

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EXTRACCIÓN DE MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS
DEL CACAO (*Theobroma cacao* L.) UTILIZANDO DIÓXIDO
DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS
COMO SOLVENTE**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Soledad O., Zuriday Y.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EXTRACCIÓN DE MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS
DEL CACAO (*Theobroma cacao* L.) UTILIZANDO DIÓXIDO
DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS
COMO SOLVENTE**

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Luis García

Prof. Amelia Estévez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Soledad O., Zuriday
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2007

Caracas, agosto de 2007

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Zuriday Soledad O., titulado:

**“Extracción de manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao* L.)
utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente”**

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 el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Aimee Ramos

Jurado



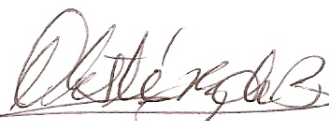
Prof. Alejandra Meza

Jurado



Prof. Luis García

Tutor Académico



Prof. Amelia Estévez

Tutor Académico

A Dios, la fuente de mi luz, quien me dio la vida y la fortaleza..

*Y a toda mi familia, por haberme apoyado y por confiar en mí,
en especial a mi Mamá, a mis hermanos
y a la memoria de mi Papá, que está en el cielo.*

"Por la mañana, robriendo a la ciudad, tuvo hambre.

*Y viendo una higuera cerca del camino, vino a ella, y no halló nada en ella, sino hojas solamente; y le
dijo: Nunca jamás nazca de ti fruto. Y luego se secó la higuera.*

Viendo esto los discípulos, decían maravillados: ¿Cómo es que se secó en seguida la higuera?

*Respondiendo Jesús, les dijo: De cierto os digo, que si tuviereis fe, y no dudareis, no sólo haréis esto de
la higuera, sino que si a este monte dijereis: Quitate y échate en el mar, será hecho.*

Y todo lo que pidiereis en oración, creyendo, lo recibiréis"

Mateo 21: 18-22. La Biblia.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecerle a mi amado Padre Celestial, quien ha sido la fuente inagotable de mis fuerzas, me ha dado de su amor interminable y me ha entregado al Espíritu Santo para que me acompañe siempre... todo te lo debo a ti mi Señor Jesús, infinitas gracias!!!

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, mi casa, por haberme formado tanto profesional como personalmente, y albergarme durante todo este tiempo, un millón de gracias U-U-UCV!!! A mis tutores Luis García y Amelia Estévez, por toda la paciencia y sabia guía durante la realización de este Trabajo Especial de Grado, y por ser excelentes personas, muchísimas gracias!!!

A PDVSA-Intevep y a la empresa Cacao ODERÍ, por toda la colaboración prestada para la recolección de la materia prima. Al proyecto CDCH N° 080061322005, por el financiamiento proporcionado para la realización de los análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.

Al prof. Francisco Yáñez, por el tiempo dedicado, los recursos invertidos y el ánimo, mil gracias Yeyo! A la prof. Alejandra Meza, por toda la ayuda suministrada y por estar siempre dispuesta a resolver los problemas. Al Sr. Armando Martínez y al técnico William Acosta, sin los cuales habría sido imposible el montaje del equipo, eternamente agradecida! A la Ftico. Ana Cabrera, por toda su colaboración, amistad y confianza en mí. A la prof. Lola de Lima, por la gran ayuda prestada. A Sara, por estar pendiente de mí, acompañarme, ayudarme, brindarme su amistad y soportarme durante la realización de la tesis, mil gracias y felicitaciones a ti también amiga! Tqm!

A mi Mamá y a mi hermana Iraima, por creer en mí, apoyarme, cuidarme y acompañarme en este proceso, sólo Dios sabe cuánto se los agradezco!!! Y a mi papá, que desde el cielo debe estar observándome orgulloso, este triunfo es para todos ustedes!!! A mi hermana Greizer, por auxiliarme siempre que lo necesité, aconsejarme y ser un ejemplo de vida. A mi hermana Lisbeth, por estar allí en las buenas y en las malas. A mi hermano Franklin, por enseñarme muchas cosas.

Quiero agradecerle especialmente a mi novio Giovanni: por quererme tanto, creer en mí, motivarme a seguir adelante, enseñarme que nada es imposible si uno se lo propone, apoyarme, cuidarme, soportarme, aconsejarme tantas veces, confiar en mí y permanecer conmigo durante tantos años. Tú también eres parte de este triunfo mi Amor, infinitas gracias!!! TE AMOOO!!!

A mis sobrinos grandes Cito, Tina y Ricardo: por las incontables veces que me ayudaron, me escucharon y las noches que me hicieron compañía; y a mis sobrinitos Diego, Danielito, Martincito e Isabella, por irradiar esa ternura y alegría, Dios los Bendiga a todos! A mi Tía Zuleika y a Julio Zambrano, por haberme ayudado tanto y alentarme durante la carrera, sin ustedes no habría sido posible! A Tía Hermelina y Antonio, por las palabras de Dios que me compartieron y por acompañarme en las dificultades. A mi abuelita y a mi tía Petra, a quienes les hubiese gustado verme graduada. A mis cuñados Harum, Martín, Jesús y Luis, por su ayuda oportuna y los consejos a tiempo. A la familia Caicedo: Mercedes, Nancy, Manolo, Charlie y Nico, por tanto cariño, por confiar en mí y animarme siempre, mil gracias!!!

