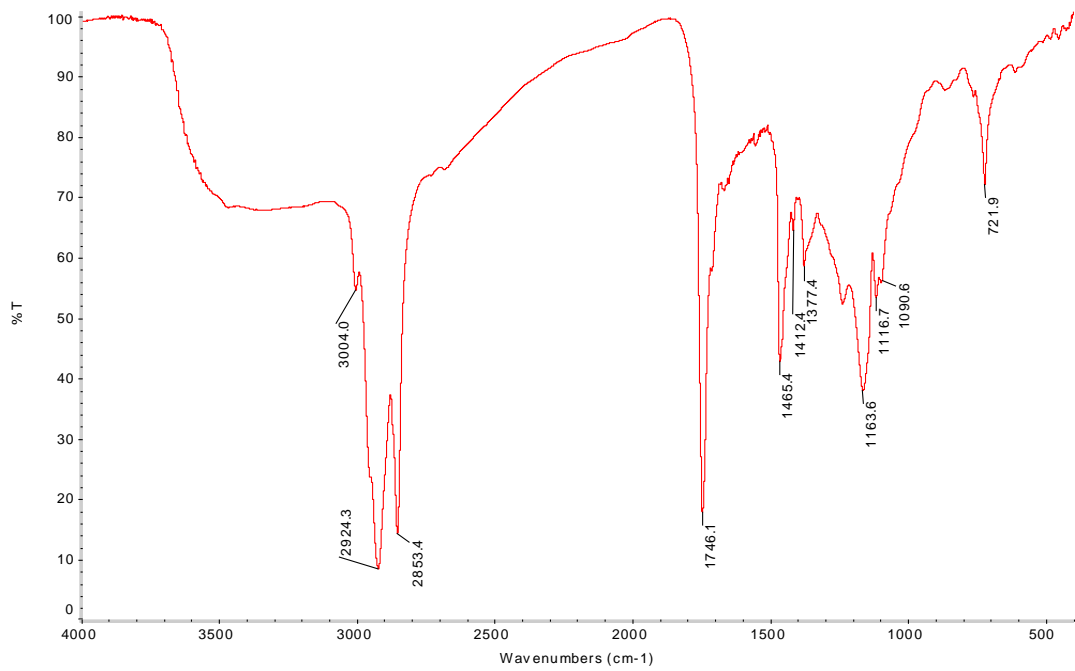


Figura 49. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente.

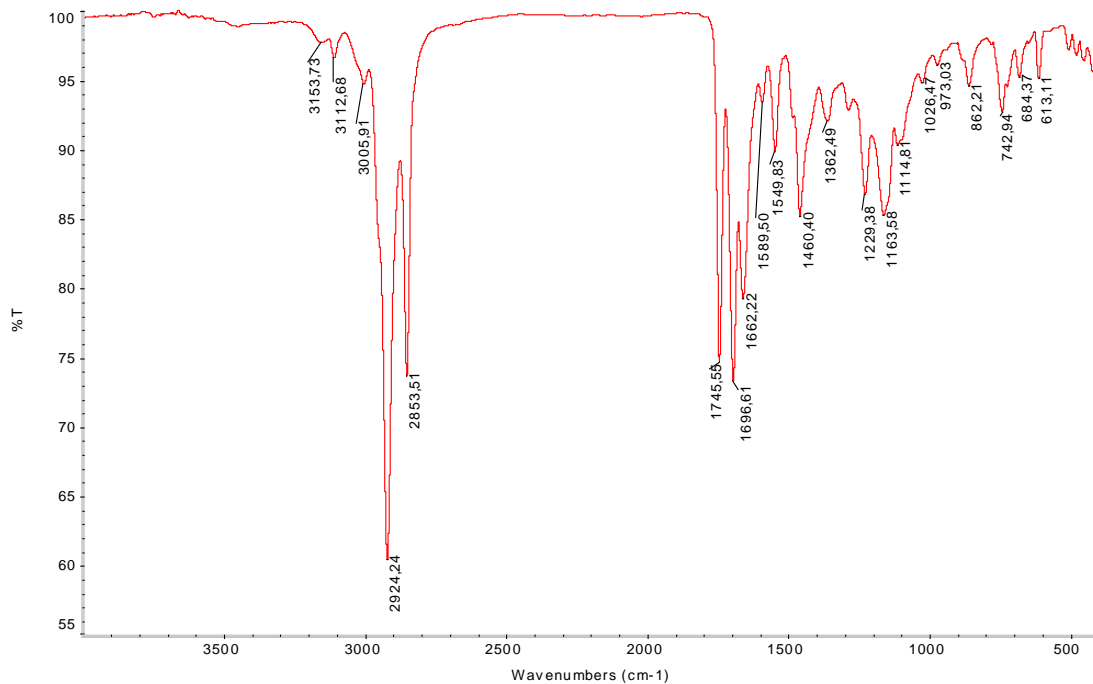


Figura 50. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando ciclohexano como solvente.

