

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE SEMILLAS DE CAFÉ UTILIZANDO COMO SOLVENTE DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Domínguez D., María C.,
Santana F., Reinaldo A.,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE SEMILLAS DE CAFÉ UTILIZANDO COMO SOLVENTE DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

TUTORES ACADÉMICOS: Profa. Alejandra Meza
Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Domínguez D., María C.,
Santana F., Reinaldo A.,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, (Noviembre, 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, titulado:

“Extracción de cafeína de semillas de café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas”

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

Prof. María Rodríguez
Jurado

Prof. Jaime Hernández
Jurado

Prof. Alejandra Meza
Tutor Académico

Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico

A Dios, quien nos dio la vida y la fortaleza...
A nuestros padres, por habernos apoyado siempre
en las buenas y en las malas
y por hacer de nosotros personas integras y de bien...

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, nuestra casa de estudios, por habernos formado tanto profesional como personalmente, un millón de gracias.

Así mismo queremos agradecer a las siguientes personas su valiosísima colaboración:

A nuestro tutor Ing. Francisco Yáñez porque con su fuerza, apoyo y consejos siempre tuvo una palabra de optimismo para este trabajo.

A nuestra tutora Ing. Alejandra Meza por su orientación, apoyo y sabio consejo en el momento preciso.

Al Sr. Armando Martínez porque siempre nos ayudó y buscó solucionar los problemas presentados en la instalación y puesta en marcha del equipo de extracción supercrítica.

A Katherine Parrales y Rafael Casanova por habernos ayudado a resolver todos los problemas presentados durante el trabajo en el proceso de extracción supercrítica y ser nuestro apoyo, además de acompañarnos siempre jugando Mario Bros para hacer más corto el tiempo de espera.

A los proyectos del CDCH N° 08.00.6684.2007(PG) y 08.006132.2005(PI) por su financiamiento para la realización de las pruebas de IR.

A todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron con este trabajo y nos apoyaron incondicionalmente.

Reinaldo: A mi familia por estar siempre ahí apoyándome y aconsejándome a lo largo de la carrera, por hacerme seguir adelante cuando sentía que no iba a lograr mis metas y por haberme formado como la persona que soy hoy.

A mi compañera de tesis, Cristina Domínguez, con quien compartí toda la carrera para lograr esta meta juntos, a pesar de todos los problemas e inconvenientes que pasamos durante todo este tiempo, este triunfo es de ambos!

A mi querida Inés, mi nana, mi segunda madre, quien siempre me dio ánimos y me deseo lo mejor durante toda mi vida, en los momentos difíciles siempre estuvo ahí con nosotros y gracias a ella también soy la persona que soy hoy.

A mi hermano, Luis Alberto Santana, a mis amigos incondicionales, Iván Hernández, Jorge Amin, Lisbeth Gil que siempre me animaron a seguir en pie cuando pensé que las cosas iban cada vez peor.

Al Centro Tecnológico de Cervecería Polar, donde me prestaron siempre la ayuda necesaria y el tiempo para poder realizar este trabajo de grado, además de formarme en el ambiente de trabajo y como profesional.

Cristina: A mis padres por siempre tener el apoyo incondicional que necesitaba, las palabras de aliento y por darme las fuerzas necesarias cuando pensé que iba a caer... Gracias porque por ustedes soy quien soy....

A mi hermano por tener ese momento para recordarme que todo va bien a pesar de las adversidades y sobre todo por dedicarme en estos últimos meses el tiempo y la paciencia sobreponiendo mis problemas ante los de él.

A mis abuelos, por sentir el orgullo de que estudiara esta carrera y celebrar conmigo todos mis logros, en especial a ese abuelo que a pesar de no conocerlo siempre me dio su bendición desde el cielo...

A mis tíos porque siempre buscaron los momentos para hacerme reír a pesar de la presión y la falta de tiempo que siempre tenía; en especial a esa segunda mamá que siempre confió en mí, pero que últimamente me brindó todo su apoyo y siempre tenía esa palabra que quería escuchar.

A mis primos, por su inocencia, sus ocurrencias, sus sonrisas y esos rostros llenos de ternura que siempre me dieron motivos para continuar y para sonreír a pesar de los tropiezos...

A mi compa de tesis, porque demostraste que a pesar de los problemas y la distancia siempre tenías ese abrazo en el momento indicado, por todos esos momentos inolvidables en todo este tiempo y por esa amistad que a pesar de todo sé que la vamos a recuperar... lo logramos!!!

A mis amigos, que no nombro por miedo que se me olvide alguno pero que siempre estuvieron ahí en las buenas y en las malas, deseándome lo mejor y ayudándome cuando las cosas no parecían ir tan bien... Gracias los adoro!!!; en especial a Karen, por siempre estar ahí, por ayudarme y por haber aprendido hasta como se hacía parte de esta tesis..... Gracias....

**Domínguez D. María C.,
Santana F. Reinaldo A.**

EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE SEMILLAS DE CAFÉ UTILIZANDO COMO SOLVENTE DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS.

**Tutor Académico: Prof. Alejandra Meza. Prof. Francisco Yáñez. Tesis. Caracas,
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2008.**

Palabras claves: café, cafeína, extracción supercrítica

Resumen: El café presenta componentes de gran atractivo para las industrias alimenticia y farmacéutica, entre estos componentes se pueden mencionar la cafeína y los ácidos grasos. Para obtener estos compuestos se emplean diferentes métodos de extracción, resaltando los métodos de extracción convencional supercrítica. El objetivo principal de este trabajo se basó en el estudio del proceso de extracción de la cafeína a partir de granos de café venezolano con CO₂ en condiciones supercríticas (ESC) y comparar los resultados con los obtenidos en el proceso de extracción convencional (EC) utilizando diversos solventes (acetato de etilo, ciclohexano, hexano, agua) y con datos existentes en la bibliografía.

Para el cumplimiento del objetivo principal, este proyecto se dividió en una serie de etapas. La primera se basó en la determinación de las condiciones iniciales de la materia prima (humedad y tamaño de los granos), obteniéndose como resultado que se logra un mayor rendimiento y composición al emplear granos triturados de aproximadamente 3 mm con una humedad de 20%.

Así mismo se determinó que para el proceso de extracción convencional se obtienen mayores rendimientos y composiciones según los análisis de espectroscopia IR al utilizar como solvente acetato de etilo, este solvente se utiliza a escala comercial ya que la cantidad remanente en el extracto obtenido no es tóxica en el organismo.

En el proceso de extracción supercrítica se estudió la influencia de la presión, temperatura y el tiempo de extracción en el rendimiento y composición de los extractos, obteniendo como condiciones óptimas 2500 psig, 70°C y 120 minutos. Se compararon los resultados de composición y rendimiento obtenidos por éste método con los que se obtuvieron utilizando el método de extracción convencional y con resultados reportados en la bibliografía.

Con lo ya mencionado, se puede concluir que con los procesos de extracción estudiados se logra obtener cafeína, aunque el proceso de extracción supercrítica presenta una mayor selectividad hacia la cafeína que los procesos de extracción convencional con solventes. Los procesos de extracción convencional utilizando solventes tienen mayor rendimiento en peso que el proceso de extracción supercrítica.

INDICE

	Página
LISTA DE TABLAS	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
CAPÍTULO I: Introducción	
I.1 Introducción	1
I.2 Planteamiento del problema	2
I.3 Objetivos	4
I.3.1 Objetivo general	4
I.3.2 Objetivos específicos	4
CAPÍTULO II: Marco teórico	
II.1 Café	5
II.1.1 Composición del café	6
II.2 Cafeína	7
II.2.1 Propiedades químicas de la cafeína	8
II.2.2 Efectos químicos de la cafeína	9
II.3 Descafeinización del café	10
II.4 Extracción	10
II.4.1 Extracción con solventes	12
II.4.2 Extracción con agua	13
II.4.3 Extracción supercrítica de cafeína	14
II.5 Fluidos supercríticos	16
II.5.1 Propiedades físicas de los fluidos supercríticos	17
II.6 Métodos de caracterización química	18
II.6.1 Cromatografía	18
II.6.2 Espectrometría de masas	19
II.6.3 Espectroscopía de infrarrojo	21
Antecedentes	23
CAPÍTULO III: Marco metodológico	
III.1 Metodología	26
III.1.1 Técnica de extracción convencional	26
III.1.2 Técnica de extracción supercrítica	27
III.2 Plan de experiencias	28
III.3 Descripción del equipo	30
III.3.1 Equipo de extracción convencional	30
III.3.2 Equipo de extracción supercrítica	32
III.4 Procedimiento experimental	36
III.4.1 Técnica de extracción convencional	36
III.4.2 Técnica de extracción supercrítica	37

CAPÍTULO IV: Análisis y discusión de resultados	
IV.1 Características iniciales de la materia prima	40
IV.2 Posibles compuestos obtenidos en los extractos de los procesos de extracción convencional y extracción supercrítica	43
IV.3 Proceso de extracción convencional	45
IV.3.1 Influencia del solvente empleado en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional	46
IV.3.2 Influencia del tamaño de grano en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional	49
IV.3.3 Influencia del porcentaje de humedad en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional	51
IV.4 Proceso de extracción supercrítica	54
IV.4.1 Influencia de la variación de la presión en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica	54
IV.4.2 Influencia de la variación de la temperatura en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica	58
IV.4.3 Influencia de la variación del porcentaje de humedad en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica	61
IV.4.4 Influencia de la variación del tiempo de extracción en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica	64
IV.5 Comparación de los resultados obtenidos en los procesos de extracción convencional y extracción supercrítica	67
CONCLUSIONES	68
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXOS	
ANEXO I: Imagen del equipo de extracción convencional	75
ANEXO II: Imágenes de los equipos de extracción supercrítica	76
[ANEXO III]: Determinación de las características y propiedades físicas iniciales de la materia prima	79
Determinación del tamaño de grano de café	79

Determinación de la humedad del grano de café tostado	80
Determinación de la cantidad de agua adsorbida por el grano de café	81
[ANEXO IV]: Datos Experimentales del Proceso de Extracción Convencional	84
[ANEXO V]: Datos Experimentales del Proceso de Extracción Supercrítica	86
[ANEXO VI]: IR compuestos presentes en el café	89
[ANEXO VII]: IR extractos obtenidos	92

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla N°1. Principales Componentes del Café Arábica Tostado Normal	6
Tabla N°2. Propiedades físicas de gases, líquidos y FS	18
Tabla N°3. Plan de experimentos para la extracción de cafeína por el método convencional	29
Tabla N°4. Plan de experimentos para la extracción de cafeína por el método supercrítico	29
Tabla N°5. Propiedades físicas de los solventes empleados	30
Tabla N°6. Características físicas y químicas de la materia prima	42
Tabla N°7. Posibles compuestos del café presentes en las muestras de extracto obtenidos en los procesos de extracción convencional y supercrítica	43
Tabla N°8. Absorciones en el Infrarrojo de los Grupos Funcionales	45
Tabla N°9. Distribución del Tamaño de Grano del Café	79
Tabla N°10. Humedad del grano de café en el proceso de secado	81
Tabla N°11. Adsorción de agua del grano de café en diferentes tiempos	82
Tabla N°12. Variación de solventes orgánicos, usando tamaño de grano y % de humedad fijos	84
Tabla N°15. Variación de tamaño de grano, usando acetato de etilo y % de humedad fijos	85
Tabla N°16. Variación del % de humedad, usando tamaño de grano triturado y solvente acetato de etilo	85
Tabla N°17. Variación de la presión a temperatura, % de humedad y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados	86
Tabla N°18. Variación de la temperatura a presión, % de humedad y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados	87
Tabla N°19. Variación del % de humedad a presión, temperatura y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados	87
Tabla N°20. Variación del tiempo de extracción a presión, temperatura y % de humedad fijos utilizando granos de café triturados	88

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura N°1: Estructura molecular de la cafeína	8
Figura N°2: Extracción Supercrítica de cafeína por Dióxido de Carbono	15
Figura N°3: Diagrama de fases de un compuesto puro	17
Figura N°4: Espectrómetro de masas	20
Figura N°5. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor y solventes orgánicos.	31
Figura N°6. Diagrama del equipo de extracción supercrítica	35
Figura N°7. Influencia del solvente utilizado en el proceso de extracción convencional	46
Figura N°8. IR EC pruebas con diferentes solventes orgánicos, granos enteros, 0% de humedad	48
Figura N°9. Influencia del tamaño de los granos sin humedecer en el proceso de extracción convencional	50
Figura N°10. IR EC pruebas para diferentes tamaños de grano, solvente acetato de etilo, 0% humedad	51
Figura N°11. Influencia del porcentaje de humedad en granos triturados utilizados en el proceso de extracción convencional	52
Figura N°12: IR EC pruebas para diferentes porcentajes de humedad, solvente acetato de etilo, granos triturados	53
Figura N°13. Influencia de la variación de presión en el proceso de extracción supercrítica, utilizando granos triturados con 20% de humedad	55
Figura N°14: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 70°C	57
Figura N°15. Influencia de la temperatura sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados con 20% de humedad	59
Figura N°16:IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% hum, 2500 psig	60
Figura N°17. Influencia del porcentaje de humedad sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados	61
Figura N°18: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 2500 psig, 70°C	63
Figura N°19. Influencia del tiempo de extracción sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados con 20% de humedad	65
Figura N°20: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C	66
Figura N°21. Equipo de extracción convencional	75
Figura N°22. Bombona de CO ₂ Invertida y recipiente de Alimentación y Presurizado	76
Figura N°23. Manómetro del equipo de extracción	76
Figura N°24. Equipo de extracción acoplado al recipiente recolector de	

muestras	77
Figura N°25. Equipo de extracción	77
Figura N° 26. Recipiente para Toma de Muestras y recipiente de Almacenamiento del Extracto	78
Figura N° 27. Resistencia eléctrica	78
Figura N°28. Curva Granulométrica de la Materia Prima (Café)	80
Figura N°29. Curva absorción de agua de la materia prima	83
Figura N°30. IR cafeína	89
Figura N°31. IR teobromina	90
Figura N°32. IR ácido palmítico	90
Figura N°33. IR ácido linoleico	91
Figura N°34: IR EC solvente hexano, granos enteros, 0% humedad	92
Figura N°35: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 0% humedad	93
Figura N°36: IR EC solvente ciclohexano, granos enteros, 0% humedad	93
Figura N°37: IR EC solvente agua, granos enteros, 0% humedad	94
Figura N°38: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 10% humedad	94
Figura N°39: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 20% humedad	95
Figura N°40: IR EC solvente acetato de etilo, granos triturados, 20% humedad	95
Figura N°41: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C	96
Figura N°42: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2300 psig, 70°C	96
Figura N°43: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2100 psig, 70°C	97
Figura N°44: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 1900 psig, 70°C	97
Figura N°45: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 1700 psig, 70°C	98
Figura N°46: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 100°C	98
Figura N°47: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 10% humedad, 2500 psig, 70°C	99
Figura N°48: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 0% humedad, 2500 psig, 70°C	99
Figura N°49: IR ESC solvente CO ₂ , granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C, 60 minutos	100

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1 Introducción

El café es una de las bebidas más consumidas a nivel mundial, esto se debe a su acción estimulante, esta acción es causada debido a la presencia del alcaloide vegetal conocido como “cafeína”. La cantidad de cafeína que contiene el café en comparación con otros compuestos como el té, la guaraná o el cacao es considerablemente alta; es por esta razón, que las industrias manufactureras del café se han preocupado por investigar tecnologías que permitan remover este alcaloide del grano de café, ya sea para producir café descafeinado u obtener cafeína para otras aplicaciones.

En la década de los 80, el consumo de café descafeinado adquiere gran popularidad sobre todo en los Estados Unidos, pero también se incrementa la preocupación de que los disolventes usados para la extracción de cafeína puedan ser tóxicos para el organismo. Es por esto que se desarrollan nuevas investigaciones y técnicas para descafeinizar el café y se estudian nuevas posibles técnicas con diversos disolventes.

Los métodos tradicionales de extracción empleados para obtener este tipo de compuestos tienen numerosos inconvenientes, como su lentitud y laboriosidad, su baja selectividad o los bajos rendimientos que proporcionan. Pero más importante aún en el campo de la alimentación (y desde un punto de vista medio ambiental), estos métodos usan frecuentemente grandes cantidades de disolventes tóxicos. Uno de estos métodos para la descafeinización del café es la extracción con solventes (acetato de etilo, cloruro de metilo). Los restos de estos disolventes que pueden quedar en el alimento, modifican muchas veces sus propiedades organolépticas, desmejorando su calidad frente al consumidor. Es por ello que es sumamente importante la obtención de métodos alternativos que eviten el uso de disolventes y mejoren la calidad del producto obtenido; tal como la extracción supercrítica la cual presenta algunas

ventajas comparativas sobre el método de extracción convencional como facilidad de recuperación de los solventes supercríticos y de los solutos extraídos; gran poder disolvente y capacidad de penetración; reducción de los costos energéticos de separación; y una fácil remoción de las últimas trazas de solvente en el producto obtenido, lo que lo hace un método interesante para su evaluación.

En base a lo anterior, y teniendo en cuenta además que Venezuela dispone de gran cantidad de materia prima de excelente calidad, se planteó la posibilidad de extraer la cafeína de las semillas del café, la cual puede utilizarse en la industria farmacéutica y alimentaria, y a su vez obtener café descafeinado; todo esto mediante la extracción supercrítica utilizando como solvente dióxido de carbono.

En este trabajo se evaluó el método de extracción con dióxido de carbono supercrítico para la obtención de cafeína a partir de granos de café. Para ello, se desarrolló un diseño de experimentos que incluyó variaciones de presión, temperatura y tiempo de extracción, y permitió determinar la mejor combinación de estas variables.

I.2 Planteamiento del problema

La cafeína es una sustancia psicoactiva usada en gran escala mundialmente. En la industria alimentaria se utiliza como aditivo en la fabricación de colas, por sus propiedades estimulantes y como potenciador del sabor. En la industria farmacéutica se utiliza en la fabricación de estimulantes, analgésicos, diuréticos, broncodilatadores, remedios para el resfriado y productos para el control de la obesidad. Todas estas consideraciones han aumentado el interés en el desarrollo de métodos fiables para la cuantificación de la cafeína en fluidos biológicos y en productos alimenticios.

La búsqueda de procesos aplicables a la industria química, alimenticia y farmacéutica ha guiado la investigación hacia la tecnología supercrítica; impulsado principalmente por la exigencia de los consumidores en los niveles de solventes residuales de los procesos alimenticios y farmacéuticos convencionales y por las restricciones medioambientales. Las propiedades inherentes de los fluidos supercríticos les confieren la característica *de solventes limpios*. El proceso de

extracción supercrítica ofrece numerosas ventajas entre las que cabe destacar mayor selectividad, menor tiempo de extracción y una utilización despreciable de disolventes orgánicos tóxicos.

Venezuela es un país productor de café por excelencia, por tanto es de vital importancia explotar las propiedades y los componentes de este fruto; el cual se produce principalmente en el arco montañoso septentrional (cordillera de los Andes, formación Lara-Falcón y cordillera de la Costa). Además, es un país petrolero, por ende un productor de CO₂, el cual es un contaminante atmosférico y es un producto secundario de la industria del petróleo para el cual no se ha encontrado ninguna utilidad. Por esta razón la utilización del CO₂ en aplicaciones prácticas alternativas, ofrece una fuente de ingresos extras al país a partir de una sustancia que actualmente es considerada un desecho. A lo señalado anteriormente se puede agregar que en Venezuela no se utiliza la técnica de ESC a escala comercial, es por esto que el estudio de esta tecnología a pequeña escala sienta las bases para un futuro diseño a escala industrial.

Por otra parte, en la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, se han desarrollado algunos trabajos en esta área, con frutos como el cacao [Soledad, 2007], el vetiver [Armas, Corredor, 2007] y el café [González, 2007]. En ellos se concluyó que esta técnica es prometedora para la obtención de esencias con calidades aceptables para la industria alimenticia y farmacéutica. Además específicamente en el trabajo de café se recomendó estudiar un rango más amplio de condiciones operacionales, ya que hasta ese momento el equipo empleado estaba limitado a operar en un estrecho rango de presión y temperatura (1500-1900psig, 40-80°C), el cual puede ampliarse gracias a las mejoras realizadas al equipo.

Es por ello que se propuso desarrollar un diseño experimental que permitió evaluar las principales variables del proceso para determinar su influencia sobre la selectividad y el rendimiento en la extracción de cafeína ampliando el rango de condiciones presentado por [González, 2007]. Además se compararán estos resultados con los obtenidos haciendo uso de la técnica de extracción convencional conocida como Soxhlet.

I.3 Objetivos

I.3.1 Objetivo general

Estudiar la extracción de la cafeína a partir de granos de café venezolano utilizando el proceso de extracción supercrítica (ESC) con CO₂ y comparar los resultados con los obtenidos mediante los procesos de Extracción Convencionales (EC).

I.3.2 Objetivos específicos

Este Trabajo Especial de Grado tuvo como finalidad el cumplimiento de una serie de objetivos específicos que permitieron la obtención de cafeína a partir de las semillas del café por medio del proceso de extracción supercrítica, así como también obtener esta sustancia por medio del proceso de extracción convencional. A continuación se mencionan los objetivos específicos planteados:

- Determinar las condiciones iniciales de la materia prima (granos de café) en cuanto a humedad y otras propiedades básicas para el proceso.
- Determinar la influencia de la presión de trabajo en el rendimiento y composición del extracto obtenido por el proceso de ESC.
- Determinar la influencia de la temperatura (T) de trabajo en el rendimiento y composición del extracto obtenido por el proceso de ESC.
- Determinar la influencia del tiempo de residencia de trabajo en el rendimiento y composición del extracto obtenido por el proceso de ESC.
- Comparar los resultados en cuanto a composición y rendimiento obtenidos por ESC con los que se obtienen utilizando métodos de EC como extracción con vapor y extracción con solventes usando acetato de etilo, ciclohexano, hexano y agua.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los aspectos teóricos más importantes en relación con los conceptos de café, cafeína, extracción supercrítica, extracción convencional, técnicas de análisis químico y caracterización de muestras, los trabajos de extracción precedentes realizados en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela y los trabajos de extracción supercrítica de cafeína de semillas de café.

II.1 Café

El cafeto es un árbol pequeño perteneciente al género *Coffea* y a la familia de las rubiáceas. Esta planta produce frutos ovalados y verdes, agrupados en haces, que se vuelven rojos cuando maduran, los cuales una vez que son sometidos a una serie de procesos y transformaciones dan lugar al café, bebida de gran uso común en la industria alimenticia.

Actualmente se conocen más de 25 especies silvestres del género *Coffea*, pero únicamente 3 originan los frutos de los que se extrae la bebida: la *coffea arábica*, la *coffea robusta* y la *coffea liberica*. [Historia del café en Venezuela, Web]

Entre los procesos de transformación del café se pueden mencionar: la deposición del café en agua para separar los granos que no se encuentran maduros; la despulpación y secado; la remoción de la cascarilla y almacenamiento. Posterior a éstos, como último proceso se someten los granos a la torrefacción, con el fin de preservar el aroma del café, ya que este proceso tiende a extraer parte de la cafeína y a realzar los compuestos característicos del sabor y el aroma del producto.

En la actualidad en Latinoamérica se encuentran importantes países productores de café, entre los que cabe mencionar: Brasil (máximo productor del mundo), Colombia, México, El Salvador, Ecuador, entre otros.

II.1.1 Composición de café

El café presenta aproximadamente 900 (novecientos) compuestos diferentes, los cuales dependen de su origen, modo de obtención, entre otros. Los componentes más importantes del café verde expresados como porcentaje en peso (% p/p) y en base seca son: agua (12% del grano), azúcares (50%), grasas (10-20%), proteínas (11%), alcaloides (1-4%, dependiendo de la variedad botánica de la planta), minerales, vitaminas, bases nitrogenadas y ácidos, entre otros.

Los principales componentes del café tostado y su respectivo porcentaje, tal como lo expresa [Silva, 1994] se observan en la tabla N° 1 mostrada a continuación:

Tabla N°1. Principales Componentes del Café Arábica Tostado Normal. [Silva, 1994]

Componente	Cantidad %
Proteína ^a	9.00
Polisacáridos insolubles en agua	24.00
Polisacáridos solubles en agua	6.00
Sacarosa	0.20
Glucosa, Fructosa, Arabinosa	0.10
Lípidos	13.00
Ácido fórmico	0.10
Ácido acético	0.25
Ácidos no volátiles ^b	0.40
Ácidos clorogénicos	3.70
Cafeína	1.20
Trigonelina	0.40
Ácido nicotínico	0.02
Sustancias aromáticas volátiles	0.10
Minerales (cenizas)	4.00 ^c

^a Expresado como sustancia de aminoácidos tras hidrólisis ácida; el 1,5% son hidrosolubles.
^b Ácido láctico, ácido pirúvico, ácido oxálico, ácido tártrico, ácido cítrico.
^c Son hidrosolubles el 3,5 %.

La trigonelina o ácido N-metilnicotínico, se encuentra presente en el café crudo en una cantidad aproximada de 0,6%; este compuesto se degrada en un 50 % en el proceso de tostado, formando como consecuencia compuestos como ácido nicotínico, piridina, 3-metilpiridina, éster metílico del ácido nicotínico y gran número de otros compuestos. El polifenol que se encuentra presente en mayor cantidad es el ácido clorogénico, este ácido comprende un grupo de varios ésteres con ácidos químicos; también se encuentran en pequeñas cantidades ácido cafeico y ácido ferúlico, ésteres del ácido ferúlico y del ácido cumárico.

Entre los ácidos volátiles que predominan en el café se encuentran los ácidos fórmico y acético; y los no volátiles son el ácido láctico, tartárico, pirúvico y cítrico. El café presenta compuestos insolubles y compuestos solubles de alto peso molecular entre los que cabe citar la celulosa y polisacáridos (manosa, galactosa y arabinosa). Entre los ácidos grasos que predominan en la composición del café se encuentran el ácido linoleico y el palmítico, los cuales presentan ligeros cambios durante el proceso de tostado.

Las principales proteínas que se encuentran presentes en el café son: ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, tirosina, valina, fenilalanina y prolina. En el café se encuentran presentes también minerales como potasio (1,1%), calcio (0,2%) y magnesio (0,2%); entre los aniones presentes predominantes están el fosfato (0,2%) y el sulfato (0,1%). Además de éstos elementos, existen otros presentes como trazas en los granos de café; el café tostado le debe su sabor y aroma a diversas sustancias aromáticas presentes en la fracción volátil de éste, la mayoría de estos compuestos se deterioran con el aire y la luz, lo cual explica el hábito de conservar el café molido en un recipiente hermético al vacío, al resguardo del calor y la luz. [González, 2007].