A mis amigos del alma: Marielena, Maru, Leo, Ginna, Nadia, Pablo, Irma, Juancito, Gaby, Jennifer P. y Keiver; por todos los consejos, los recuerdos compartidos, por todo el cariño y por haberme apoyado en los momentos más difíciles de mi vida. A mis amigos del colegio Más Luz: María Elena A., Gabriel, Belismar, Francisco, Milagros, Jesús O., Guano, David y el resto del salón, por todas las vivencias e influir tanto en mi vida, los quiero mucho! A Krystel, César, Juan Pestana, Nadry, Bárbara, Lily, Janny, Mayerly, Adolfo y Eduardo, por estudiar y compartir conmigo en la Uni. A mis hermanos de la Iglesia Bautista Emmanuel: Yrvil, Yenny, Miryana, Carlos P. y Tibisay, por su inmensa guía espiritual y por sus oraciones que tanto me ayudaron. A Helenita Bello, por darme todo ese ánimo y ser tan dulce conmigo.

A mi profe Kum, por toda la ayuda prestada, por ser un ejemplo, escucharme y estar pendiente de mí en todo momento. A José Hernández, mi profe, quien se convirtió en un gran amigo que siempre está para escucharme y aconsejarme cuando lo necesito, y por tantos recuerdos vividos. A Leudith e Iraida, por toda la ayuda brindada. Y a todos los demás profesores que contribuyeron a mi formación durante la carrera, tales como Wadou, A. Vizcaya, Leo Oropeza, Aimee Ramos, Salvatore, José Francisco, Berenice, Jonny Vásquez, Trino R., Marzuka, N. Adames, entre otros.

Para finalizar, quiero agradecerle a todos los que de una u otra forma me han dejado su huella durante mi estadía en la UCV y que no se encuentran en esta lista, considérense dentro! Algunos están y otros ya se han ido. Simplemente los quiero mucho, se los agradezco de todo corazón y deseo que Dios se los multiplique en bendiciones por siempre...Amén.

"Todo lo puedo en Cristo que me fortalece". Filipenses 4:13. La Biblia.

Soledad O., Zuriday Y.

EXTRACCIÓN DE MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DEL CACAO (*Theobroma cacao* L.) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS COMO SOLVENTE

Tutores académicos: Prof. Luis García. Prof. Amelia Estévez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2007, 190 pág.

Palabras claves: Extracción supercrítica, manteca de cacao, dióxido de carbono, etanol.

Resumen. Venezuela se ha caracterizado por ser un país productor de cacao de excelente calidad, siendo la manteca de cacao un producto muy importante tanto económica como históricamente. Las técnicas actuales empleadas para la extracción de esta grasa a nivel mundial, requieren que este país ponga en práctica dichas tecnologías empleadas en procesos de extracción, las cuales podrían utilizarse para mejorar el proceso de obtención de la manteca de cacao. Este Trabajo de Grado tiene como objetivo principal determinar las condiciones de operación para la obtención de manteca de cacao utilizando el proceso de extracción supercrítica con CO₂ como solvente.

El CO₂ ha sido ampliamente utilizado en la industria alimentaria por ser económico, ampliamente disponible y por las grandes reservas de este gas que se encuentran en la plataforma Deltana, lo cual hace necesario desarrollar proyectos para darle un aprovechamiento industrial a este gas remanente de muchas empresas. El CO₂ es un solvente ideal por su sencilla separación del extracto, permitiendo obtener compuestos de alta pureza.

Para la realización de este Trabajo Especial de Grado, se restauró el equipo localizado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, con el fin de adecuarlo a las condiciones de operación requeridas. Adicionalmente, se elaboró el manual de operación del mismo. La materia prima empleada consistió en semillas de cacao tostadas, descascarilladas y troceadas, suministradas por la empresa Cacao ODERÍ, con un tamaño de partícula entre 3 y 4 mm.

Se utilizaron presiones entre 1500 y 1900 psig, y temperaturas entre 40 y 80 °C, para evaluar la influencia de estos parámetros sobre el rendimiento y la calidad del extracto obtenido utilizando CO₂ como solvente. Se analizaron todas las muestras por

la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo para detectar la presencia de los grupos funcionales que indicaran la existencia de manteca de cacao, tales como los grupos OH y los grupos CO, que indican la presencia de ácidos grasos o ésteres que conforman a los glicéridos componentes de la manteca de cacao.