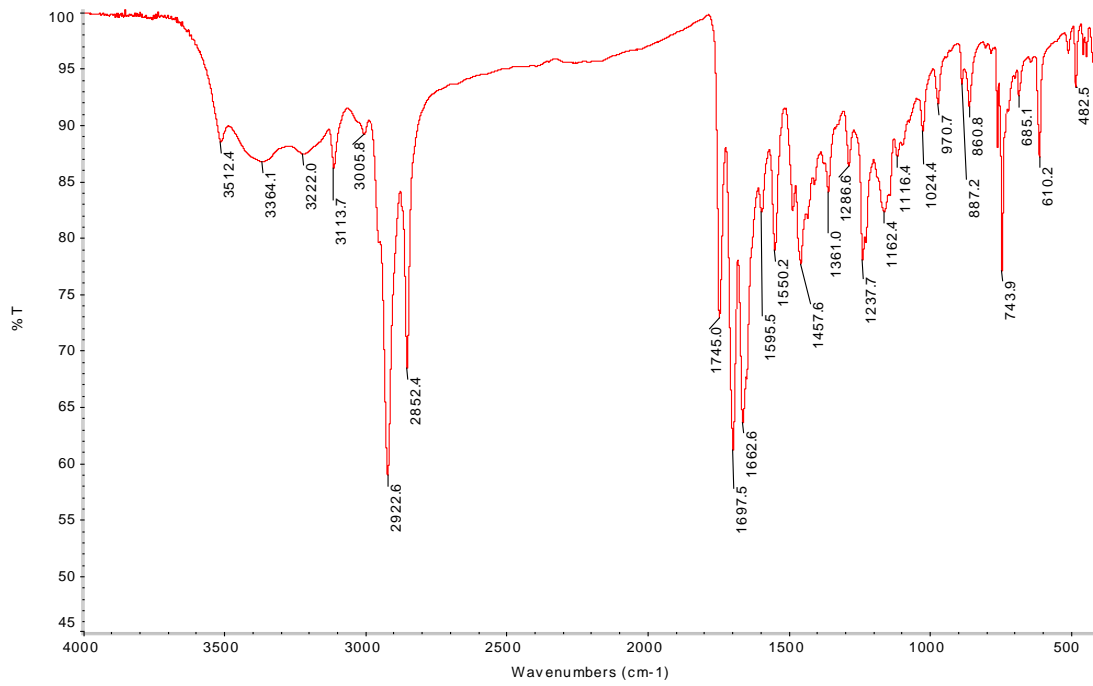


Figura 51. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando ciclohexano como solvente.

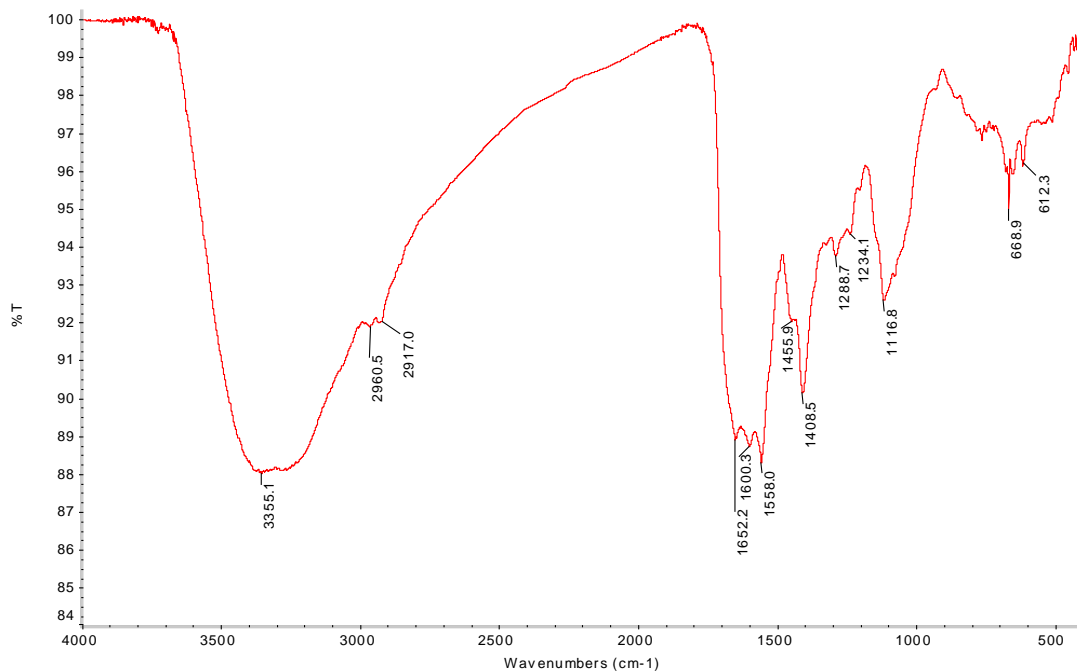


Figura 52. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción convencional usando agua como solvente.

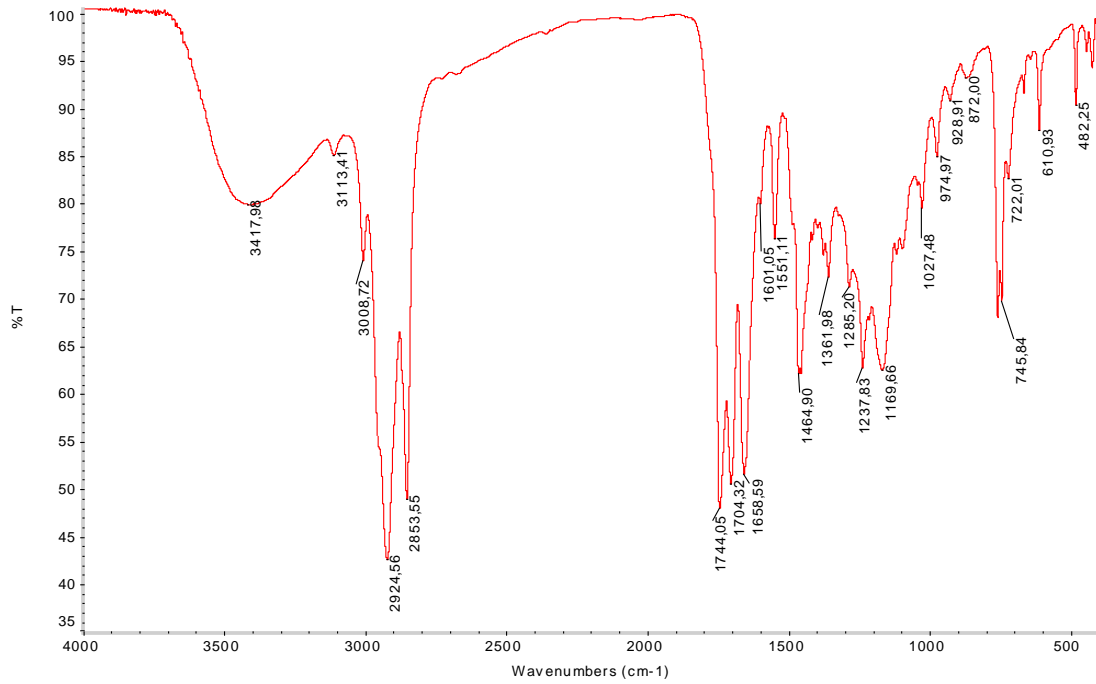


Figura 53. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando hexano como solvente.