II.2 Cafeína [Las drogas tal cual... Cafeína, Web]

La cafeína es un compuesto alcaloide perteneciente al grupo de las xantinas que actúa como estimulante en los humanos. Este compuesto químico se encuentra presente en la guaraná (guaranina), en el mate (mateína) y en el té (teína), también se

encontraron pequeñas cantidades de cafeína en el cacao y en la nuez de cola; antiguamente se pensaba que estas sustancias poseían diferencias químicas, pero estudios posteriores revelaron que se trataba de la misma sustancia. En general, la cafeína se encuentra en semillas, hojas, y frutos de más de 60 plantas, en las que actúa como un pesticida natural que elimina ciertas clases de insectos cuando se alimentan de estas plantas.

II.2.1 Propiedades químicas de la cafeína [Enciclopedia Hispánica, 1992]

La cafeína es un alcaloide perteneciente al grupo de metilxantina e incluye los compuestos teofilina y teobromina, ya que poseen estructuras químicas similares. Su fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$, su nombre sistemático es 1,3,7-trimetilxantina o 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona, cuya estructura puede verse en la figura N°1 mostrada a continuación. En su estado puro es un polvo blanco muy amargo, fue descubierta en 1819 por Runge y descrita en 1821 por Pelletier y Robiquet en sus trabajos de investigación.

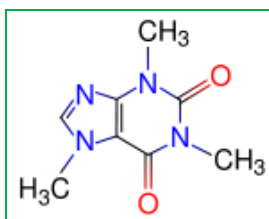


Figura N°1: Estructura molecular de la cafeína [Las drogas tal cual... Cafeína, Web]

La cantidad de cafeína presente en el café utilizado para bebidas en la industria alimenticia depende principalmente del modo de preparación del mismo. De esta manera se tiene que una taza de café contiene de 100 a 200 mg de cafeína, un café expreso contiene cerca de 100 mg, algunas pastillas estimulantes contienen aproximadamente 300 mg de cafeína. Así mismo, el café descafeinado, en España, deben contener una cantidad de cafeína no superior al 0,3%.

II.2.2 Efectos de la cafeína [Gran Enciclopedia Médica, 1985]

El café es una bebida estimulante, propiedad que se debe principalmente al contenido de una sustancia alcaloidea denominada cafeína, presente también en el té la hierba mate y, en muy pequeña proporción, en el cacao. Los efectos producidos por la cafeína afecta 4 (cuatro) sistemas principales en el cuerpo humano: el sistema nervioso central, el aparato respiratorio, el aparato circulatorio y el sistema digestivo.

En el sistema digestivo, la cafeína actúa como diurético (facilita la eliminación de orina) y aumenta la secreción gástrica (relativa a los jugos digestivos del estómago), en el sistema gastrointestinal se observa un efecto como laxante. En el aparato circulatorio, la cafeína produce vasoconstricción (reducción del diámetro de los vasos sanguíneos), presenta cambios en el flujo sanguíneo renal. En el sistema nervioso central, es capaz de quitar la somnolencia y restaurar el nivel de alerta. Las bebidas que contienen cafeína, como el café, té, refrescos de cola y bebidas energéticas tienen una gran popularidad: la cafeína es la sustancia psicoactiva más ampliamente consumida en el mundo.

Consumir entre 75 y 150 mg de cafeína eleva la temperatura, el ritmo respiratorio y el nivel de ácido gástrico en el estómago. Consumir grandes cantidades de café y por ende, de cafeína puede provocar intoxicación. Los efectos sobre el sistema nervioso central de intoxicación por cafeína son insomnio, nerviosismo, excitación, cara rojiza, además del aumento de la diuresis y problemas gastrointestinales. Algunas personas presentan los síntomas de intoxicación de cafeína consumiendo pequeñas cantidades de la sustancia, aproximadamente 250 mg por día. La ingesta de más 650 mg diarios de cafeína, lo cual equivale a 8 ó 9 (ocho o nueve) tazas de café al día pueden ocasionar úlceras gástricas, incremento en el nivel del colesterol, insomnio crónico, ansiedad y depresión permanentes.

El consumo de más de un gramo de cafeína al día puede afectar al sistema nervioso central produciendo contracciones musculares involuntarias, desvaríos y agitaciones psicomotrices, ansiedad, irritabilidad sudoración; además de arritmia cardíaca. La LD₅₀ o dosis que al ser probada mata al 50% de la población estimada de la cafeína es de 10 g, cuyo equivalente es de un promedio de 51 tazas de café.

II.3 Descafeinización de café

La extracción de cafeína de los granos de café es un proceso que ha tomado gran importancia en los últimos tiempos, ya que cada vez más y más gente consume café descafeinado; se estima que cerca del 70% de los bebedores de café regular también toman café descafeinado. [Hiang Kie Group, 1999]

El proceso de descafeinización se realiza principalmente en los granos verdes de café antes de ser sometidos al proceso de tostado con el fin de evitar la pérdida del sabor o aroma del mismo. Existen tres métodos o técnicas para extraer la cafeína de los granos de café, estos son: extracción con solventes, extracción con agua (método Soxhlet) y extracción con dióxido de carbono supercrítico.

De los tres métodos existentes de extracción de cafeína de los granos de café, los más usados a escala industrial son la extracción con solventes y extracción con agua (método Soxhlet), ya que el método de extracción con solventes en estado supercrítico implica un alto costo de operación y mantenimiento de los equipos, lo cual no es económicamente rentable desde el punto de vista industrial.

II.4 Extracción [González, 2007]

Desde el punto de vista de la industria de los alimentos, se define el proceso de extracción como la operación unitaria por medio de la cual, un compuesto se separa de la sustancia principal mediante el contacto con otro material que se encuentre en una fase que posea una mayor afinidad por el compuesto que se desea separar, permaneciendo en la sustancia principal el resto de los componentes. La separación antes descrita implica la existencia de dos fases, donde se añade el disolvente al material original. El proceso de extracción puede clasificarse en 4 (cuatro) grupos, de acuerdo a las fases presentes en el mismo, éstos pueden ser: sólido y líquido, dos líquidos inmiscibles, sólido y gas, líquido y gas.

Por otra parte, el proceso de extracción consta de 3 (tres) etapas principales: el mezclado de la materia prima con el disolvente, la separación de las dos fases y la eliminación del soluto contenido en el disolvente. La rentabilidad económica del proceso se basa principalmente en la eficiencia de la recuperación del disolvente, sobre todo si el costo de éste es elevado.

Para que se pueda llevar a cabo la extracción se deben considerar una serie de fenómenos físicos que ocurren durante el proceso:

- La difusión del compuesto que se desea separar desde el interior de la materia prima hasta la superficie, y de aquí hacia la fase en que se encuentra el disolvente. Para esto, se necesita que el disolvente haya penetrado en la materia prima previamente, con la finalidad de arrastrar el compuesto deseado. La velocidad de este proceso (conocido como velocidad de difusión) determinará el tiempo necesario para lograr que ambas fases alcancen el equilibrio.
- La solubilidad del compuesto que se desea extraer en el disolvente utilizado. Esto se debe a que la máxima concentración que se puede obtener en el extracto es aquella que corresponda a la concentración de saturación del soluto, es decir, a mayor concentración de saturación del soluto se necesitará un menor número de ciclos para lograr la separación deseada.
- El tiempo de contacto necesario para lograr el equilibrio de la concentración del soluto en la materia prima y en el disolvente.

El proceso de extracción está controlado principalmente por la velocidad en que el soluto se transfiere desde la fase en que se encuentra a la fase del disolvente. Esta velocidad depende principalmente del coeficiente de transferencia de masa (varía con las condiciones de la materia prima), del soluto que se desea separar y del disolvente.

Además de los ya mencionados anteriormente, existen otros factores que afectan la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de extracción entre los que cabe mencionar: el área de contacto de la materia prima con el disolvente y la capacidad de penetración del disolvente; se logra una mejor extracción al reducir el tamaño de la partícula de la materia prima, al aumentar el área de exposición y al disminuir la distancia que existe entre el soluto que se encuentra en la materia prima y el disolvente.

Otro de los factores que interviene en la velocidad de extracción, es la diferencia de concentración entre el soluto presente en la materia prima y el

disolvente (fuerza conductora de la extracción). Se requiere un control sobre la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso ya que, al aumentar la temperatura se logra una mejor extracción. La cantidad y régimen de flujo son importantes ya que, al aumentar el flujo y mantenerlo en régimen turbulento también se mejora la eficiencia del proceso.

Se debe tomar en cuenta que los disolventes que se usan en la industria alimenticia no deben ser tóxicos, poseer una elevada selectividad por los solutos que se desean separar y no deben ser miscibles en la materia prima. Además, deben ser inertes y poseer una alta estabilidad (que no cambien sus propiedades físicas y químicas), no deben ser inflamables ni explosivos, deben ser económicos (mayor rentabilidad del proceso) y no ser nocivos para el medio ambiente.

II.4.1 Extracción con solventes

El proceso de extracción con solventes utiliza solventes específicos, que deben ser seleccionados bajo ciertos criterios con el fin de cumplir las especificaciones de operación del proceso. Algunos de los criterios que se utilizan para seleccionar el disolvente son: seguridad, costo, solubilidad de la cafeína, facilidad de remoción y recuperación del solvente, toxicidad y reactividad química, efectos ambientales; esto se debe a que después del proceso de descafeinado permanecen en el café pequeñas trazas del solvente, por lo tanto, el químico usado debe ser seguro, para que dichas trazas no afecten la salud de quien consuma el café descafeinado. Los solventes utilizados con mayor frecuencia para el proceso de extracción en la industria alimenticia son: hexano, acetato de etilo y cloruro de metileno. [Katz, 1987]

Para llevar a cabo este proceso se deben seguir una serie de parámetros, entre los que cabe mencionar: el tratamiento con vapor bajo presión de los granos de café verdes (se hinchan los granos con la finalidad de incrementar el área superficial de los mismos). Después de esto, se extrae la cafeína con la ayuda del solvente elegido bajo condiciones de presión específicas y a temperaturas próximas al punto de ebullición del solvente. En el proceso de extracción realizado de forma óptima, el solvente debe

eliminar la cafeína sin afectar de forma alguna las propiedades organolépticas del café en sí.

Entre los disolventes mencionados anteriormente, el cloruro de metileno tiene la ventaja de poseer un punto de ebullición relativamente bajo (40 °C), por lo que el proceso puede ser llevado a cabo a bajas temperaturas y así evitar un consumo energético excesivo. Existen organismos encargados de la regulación y del uso de disolventes para el proceso de extracción en la industria alimenticia, los cuales consideran al cloruro de metileno y al acetato de etilo como sustancias seguras para llevar a cabo el proceso de descafeinización, ya que dichas sustancias se encuentran presentes de forma natural en algunas frutas en concentraciones mayores a las trazas que permanecen en el café descafeinado después del proceso.

La importancia del proceso de extracción de cafeína del café, además de residir en el alto porcentaje de consumidores que prefieren café descafeinado, también implica el uso comercial de esta sustancia en muchas aplicaciones comerciales e industriales entre las que cabe mencionar: la industria farmacéutica y la industria alimenticia que incluye la cafeína como agente saborizante. [Descafeinización del Café, Web]

II.4.2 Extracción con agua

El proceso de extracción utilizando agua como solvente, es el método empleado de forma más extensa a nivel mundial. Este método se basa principalmente en la habilidad que posee el agua para hacer soluble la cafeína; presenta la desventaja de la baja selectividad del agua en los diferentes componentes del café, lo que implica que además de la cafeína, el agua extrae los componentes que proporcionan el aroma y sabor al café. Para evitar esto, se utiliza como agua de extracción una solución que contiene cantidades equilibradas de los componentes no solubles del café. [Katz, 1987]

Son varios los procesos que han sido ideados para eliminar la cafeína de los granos de café, siendo efectivo aquel que elimina la cafeína de un extracto que

contiene sustancias solubles en agua producidas al remojar café en agua caliente. Cuando la cafeína es retirada por un solvente, el proceso se conoce como un “método de solvente indirecto”; de forma tal que la cafeína puede ser separada del extracto mediante la adsorción sobre una sustancia, la cual puede ser carbón activado. El extracto libre de cafeína es usado posteriormente para extraer la cafeína del café verde, ya que la cafeína pasa fácilmente desde los granos al extracto. Sin embargo, estos procesos presentan la desventaja de perder otros compuestos solubles del café como los carbohidratos y los ácidos clorogénicos.

Por otra parte, existe otro mecanismo de extracción de cafeína en el cual los granos de café son sumergidos en agua y luego se hace pasar el extracto obtenido a través de carbón activado, el cual retiene la cafeína de manera similar al proceso explicado anteriormente. Este proceso es comúnmente conocido como “proceso suizo de agua”. La mezcla libre de cafeína es posteriormente añadida a los granos de café parcialmente secos antes de ser secados y tostados totalmente. [Descafeinización del Café, Web].

II.4.3 Extracción supercrítica de cafeína [Katz, 1987]

Este proceso se considera más seguro que la extracción con solventes, lo que implica la gran aceptación del mismo. El proceso utiliza gas de dióxido de carbono comprimido y operado a altas temperaturas; las altas temperaturas y presiones contribuyen a la utilización del dióxido de carbono como solvente. Las condiciones supercríticas para el dióxido de carbono son sobre 31.3°C y cerca de 80 atmósferas de presión. [Pintauro, 1975] De forma general, el proceso comienza con la preparación de los granos de café, y la aplicación de vapor. El grano de café debe poseer entre 30% y 50% de humedad para ser sometido al proceso de descafeinización.

Como se muestra en la figura N°2, el proceso de descafeinización comienza con la carga de los granos de café pre-humedecidos dentro de un extractor y al mismo tiempo el absorbente sólido (carbón activado) es cargado en un recipiente. El dióxido de carbono se carga en los recipientes que contienen granos de café y el absorbente

sólido. Una vez cargado el recipiente, se prende la bomba. Un intercambiador de calor es utilizado para aumentar la temperatura a cerca de 40°C a 80°C, además se incrementa la presión a cerca de 120 a 180 bar. Luego el dióxido de carbono supercrítico se hace circular entre el extractor y el recipiente del carbón activado, a medida que el dióxido de carbono pasa por el extractor, la cafeína es extraída y el dióxido de carbono rico en cafeína fluye al absorbedor donde la cafeína es absorbida. El dióxido de carbono libre de cafeína vuelve entonces de nuevo al ciclo.

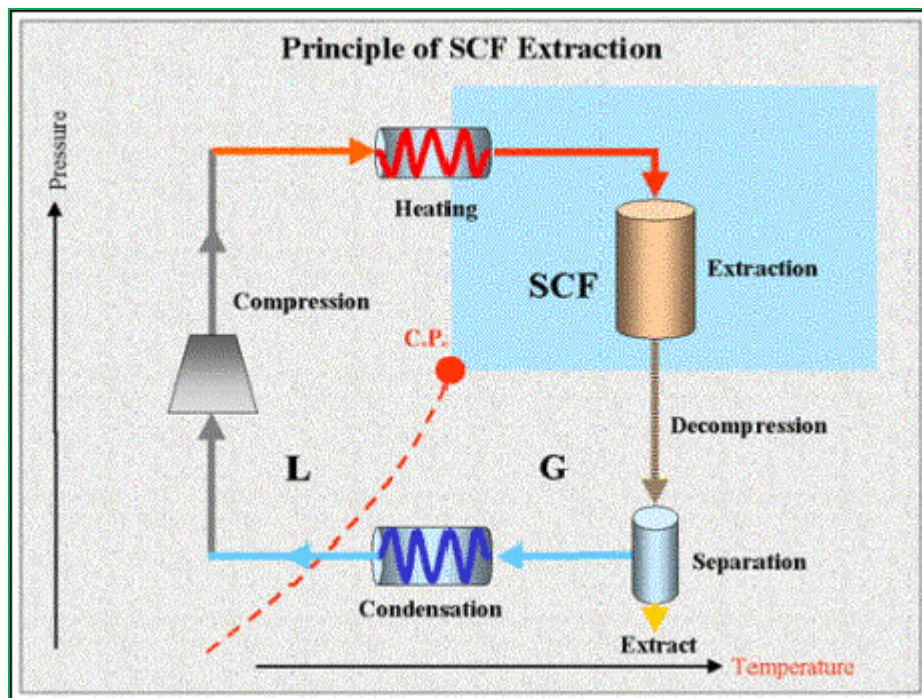


Figura N°2: Extracción Supercrítica de cafeína por Dióxido de Carbono. [González, 2007]

Existen dos métodos de remoción de cafeína del dióxido de carbono supercrítico. La primera es licuando el dióxido de carbono, ya que al disminuir la temperatura a cerca de 20 a 25°C, el dióxido de carbono cambia de gas a líquido y deja de ser un solvente, la cafeína extraída precipitará fuera del líquido. Otra manera de realizar esto, es disminuyendo la presión; al disminuir la presión a cerca de 58 a 65 atmósferas, a esa presión, la cafeína precipita del dióxido de carbono. Los granos de café humedecidos son secados al vacío, el contenido de humedad del grano seco

debería ser aproximadamente del 10%. Luego del secado, los granos de café descafeinados son almacenados hasta próximos procesamientos.

La ventaja de utilizar dióxido de carbono para extraer cafeína de granos de café es que se obtiene un producto de mejor calidad. Esto se debe a que el dióxido de carbono es químicamente estable, lo que previene cualquier reacción con los constituyentes del café. Además de eso, el dióxido de carbono es altamente selectivo para la cafeína, evitando cualquier arrastre sin cafeína.

Las desventajas que presenta el método son: debido a la alta presión utilizada, el equipo es costoso y sólo pueden ser realizados procesos batch. Otra es que la concentración promedio de cafeína en el dióxido de carbono es baja, por lo tanto se requiere la utilización de una gran cantidad de dióxido de carbono. Dichas desventajas pueden causar un elevado costo de los granos de café descafeinados por este método.

II.5 Fluidos supercríticos [Ordoñez y otros, 2006]

Se define como fluido supercrítico (FS) a las sustancias cuyas condiciones de presión y temperatura se encuentran por encima de sus valores críticos; cabe destacar, que las sustancias presentes en estas condiciones no condensan al disminuir la temperatura isobáricamente o al aumentar la presión isotérmicamente, ni se evaporan al aumentar la temperatura isobáricamente o al disminuir la presión isotérmicamente. En la figura N°3 se observa un diagrama de fases general para fluidos supercríticos, en el cual se observan cómo las condiciones supercríticas se encuentran por encima de las condiciones normales de los fluidos.

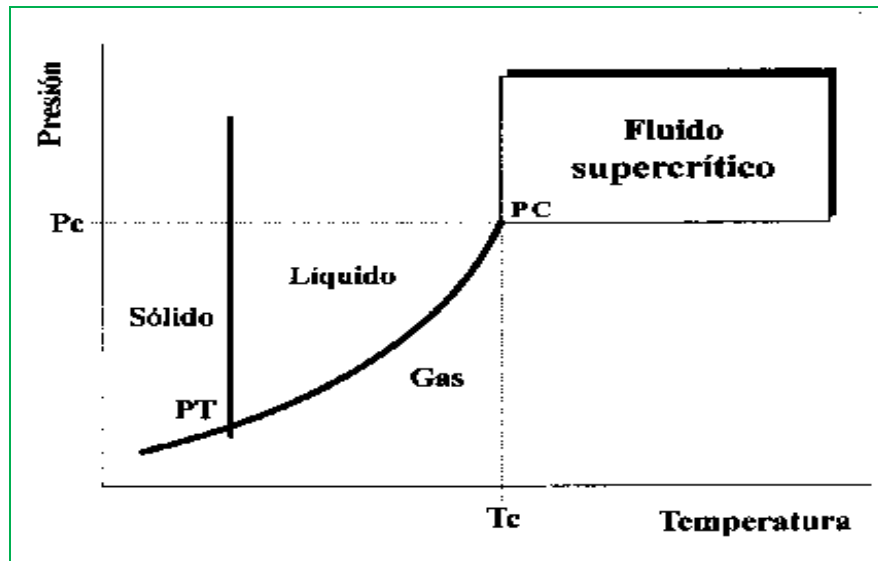


Figura N°3: Diagrama de fases de un compuesto puro. (PC: Punto crítico; PT: Punto triple; Pc: Presión crítica; Tc: Temperatura crítica) [Ordoñez y otros, 2006]

II.5.1 Propiedades físicas de los fluidos supercríticos [Ordoñez y otros, 2006]

Las propiedades de los fluidos supercríticos son intermedias entre las del fluido en fase líquida y en fase gaseosa, presentando un elevado poder de solvatación y difusividad. Además, presentan la ventaja de poder ser utilizados como solventes no tóxicos, ya que no impactan de forma importante sobre la salud o el ambiente. La viscosidad de los fluidos supercríticos es de 5 a 30 veces inferior a la de los líquidos, lo que implica que los analitos difunden con mayor facilidad que en fase líquida. Estos fluidos también poseen una tensión superficial prácticamente nula, por lo tanto su penetrabilidad en los materiales porosos es mucho más alta. La consecuencia más importante que deriva de las propiedades antes mencionadas es que con los fluidos supercríticos se pueden realizar extracciones con mayor rapidez y eficiencia que con los disolventes convencionales. En la tabla N°2 se observa una comparación entre propiedades físicas y de transporte másico de gases, líquidos y fluidos supercríticos.

Tabla N°2. Propiedades físicas de gases, líquidos y FS. [Ordoñez y otros, 2006]

Propiedades	Gas	FS	Líquido
Densidad (g/ml)	0.001	0.1-1	1
Viscosidad (cP)	0.01	0.1-0.01	1
Difusividad (cm ² /s)	0.1	0.001-0.0001	< 0.00001

En la tabla anterior se puede observar que los gases poseen la más alta difusividad y por lo tanto, el más alto coeficiente de transferencia de masa. Sin embargo, al presentar la más baja densidad, se reduce su poder de solvatación debido a la dependencia directa entre estas dos propiedades. Por su parte, los líquidos poseen alto poder solvatante (alta densidad del fluido que determina la intensidad de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del solvente y el soluto) y limitaciones en la transferencia de masa.

II.6 Métodos de caracterización química

Los métodos de caracterización química comprenden una serie de técnicas y procedimientos usados con la finalidad de identificar y cuantificar la composición química de una sustancia en estudio. Estos métodos permiten realizar análisis cuantitativos y cualitativos de la muestra, donde se identifica las sustancias de una muestra (análisis cualitativo) y se determina la cantidad o concentración de una determinada sustancia en la muestra (análisis cuantitativo). A continuación se mencionan algunas de las técnicas que serán utilizadas para el análisis químico de las muestras de este proyecto:

II.6.1 Cromatografía [Perry, 1981]

La cromatografía es un método físico de separación, en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, la fase estacionaria que posee una gran área superficial y la fase móvil encargada de pasar a través de la fase estacionaria. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido que se dispone sobre un sólido que actúa como soporte y que posee gran área superficial. La fase

móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, el cual delimita el fenómeno a la superficie que separa las fases (superficie interfacial); la adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y de la concentración. Por otra parte, la absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

En el análisis de cromatografía, un detector funciona comparando una propiedad física (solubilidad, adsorción, volatilidad, tamaño, carga, reactividad química o bioquímica, etc.) entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico ó integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.

Esta técnica se fundamenta en el hecho de la improbabilidad que dos especies presenten cuantitativamente el mismo par de propiedades físicas o físicoquímicas frente a un sistema cromatográfico específico. Las propiedades de los componentes de una mezcla determinan su “movilidad” entre sí y con respecto a la fase móvil; por tanto, la base de la separación cromatográfica es la diferencia en la velocidad de migración antes mencionada.

II.6.2 Espectrometría de masas [Corral, 2006]

Es una poderosa técnica de micro-análisis usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede ser llevada a

cabo con cantidades realmente pequeñas (algunos moles) de muestra y obtener información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito.

En el proceso se transfiere alguna forma de energía a las moléculas que serán analizadas con el fin de afectar la ionización. En la técnica clásica de impacto electrónico (electron ionization EI), algunas de las moléculas ionizadas del analito “explotan” en una variedad de fragmentos ionizados, aquí el patrón de fragmentación y los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como “huella química” para caracterizar el analito.

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas: ionización de la muestra, aceleración de los iones por un campo eléctrico, dispersión de los iones según su masa/carga y la detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica. El diagrama que se obtiene por medio de esta técnica de caracterización se presenta en la figura N°4.

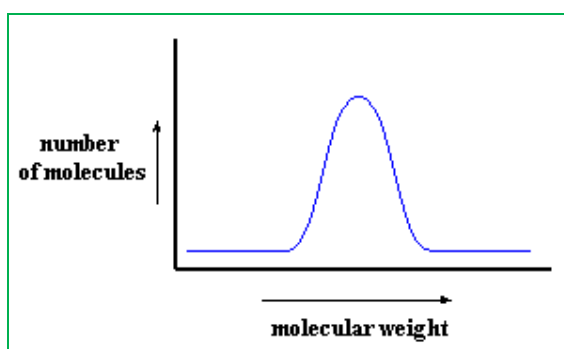


Figura N°4: Espectrómetro de masas [Creel, 1993]

Con la técnica de espectrometría de masas se obtiene una “distribución de pesos”. El espectrómetro de masas es una representación donde se grafica el peso molecular de una sustancia en el eje “x” versus el número de cadenas que tienen un peso molecular específico en el eje “y”, por tanto se observa un pico de peso molecular promedio, que se llama comúnmente peso molecular promedio en número.

II.6.3 Espectroscopia Infrarrojo [Nakamoto, 1997]

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia de infrarrojo tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm⁻¹) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm⁻¹ (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.).

ANTECEDENTES

La cafeína es una sustancia muy usada desde sus descubrimientos y debido a esto, la gran necesidad de estudiar e investigar acerca de las formas de extracción a partir de frutos que la contengan. Cabe destacar que en 1820, el químico alemán Friedrich Runge realizó la primera extracción de cafeína a partir de granos de café de forma exitosa. A pesar de esto, no se logró ningún otro avance importante hasta finales del siglo XVIII cuando Ludwig Roselius realizó pruebas empleando vapor sobre los granos de café antes de someterlos al proceso de extracción utilizando solventes, este descubrimiento hizo posible la primera producción de café descafeinado a escala industrial en HAG (Bremen, Alemania) en 1912. Esta misma empresa fue la que en la década de los 70 consiguió la licencia de la patente del proceso de descafeinización usando dióxido de carbono, este proceso fue descubierto y desarrollado por Kurt Zosel.