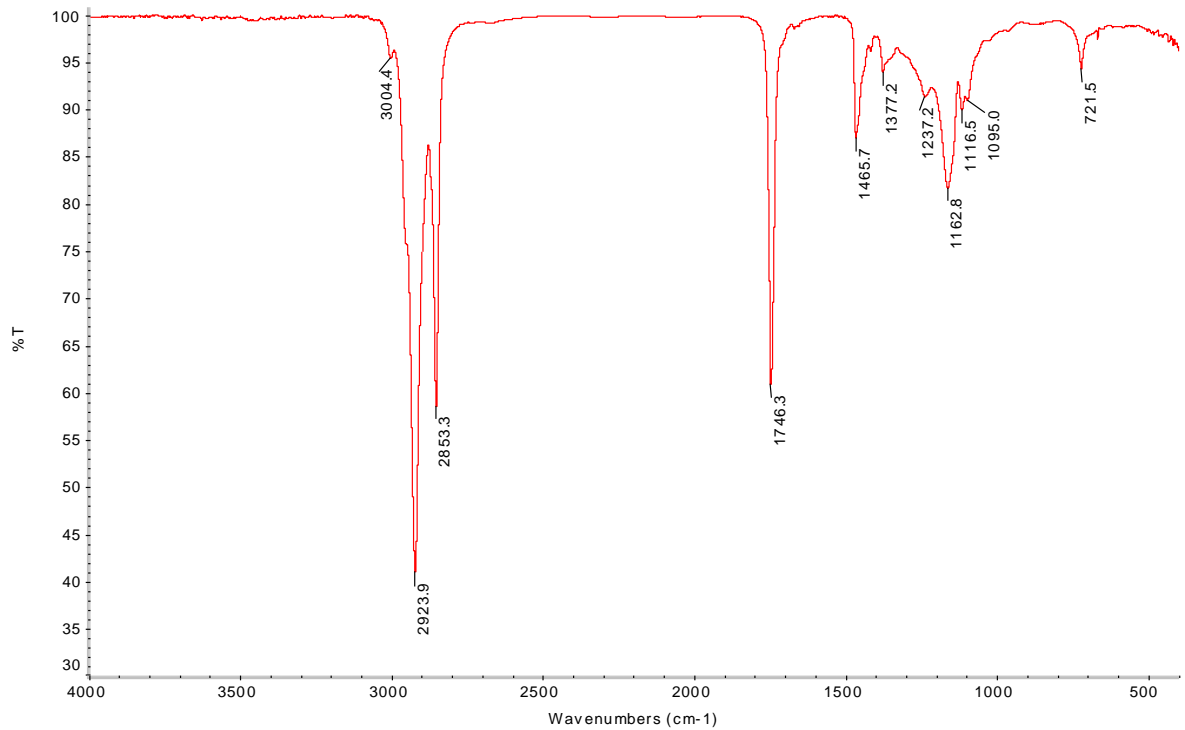


Figura 54. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando hexano como solvente.

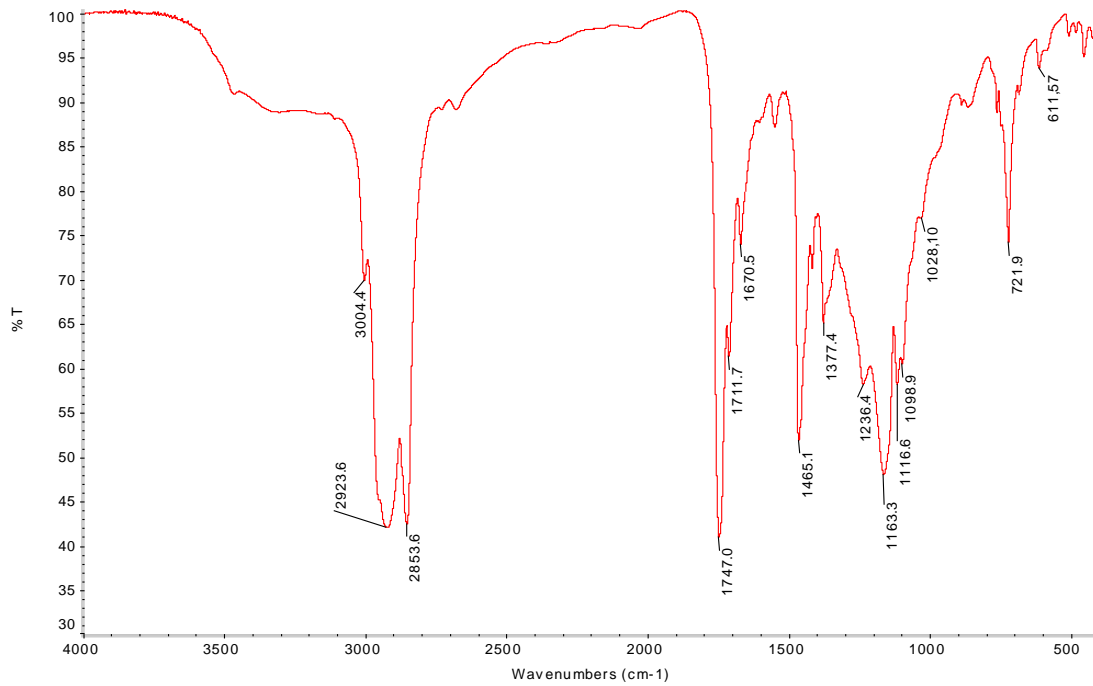


Figura 55. Espectro de infrarrojo de la fase rica en grasa del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente, con un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.

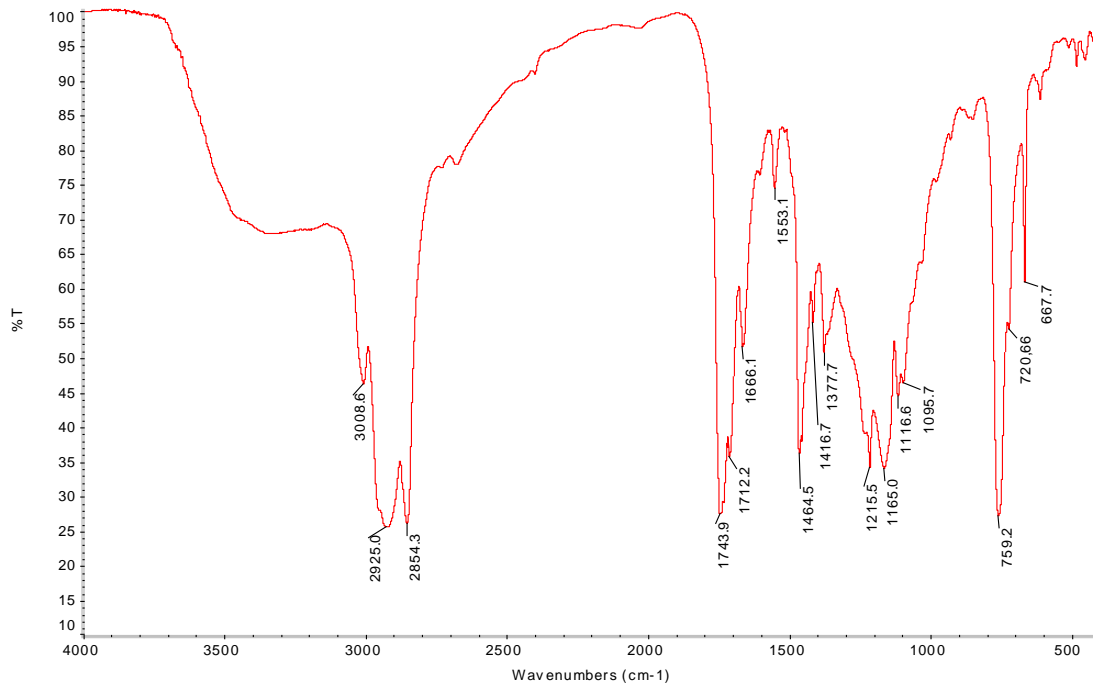


Figura 56. Espectro de infrarrojo de la fase rica en solvente del extracto obtenido mediante extracción convencional usando etanol como solvente, con un tamaño de grano entre 3 y 4 mm.



**ANEXO F. ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS EN LA EXTRACCION SUPERCRITICA DE LA MANTECA DE CACAO.**

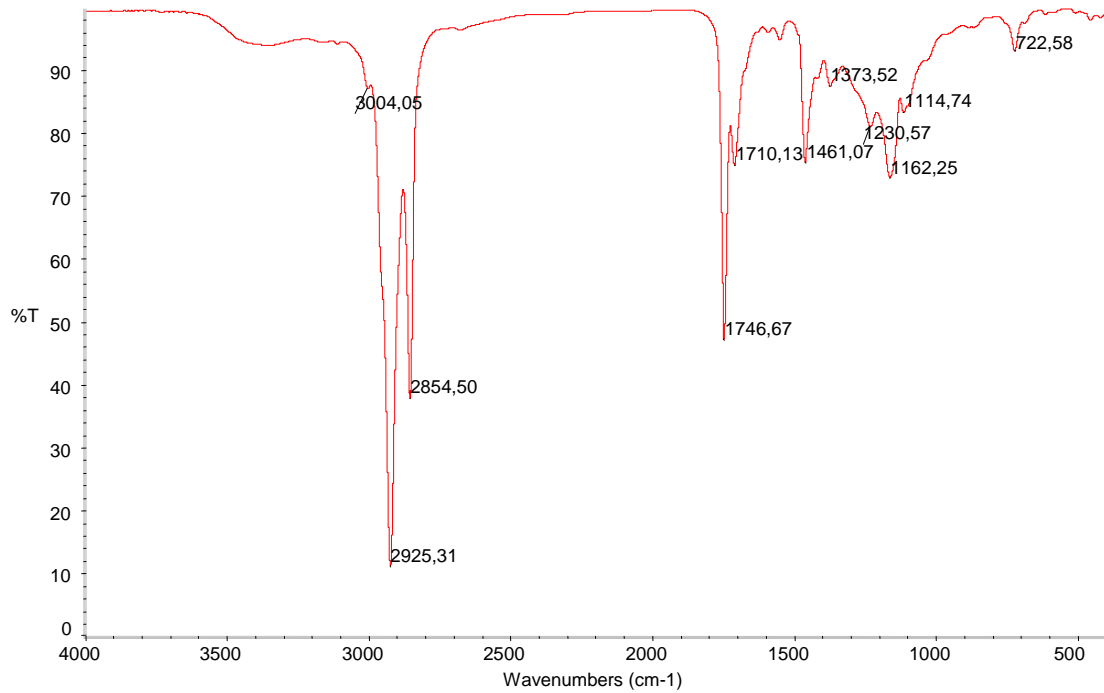


Figura 57. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 60°C y 1800 psi.