Actualmente se realizan numerosos estudios sobre la extracción de cafeína en condiciones supercríticas en el extranjero, pero cabe mencionar que en Venezuela sólo se tiene referencias de este tipo de procedimientos a escala de laboratorio y plantas piloto. Entre los estudios a escala de laboratorio realizados en el país se encuentran los trabajos especiales de grado llevados a cabo en la Universidad Central de Venezuela, estos han proporcionado importantes conclusiones para el proceso de extracción:

- En el año 1997, Cárdenas desarrolló el siguiente trabajo titulado: *Estudio preliminar de la extracción con CO₂ supercrítico de terpenos del toronjil (Melissa officinalis)*. En este trabajo se utilizó como solvente una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono y se estudió la influencia de la temperatura, presión y tiempo de carga en el rendimiento de la extracción de los terpenos del toronjil. Entre las principales conclusiones se tiene la factibilidad del proceso mediante la utilización de CO₂ en condiciones supercríticas como solvente; la selectividad de acuerdo a las condiciones en la que se encuentra el solvente, ya que a presiones superiores a 1700 psig se consigue una mayor selectividad a los constituyentes de mayor peso molecular, disminuyendo

notablemente el rendimiento del producto estudiado; el extracto producto obtenido es diferente dependiendo de las condiciones de presión y temperatura.

- Jaramillo en 1997 realizó el *Estudio preliminar de la extracción de oleorresina de cápsica con solvente en condiciones supercríticas*. Las variables estudiadas fueron análogas al trabajo de Cárdenas y las principales conclusiones obtenidas fueron la tendencia de una mayor eficiencia del proceso a altas presiones, a altos tiempos de carga y presurización; mayores rendimientos obtenidos a bajas temperaturas; los resultados verifican que en un proceso de extracción supercrítica se desarrolla un fenómeno de transferencia de masa; la selectividad del proceso de extracción supercrítica y la variación de la composición del producto respecto a las condiciones de operación; la verificación del producto obtenido mediante la técnica del espectro infrarrojo.
- En el 2002 en Venezuela, Quintero y Marquina realizaron el trabajo que lleva por título: *Evaluación del método de extracción supercrítica utilizando CO₂ en la extracción de manteca de cacao*, donde se evaluó el método de extracción supercrítica utilizando CO₂ para la obtención de manteca de cacao. Para cumplir su objetivo desarrollaron un diseño experimental que permitió evaluar las variables: presión, temperatura, flujo y tiempo de extracción, y determinaron la mejor combinación de variables en la extracción de la manteca de cacao, utilizando un equipo de extracción a escala de laboratorio. Entre sus principales conclusiones se tiene el efecto de la presión y además 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 CO₂ 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 hr con 40 min continuos de

recolección, a las mejores condiciones de extracción 270 bar, 40 °C y 4 L/min.

- En el año 2007, González realizó el trabajo que lleva por título: *extracción de cafeína de las semillas del café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas*, donde se evaluó el método de extracción supercrítica utilizando CO₂ para la obtención cafeína. Para cumplir su objetivo desarrolló un diseño de experimento que permitió evaluar las variables: presión, temperatura, flujo y tiempo de extracción, y determinaron la mejor combinación de variables en la extracción de la cafeína, utilizando un equipo de extracción a escala de laboratorio. Entre sus principales conclusiones se tiene que el dióxido de carbono tiene la capacidad de extracción de la cafeína presente en la matriz de las semillas de café; para lograr una extracción exitosa se requiere que el grano se triture y se humedezca con agua en un 10%; la presión y la temperatura tienen una significativa influencia en la obtención del extracto de café, a presiones altas y temperaturas altas se obtuvo un mayor rendimiento del proceso; el mayor rendimiento en base húmeda obtenido para la extracción de la cafeína a partir de las semillas de café se ubica a 1800 psig y 70°C, con un valor de 1,40 %p/p para un ciclo de extracción.
- En el 2007, Armas y Corredor realizaron el trabajo que lleva por título: *Comparación de procesos de extracción del aceite esencial de vetiver (Chrysopogon zizanoides (L) Roberty)*, donde se evaluó el método de extracción supercrítica utilizando CO₂ para la obtención del aceite esencial. Para cumplir su objetivo desarrollaron un diseño de experimento que permitió evaluar las variables: presión, temperatura, flujo y tiempo de extracción, y determinaron la mejor combinación de variables en la extracción del aceite, utilizando un equipo de extracción a escala de laboratorio. Entre sus principales conclusiones se tiene que 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; 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.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presenta la metodología que se empleó en la realización de este Trabajo Especial de Grado; en la misma se describe brevemente el equipo de extracción supercrítica y el de extracción convencional que se utilizaron, además del procedimiento experimental, el cual incluye acondicionamiento del equipo, operación del proceso y recolección del extracto.

III.1 Metodología

La metodología que se empleó es la siguiente:

- Se realizó la revisión bibliográfica de los aspectos teóricos asociados al tema en estudio con la finalidad de conocer a cerca de los principios físicos y químicos asociados a las técnicas de extracción, así como de pruebas ya realizadas con dichas técnicas.

Cabe destacar que la parte práctica de este Trabajo Especial de Grado se dividió en dos partes, una en la que se trabajó con la técnica de extracción supercrítica (ESC) y otra donde se aplicaron técnicas de extracción convencional (EC). Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- Se realizaron pruebas experimentales, para determinar la humedad, composición y otras características básicas de la materia prima.

III.1.1 Técnica de Extracción Convencional

Se realizaron montajes correspondientes al proceso de extracción convencional 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:

- Con los valores de presión y temperatura recomendados en la bibliografía, se estudió el rendimiento y la composición del extracto obtenido por los métodos de extracción con agua (vapor de agua y agua en ebullición) y con solventes (hexano, ciclohexano y acetato de etilo).
- Se estableció como carga inicial 50 gramos de granos de café para las pruebas de extracción convencional, ya que esta masa se aproxima a la capacidad máxima del equipo. Se realizaron pruebas con diferente tamaño del grano (triturado y grano entero) para determinar cuál era el tamaño de grano que permite una mayor eficiencia del proceso (mayor cantidad de extracto).
- La duración de los métodos de destilación se estableció en un tiempo de 24 horas, según lo recomendado en la bibliografía [Lavania, 2003].
- Se trabajó en el proceso de extracción convencional con una presión aproximadamente igual a la atmosférica.
- La temperatura de operación del proceso de extracción fue de aproximadamente 100 °C, para garantizar la ebullición de los solventes.
- La extracción con solventes orgánicos (hexano, ciclohexano, acetato de etilo), se realizó a una temperatura de operación de 90°C para garantizar la ebullición de todos los solventes empleados.
- Se realizaron las experiencias a diferentes volúmenes de solvente de extracción para observar si esto afecta en la cantidad de extracto obtenido.

III.1.2 Técnica de Extracción Supercrítica

- Se fijó una temperatura de trabajo de 70°C, una cantidad de materia prima de 50 gr y 20% de humedad, condiciones obtenidas según las pruebas realizadas en el proceso de extracción convencional para lograr una mayor extracción de cafeína. En esas condiciones, se varió la presión en el rango de 1500-2500 psia con intervalos de 200 psia, con lo cual se determinó el efecto de la misma sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.

- Con la presión que correspondió al máximo rendimiento, se realizó un barrido de las temperaturas entre 40°C y 100°C con intervalos de 30°C, manteniendo la cantidad de materia prima constante y porcentaje de humedad, con lo cual se determinó el efecto de la temperatura sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.
- Con la temperatura y la presión que correspondieron al máximo rendimiento, se realizó un barrido en los tiempos de residencia en un rango de 60 a 120 minutos con intervalos de 30 minutos, con lo cual se determinó su efecto sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.
- Manteniendo fijos los valores de temperatura, presión y tiempo de residencia que correspondieron al máximo rendimiento, se realizó un barrido del porcentaje de humedad en un rango entre 0% y 20% a intervalos de 10% con lo cual se determinó su efecto sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.
- Se determinaron:
 - Los componentes y la composición del extracto usando técnicas de espectroscopía de infrarrojo y cromatografía.
 - Propiedades físicas y químicas tales como: densidad, viscosidad, índice de refracción y pH del extracto.
- Se compararon los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento y composición en el extracto en la extracción supercrítica (ESC) con los correspondientes a los procesos de extracción convencional (EC) y éstos con otros métodos hallados en la bibliografía.

III.2 Plan de experiencias

A continuación se presentan las tablas N° 3 y 4 donde se muestra el plan de experiencias o pruebas que se realizaron para el cumplimiento de los objetivos de este Trabajo Especial de Grado.

Tabla N°3. Plan de experimentos para la extracción de cafeína por el método convencional

Condiciones de operación	Rango de valores	Número de pruebas
Solvente variable % Humedad = 0% Tamaño de grano = entero	Hexano Acetato de etilo Ciclohexano Agua	4
% Humedad variable Solvente óptimo = acetato de etilo Tamaño de grano = entero	0(*) 10 20	2
Tamaño de grano variable Solvente óptimo = acetato de etilo % Humedad óptimo = 20%	Entero(*) Triturado	1

(*) Condiciones iniciales de operación

Tabla N°4. Plan de experimentos para la extracción de cafeína por el método supercrítico

Condiciones de operación	Rango de valores	Número de pruebas
Presión variable (psi) Temperatura = 70°C % Humedad = 20% Tiempo extracción = 90 min	1500 1700 1900 2100 2300 2500	6
Temperatura variable (°C) Presión óptima = 2500psi % Humedad = 20% Tiempo extracción = 90min	40 70(*) 100	2
% Humedad variable Presión óptima = 2500 psi Temperatura óptima 70°C Tiempo extracción = 90 min	0 10 20(*)	2
Tiempo extracción variable (min) Presión óptima = 2500 psi Temperatura óptima = 70°C % Humedad óptimo = 20%	60 90(*) 120	2

(*) Condiciones iniciales de operación

III.3 Descripción del equipo

A continuación se presenta una breve reseña de los equipos que fueron utilizados para llevar a cabo las pruebas y experiencias del presente Trabajo Especial de Grado.

III.3.1 Equipo de Extracción Convencional

Solventes: En la tabla N°5 se presentan las características de pureza y propiedades físicas de los solventes que fueron empleados en las pruebas para la extracción de cafeína de los granos de café por destilación.

Tabla N°5. Propiedades físicas de los solventes empleados. [Armas, Corredor, 2007]

Solvente	Pureza (%)	Densidad (g/cm ³)	Punto de ebullición (°C)	Índice de Refracción
Agua	100	1,00	100	1,333
Acetato de etilo	99.8	0.902	77	1.370
Hexano	99.9	0.660	69	1.380
Ciclohexano	99.9	0,7694	81	1,423

Método de destilación por arrastre de vapor y con solventes orgánicos

El equipo de destilación por arrastre de vapor y 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 N°5, donde se muestra el diagrama del equipo con su nomenclatura correspondiente.

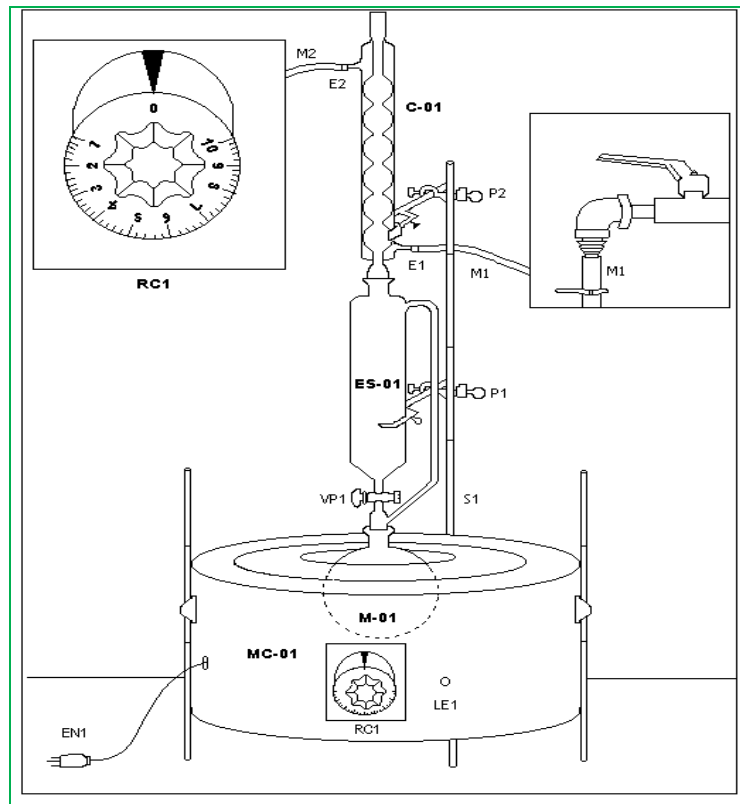


Figura N°5. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor y solventes orgánicos.

[Armas, Corredor, 2007]

El proceso de destilación de la cafeína a partir de los granos de café se realiza de manera continua en la sección de extracción que consta de un extractor tipo Soxhlet ES-01, donde se introducen los granos de café que contienen la cafeína. 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 cafeína. En la parte superior del extractor se tiene 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. En el fondo se tiene la sección de generación de vapor que está formado por un balón o matraz (M-01), éste puede ser de 500 o 1000 mililitros, donde se introduce el solvente a emplear (agua destilada, etanol, propanol, o ciclohexano), dicho 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, donde se mantiene fijo el extractor tipo Soxhlet (ES-01) con una pinza P1 y el condensador vertical con otra pinza P2.

III.3.2 Equipo de Extracción Supercrítica

El equipo que fue utilizado para realizar las pruebas y obtener el extracto (cafeína) a partir de los granos de café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas, se encuentra organizado en dos secciones tal como lo muestra la Figura N°6.

❖ Sección de alimentación y presurización:

En esta sección se encuentra una bombona (B-01) de aproximadamente 58 Kg, que contiene dióxido de carbono a una presión de 900 psig y a una temperatura de 25°C, éste es el solvente empleado en el proceso de extracción supercrítica. Posee una válvula aguja (V-01), que permite el suministro del solvente al sistema. La bombona no posee indicador de presión.

Seguido a esto se tiene un recipiente (T-01), el cual posee forma cilíndrica, con una capacidad de 5 litros y cuyo material es acero inoxidable 316. En la entrada del recipiente (T-01) se encuentra un manómetro (PI-01), con la finalidad de monitorear continuamente la presión durante el proceso de alimentación a la sección de extracción y separación.

El recipiente (T-01) tiene como objetivo aumentar la presión del dióxido de carbono dentro del sistema, este recipiente se encuentra en capacidad para operar a altas presiones (alrededor de 4500 psi); cuando el proceso de extracción requiere presiones superiores a las condiciones de almacenamiento del solvente en la bombona (B-01), se introduce hielo seco al recipiente (T-01), el cual es sometido a un proceso de sublimación, empleando para ello una resistencia eléctrica acoplada al sistema, y pudiendo monitorear la temperatura mediante el indicador (TI-01).

Para aislar el recipiente (T-01) del resto del sistema, se cuenta con la válvula de aguja (V-02) y una válvula check; ubicadas aguas arriba del recipiente (T-01); también se cuenta con una válvula de aguja (V-03) ubicada aguas abajo o a la descarga del referido recipiente. El recipiente (T-01) posee un segundo indicador (PI-02) que permite el continuo monitoreo de la presión durante el cambio de fase del hielo seco en el recipiente.

El solvente descargado del recipiente (T-01) es alimentado al recipiente (T-02) donde se realiza el proceso de extracción de acuerdo con la condición de presión requerida, mediante la manipulación de las válvulas (V-03) y (V-05).

❖ Sección de extracción y separación:

Esta sección cuenta con un tubo cilíndrico (T-02) de acero inoxidable 316 con una capacidad aproximada de 490 ml, que es el recipiente donde se lleva a cabo el proceso de extracción; este recipiente se encuentra en condiciones de operar a altas presiones (3000 psia) y se encuentra acoplada a él la válvula aguja (V-05) y su respectiva válvula check.

Dentro del recipiente de extracción (T-02) debe ubicarse la materia prima previamente acondicionada. Las condiciones de operación de esta sección son monitoreadas continuamente con indicadores de presión y temperatura (PI-02) y (TI-02); para controlar la temperatura se cuenta con un sistema de chaqueta de calentamiento que se acopla alrededor del recipiente de extracción.

El dióxido de carbono cargado de cafeína abandona el sistema de extracción por el fondo de éste, a través de la válvula de aguja (V-06), la cual se encarga de regular la presión del proceso de separación. En la línea de descarga se emplea una reducción de los diámetros de la tubería de ¼” a 1/16”. La válvula (V-06) antes mencionada se encarga de dosificar o regular la salida del extracto hacia el recipiente de recolección de muestras (R-01). Este recipiente debe mantenerse refrigerado en un baño de hielo a fin de condensar los compuestos que sean condensables y gasificar el dióxido de carbono.

Con el fin de garantizar la seguridad en la operación del equipo y en el proceso en general se tiene la válvula de aguja (V-04) que actúa como una válvula de venteo, y la válvula de seguridad (V-07), la cual ayudará a evitar sobrepresiones en el sistema.

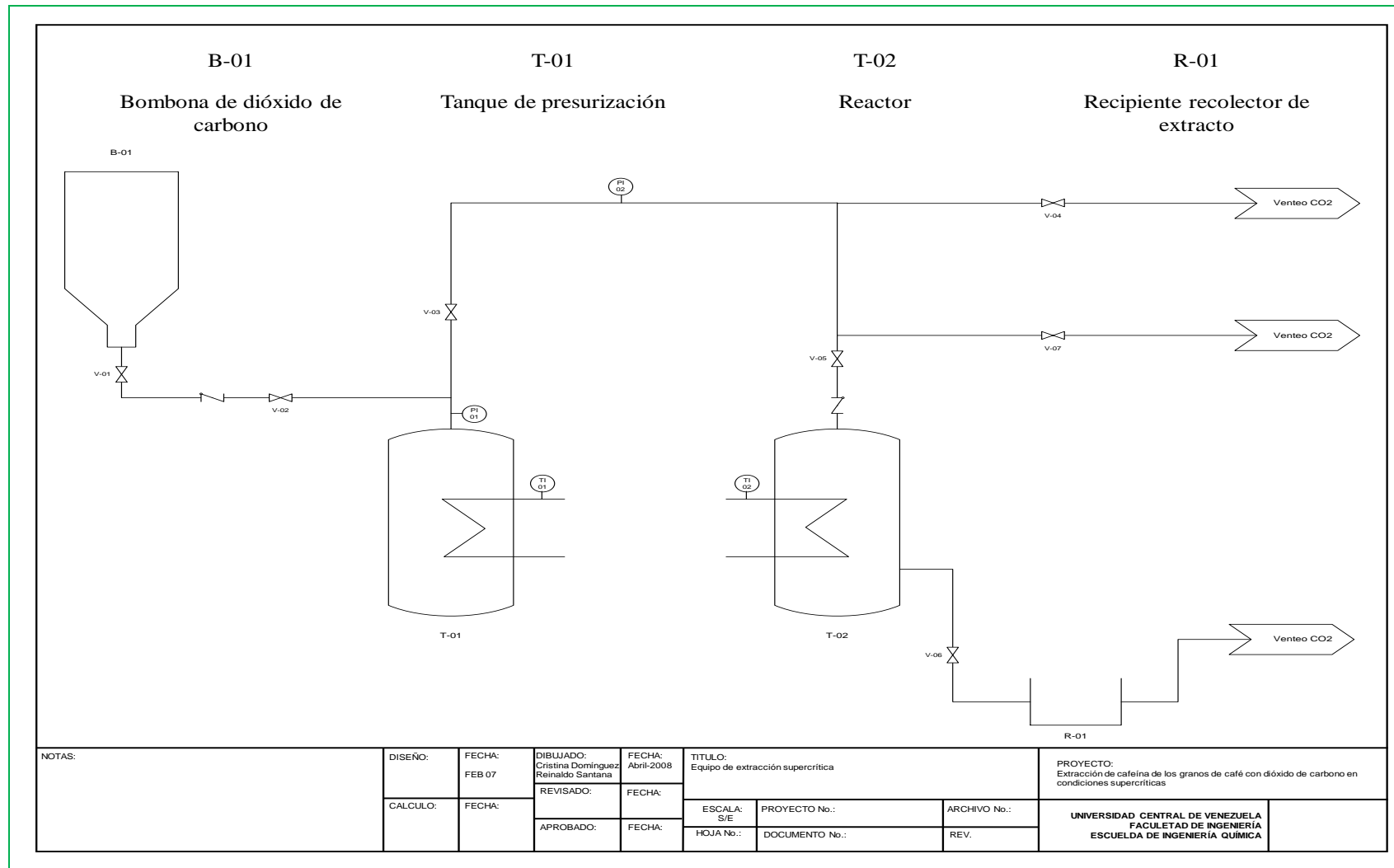


Figura N°6. Diagrama del equipo de extracción supercrítica.

III.4 Procedimiento experimental

A continuación se presenta el procedimiento experimental relacionado con el proceso de extracción supercrítica y extracción convencional que fueron realizados en el presente Trabajo especial de Grado

III.4.1 Técnica de Extracción Convencional

Para realizar la extracción de la cafeína mediante la destilación con agua o con solventes se realiza el siguiente procedimiento experimental.

1. Lavar y secar el matraz M-01.
2. Lavar y secar el material de vidrio que va a ser utilizado, en especial el extractor tipo Soxhlet (ES-01); tomando en cuenta que debe ser manejado con extremo cuidado para evitar romperlo.
3. Pesar 50 gramos de granos de café en la balanza del laboratorio.
4. Introducir los granos de café en el extractor tipo Soxhlet.
5. Medir en un cilindro graduado la cantidad de solvente a usar para la destilación de acuerdo a la experiencia.
6. Introducir en el balón o matraz (M-01) el solvente a usar. Agregar aproximadamente 5 perlas de ebullición para que se mantenga en movimiento el líquido a destilar y sea controlada la ebullición disminuyendo las burbujas.
7. Conectar mangueras para la entrada y salida del agua de enfriamiento en el condensador vertical sobre las espigas del mismo. Conectar 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 conectar la manguera de entrada M1, a la tubería de agua, y la de salida M2 colocarla sobre el desagüe del laboratorio. Se deben asegurar las mangueras en todas las conexiones con arandelas de plástico para evitar fugas o desprendimiento de las mangueras por la presión.
8. Realizar el montaje del equipo, colocando el matraz (M-01) sobre la manta de calentamiento (MC-01). Unir 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. Colocar sobre el extractor el condensador vertical (C-01) colocando un poco de lubricante en la conexión. Asegurar 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).
9. Abrir la llave de agua para garantizar la entrada del líquido al condensador, que permite el enfriamiento del vapor que se arrastra. No abrir demasiado la llave ya que la presión puede originar una ruptura o desprendimiento de las mangueras.
 10. Conectar y encender la manta de calentamiento fijando una velocidad de calentamiento determinada. La luz de encendido de la manta registra el inicio del calentamiento del proceso.
 11. Dejar el proceso de la destilación continua durante 24 horas. Asegurar que se produce el calentamiento mediante la observación del líquido ebulente.
 12. Apagar la manta de calentamiento luego de las 24 horas de destilación. Cerrar la llave de servicio de agua que permite la condensación del vapor. Se deja enfriar el montaje y se desmonta el condensador vertical y el equipo Soxhlet.
 13. Se extrae el contenido líquido del matraz y luego se extraen los granos.

III.4.2 Técnica de Extracción Supercrítica

Acondicionamiento

Esta sección del procedimiento experimental se basa principalmente en la colocación de la bombona de CO₂ y su conexión a la línea de presurización del sistema, así mismo se prepara la materia prima para cargarla en el extractor, dicha preparación consiste en determinar el porcentaje de humedad, el tamaño y la adsorción de agua de los granos, para luego ser triturados.

Operación del equipo

Se establece la presión y temperatura de operación del equipo mediante una serie de pasos a seguir:

1. Verificar que el sistema no se encuentra presurizado mediante la lectura de los manómetros PI-01 y PI-02, en condiciones de despresurización deben indicar 0 psi. En caso de encontrarse presurizado (presión > 0 psi), se descarga el sistema haciendo uso de venteo manual, cerrando la válvula V-01 y abriendo lentamente la válvula V-04, hasta que los indicadores de presión estén en 0 psi.
2. Verificar que todas las válvulas del equipo se encuentren cerradas
3. Abrir la válvula V-01 de la bombona (B-01) que contiene CO₂ para de esta manera cargar el recipiente T-01 para presurizarlo.
4. Esperar a que se establezca la presión del recipiente, verificando que la presión en V-01 y en B-01 sea la misma. En caso de que se requiera que el sistema opere por encima de las condiciones de almacenamiento del CO₂ en la B-01, se debe cargar el hielo seco al recipiente.
5. Se acopla el TI-01 a la resistencia de calentamiento y se enciende el reóstato para comenzar el calentamiento en el T-01.
6. Se espera a que se establezca la presión del sistema según el análisis a realizar y posteriormente se alimenta el solvente mediante la manipulación de las válvulas V-03 y V-05.
7. Se verifica la presión en la sección de extracción-separación utilizando para ello el PI-02.
8. Se cierra la válvula V-05 y queda cargado el dióxido de carbono en el extractor durante el tiempo que se determine para dicho análisis.

Recolección del Producto

Finalizado el proceso de extracción, la recolección del producto obtenido se realiza según una serie de pasos

1. Apagar la resistencia del recipiente presurizado T-01.
2. Abrir la válvula V-05 para permitir el paso del CO₂ a los extractores para así garantizar una presión de descarga constante durante la recolección.
3. Preparar el recipiente para tomar muestra de acuerdo a lo siguiente:

- Colocar en un envase aislante con hielo, el recipiente donde se recolecta el extracto.
 - Colocar en la tubería de descarga un tapón de corcho del tamaño de la abertura de la boca del recipiente de recolección de manera de evitar la pérdida de CO₂ más extracto al ambiente.
 - Introducir la tubería de 1/16 de pulgada, ubicada a la salida del extractor, en el recipiente de recolección de forma de que no toque el fondo del mismo.
4. Colocar aire caliente en la válvula V-06 para de evitar la obstrucción de la misma con el congelamiento del extracto-solvente al ocurrir la expansión del CO₂.
 5. Abrir la válvula de aguja micrométrica V-06 lentamente hasta que comience la descarga del producto (extracto).
 6. Realizar la descarga completa del producto del extractor.
 7. Cerrar el recipiente para toma de muestra R-01 y refrigerarlo inmediatamente.
 8. Cerrar la válvula V-05.