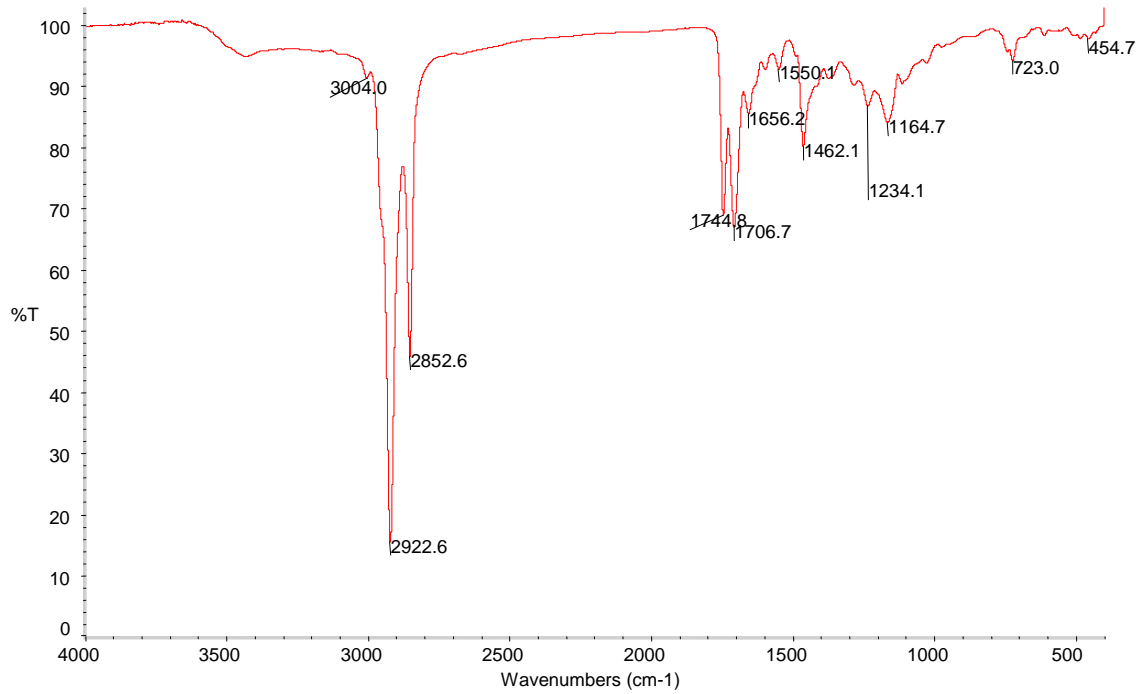


Figura 58. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 50°C y 1800 psi.

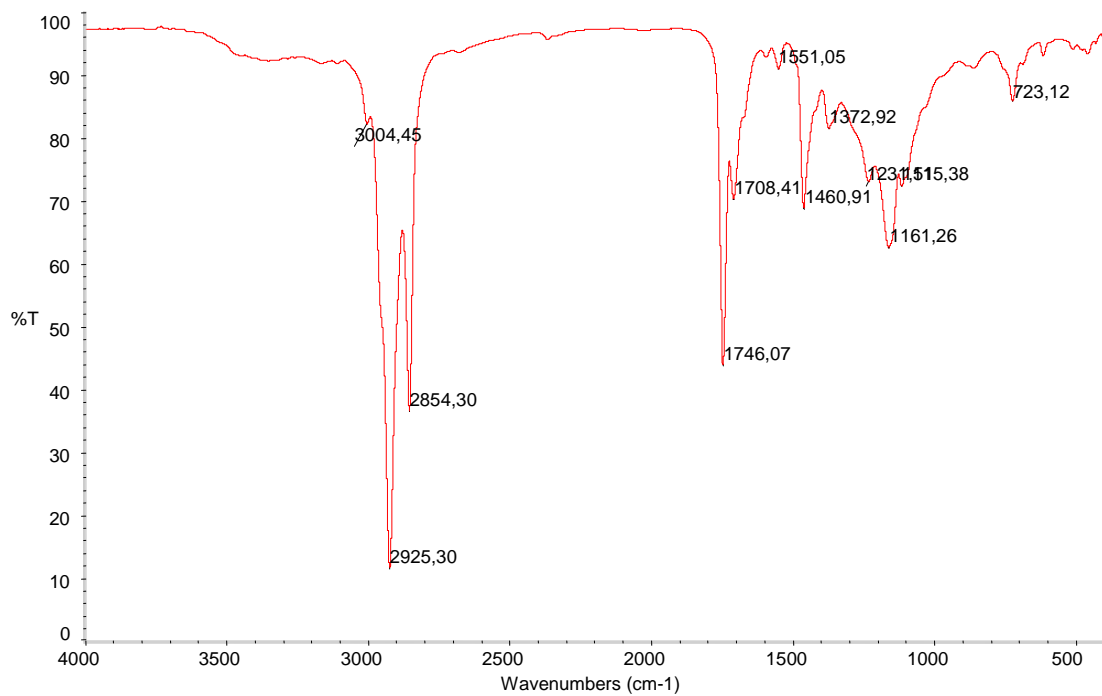


Figura 59. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 45°C y 1800 psi.

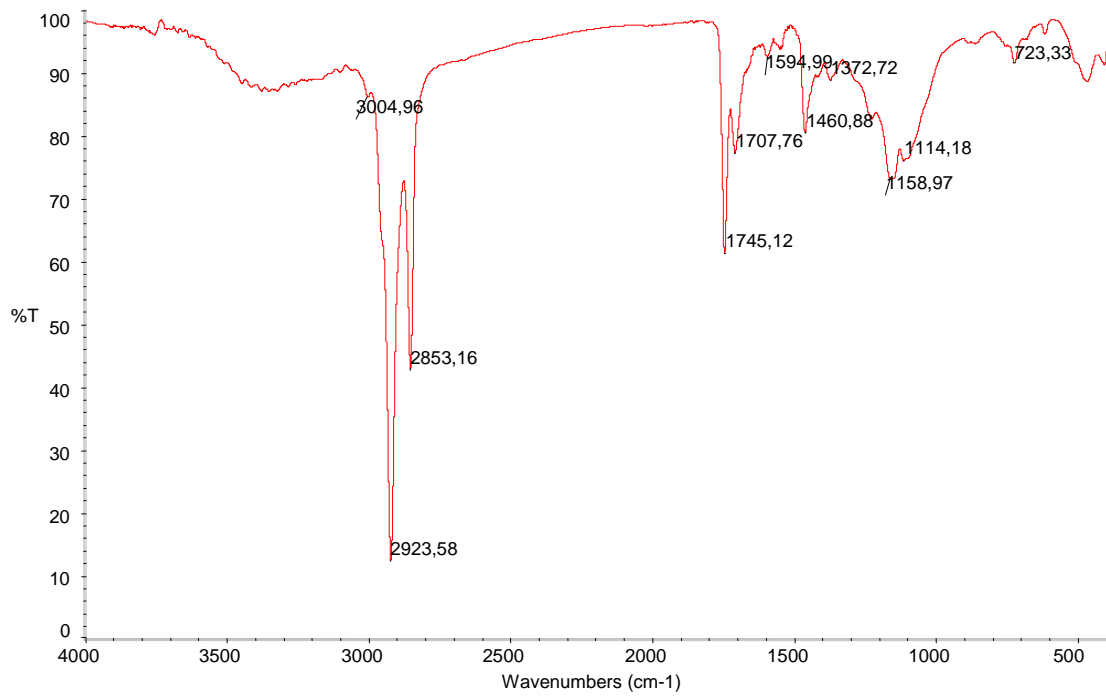


Figura 60. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1300 psi y 45°C.

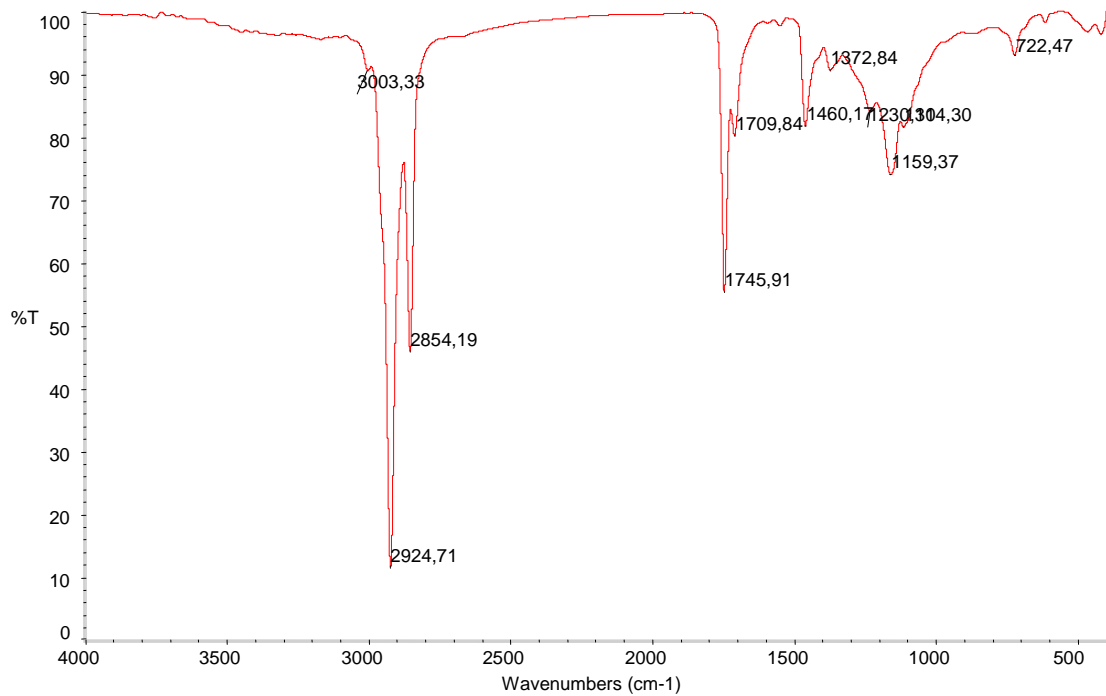


Figura 61. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2150 psi y 45°C.

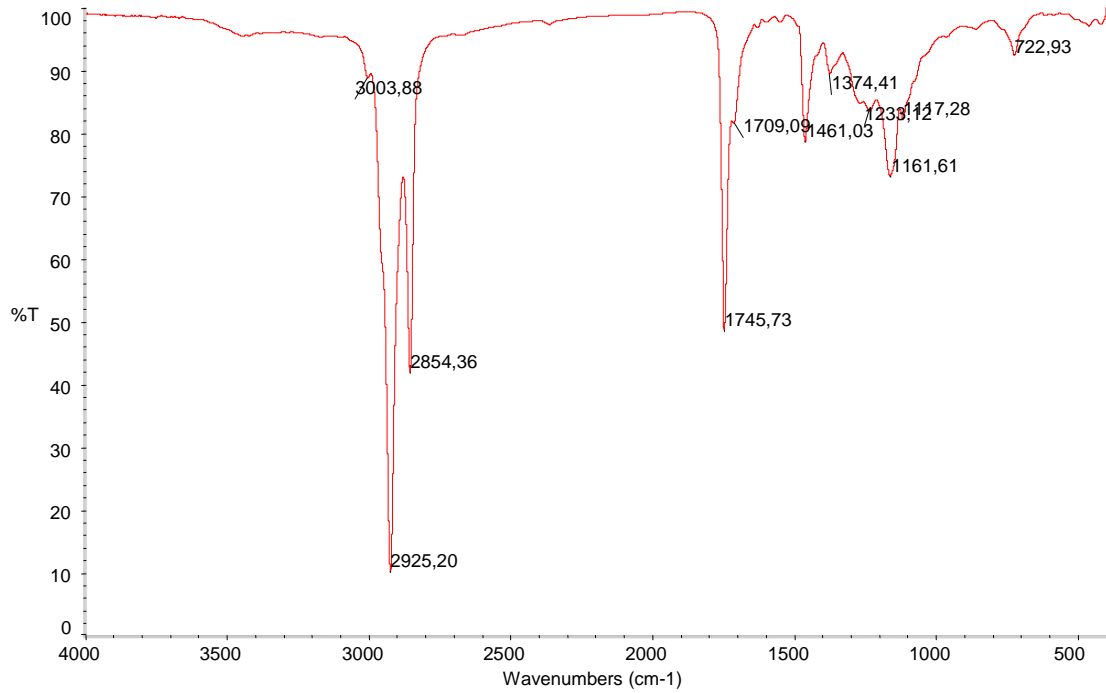


Figura 62. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C.