Para culminar el proceso una vez realizada la descarga del producto se realizan los siguientes pasos:

- Retirar la cinta de calentamiento del recipiente de extracción T-02.
- Descargar la materia prima agotada, para lo cual se abre el recipiente extractor T-02 y se desconecta tanto la tubería de entrada como la de la salida de gas.
- Se descarga el CO₂ contenido en el recipiente de alimentación T-01.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y los análisis respectivos obtenidos en los procesos de extracción supercrítica utilizando como solvente dióxido de carbono y extracción convencional con solventes orgánicos de la cafeína a partir de las semillas de café. Se presentarán los análisis correspondientes al proceso de extracción convencional por medio del cual se hallaron las condiciones óptimas de la materia prima para trabajar en el proceso de extracción supercrítica, principales características de la materia prima (semillas de café); influencia de la presión, temperatura, tiempo de extracción y tiempo de descarga sobre el proceso de extracción supercrítica; y por último se presentarán las principales características observadas en los extractos obtenidos.

IV.1 Características iniciales de la materia prima

Como primera etapa para la realización de las pruebas experimentales de este Trabajo Especial de Grado, se procedió a la realización de pruebas experimentales para la familiarización con los equipos de extracción supercrítica y convencional, así como la caracterización de la materia prima con la finalidad de establecer las variables de estudio.

Durante las pruebas preliminares del proceso de extracción convencional, proceso mediante el cual se establecieron las condiciones iniciales de la materia prima para el trabajo de extracción supercrítica, se observó la influencia de ciertas variables físicas sobre el rendimiento del proceso, estas variables son: humedad del grano (grano seco o húmedo) y grado de molienda del grano (grano entero o triturado); así como también se trabajó con diversos solventes de origen orgánico para obtener resultados que sirvieron como patrón de comparación entre ambos procesos.

Se realizaron diversas experiencias con la combinación de estas variables, calculando los rendimientos en peso obtenidos en las diferentes pruebas para hallar las mejores condiciones de los granos de café.

Se observó que realizando el proceso con acetato de etilo se obtuvo el mayor rendimiento en comparación con los demás solventes orgánicos; sin embargo al utilizar agua el rendimiento fue elevado debido al hinchamiento de los granos, aunque cabe destacar que esta solo fue una prueba de referencia por tanto se trabajó con acetato de etilo en el resto de las pruebas (Ver Anexo IV).

Cabe destacar que se obtuvo un mayor rendimiento con el grano humedecido ya que el agua actúa como cosolvente, favoreciendo la transferencia de masa entre el soluto y el solvente. De igual manera al triturar los granos de café se observó un mayor rendimiento debido al incremento del área de contacto entre la materia y el solvente.

El conocimiento de las características físicas y químicas de la materia prima fue de mucha importancia para el establecimiento del procedimiento a seguir en la extracción de cafeína de las semillas de café utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

En la tabla N°6 se presentan las principales características físicas y químicas tanto cualitativas como cuantitativas de la materia prima (semillas de café); observándose que las semillas de café utilizadas son del género *coffea* arábica, las cuales fueron sometidas a un proceso final de tostado y obtenidas comercialmente. Cabe destacar que la industria procesadora del café utilizado no proporcionó el contenido promedio de cafeína en los granos de café.

Tabla N°6. Características físicas y químicas de la materia prima

Característica	Especificación
Condición de la materia prima	Semillas de café comercial
Género y variedad de la materia prima	Coffea Arábica
Procesamiento final de la materia prima	Tostado
Color	Marrón oscuro
Olor	Amargo-agradable
Tamaño de grano (mm)	3
Humedad del grano tostado (%p/p)	3.04

En las pruebas realizadas inicialmente con el proceso de extracción convencional, se determinó que el mejor rendimiento se obtiene al emplear granos húmedos y triturados, por lo que se empleó un tamaño de grano promedio obtenido a partir de una curva de distribución granulométrica realizada con un tamizado manual con mallas de diferentes aberturas. En el Anexo III parte A se observa detalladamente el proceso de realización del tamizado manual y la respectiva curva granulométrica.

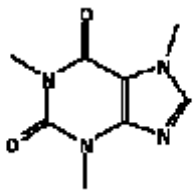
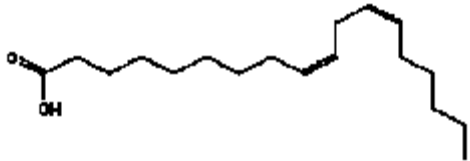

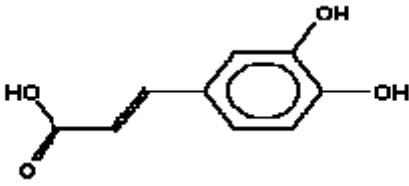
Para realizar el cálculo del porcentaje de humedad inicial, se sometieron los granos de café a un proceso de secado en una estufa a 100°C por 24 horas. En la tabla N°6, se reporta el valor mencionado y en el Anexo III parte B se muestra el procedimiento y el cálculo detallado para determinar dicha humedad; destacando que esta humedad corresponde a la que tiene el grano de café obtenido comercialmente.

Para la determinar la absorción de agua por el grano de café, se realizó una relación entre absorción de agua y tiempo de remojo, para así conocer la humedad presente en el grano. Con estos valores se observó que los granos de café pueden aumentar su humedad en 10% con un tiempo menor a 15 minutos y 20% con un tiempo poco mayor a 30 minutos (Ver anexo III parte C); comparando esto con datos obtenidos en la bibliografía [González, 2007], se tiene que en 15 minutos aumentó la humedad en los granos de café un 10,7%, mientras que para un tiempo de humectación de 60 minutos se logró incrementar este valor en 27,2%.

IV.2 Posibles compuestos obtenidos en los extractos de los procesos de extracción convencional y extracción supercrítica

A continuación se presentan las tablas N°7 y N°8, en las cuales se muestran los posibles compuestos extraídos durante el proceso de extracción tanto convencional como supercrítica, donde se observa la estructura química, los enlaces presentes y las longitudes de onda correspondientes en el espectro infrarrojo.

Tabla N°7. Posibles compuestos del café presentes en las muestras de extracto obtenidos en los procesos de extracción convencional y supercrítica

Compuesto	Estructura química	Grupo funcional
Cafeína		C-H _a N-CH ₃ C=O C=C CH ₃ C-N C-H _d
Ácido linoleico		C=C CH ₃ C-N C-H C-C
Ácido palmítico		C=C C-N C-H C-C
Ácido cafeíco		O-H C-H C=O C=C C-O C-C



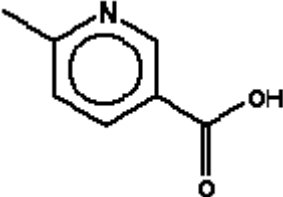

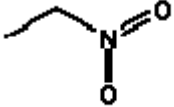
3-Metilpiridina		C=C CH ₃ C-N C-H C-C
Piridina		C=C C-N C-H C-C
Ester metílico del ácido nicotínico		C-H _a C=O C=C CH ₃ C-C C-O C-N C-H _d
Ácido fórmico		O-H C-H C=O
Glicina		C-H _a -NO ₂ CH ₃ C-N C-H _d C-C
a = alargamiento		d = deformación

Tabla N°8. Absorciones en el Infrarrojo de los Grupos Funcionales.

Grupo funcional	Banda	Región (cm ⁻¹)
Alcanos	C-H _a	2950 – 2800
	CH ₃	1470 – 1358
	C-H _d	~ 740
Alquenos	C=C	1690 - 1630
Aromáticos	C-H _a	3020 – 3000
	C=C _a	~ 1600; ~ 1475
Ácidos carboxílicos	O-H	3400 – 2400
	C=O	1730 – 1700
	C-O	1320 – 1210
	C-C	1300 – 1100
Grupos Nitro	-NO ₂ (alifático)	1600 – 1530; 1390 – 1300
	N-CH ₃	~ 2850
Aminas	C-N (alquil)	1200 – 1025
	C-N (aril)	1360 – 1250

IV.3 Proceso de Extracción Convencional

Se realizó la evaluación del método de extracción convencional empleando solventes orgánicos (hexano, acetato de etilo y ciclohexano) y agua para la obtención de cafeína a partir de granos de café. Para ello, se desarrollaron una serie de experimentos que incluyeron variaciones en los diferentes solventes, en el porcentaje de humedad de los granos y en el tamaño de los mismos, para así determinar la mejor combinación de estas variables para obtener el más alto rendimiento y las mejores condiciones de la materia prima, para utilizarlas en el proceso de extracción supercrítica con dióxido de carbono.

A continuación serán evaluados los rendimientos sobre el peso total del extracto obtenido, así como la composición mediante los espectros de IR en el proceso de extracción convencional.

IV.3.1 Influencia del solvente empleado en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional

En primer lugar se evaluó la influencia del solvente utilizado para el proceso de extracción convencional en el rendimiento del proceso fijando la masa de granos de café, el volumen de solvente y el tiempo de extracción. Se realizaron pruebas con diferentes solventes orgánicos (hexano, acetato de etilo y ciclohexano) y agua, ya que se encontró que estos son los solventes que se emplean con más frecuencia a nivel industrial.

En la figura N°7 se muestra el comportamiento del rendimiento del proceso en base húmeda en función del solvente utilizado, observándose que el mayor rendimiento obtenido entre los solventes orgánicos utilizados corresponde al acetato de etilo, sin embargo, al utilizar agua como solvente se obtuvo un mayor rendimiento debido a que el agua pudo haber arrastrado una mayor cantidad de compuestos distintos a la cafeína. El máximo rendimiento obtenido para el acetato de etilo justifica que éste sea el solvente utilizado por excelencia a nivel industrial para la extracción en granos de café. Al utilizar hexano y ciclohexano como solventes se obtuvieron los menores rendimientos en el proceso, a pesar de que los mismos son utilizados a nivel industrial y son solventes por excelencia, sin embargo, las diferencias no son mayores al 2% en cuanto al rendimiento, con respecto al acetato de etilo.

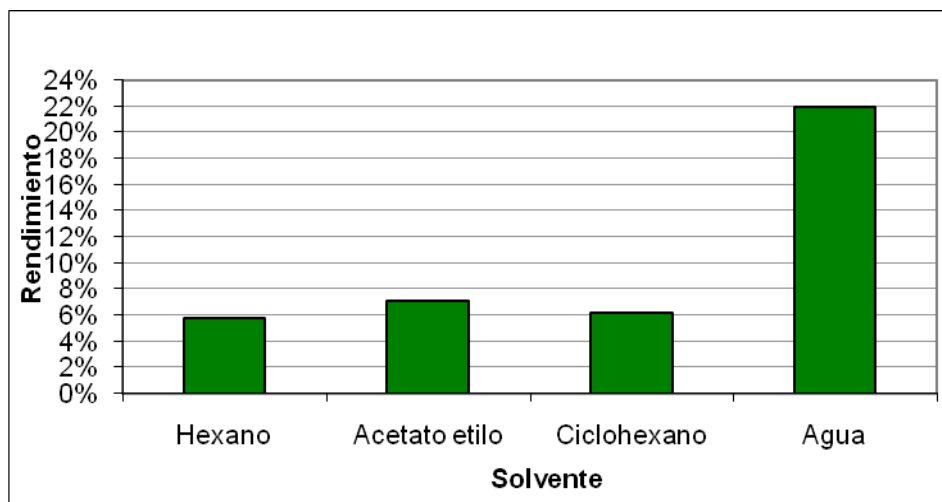


Figura N°7. Influencia del solvente utilizado en el proceso de extracción convencional

En la figura anterior también se observa que el rendimiento del proceso usando solventes orgánicos es de aproximadamente 7%, tendencia esperada debido al hecho que la máxima cantidad de extracto obtenido pertenece a los compuestos selectivos por el solvente utilizado, constituidos principalmente por alcaloides, grasas y agua (10-20%) [Silva, 1994].

A continuación se presenta la figura N°8, donde se muestran los espectros de infrarrojo de las pruebas realizadas en el proceso de extracción convencional para cada uno de los solventes orgánicos utilizados, en dicha figura se pueden apreciar las diferencias de los solventes tomando en cuenta su selectividad por la sustancia deseada, así como también la afinidad y capacidad de extraer otros compuestos importantes como ácidos grasos. Los espectros infrarrojos de cada experiencia se pueden observar de manera individual en el Anexo VII.

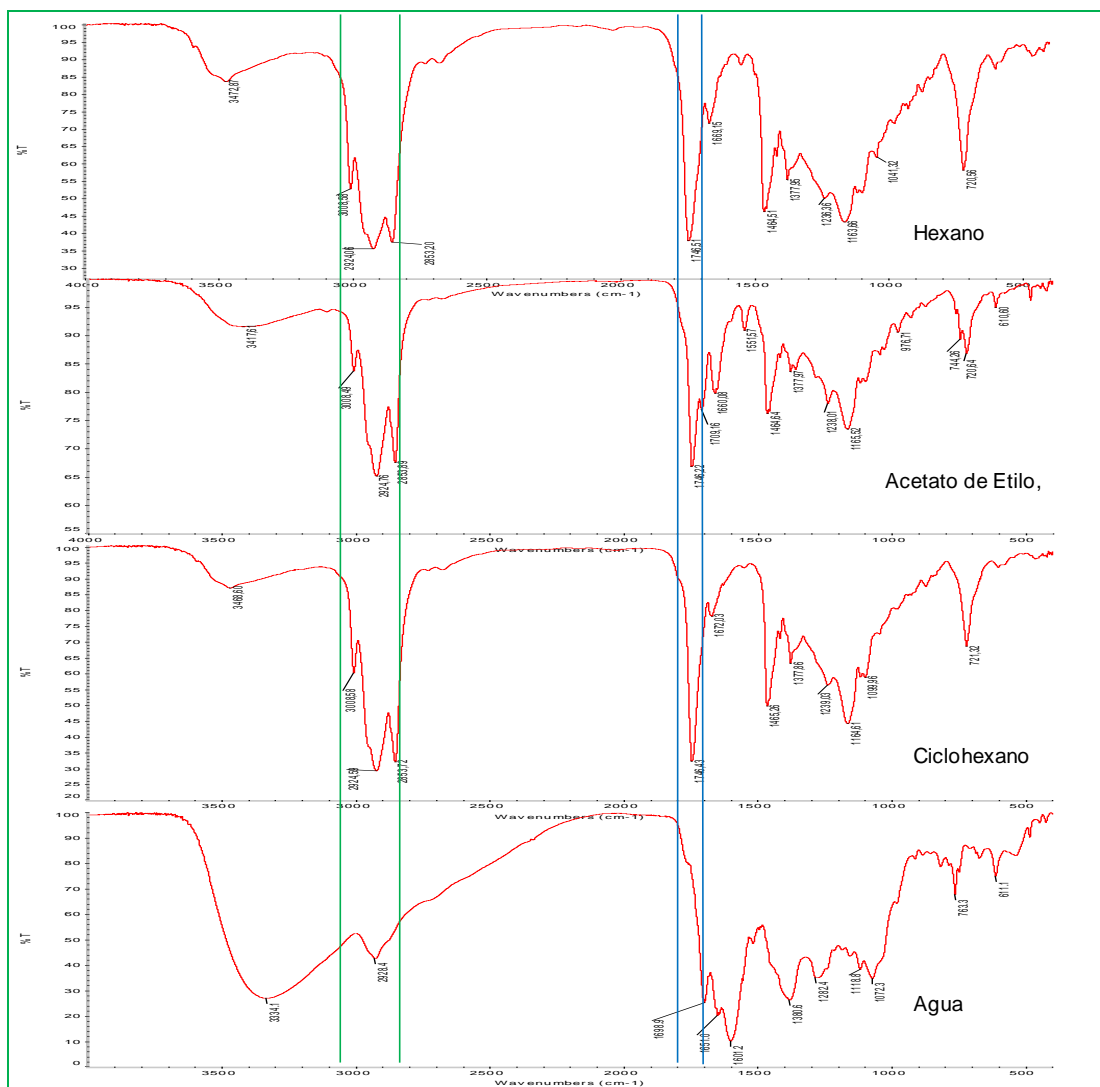


Figura N°8: IR EC pruebas con diferentes solventes orgánicos, granos enteros, 0% humedad

La figura anterior refleja los espectros de FTIR de las muestras de extracto obtenidas al utilizar distintos solventes para el método de extracción convencional, en ésta se muestran las bandas intensas en las regiones de 3010, 2933, 1704, 1641 y 757 cm⁻¹ características de la cafeína. Este espectro se comparó con un patrón de cafeína donde se pudo constatar que había concordancia. (Ver Anexo VI)

Al observar detalladamente los espectros, se evidencia que el acetato de etilo es el solvente por excelencia para la extracción de cafeína, ya que presenta picos bien definidos para las bandas antes mencionadas correspondientes a la cafeína, y picos

menos definidos y de menor tamaño para compuestos de otro tipo como ácidos grasos, entre otros.

Analizando los espectros correspondientes a los demás solventes (hexano, ciclohexano y agua), se puede observar que en cada caso hay una serie de picos claramente definidos para otra serie de compuestos como ácidos grasos, compuestos responsables del sabor y el aroma del café, ésteres y grupos nitrilo, lo que evidencia la poca selectividad de estos solventes en el proceso de extracción Soxhlet. En el caso del agua, específicamente se observó que la apariencia del extracto obtenido era muy diferente a los obtenidos utilizando otros solventes, se obtuvo un extracto muy oscuro y viscoso, lo que refleja que el proceso de extracción fue poco selectivo y arrastró una gran cantidad de compuestos además de la cafeína, al mismo tiempo se observó que los granos presentaron un color oscuro y un aspecto pastoso después del proceso.

Los procesos de extracción con ciclohexano y hexano no reflejaron muchas diferencias de aspecto con respecto al proceso utilizando acetato de etilo, sin embargo, al observar los espectros de los extractos obtenidos en estos procesos, se hace evidente que no son selectivos a la cafeína como el acetato de etilo, por lo que no son favorables para la extracción de este compuesto específico. Lo que comprueba el por qué dichos compuestos no son utilizados a nivel industrial como si lo es el acetato de etilo.

IV.3.2 Influencia del tamaño de grano en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional

A continuación se evaluó la influencia del porcentaje de humedad en los rendimientos del proceso de extracción convencional. Se realizaron pruebas con diferentes porcentajes de humedad, haciendo pasar los granos por agua durante determinado tiempo para que absorbieran un peso determinado de agua (ver Anexo III parte C)

En la figura N°9 se muestra el comportamiento del rendimiento del proceso en función del tamaño de grano sin humedecer, observándose que el mayor rendimiento

se obtuvo utilizando granos triturados, lo cual se justifica por el aumento del área de contacto entre el soluto y el solvente, facilitando así el proceso de transferencia de masa, y por tanto la extracción de cafeína. En la gráfica se observa que utilizando granos triturados se obtiene un rendimiento aproximadamente 5,5% mayor que realizando el proceso con granos enteros.

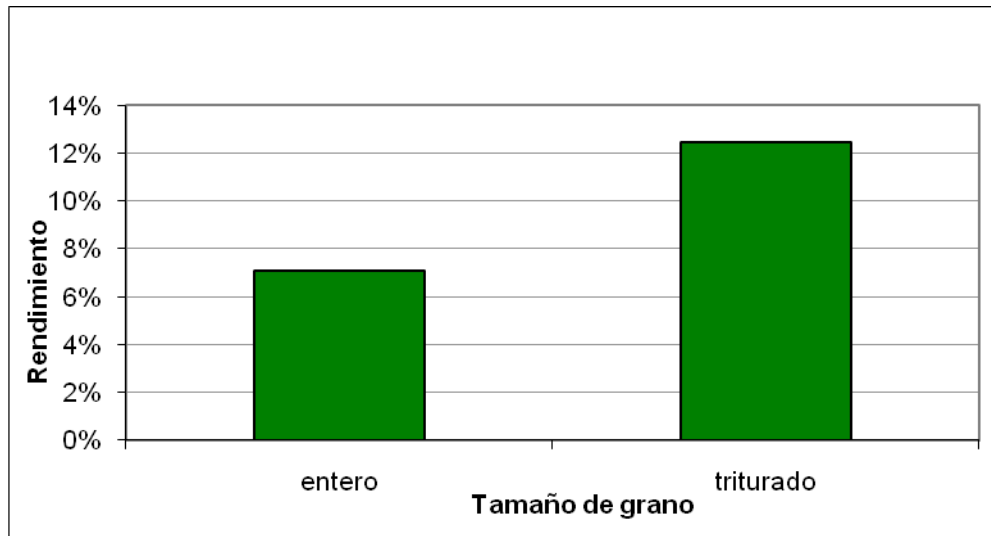


Figura N°9. Influencia del tamaño de los granos sin humedecer en el proceso de extracción convencional

El tamaño de grano es una variable importante para el proceso de extracción; la bibliografía consultada indica que el tamaño de grano mientras es menor, aumenta la superficie de contacto entre la materia prima y el solvente y por lo tanto la transferencia de masa, por lo que aumenta la efectividad de la extracción. Se evaluaron distintos tamaños de grano para evaluar su influencia sobre el proceso, obteniendo los siguientes espectros mostrados en la figura N°10.

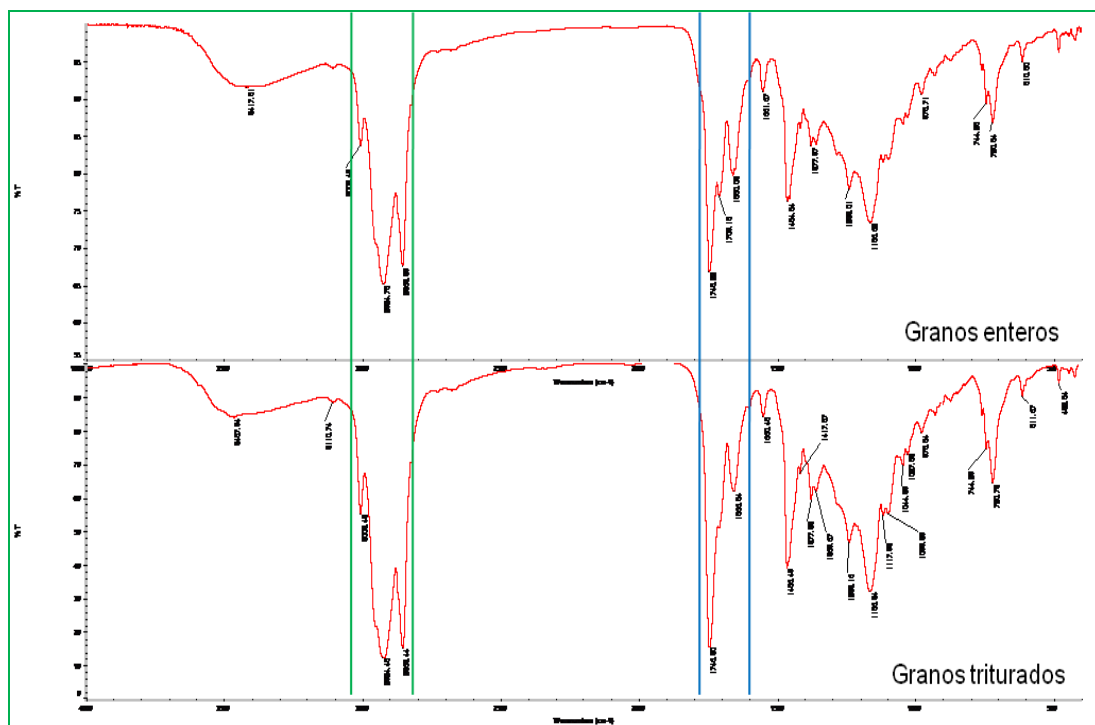


Figura N°10: IR EC pruebas para diferentes tamaños de grano, solvente acetato de etilo, 0% humedad

La figura N°10 refleja que para las condiciones de tamaño de grano utilizadas (granos triturados), hay una presencia mayor de compuestos en el extracto obtenido que para condiciones con un tamaño de grano mayor (granos enteros). Esto indica, que aumenta la composición de compuestos importantes como la cafeína al disminuir el tamaño de grano de café mediante la trituración.

IV.3.3 Influencia del porcentaje de humedad en el rendimiento y composición en los extractos obtenidos en el proceso de extracción convencional

Después de realizar las pruebas y determinar que al triturar los granos de café se favorece el rendimiento en el proceso de extracción convencional, se realizaron pruebas para determinar el porcentaje de humedad óptimo de trabajo en este tipo de procesos.

Se fijó un rango de trabajo entre 0 y 20% con intervalos de 10%, con la finalidad de verificar los valores reportados en la bibliografía [González, 2007], ya

que en este trabajo se obtuvo que 10% de humedad correspondía al valor óptimo para el proceso de extracción.

Como se puede observar en la Figura N°11, el rendimiento del proceso es directamente proporcional a la cantidad de agua absorbida por los granos de café, obteniéndose el mayor rendimiento para granos de café con 20% de humedad, lo que equivale a un tiempo de remojo de 31 minutos aproximadamente.

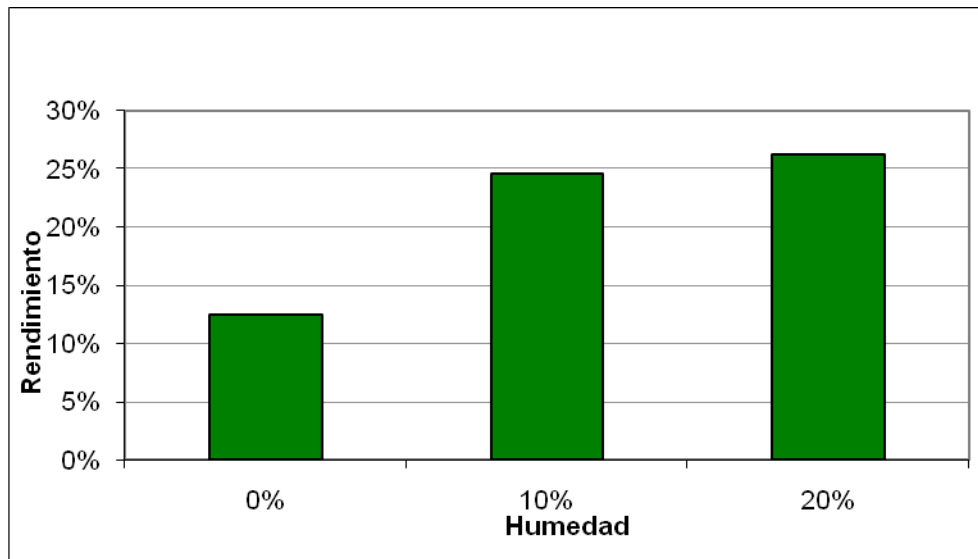


Figura N°11. Influencia del porcentaje de humedad en granos triturados utilizados en el proceso de extracción convencional

Seguidamente se presenta la figura N°12 donde se muestran los IR correspondientes a cada una de las pruebas realizadas para evaluar la influencia del porcentaje de humedad de los granos de café en el proceso de extracción convencional.

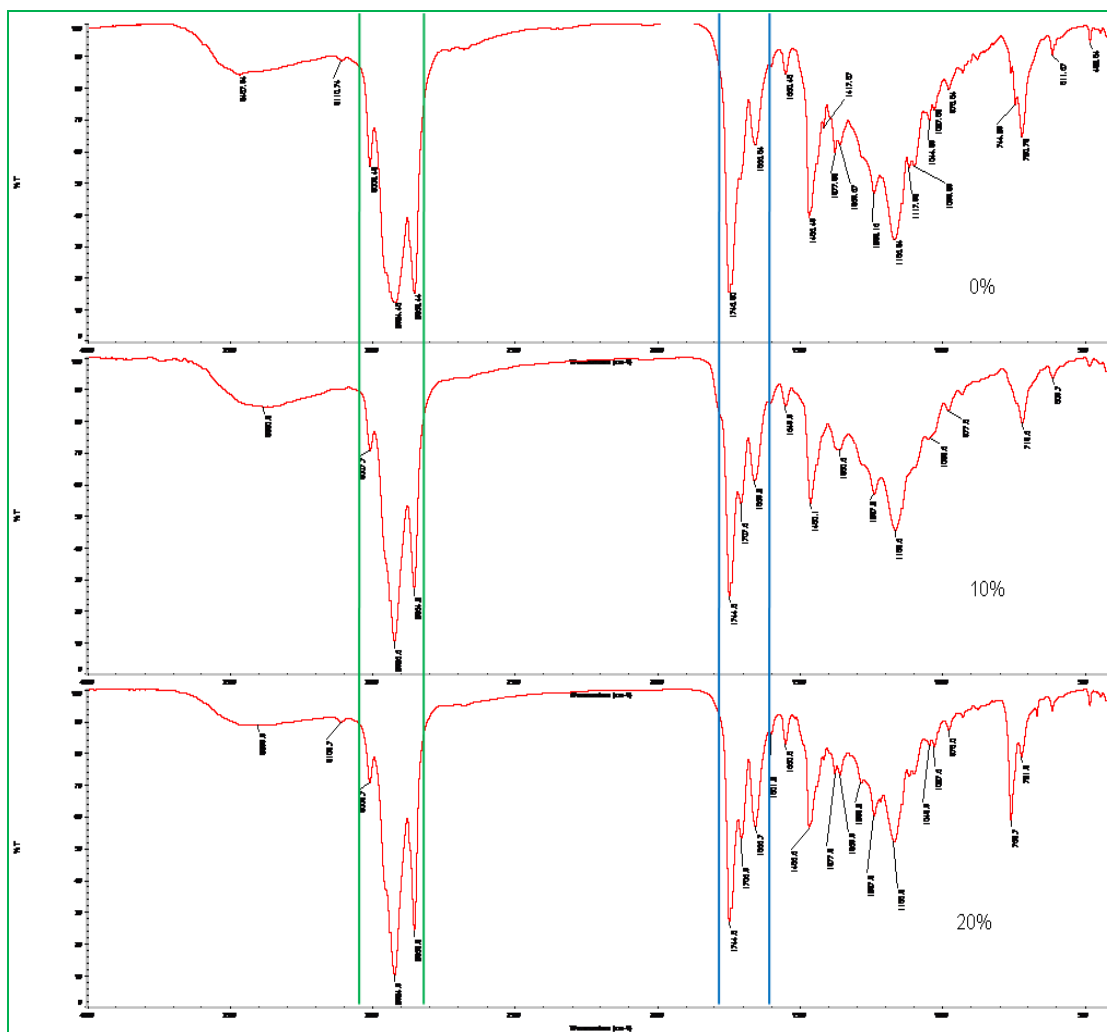


Figura N°12: IR EC pruebas para diferentes porcentajes de humedad, solvente acetato de etilo, granos triturados

Después de obtener los resultados sobre el solvente óptimo (acetato de etilo) y tamaño (triturado), se realizó el estudio para determinar la influencia el porcentaje de humedad de los granos de café en el proceso de extracción convencional, para 0, 10 y 20% de humedad. Observando la figura N°12, se hace evidente que para 20 % de humedad el proceso de extracción convencional es más eficiente con respecto a los demás porcentajes por poseer una mayor selectividad de extracción hacia la cafeína; esto se justifica al observar el tamaño de los picos del espectro infrarrojo, lo que

determina de manera indirecta que hay mayor presencia de un determinado compuesto en el extracto obtenido.

IV.4 Proceso de extracción supercrítica

Se realizó la evaluación del método de extracción supercrítica empleando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas, con el fin de obtener cafeína a partir de granos de café. Para ello, se desarrollaron una serie de experimentos que incluyeron variaciones de presión y temperatura, en el % de humedad de los granos y el tiempo de residencia en el equipo, para así determinar la mejor combinación de estas variables para obtener el más alto rendimiento en el proceso ya mencionado.

Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja a las muestras de extracto de café, para cada una de las experiencias llevadas a cabo. Para ello fue necesario realizar una liofilización (proceso utilizado para la eliminación de agua mediante desecación al vacío y a muy bajas temperaturas) a cada una de las muestras.

IV.4.1 Influencia de la variación de la presión en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica

En primer lugar se evaluó la influencia de la presión en el rendimiento del proceso fijando la temperatura en 70°C (temperatura óptima según [González, 2007]), realizando un barrido de presiones entre 1500 y 2500 psig, además se fijó el porcentaje de humedad, que según los resultados hallados en el proceso de extracción convencional se fijó en 20%.

En la figura N°13 se muestra el comportamiento del rendimiento del proceso en base húmeda en función de la presión, observándose el mayor rendimiento a 2500 psig y el menor rendimiento a 1500 psig, evidenciándose que la tendencia es directamente proporcional, es decir, a medida que aumenta la presión aumenta el rendimiento del proceso.

El máximo rendimiento obtenido a la temperatura constante seleccionada se fundamenta por el hecho de que a estas condiciones de presión y temperatura existe una mayor solubilidad de los componentes constituyentes del extracto hacia la fase supercrítica, tal como se esperaba de acuerdo a la bibliografía [Ordóñez, 2006], donde se encuentra que a presiones mayores de 3000 psig aumenta el rendimiento del proceso de descafeinización.

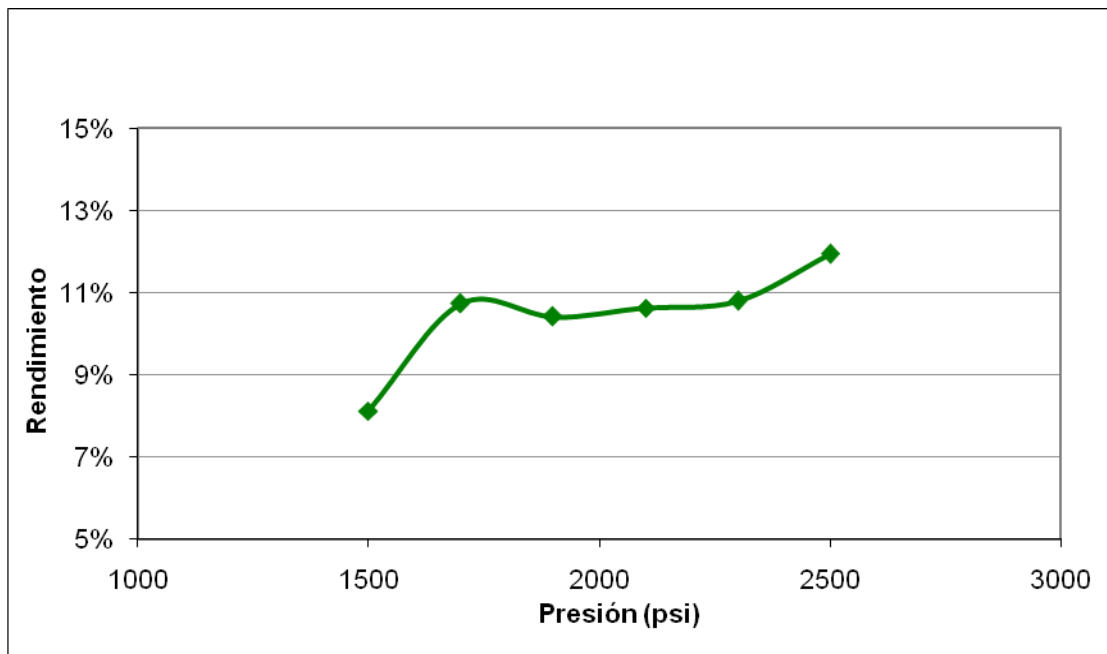


Figura N°13. Influencia de la variación de presión en el proceso de extracción supercrítica, utilizando granos triturados con 20% de humedad.

En la figura anterior se observa una tendencia de aumento del rendimiento con respecto al aumento en las presiones del proceso; sin embargo, a muy altas presiones es difícil mantener la condición de la presión de manera fija, por lo que se dan fluctuaciones en la misma y el rendimiento se puede ver afectado. Además, debido a una falla en el sistema de calentamiento en el equipo de extracción, se calentó el reactor en “baño de maría”, por lo que la condición de temperatura se mantuvo en el rango entre 65 y 72°C y esto ocasionó fluctuaciones en la presión de operación. Pese a lo mencionado anteriormente, las diferencias no son mayores al 2% respecto a las

presiones menores y menos de 4% respecto a las condiciones de mayor presión (2500 psig).

También se puede mencionar que al trabajar a presiones altas, el proceso de recolección de extracto resulta muy difícil, ya que el sistema de tuberías de la recolección se congela rápidamente por la expansión violenta del dióxido de carbono y causa taponamiento en las tuberías, lo que origina que la descarga no sea uniforme, esto puede ocasionar alteraciones en los rendimientos finales, ya que mucha cantidad de extracto se pierde al ambiente.

Como fue mencionado anteriormente, fue realizado un barrido de presiones (1500- 2500 psig) para determinar la presión de operación óptima, a una temperatura y porcentaje de humedad fijos. La figura N°14 muestra los IR obtenidos para cada uno de los extractos obtenidos experimentalmente.

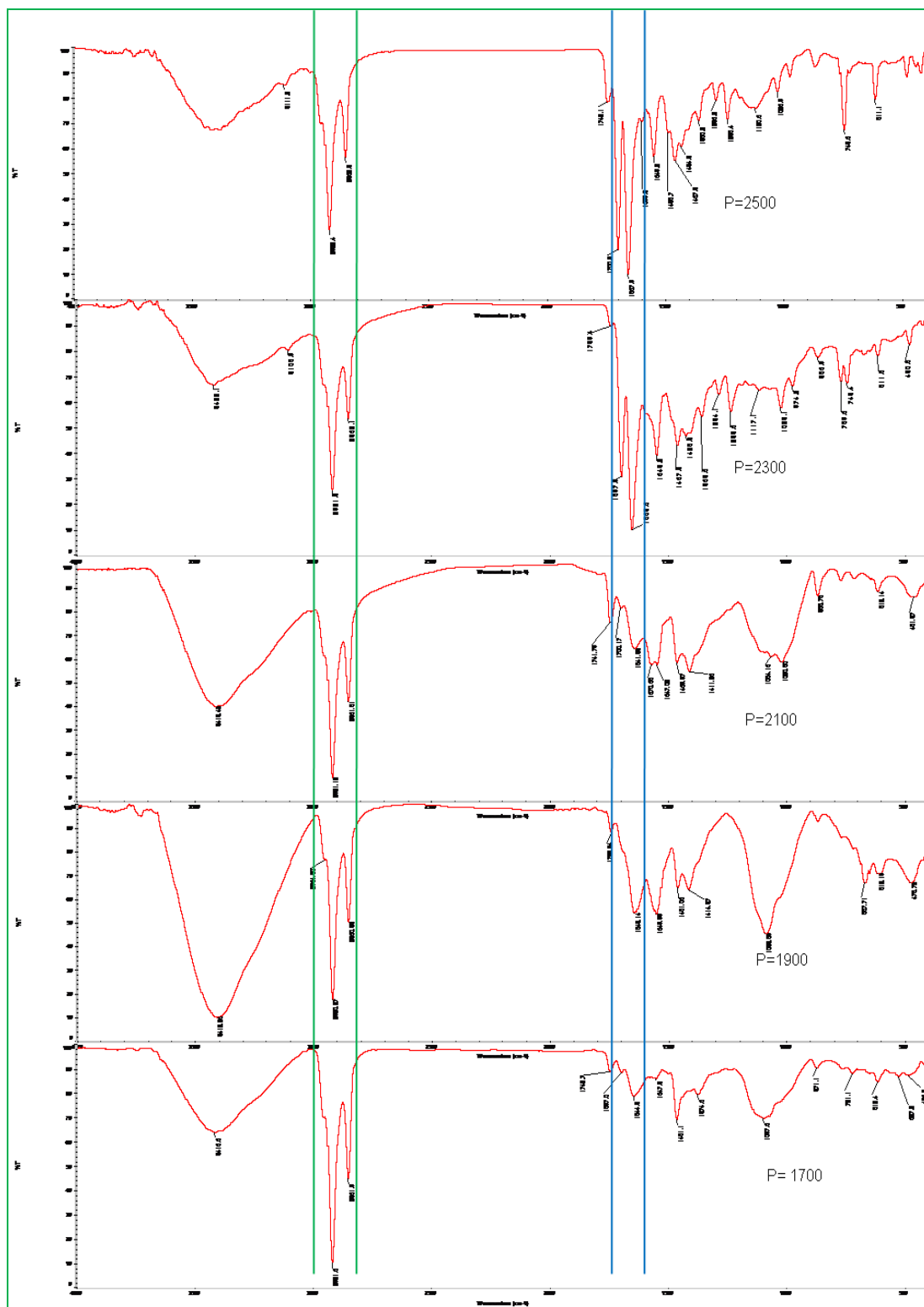


Figura N°14: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 70°C

Como se puede observar en la figura N°14, se ve favorecida la extracción de cafeína a las condiciones de presión y temperatura de 2500 psig y 70°C, al observar el espectro infrarrojo de ésta experiencia se presentan picos bien definidos en las bandas 1700 y 1658 cm^{-1} , las cuales corresponden a la cafeína, y menos definidos para otros compuestos presentes en el extracto, lo que refleja la alta selectividad del proceso de extracción supercrítica hacia la cafeína.

Sin embargo, al realizar el barrido de presiones, se hace evidente que las presiones más bajas no favorecen al proceso de extracción, a partir de una presión de 2100 psig, los picos obtenidos son menores y menos definidos que a presiones altas, además se observa la presencia de otros compuestos en la muestra cuya señal tiende a ser mayor. Esto evidencia que el proceso de extracción supercrítica se ve ampliamente favorecido a presiones mayores de 1900 psig; sin embargo, las extracciones a 2100 y 1900 psig aún reflejan bandas características de la cafeína, como 1640 y 1700 cm^{-1} , sólo que picos poco definidos.

Cabe mencionar que en el momento de recolectar el extracto de la prueba realizada a 1500 psig no se obtuvo la cantidad necesaria para realizar el análisis de IR, por ésta razón solo fue analizado su rendimiento y no su composición; esta prueba no pudo ser repetida debido a limitaciones en el equipo, ya que presentaba fugas y no permitió llegar a la presión deseada.

IV.4.2 Influencia de la variación de la temperatura en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica

La siguiente condición evaluada fue la temperatura, para ello se realizó el barrido de temperaturas a una presión fija de 2500 psig, debido a que con ésta se obtuvo el rendimiento más alto en las experiencias del barrido de presiones.

En la figura N°15 se muestra el comportamiento del rendimiento del proceso en base húmeda en función de la temperatura, observándose el mayor rendimiento a 70°C y el menor rendimiento a 40°C, esto se justifica ya que a estas condiciones

existe una mayor selectividad de los componentes hacia la fase supercrítica. [Ordóñez, 2006].

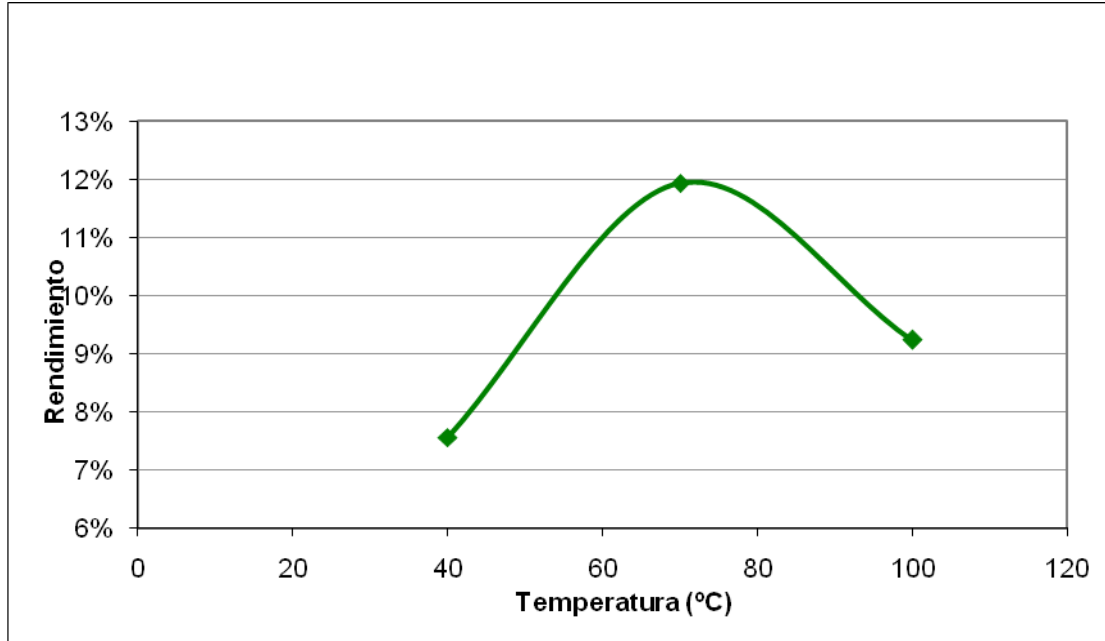


Figura N°15. Influencia de la temperatura sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados con 20% de humedad

Como se puede observar en la gráfica anterior, a mayores temperaturas el rendimiento del proceso disminuye, esto pudo deberse a que limitaciones del equipo, ya que a estas temperaturas las gomas que sellaban herméticamente el reactor de extracción se debilitaban y se rompían, lo que pudo ocasionar una fuga del extracto; además, se evidenció que los granos de café recolectados se encontraban quemados y con apariencia diferente a los obtenidos en el resto de las pruebas.

Como justificación a lo mencionado antes se tiene que según los reportes de la bibliografía [González, 2007] se propone un rango de estudio entre 40 y 80°C, observándose que después de 70°C se presenta una disminución en el rendimiento del proceso al igual que lo ocurrido en este Trabajo Especial de Grado.

Para evaluar la variación de la composición del extracto respecto a la temperatura de operación, se realizó el barrido de temperaturas a una condición de presión fija de 2500 psig (presión óptima). En la figura N°16 se muestra el

comportamiento de la composición del extracto en función de la temperatura, observándose diferencias entre los extractos obtenidos a 100 y 70°C; el espectro IR trabajando a 40°C no se pudo realizar debido a que la cantidad de extracto recolectada no era suficiente para la realización de la prueba.

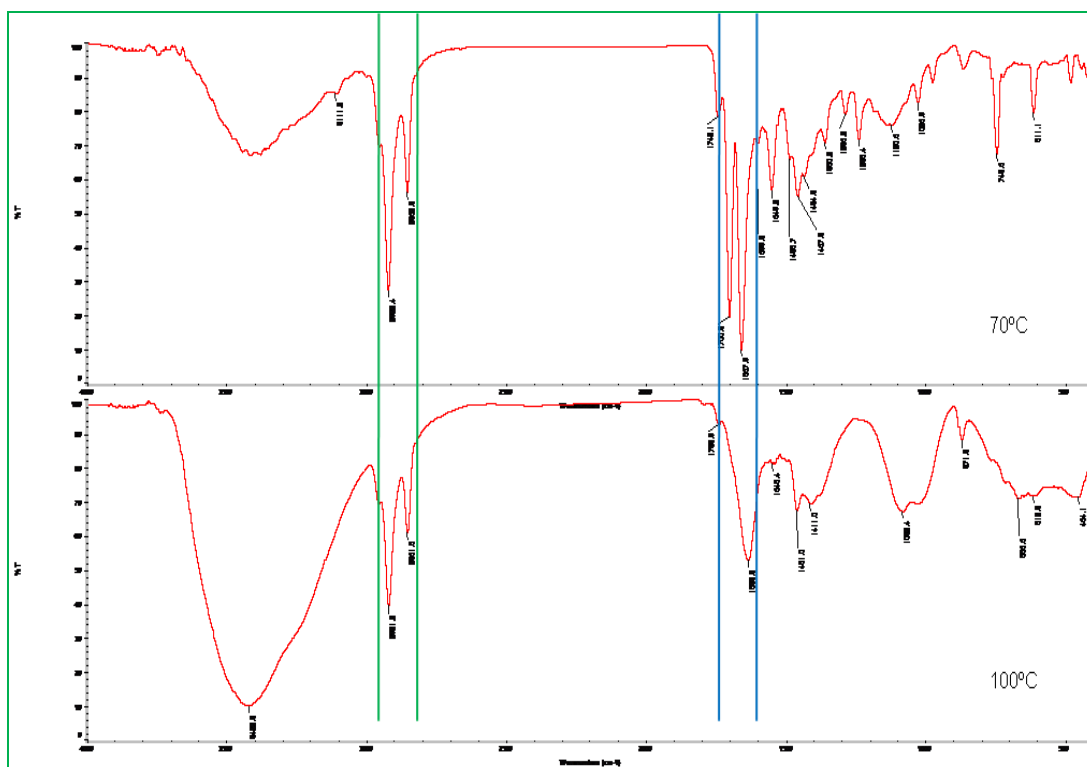


Figura N°16: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig

Al observar la Figura N°16, se hace evidente que el proceso de extracción supercrítica se ve favorecido a temperaturas cercanas a los 70°C, mientras que temperaturas mayores se evidencia una degradación de los componentes extraídos en el proceso, debido a esto no aparecen con gran intensidad en el espectro IR, lo que quiere decir que su concentración es muy baja. Temperaturas menores, como 40°C no favorecen al proceso, ya que no se extrajo la cantidad suficiente para ser analizado por IR.

IV.4.3 Influencia de la variación del porcentaje de humedad en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica

Otra condición evaluada durante este Trabajo Especial de Grado fue el porcentaje de humedad, ésta constituye una de las variables más importantes y de mayor influencia sobre el rendimiento del proceso de extracción supercrítica. En la bibliografía consultada [González, 2007] se recomienda utilizar 10% de humedad en los granos de café, por lo cual se decidió hacer un barrido de porcentajes de humedad, trabajando a 0, 10 y 20%, aunque cabe destacar que según las pruebas realizadas en el proceso de extracción convencional se obtuvieron mayores rendimientos cuando se trabajó con 20% de humedad y por eso se estableció como condición inicial en el proceso de extracción supercrítica.

En figura N°17, se puede observar el comportamiento del rendimiento obtenido en el proceso con respecto al porcentaje de humedad utilizado.

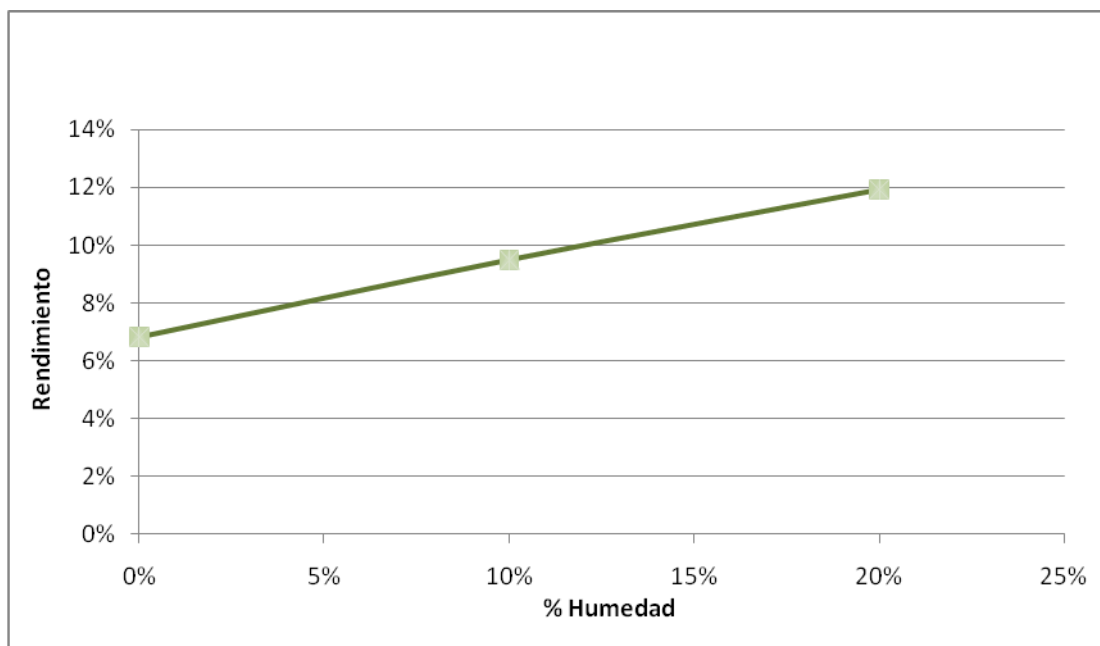


Figura N°17. Influencia del porcentaje de humedad sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados.

La gráfica anterior refleja que el rendimiento del proceso aumenta a medida que aumenta el porcentaje de humedad en la materia prima, observándose una tendencia directamente proporcional entre el % de humedad en los granos de café y el rendimiento obtenido en el proceso de extracción.

Es importante recalcar, que a 0% de humedad el proceso de extracción fue poco eficiente, el extracto obtenido fue muy poca cantidad y el olor del mismo no resultó tan agradable como operando a otras condiciones, esto puede significar que muchas sustancias volátiles del café y características del olor no fueron extraídas.