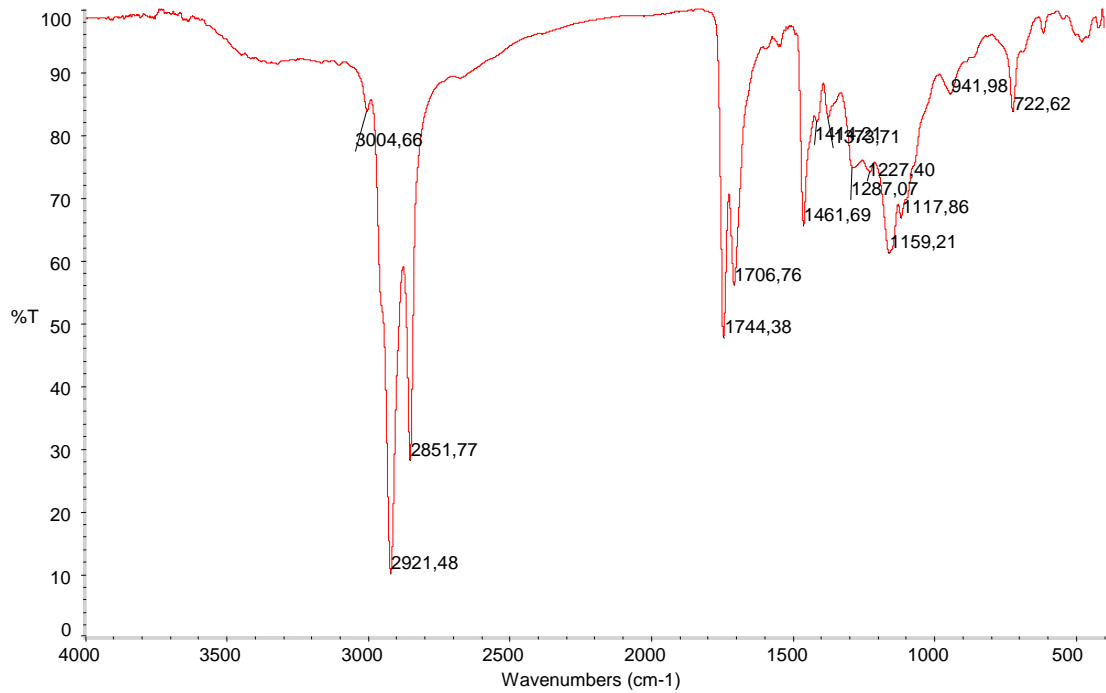


Figura 63. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1900 psi y 45°C.

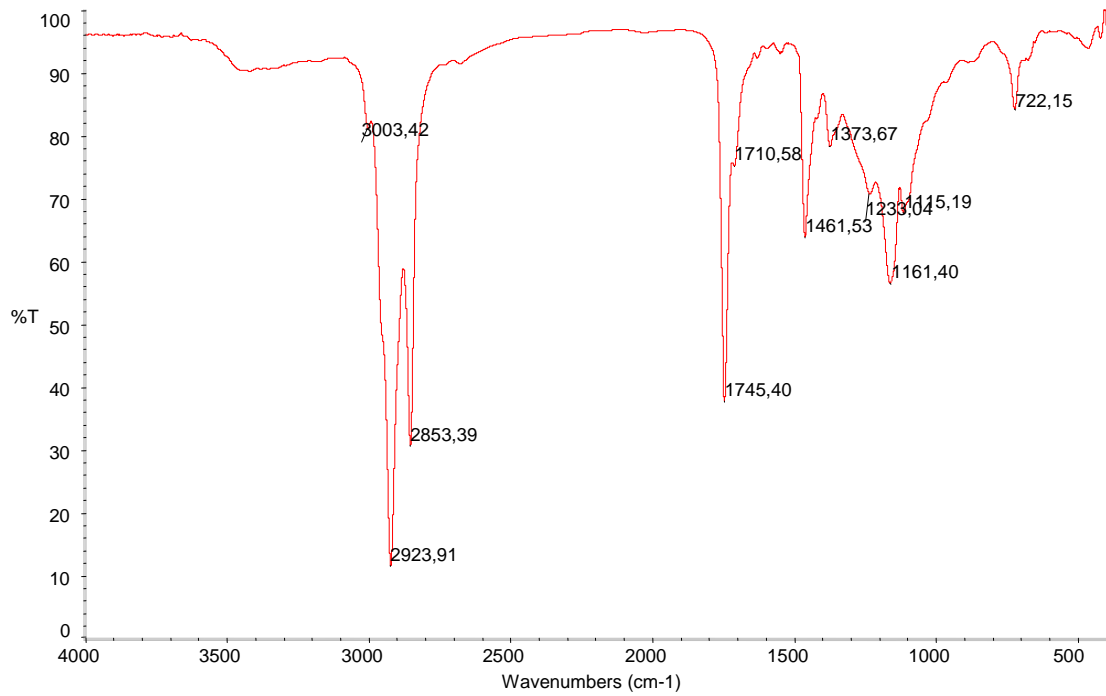


Figura 64. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1700 psi y 45°C.

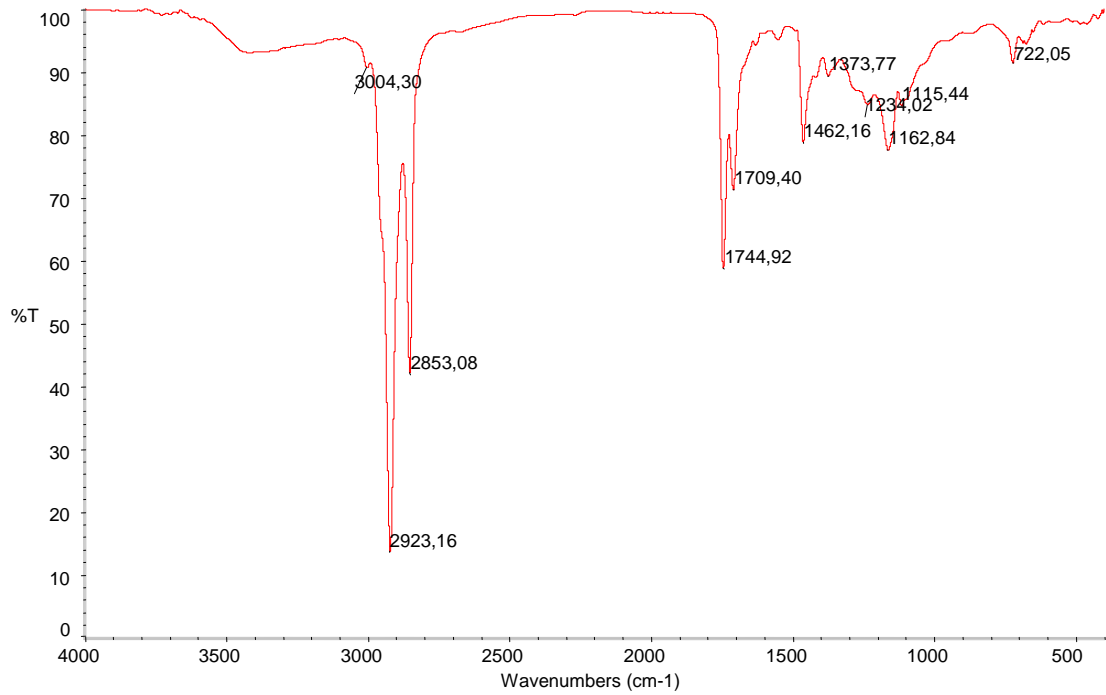


Figura 65. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 1600 psi y 45°C.