Seguidamente fue analizada la influencia que tiene el porcentaje de humedad en la matriz de granos de café sobre las composiciones de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica en función de los IR. A continuación se presenta la figura N°18, donde se muestran los espectros para las experiencias realizadas a 0, 10 y 20% de humedad.

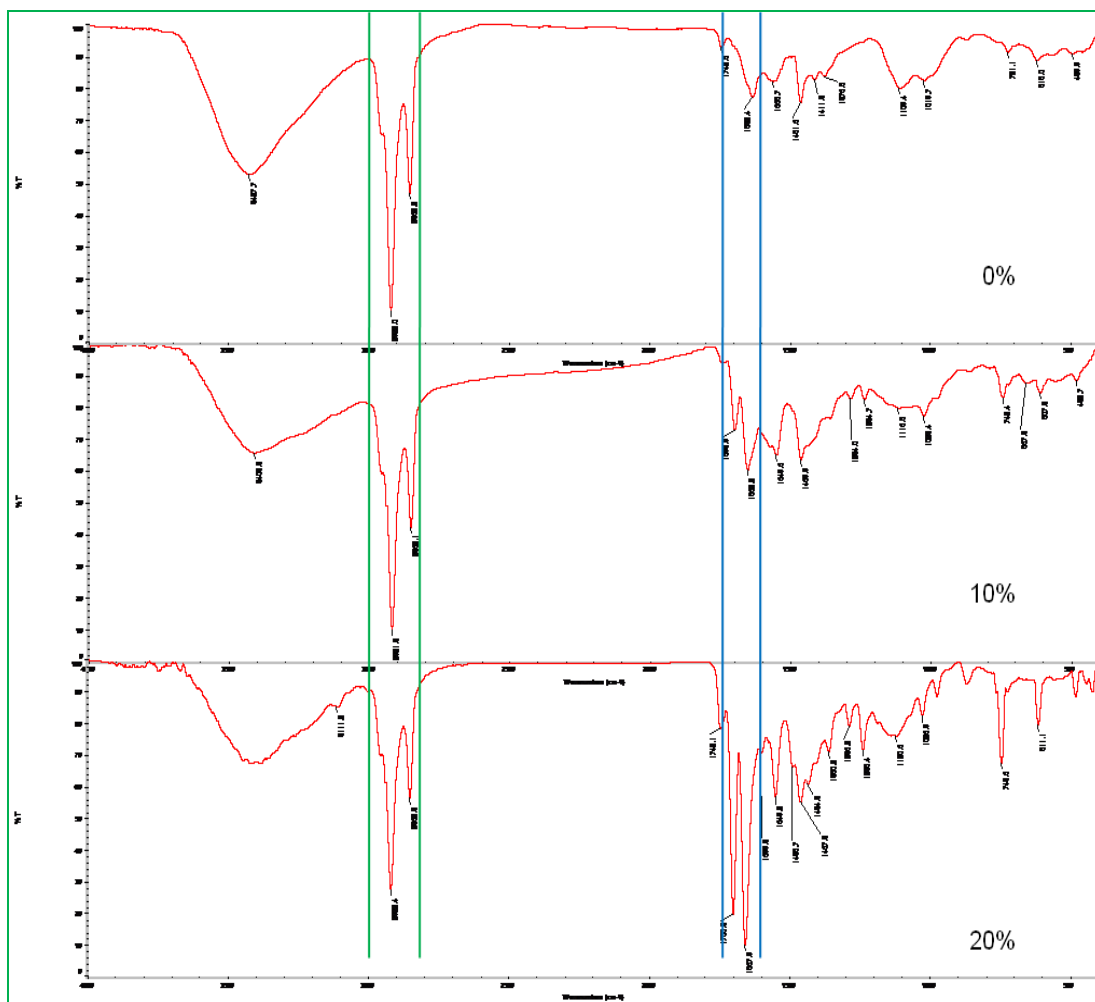


Figura N°18: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 2500 psig, 70°C

Al comparar los tres casos, se hace evidente que la extracción es más eficiente a medida que son humedecidos los granos de café, los casos para 0 y 10% de humedad muestran picos muy pequeños y poco definidos, donde no se observa alguna banda clara y específica que evidencie la presencia de cafeína o a algún otro compuesto extraído. Para el caso de 20% de humedad se obtienen picos de compuestos bien definidos y de gran tamaño, lo que refleja una concentración alta de cafeína y otros compuestos extraídos durante el proceso.

IV.4.4 Influencia de la variación del tiempo de extracción en el rendimiento y composición de los extractos obtenidos en el proceso de extracción supercrítica

Se determinó que el tiempo de extracción tiene una influencia significativa sobre el rendimiento del proceso, observándose para una misma condición de presión ($p=2500$ psig), temperatura ($T=70^{\circ}\text{C}$) y porcentaje de humedad ($\%H=20\%$), se varió el tiempo de extracción en un rango entre 60 y 120 minutos a intervalos de 30 minutos.

El tiempo de descarga también tiene su influencia sobre el rendimiento, este tiempo depende de la velocidad de descarga del equipo de extracción, ésta velocidad de descarga debe ser lenta y debe mantenerse la línea de descarga constantemente caliente para evitar que el dióxido de carbono se congele por el cambio brusco de presión y tapone la tubería; por estas razones no se puede trabajar con una velocidad de descarga constante y por tanto el tiempo de descarga es una variable que a pesar de ser importante depende de factores que no pueden ser ajustados con facilidad. El menor tiempo de descarga obtenido fue 25 minutos ($P=2500$ psig, $T=70^{\circ}\text{C}$ y $\%H=20\%$) y el mayor fue 60 minutos, esta misma anotación se encuentra reportada en la bibliografía [González, 2007].

En la figura N°19 se observa la influencia del tiempo de extracción con respecto al rendimiento obtenido en las experiencias de extracción supercrítica, se tiene una tendencia directamente proporcional entre el rendimiento y el tiempo de extracción, pudiéndose ver que para tiempos de extracción mayores a se obtiene un mayor rendimiento; aunque cabe destacar que según la bibliografía [González, 2007], para tiempos de extracción mayores a 150 minutos el extracto obtenido presenta un olor desagradable lo que puede implicar degradaciones en el extracto y a tiempos de extracción menores de 45 minutos el rendimiento era bastante bajo, conclusión también alcanzada en este Trabajo Especial de Grado.

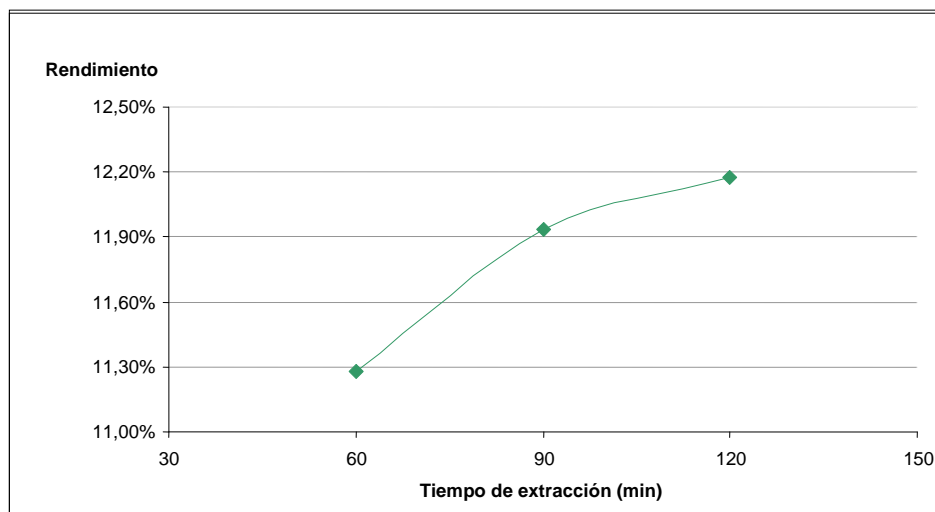


Figura N°19. Influencia del tiempo de extracción sobre el proceso de extracción supercrítica utilizando granos triturados con 20% de humedad.

Cabe mencionar que el tiempo de extracción en el proceso es una variable que no se puede controlar con facilidad ya que, este tiempo a su vez depende del tiempo en que el equipo alcanzara la presión de operación deseada mediante el calentamiento del equipo de presurizado, por lo que resultó ser un tiempo variable. En el caso de este Trabajo Especial de Grado, el tiempo de extracción fue contabilizado a partir del momento en que el equipo alcanzaba las condiciones de operación requeridas.

A continuación se presenta la figura N°20, donde se muestran los espectros de infrarrojo para las experiencias en donde se evaluó la influencia del tiempo de residencia en el proceso de extracción supercrítica

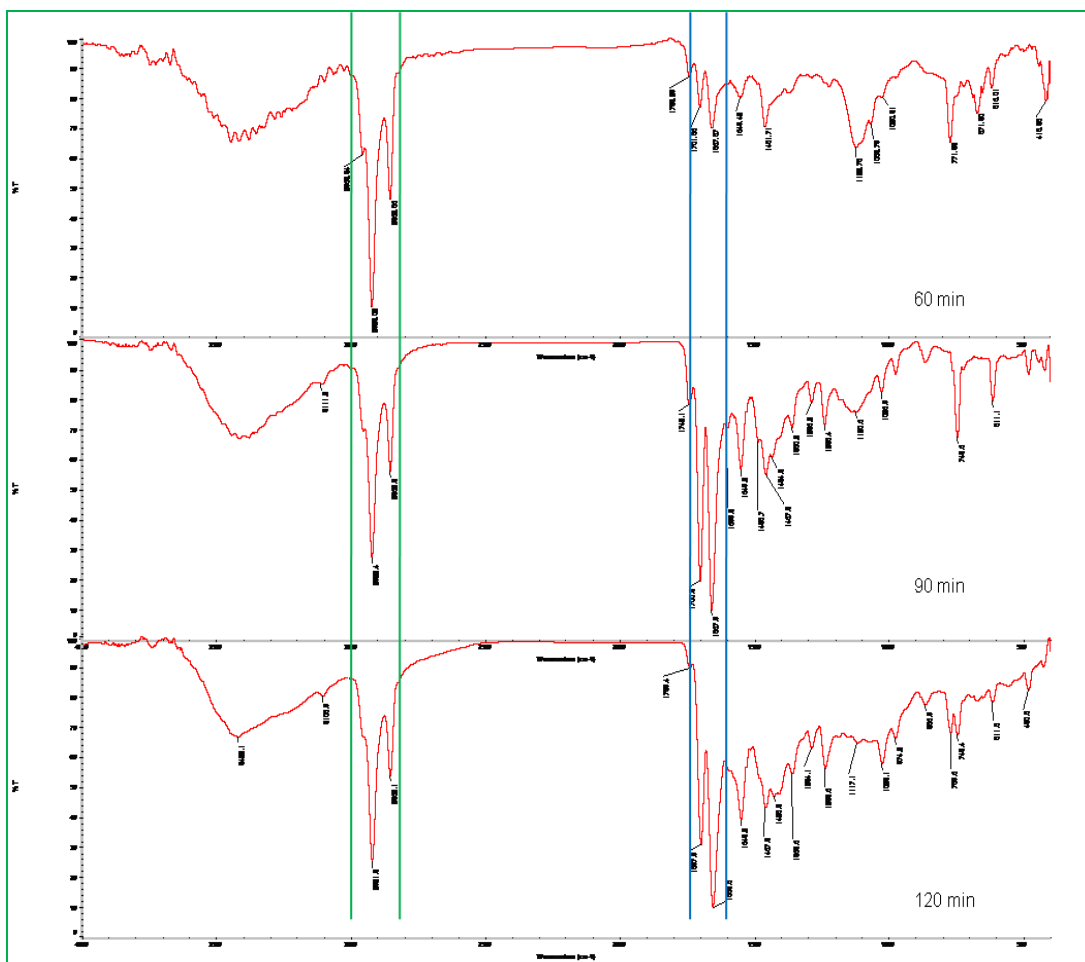


Figura N°20: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C

Al observar la figura anterior, se hace evidente que el tiempo de extracción es fundamental en el proceso de extracción supercrítica, las concentraciones varían en gran cantidad en los extractos obtenidos en las distintas experiencias.

Esto significa entonces que el tiempo de extracción no sólo tiene una influencia importante sobre el rendimiento del proceso de extracción supercrítica, sino también sobre la composición del extracto obtenido, obteniéndose una relación directamente proporcional entre el tiempo de extracción y la composición del extracto.

IV.5 Comparación de los resultados obtenidos en los procesos de extracción convencional y extracción supercrítica

En el proceso de extracción convencional se obtuvo un rendimiento máximo de 26,22% utilizando como solvente acetato de etilo, las mejores condiciones de la materia prima son: granos triturados y porcentaje de humedad de 20%. Los espectros de infrarrojo correspondientes a las pruebas de extracción convencional reflejan una serie de compuestos de café extraídos como ácidos grasos, entre otros, además de la cafeína. En el proceso de extracción supercrítica se obtuvo un rendimiento máximo de 12.17 %, las condiciones óptimas para el proceso de extracción fueron: presión de 2500 psig, temperatura de 70°C, 20% de humedad en los granos y un tiempo de extracción de 120 minutos. Los espectros de infrarrojo correspondientes a las pruebas de extracción supercrítica reflejan la presencia de cafeína en una cantidad mayor con respecto a la de otros compuestos del café.

En el proceso de extracción convencional se obtiene un rendimiento mayor con respecto al proceso de extracción supercrítica, por lo que es un proceso recomendable si no importa la pureza del extracto y si el factor económico es un limitante, sin embargo si el objetivo de la extracción es obtener un extracto de alta pureza en cafeína es recomendable el proceso de extracción supercrítica, ya que tiene mayor selectividad hacia la cafeína que el proceso de extracción convencional, sin embargo, los costos de equipos son mayores por las condiciones de operación de los mismos.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones después de analizar los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado.

- ✓ El acetato de etilo es el solvente óptimo para el proceso de extracción de cafeína tipo Soxhlet, las condiciones óptimas de los granos de café son: triturados y con un 20% de humedad.

- ✓ Se realizó satisfactoriamente el acondicionamiento y puesta en marcha del equipo de extracción supercrítica para la realización de la extracción de cafeína a partir de las semillas de café.

- ✓ El proceso de extracción supercrítica refleja una mayor selectividad hacia la cafeína que los procesos de extracción convencional con solventes.

- ✓ El dióxido de carbono tiene la capacidad de extracción de la cafeína presente en la matriz de las semillas de café.

- ✓ Para lograr obtener extracto de las semillas del café vía extracción supercrítica se requiere que el grano se triture y se humedezca con agua en un 20%; además se necesita que el enfriamiento durante la recolección del extracto se realice con hielo.

- ✓ Temperaturas aproximadas a 100°C causan degradaciones térmicas que afectan el proceso de extracción supercrítica de cafeína y además alteran la materia prima quemándola.

- ✓ El rendimiento del proceso de extracción supercrítica aumenta a medida que aumenta la presión de operación pero no a temperaturas mayores de la óptima (70°C).

- ✓ La influencia del tiempo de extracción y del tiempo de descarga es significativa en el proceso y tiene un efecto apreciable en el rendimiento.
- ✓ El rendimiento del proceso de extracción supercrítica aumenta a medida que el tiempo de extracción es mayor.
- ✓ El mayor rendimiento en base húmeda obtenido para la extracción supercrítica a partir de las semillas de café se ubica a P=2500 psig, T=70°C y t=120 min, con un valor de 12,17% p/p para un ciclo de extracción.
- ✓ Hay presencia de otros compuestos pertenecientes al café tales como: ácido linoléico, ácido palmítico, ácido caféico, 3-metilpiridina, piridina, éster metílico del ácido nicotínico, ácido fórmico y glicina obtenidos mediante los dos procesos de extracción de extracción.
- ✓ Se pudo corroborar la existencia de cafeína en los extractos obtenidos usando espectroscopia infrarroja.

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las principales recomendaciones que deberían tomarse en cuenta para la realización de trabajos posteriores al presente.

- ✓ Colocar una bomba en la sección de presurizado del equipo de extracción supercrítica a fin de poder realizar estudios en un rango más amplio de presión; utilizar unos recipientes de extracción que soporten alta presión (> 3000 psig) y válvulas de alivio adecuadas.
- ✓ Instalar un sistema de control automático de temperatura y presión en el montaje, con la finalidad de que el monitoreo y control de estas variables sea el adecuado.
- ✓ Realizar cambios dentro del equipo de extracción supercrítica: cambiar todas las uniones de cobre por uniones de acero para que sean del mismo material que las válvulas y tuberías y así evitar que éstas se aíslen.
- ✓ Mejorar el diseño del recipiente de recolección de extracto (recipiente de vidrio) para evitar que el extracto quede adherido a las paredes del mismo.
- ✓ Hacer un estudio de la influencia del grado de tueste del grano del café sobre el rendimiento del proceso, ya que de este nivel de tostado va a depender la humedad del grano.
- ✓ Instalar reguladores de flujo a la salida del gas de descarga, a fin de mantener regulada la velocidad durante la descarga del extracto.

- ✓ Realizar la cuantificación de los componentes presentes en los extractos en un equipo de Espectrometría de Masas que tenga capacidad de manejar una mayor cantidad de unidades de masa.
- ✓ Hacer un estudio donde se consideren tamaños de partícula inferiores a los utilizados en este Trabajo Especial de Grado, y determinar su influencia sobre el rendimiento y la calidad de los extractos obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

Armas G., C. y Corredor S., J (2007). **Comparacion de procesos de extracción del aceite esencial del vetiver (Chrysopogon zizanoides (L) Roberty)**. Trabajo especial de grado. UCV, Caracas.

Biblioteca Luis Ángel Arango (2001). **Extracción de fluidos supercríticos: realidad o fantasía**. Colombia: Prada Alonso, Fabián. Disponible en: <http://www.lablaa.org/blaavirtual/quimica/quimicart/extracc1.htm>. [Consulta: 2008, abril 28]

Corral Paya, A. (2006). **Fundamentos y funciones de la espectrometría de masas**. Universidad de Valencia. Disponible en: <http://mural.uv.es/calooan/>. [Consulta: 2008, mayo 20]

Creel, Howard, Trends in Polymer Science, Elsevier, 1993, vol.1, no.11, pp.336-342
Prospects for the Analysis of High Molar Mass Polymers Using MALDI Mass Spectrometry.

Descafeinización del café. Disponible en:
<http://www.foodinfo.net/es/products/coffee/decaf.htm>. [Consulta: 2008, mayo 13]

Enciclopedia Hispánica, 1992. **Café**. Tomo III. Enciclopedia Británica Publishers, Inc.

Fernández, Diego (1997). **Fluidos Supercríticos**. Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Asociación Ciencia Hoy. Vol 8 N° 43. Disponible en: www.cienciahoy.retina.ar/hoy43/fluid43.htm. [Consulta: 2008, Abril 27].

Gran Enciclopedia Médica, 1985. **Cafeína**. Tomo II. Ediciones Sarpe. Madrid

González, Sara. (2007). **Extracción de cafeína del café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas**. Trabajo especial de grado. UCV, Caracas.

Hiang Kie Group. **Asia's Finest Coffe Decaf Plant**. 20 Febrero 1999. Disponible en: <http://www.Hiangkie.com.sg/process.html>. [Consulta: 2008, abril 29]

Historia del café en Venezuela. Disponible en: http://www.cafeimperial.com/venezuela_esp.php. [Consulta: 2008, mayo 17]

Katz, S.N. “**Decaffeination of Coffe.**” **Coffe. Technology**. Ed. Clarke R.J and R Macrae. New York: Elsevier Applied Science 1987

Las drogas tal cual... Cafeína. Disponible en: <http://www.mind-surf.net/drogas/cafeina.htm>. [Consulta: 2008, abril 22]

Lavanaia, U. C. (2003). **Other Uses, and Utilization of Vetiver: Vetiver Oil**. Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Plants, Lucknow – 226 015, India.

Nakamoto K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.

Ordoñez, Andrés y otros (2006). **Estudio comparativo de la extracción de cafeína con CO₂ supercrítico y acetato de etilo**. Revista de Ingeniería Universidad de Los Andes [Revista en línea]. Disponible en: <http://revistaing.uniandes.edu.co/index.php?idr=26&ids=32&ida=322&ri=095e6df275e7da9b3fd38049a000fbf3>. [Consulta: 2008, mayo 5]

Ordoñez, Juan. **Tecnología de los Alimentos, volumen 1: Componentes de los Alimentos y Procesos**. Editorial Síntesis, S.A., España, 1998.

Perry, John A. **Introduction to Analytical Gas Chromatography: History, Principles and Practice**. Vol. 14. Chromatographic Science Series. Marcel Dekker.1981

Pintauro, Nicholas D. **Coffee Solubilization: Commercial Process and Techniques**. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1975

Silva, N. (1994). **Caracterización Química y Física del Café (Arábica Typica), cultivado en diferentes zonas del País**”, Caracas, Venezuela: Curso de Interfacultades de post-grado en Ciencias y Tecnología de Alimentos. 425p.

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. UCV, Caracas.

ANEXOS

[ANEXO I]: Imagen del equipo de extracción convencional

En esta sección de los anexos se presentan las imágenes de los diferentes equipos que conforman todo el sistema de extracción convencional.



Figura N°21. Equipo de extracción convencional

[ANEXO II]: Imágenes de los equipos de extracción supercrítica

En esta sección de los anexos se presentan las imágenes de los diferentes equipos que conforman todo el sistema de extracción supercrítica, según se muestran en el diagrama de flujo del proceso en la sección 3.3.



Figura N°22. A la izquierda: Bombona de CO2 Invertida. A la derecha: Recipiente de Alimentación y Presurizado.



Figura N°23. Manómetro del equipo de extracción



Figura N°24. Equipo de extracción acoplado al recipiente recolector de muestras



Figura N°25. Equipo de extracción



Figura N° 26. A la izquierda: Recipiente para Toma de Muestras. A la derecha: Recipiente de Almacenamiento del Extracto.



Figura N° 27. Resistencia eléctrica

[ANEXO III]: Determinación de las características y propiedades físicas iniciales de la materia prima

En esta sección de los anexos se presentan las tablas de los datos experimentales y las ecuaciones utilizadas para determinar algunas de las propiedades físicas de la materia prima (granos de café), tales como: tamaño de grano, humedad del grano tostado, y la cantidad de agua absorbida por el grano de café.

A) Determinación del tamaño del grano de café

A continuación se presenta la tabla N°9 donde se pueden observar los datos experimentales (tamaño de grano y peso retenido en la malla) y la distribución granulométrica (porcentaje de retenido) del grano de café empleado como materia prima en el proceso de extracción supercrítica. Se disponía de una serie de mallas de diferentes aberturas (5mm; 3mm; 2mm; 1,5mm; 1mm y 0,5mm) y se realizó una clasificación del grano de café triturado para tener una idea de cual era el tamaño de grano de café promedio en la experiencia. El tamaño del grano de café era muy irregular debido a que la trituración del mismo se hizo manualmente.

Tabla N°9. Distribución del Tamaño de Grano del Café

Tamaño de grano (mm)	Peso retenido (g)	Porcentaje retenido (%)
6	5.0987	12.88
4	7.5494	19.07
3	12.3584	31.22
2	5.9456	15.02
1.5	4.9796	12.58
0.5	3.6498	9.22
Totales	39.5815	100.00

En la figura N°28 se puede observar una representación gráfica de la tabla mostrada anteriormente. En esta gráfica se representa la distribución granulométrica

del grano de café observándose que el tamaño de grano promedio es de 3mm que es donde se tiene el mayor porcentaje de peso retenido.

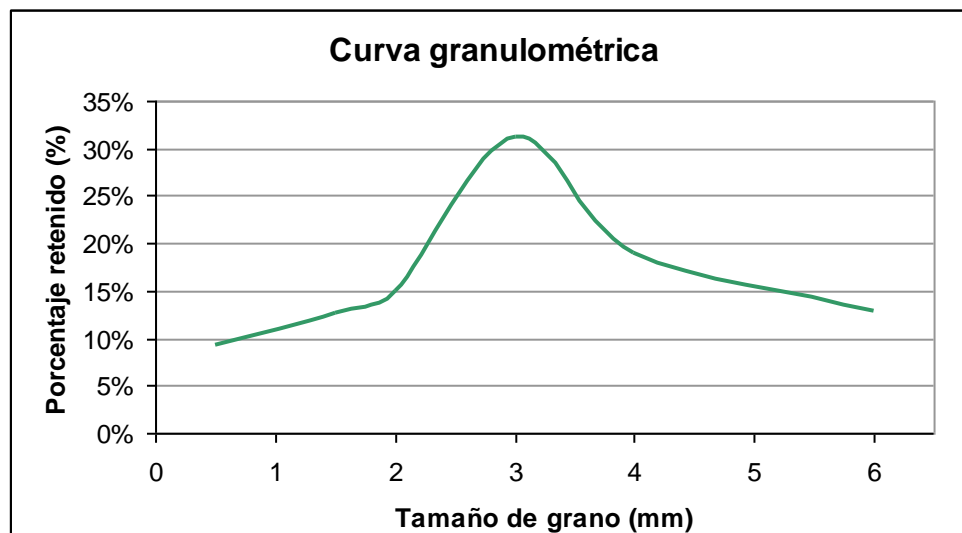


Figura N°28. Curva Granulométrica de la Materia Prima (Café)

B) Determinación de la Humedad del Grano de Café Tostado

A continuación se presenta la tabla N°10 donde se pueden observar los datos experimentales (masa inicial y final del grano) y el resultado (porcentaje de humedad del grano tostado) después de que el grano de café se sometió a un proceso de secado durante 24 horas a 100 °C. El proceso de secado consistió en colocar los granos de café en una estufa y dejarlos allí durante 24 horas para determinar el porcentaje de humedad que tenía el grano de café tostado comercial (humedad inicial de la materia prima), el resultado promedio arrojado para tres muestras fue de 3.04% de humedad.

Tabla N°10. Humedad del grano de café en el proceso de secado

N° experiencia	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Porcentaje de humedad (%)
1	5.1030	4.4981	3.04
2	5.1236	4.9667	3.06
3	5.2659	5.1065	3.03
Promedio			3.04

Seguidamente se presenta la ecuación para calcular la humedad del grano tostado:

$$\%H = \frac{(Mi - Mf)}{Mi} * 100 \quad (\text{Ec. N}^\circ 1)$$

Donde:

%H: Porcentaje de humedad del grano tostado, (%)

Mi: Masa inicial del grano (antes del secado), (g)

Mf: Masa final del grano (después del secado), (g)

$$\%H = \frac{(5.1030 - 4.4981)}{5.1030} * 100 = 3.04$$

C) Determinación de la Cantidad de Agua Adsorbida por Grano de Café

A continuación se presenta la tabla N°11 donde se pueden observar los datos experimentales (tiempo de adsorción de agua, masa inicial y final del grano) y el resultado (cantidad de agua absorbida) después de que el grano de café se sometió a un proceso de humedecimiento en agua. Este ensayo se realizó con la finalidad de observar en cuanto tiempo el grano de café absorbía agua para aumentar el porcentaje de humedad del mismo.

Tabla N°11. Adsorción de agua del grano de café en diferentes tiempos

N° Experiencia	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo adsorción (min)	Cantidad agua adsorbida (%)
1	20.1103	24.0997	30	19.09
2	20.1103	25.6675	60	24.03
3	20.1103	26.6300	90	26.77
4	20.1103	27.2450	120	28.43
5	20.1103	27.5230	150	29.15

Seguidamente se presenta la ecuación para calcular el porcentaje de adsorción de agua del grano de café:

$$\% A = \frac{Mf - Mi}{Mf} * 100 \quad (\text{Ec. N}^\circ 2)$$

Donde:

%A: Cantidad de agua absorbida por la materia prima en un determinado tiempo, (%)

Mf: masa final de la materia prima (después de la adsorción de agua), (g)

Mi: masa inicial de la materia prima (antes de la adsorción de agua), (g)

$$\% A = \frac{24.0997 - 20.1103}{24.0997} * 100 = 19.09\%$$

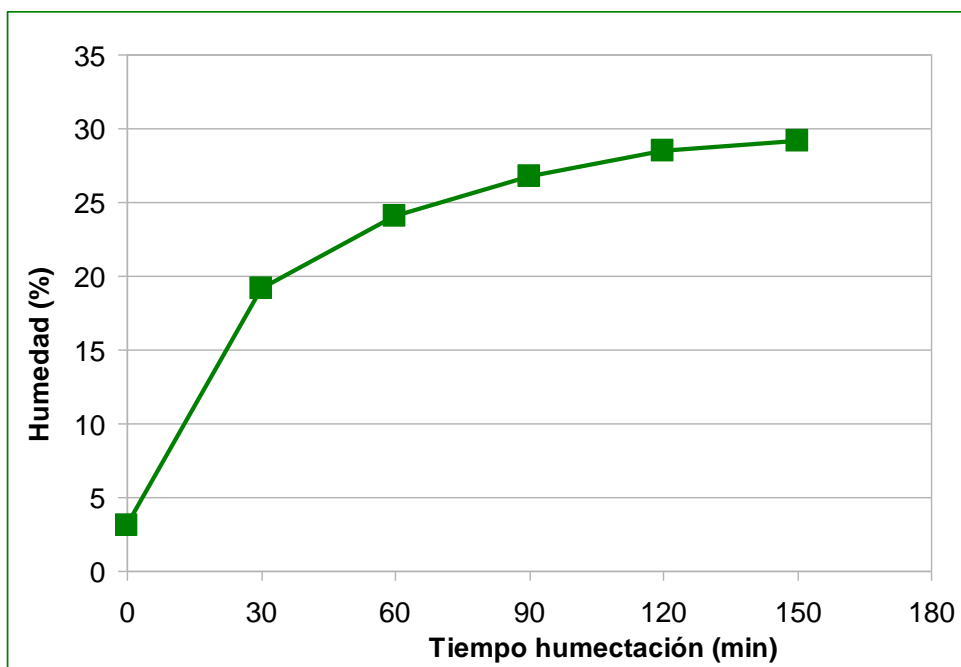


Figura N°29. Curva Absorción de agua de la Materia Prima (Café)

[ANEXO IV]: Datos Experimentales del Proceso de Extracción Convencional

En esta sección de los anexos se presentan las tablas de los datos experimentales recolectados durante el proceso de extracción convencional de cafeína de las semillas del café utilizando diferentes solventes orgánicos.

A continuación se presenta la tabla N°12 donde se muestran los resultados de las pruebas usando los diferentes solventes probados.

Tabla N°12. Variación de solventes orgánicos, usando tamaño de grano y % de humedad fijos

N° Experiencia	1	2	3	4
Solvente	Hexano	Acetato de etilo	Ciclohexano	Agua
Volumen de solvente (ml)	250	250	250	250
% Humedad (%)	0	0	0	0
Tamaño de grano	Entero	Entero	Entero	Entero
Tiempo de residencia (horas)	24	24	24	24
Masa inicial (g)	50.0000	50.0000	50.0000	50.0000
Masa final (g)	47.1169	46.4512	46.8970	39.0318
Rendimiento (%)	5.77	7.10	6.21	21.94

A continuación se presenta la tabla N°15 donde se muestra la variación del tamaño de grano de café, utilizando como solvente acetato de etilo y manteniendo un % de humedad de 0%.

Tabla N°15. Variación de tamaño de grano, usando acetato de etilo y % de humedad fijos

N° Experiencia	1	2
Solvente	Acetato de etilo	Acetato de etilo
Volumen de solvente (ml)	250	250
% Humedad (%)	0	0
Tamaño de grano	Entero	Triturado
Tiempo de residencia (horas)	24	24
Masa inicial (g)	50.0000	50.0000
Masa final (g)	47.1169	43.7887
Rendimiento (%)	5.77	12.42

Seguidamente se presenta la tabla N°16 donde se muestra la variación del porcentaje de humedad en el proceso de extracción convencional, usando como solvente acetato de etilo y con granos de café triturados.

Tabla N°16. Variación del % de humedad, usando tamaño de grano triturado y solvente acetato de etilo

N° Experiencia	1	2	3
Solvente	Acetato de etilo	Acetato de etilo	Acetato de etilo
Volumen de solvente (ml)	250	250	250
% Humedad (%)	0	10	20
Tamaño de grano	Triturado	Triturado	Triturado
Tiempo de residencia (horas)	24	24	24
Masa inicial (g)	50.0000	50.0000	50.1320
Masa final (g)	43.7887	37.6862	36.9890
Rendimiento (%)	12.42	24.63	26.22

[ANEXO V]: Datos Experimentales del Proceso de Extracción Supercrítica

En esta sección de los anexos se presentan las tablas de los datos experimentales recolectados durante el proceso de extracción supercrítica de cafeína de las semillas del café utilizando como solvente dióxido de carbono.

A continuación se presenta la tabla N°17 donde se muestra la variación de la presión en el proceso de extracción supercrítica a una temperatura constante. De igual manera se presenta el tiempo de extracción y de descarga empleado en la experiencia, la masa de materia prima inicial, la humedad del grano, la masa final de los granos de café después de ser sometidos a un proceso de secado durante 24 horas para eliminar el agua.

Tabla N°17. Variación de la presión a temperatura, % de humedad y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados

N° Experiencia	1	2	3	4	5	6
Presión (psig)	2500	2300	2100	1900	1700	1500
Temperatura (°C)	70	70	70	70	70	70
% Humedad (%)	20	20	20	20	20	20
Tiempo de extracción (min)	90	90	90	90	90	90
Tiempo de descarga (min)	60	60	60	45	45	25
Masa inicial (g)	50.0550	50.0407	50.1749	50.0080	50.3386	50.5688
Masa final (g)	44.0817	44.6400	44.8445	44.8015	44.9367	46.4625
Rendimiento (%)	11.93	10.79	10.62	10.41	10.73	8.12

A continuación se presenta la tabla N°18 donde se muestra la variación de la temperatura en el proceso de extracción supercrítica a una presión constante. De igual manera se presenta el tiempo de extracción y de descarga empleado en la experiencia, la masa de materia prima inicial, la humedad del grano, la masa final de los granos de café después de ser sometidos a un proceso de secado durante 24 horas para eliminar el agua.

Tabla N°18. Variación de la temperatura a presión, % de humedad y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados

N° Experiencia	1	2	3
Temperatura (°C)	40	70	100
Presión (psig)	2500	2500	2500
% Humedad (%)	20	20	20
Tiempo de extracción (min)	90	90	90
Tiempo de descarga (min)	60	60	45
Masa inicial (g)	50.2912	50.0550	50.2152
Masa final (g)	46.4880	44.0817	45.5790
Rendimiento (%)	7.56	11.93	9.23

Seguidamente se presenta la tabla N°19 donde se muestra la variación del porcentaje de humedad en el proceso de extracción supercrítica a una presión constante y temperatura constantes. De igual manera se presenta el tiempo de extracción y de descarga empleado en la experiencia, la masa de materia prima inicial, la masa final de los granos de café después de ser sometidos a un proceso de secado durante 24 horas para eliminar el agua.

Tabla N°19. Variación del % de humedad a presión, temperatura y tiempo de extracción fijos utilizando granos de café triturados

N° Experiencia	1	2	3
% Humedad (%)	0	10	20
Presión (psig)	2500	2500	2500
Temperatura (°C)	70	70	70
Tiempo de extracción (min)	90	90	90
Tiempo de descarga (min)	50	50	60
Masa inicial (g)	50.2514	50.3282	50.0550
Masa final (g)	46.8356	45.5528	44.0817
Rendimiento (%)	6.80	9.49	11.93

Por último, se presenta la tabla N°20 donde se muestra la variación del tiempo de extracción en el proceso de extracción supercrítica a una presión constante y temperatura constantes. De igual manera se presenta el tiempo de descarga empleado en la experiencia, el % de humedad, la masa de materia prima inicial, la masa final de los granos de café después de ser sometidos a un proceso de secado durante 24 horas para eliminar el agua.

Tabla N°20. Variación del tiempo de extracción a presión, temperatura y % de humedad fijos utilizando granos de café triturados

N° Experiencia	1	2	3
Tiempo de extracción (min)	60	90	120
Presión (psig)	2500	2500	2500
Temperatura (°C)	70	70	70
% Humedad (min)	20	20	20
Tiempo de descarga (min)	45	60	60
Masa inicial (g)	50.7723	50.0550	50.3125
Masa final (g)	45.0440	44.1879	44.0817
Rendimiento (%)	11.28	11.93	12.17

[ANEXO VI]: IR compuestos presentes en el café

A continuación se presenta el espectro de IR de algunos de los compuestos presentes en el café, usados como patrón de comparación en el análisis de los IR obtenidos para cada extracto antes presentado.

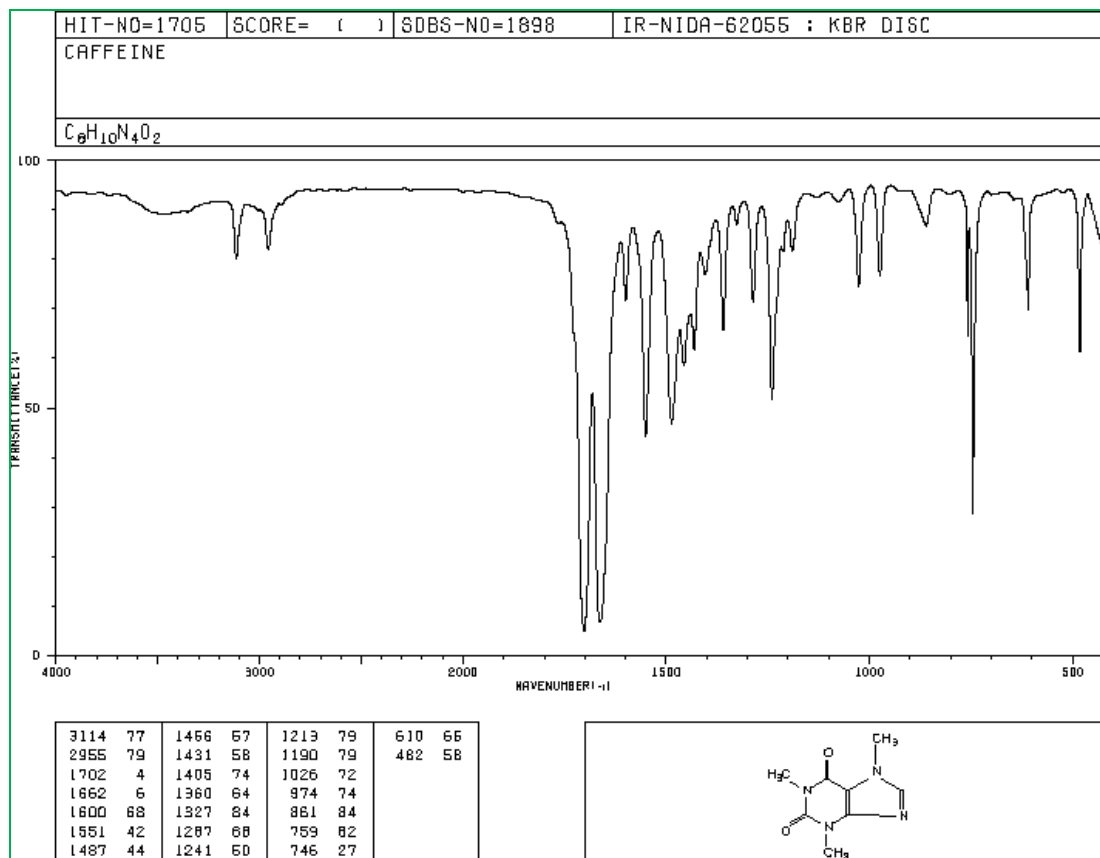


Figura N°30. IR cafeína

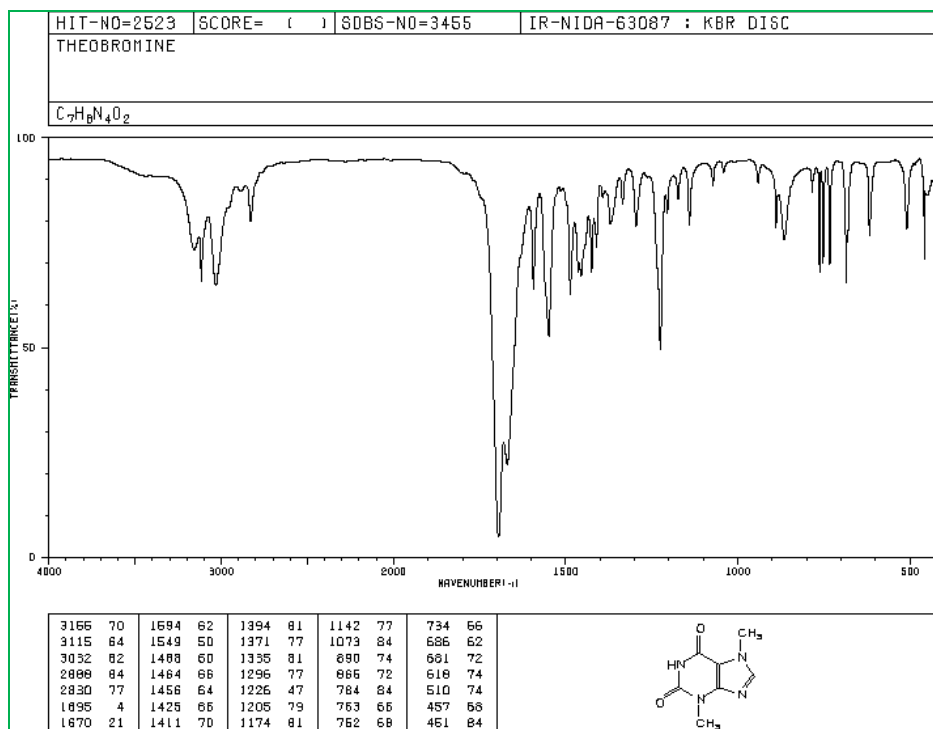


Figura N°31. IR teobromina

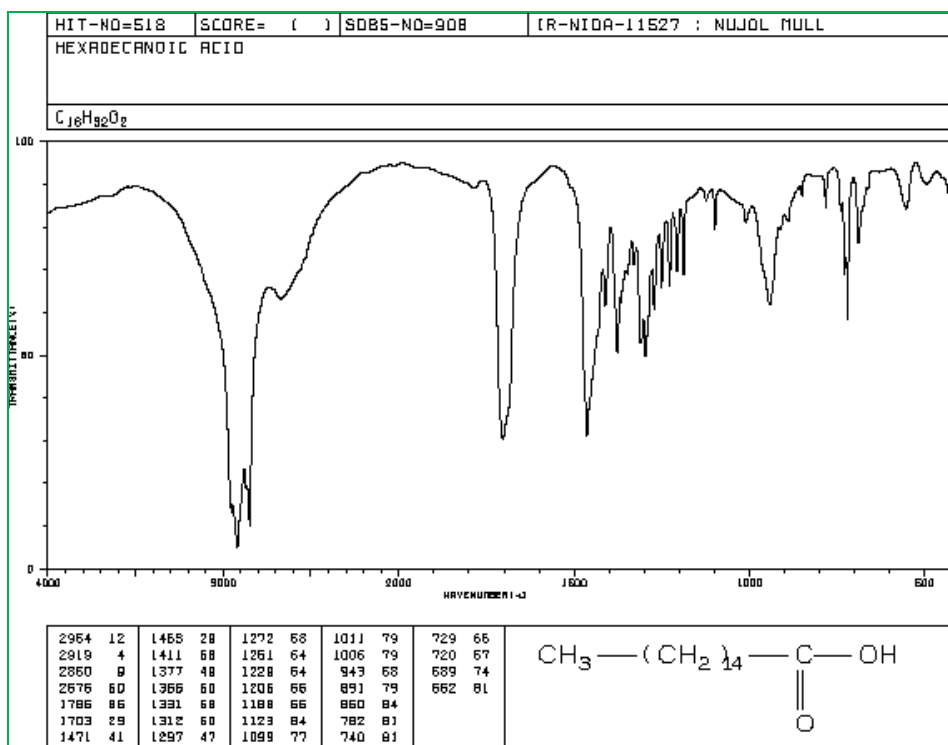


Figura N°32. IR ácido palmítico

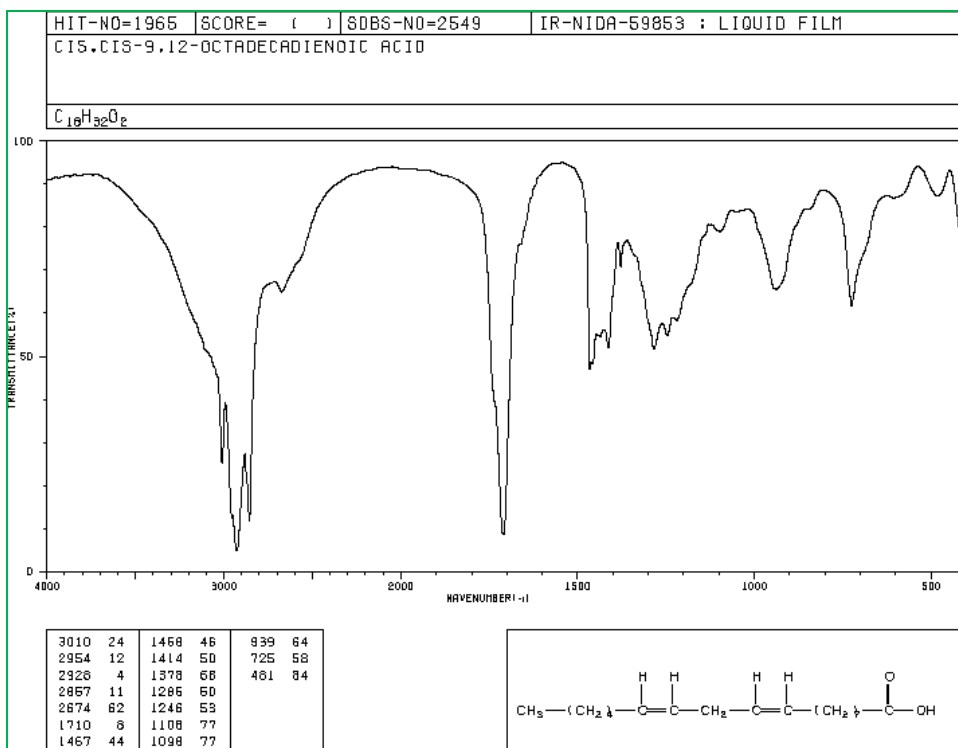


Figura N°33. IR ácido linoleico

[ANEXO VII]: IR extractos obtenidos

A continuación se presentan los espectros de IR de los extractos obtenidos en los procesos de extracción convencional y supercrítica de las pruebas realizadas para este Trabajo Especial de Grado.