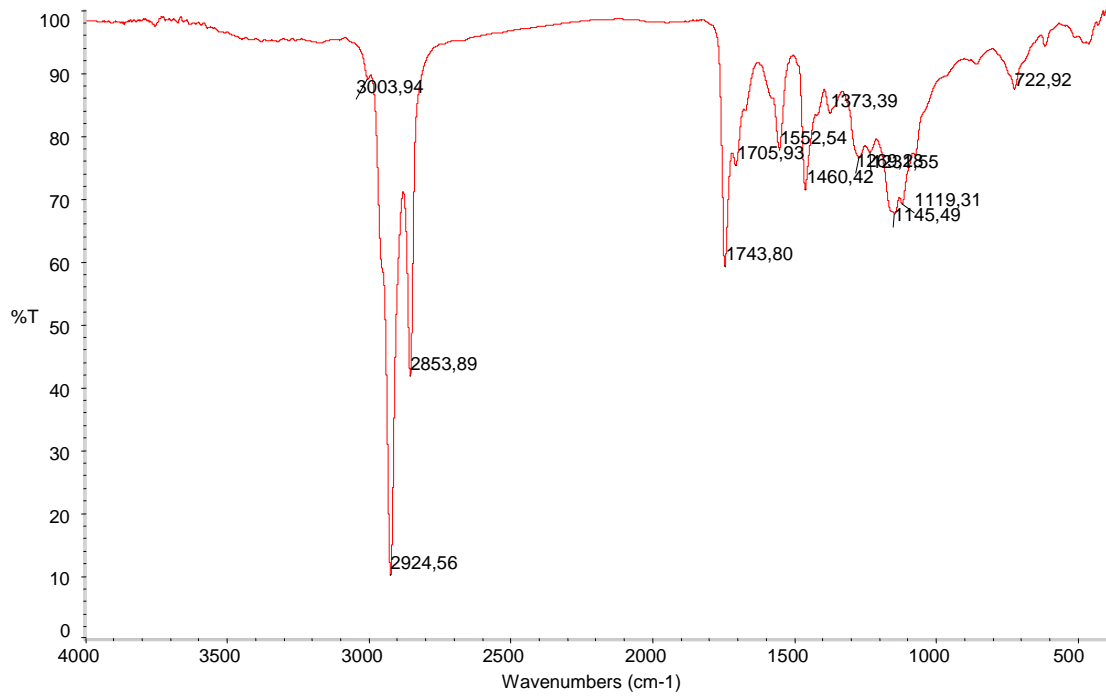


Figura 66. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C por 30 minutos.

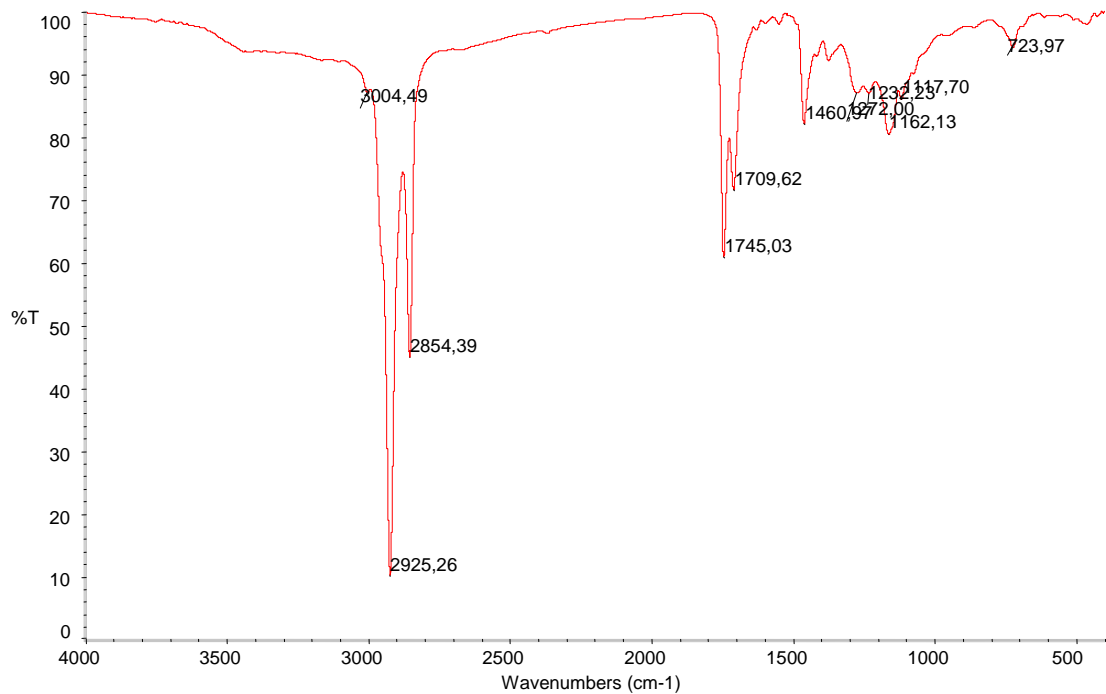


Figura 67. Espectro de infrarrojo del extracto obtenido mediante extracción supercrítica a 2000 psi y 45°C por 120 minutos.

## **ANEXO G. MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA**

En esta sección se presenta el manual de operación del equipo de extracción supercrítica elaborado según la Norma COVENIN ISO 10013:2001, para cumplir los objetivos de este Trabajo Especial de Grado. El mismo está hecho de manera genérica, y se puede utilizar con diferentes materias primas de interés. Este manual de operación se presenta en la versión digital de este Trabajo Especial de Grado.