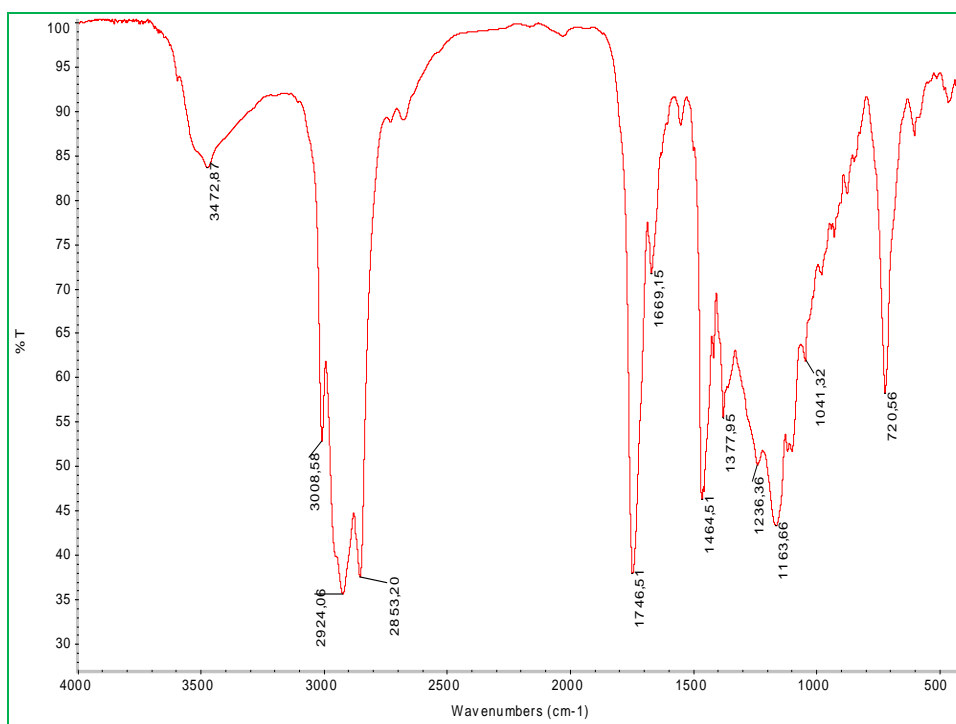


Figura N°34: IR EC solvente hexano, granos enteros, 0% humedad

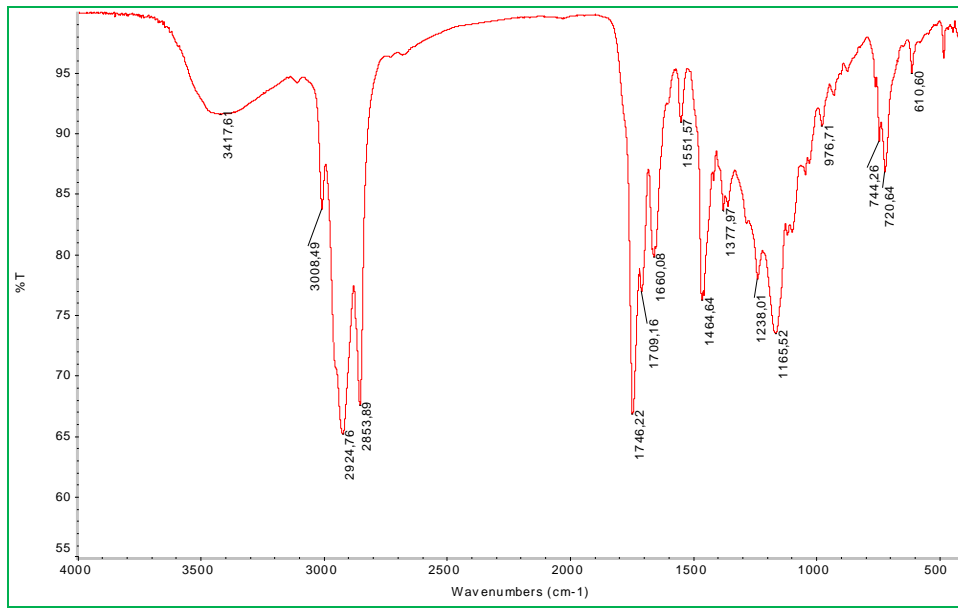


Figura N°35: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 0% humedad

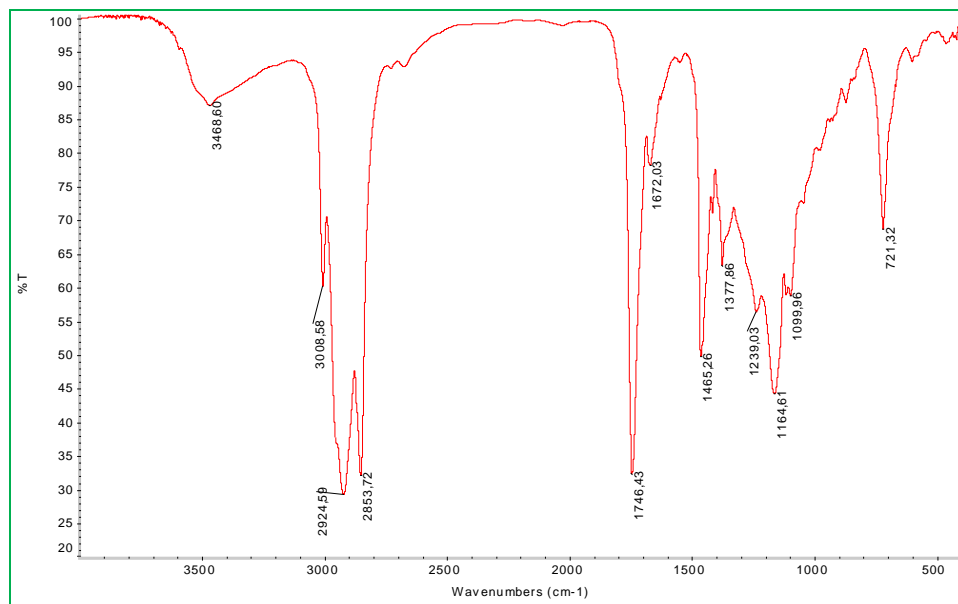


Figura N°36: IR EC solvente ciclohexano, granos enteros, 0% humedad

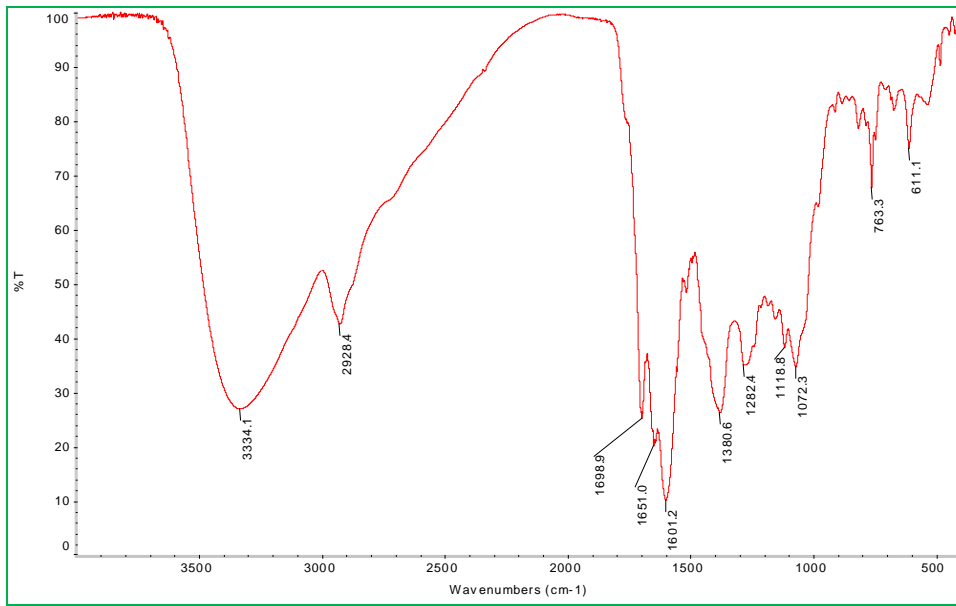


Figura N°37: IR EC solvente agua, granos enteros, 0% humedad

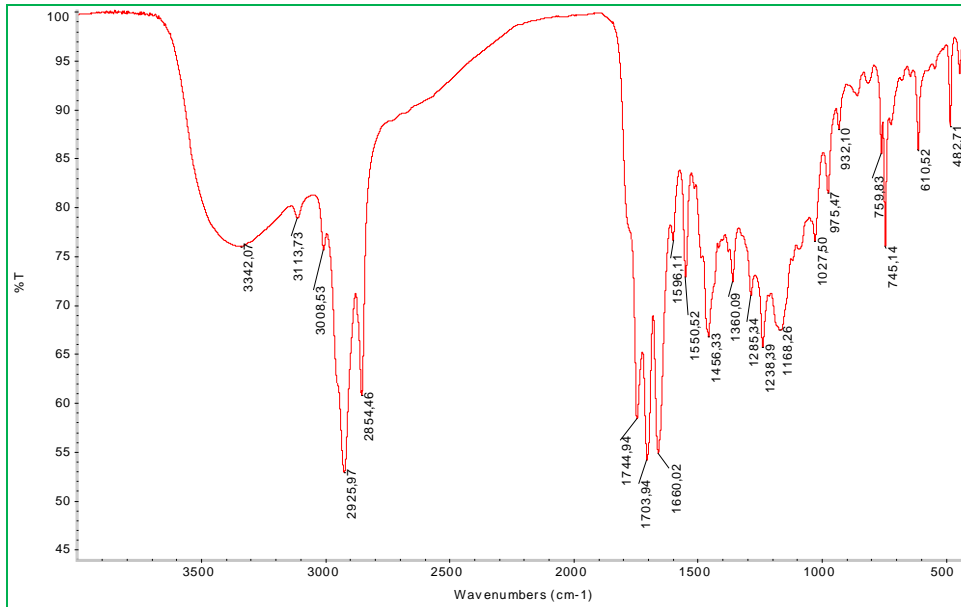


Figura N° 38: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 10% humedad

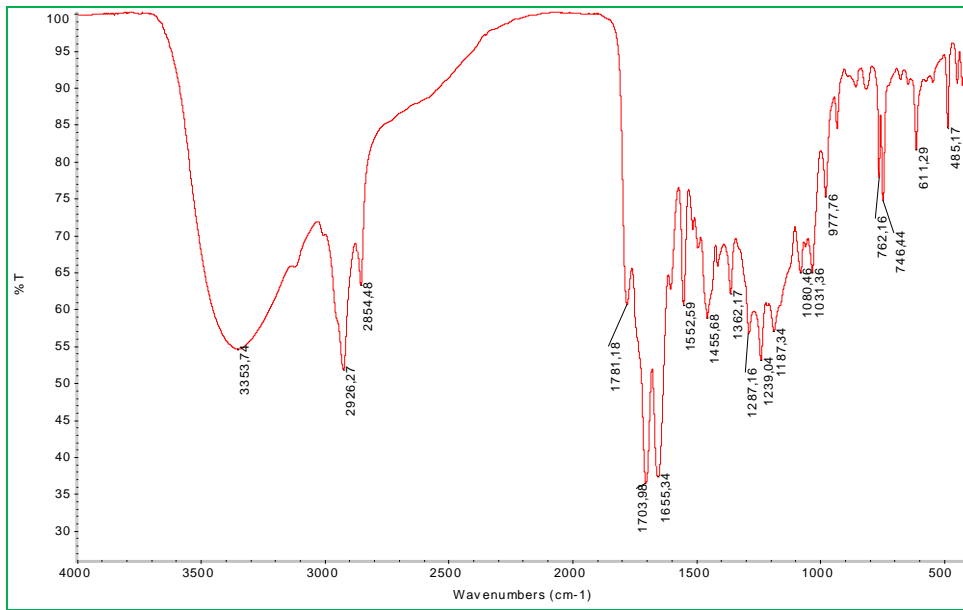


Figura N°39: IR EC solvente acetato de etilo, granos enteros, 20% humedad

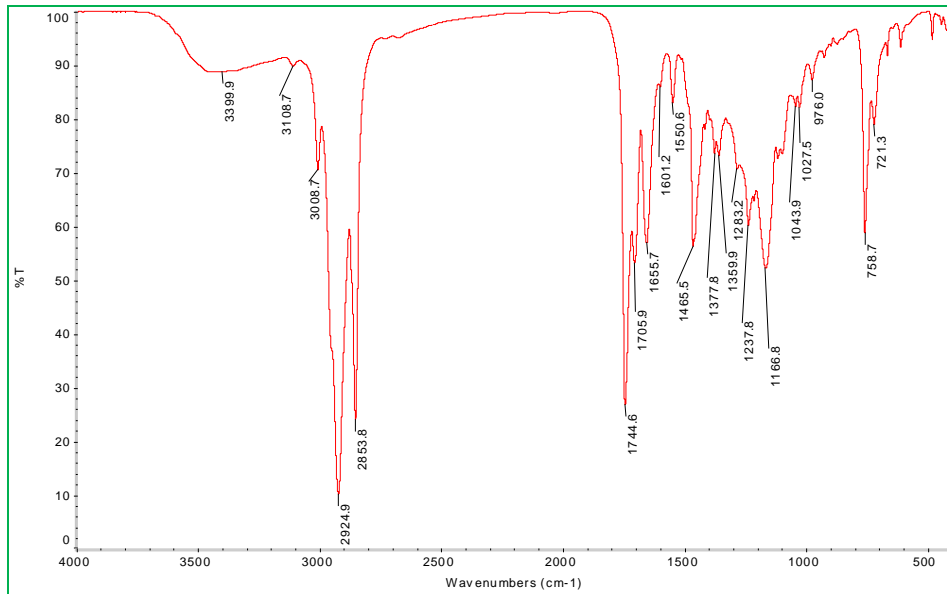


Figura N°40: IR EC solvente acetato de etilo, granos triturados, 20% humedad

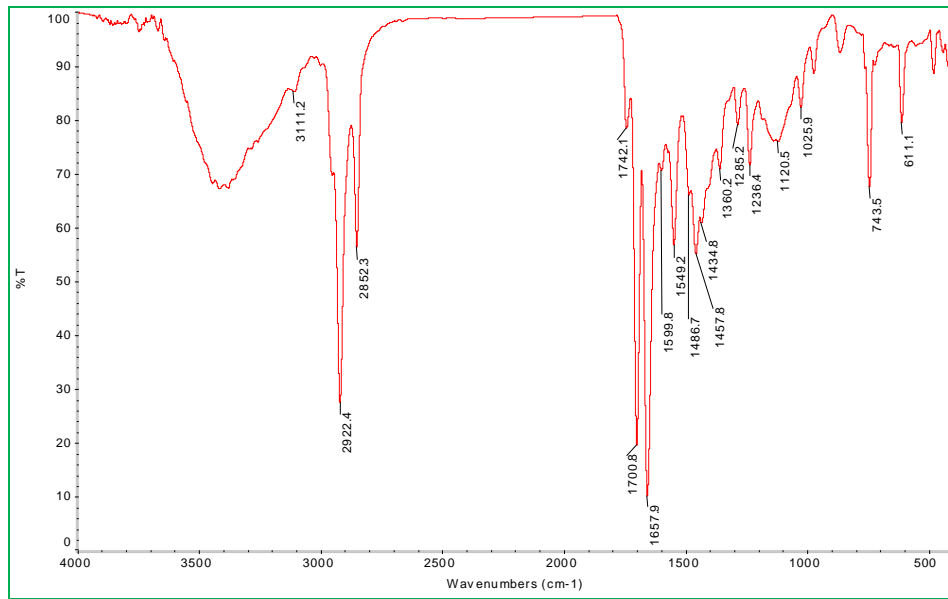


Figura N°41: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C

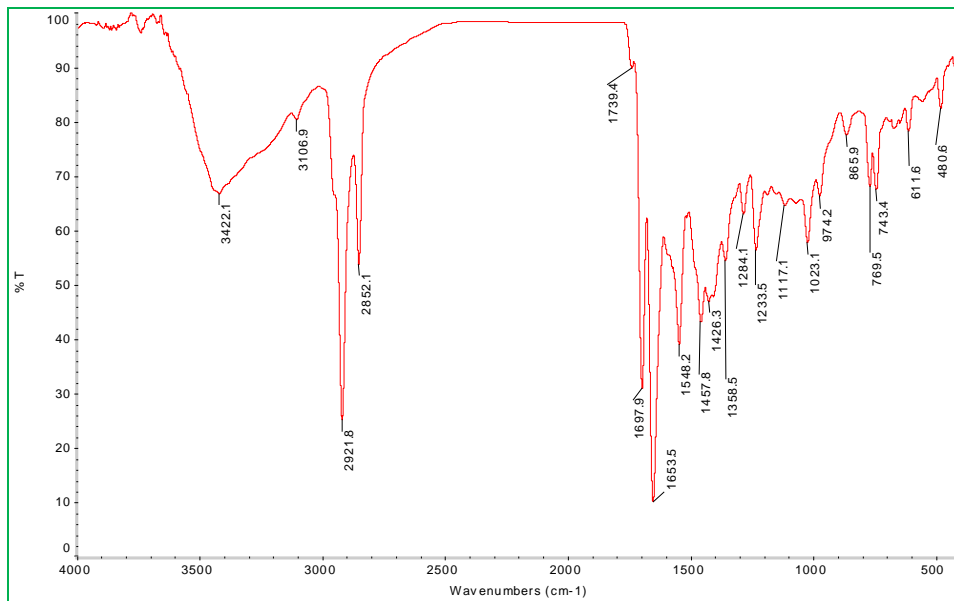


Figura N°42: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2300 psig, 70°C

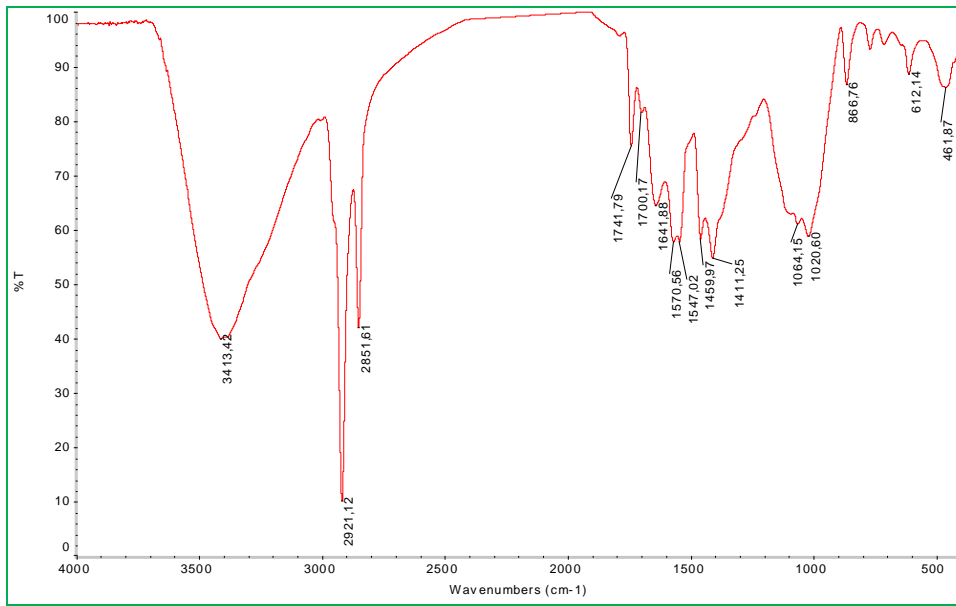


Figura N°43: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2100 psig, 70°C

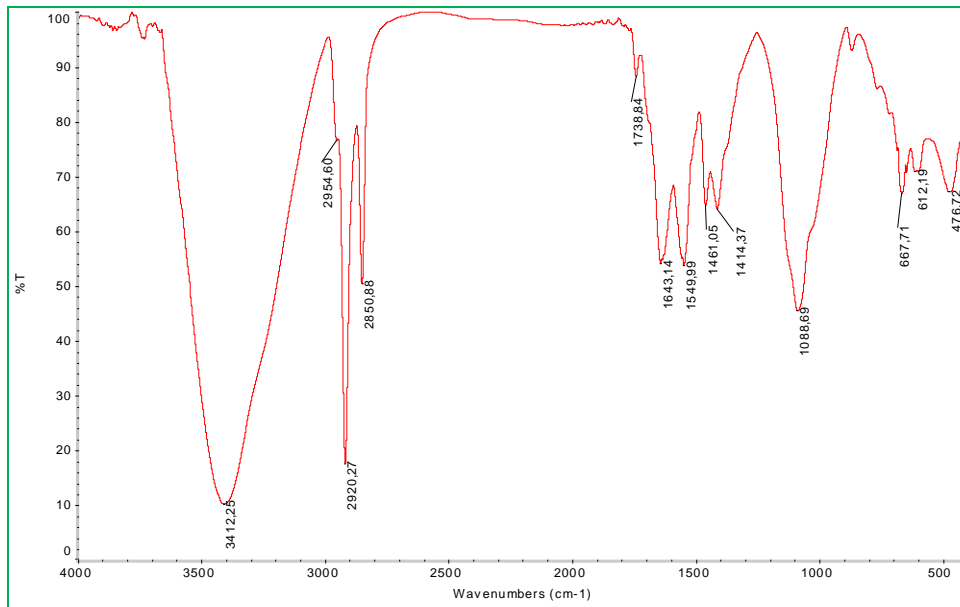


Figura N°44: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 1900 psig, 70°C

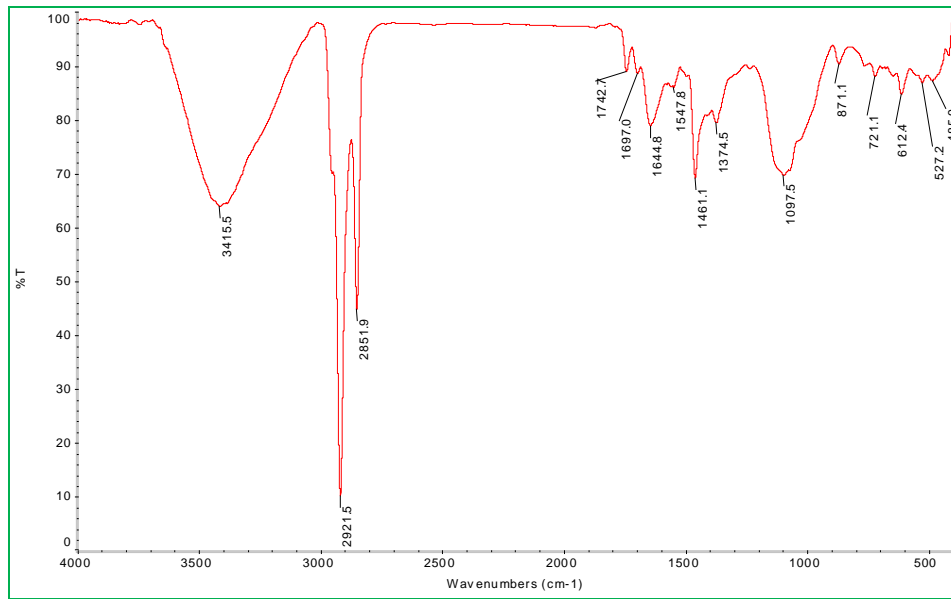


Figura N°45: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 1700 psig, 70°C

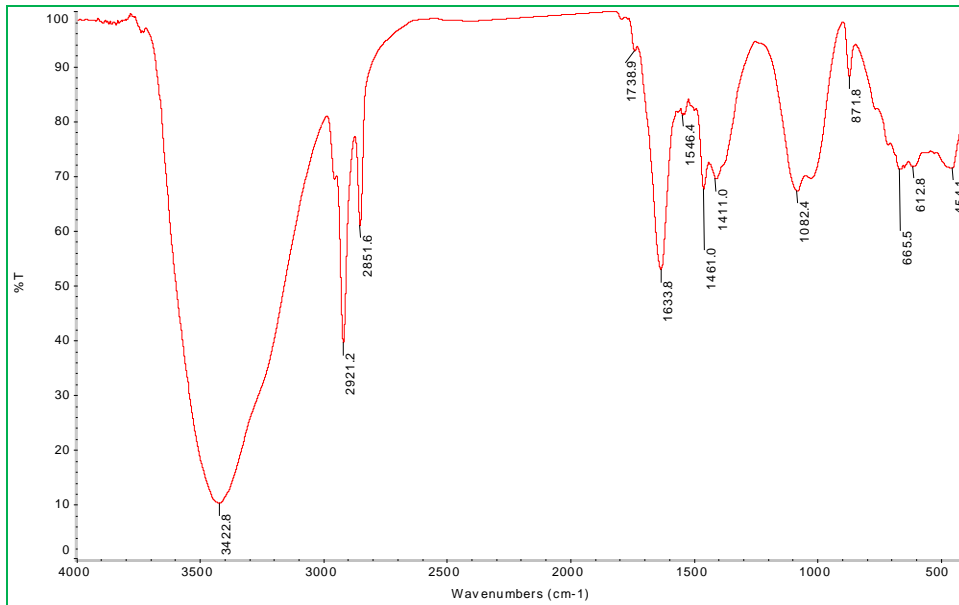


Figura N°46: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 100°C

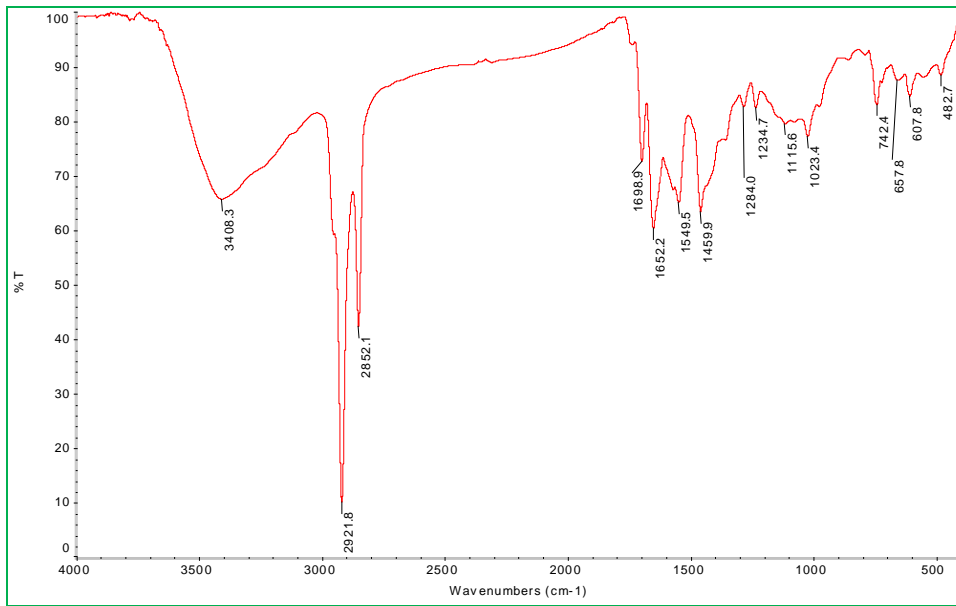


Figura N°47: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 10% humedad, 2500 psig, 70°C

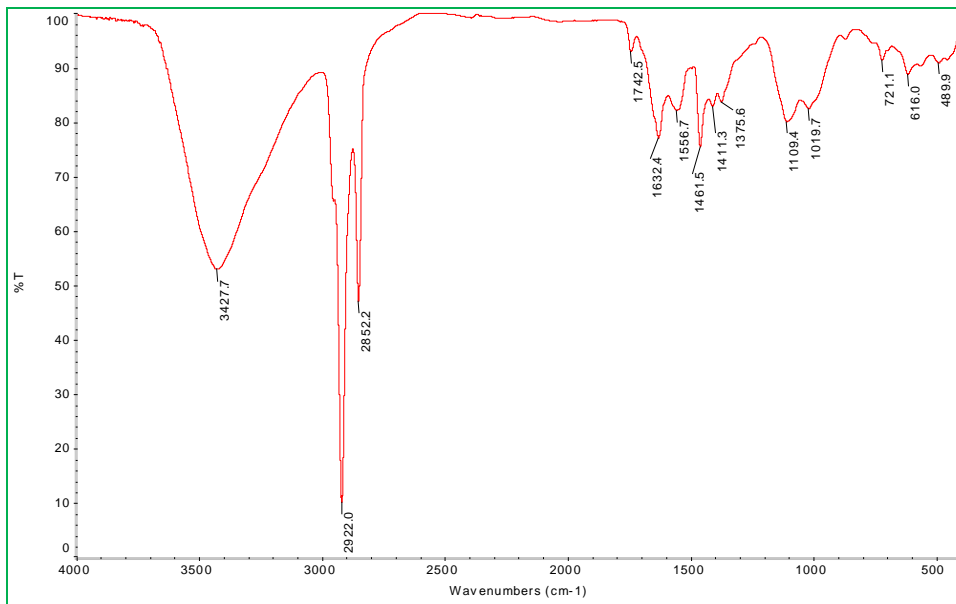


Figura N°48: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 0% humedad, 2500 psig, 70°C

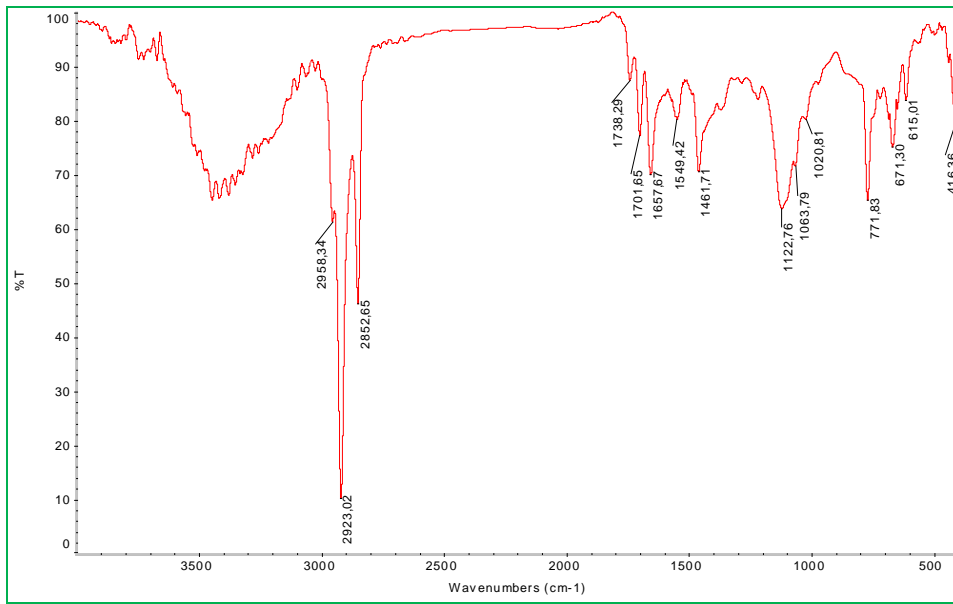


Figura N°49: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C, 60 minutos

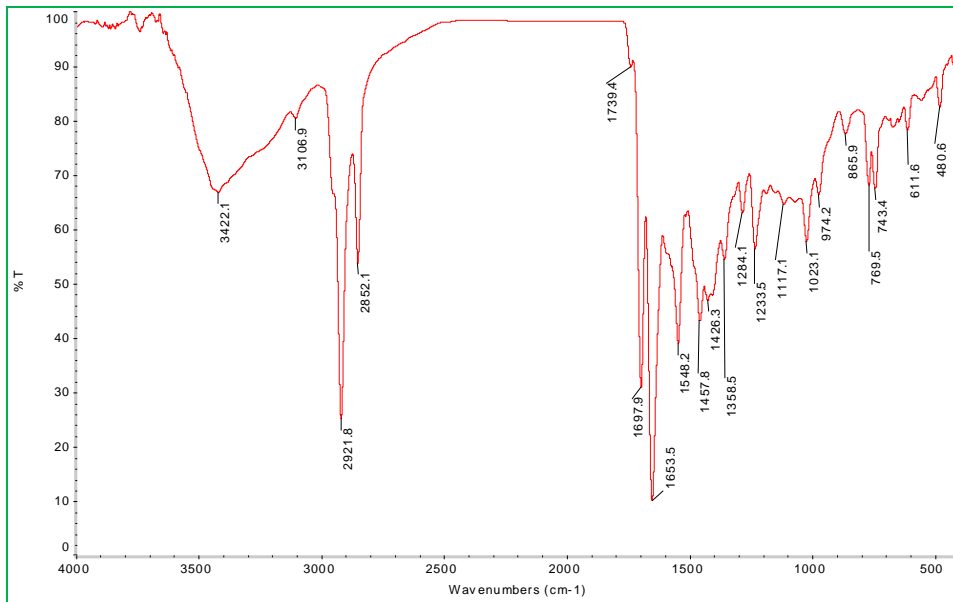


Figura N°50: IR ESC solvente CO₂, granos triturados, 20% humedad, 2500 psig, 70°C, 120 minutos