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

Se realizó una prueba adicional agregando etanol como cosolvente en 9,18 % molar, a 1800 psig y 60°C, obteniéndose un rendimiento del extracto en base a la materia prima de 8,68 %. En esta prueba se registró la existencia de manteca de cacao, aunque con la probable presencia de otros compuestos en proporciones mayores a la muestra sin cosolvente, tales como cafeína, teobromina y catequina.

Para investigaciones futuras, se sugiere adecuar el equipo para el empleo de presiones superiores recomendadas en la bibliografía o la utilización de cosolventes que tengan afinidad solo por la manteca de cacao y que sean sencillos de separar del extracto, sin riesgo de arrastre de compuestos no deseados, tales como propano y etano.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
I.1. INTRODUCCIÓN.....	1
I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
I.3. OBJETIVOS.....	2
I.3.1. General.....	2
I.3.2. Específicos.....	3
I.4. ANTECEDENTES.....	3
I.4.1. Evaluación del Método de Extracción Supercrítica utilizando Dióxido de Carbono como Solvente.....	4
<i>I.4.1.1. Quintero y Marquina.....</i>	<i>4</i>
<i>I.4.1.2. Mejía y Bolaños.....</i>	<i>5</i>
I.4.2. Comparación del Dióxido de Carbono con otros Solventes Empleados en Extracción Supercrítica.....	7
<i>I.4.2.1. Saldaña, Rahoma y Mazzafera a.....</i>	<i>7</i>
<i>I.4.2.2. Saldaña, Rahoma y Mazzafera b.....</i>	<i>8</i>
I.4.3. Empleo de Cosolventes.....	9
<i>I.4.3.1. Li y Hartland.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4.3.2. Sebald, Schulmeyr, Forchhammer y Gehrig.....</i>	<i>9</i>
<i>I.4.3.3. Saldaña, Zetzl, Mohamed y Brunner.....</i>	<i>10</i>
 CAPÍTULO II. MARCO REFERENCIAL.....	 12
II.1. EL CACAO.....	12
II.1.1. Origen del Cacao (Beckett, 1988).....	13
II.1.2. El Cacao y sus Componentes.....	14

II.1.3. Procesamiento de las Semillas de Cacao.....	17
II.1.3.1. <i>Recolección</i>	19
II.1.3.2. <i>Fermentación</i>	19
II.1.3.3. <i>Secado</i>	19
II.1.3.4. <i>Limpieza</i>	20
II.1.3.5. <i>Tostado</i>	20
II.1.3.6. <i>Descascarillado</i>	20
II.1.3.7. <i>Trituración</i>	20
II.1.3.8. <i>Alcalinización</i>	21
II.1.3.9. <i>Molienda de los Nibs de Cacao</i>	21
II.1.3.10. <i>Extracción</i>	22
II.1.3.11. <i>Molienda y Pulverizado de la Torta de Cacao</i>	22
II.1.3.12. <i>Desodorización de la Manteca de Cacao</i>	22
II.1.3.13. <i>Mezclado para Producción de Chocolate</i>	22
II.1.3.14. <i>Refinado del Chocolate</i>	22
II.1.3.15. <i>Conchado del Chocolate</i>	23
II.1.3.16. <i>Templado y Moldeado del Chocolate</i>	23
II.1.4. Variedades del Cacao.....	23
II.1.5. Composición del Cacao.....	24
II.1.6. Factores Determinantes de la Calidad de las Semillas de Cacao.....	27
II.1.7. Producción de Cacao en Venezuela.....	27
II.2. LA MANTECA DE CACAO.....	29
II.2.1. Localización de la Manteca de Cacao dentro de la Semilla.....	29
II.2.2. Composición y Características de la Manteca de Cacao.....	30
II.2.3. Polimorfismo de la Manteca de Cacao.....	33
II.2.4. Obtención de la Manteca de Cacao.....	34
II.2.4.1. <i>Manteca de cacao obtenida por prensado de los granos de cacao descascarillados y tostados o a partir del licor de cacao, bien sea directamente o después de alcalinizar</i>	34

II.2.4.2. <i>Manteca de cacao obtenida mediante solventes químicos, generalmente hexano, a partir de los granos descascarillados y tostados, del licor de cacao, de la torta de cacao o del polvo de cacao.....</i>	34
II.2.4.3. <i>Manteca de cacao extraída de las semillas de cacao con cáscara, mediante prensado y molienda.....</i>	35
II.2.5. <i>Tratamientos Adicionales Aplicables a la Manteca de Cacao.....</i>	35
II.2.5.1. <i>Desodorización con vapor y a vacío.....</i>	35
II.2.5.2. <i>Hidrogenación.....</i>	36
II.2.5.3. <i>Refinación con carbón activado.....</i>	36
II.2.5.4. <i>Atemperado.....</i>	36
II.2.6. <i>Ensayos de Reconocimiento de la Manteca de Cacao.....</i>	36
II.2.7. <i>Conservación de la Manteca de Cacao.....</i>	37
II.2.8. <i>Importancia y Aplicaciones de la Manteca de Cacao.....</i>	38
II.3. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	40
II.3.1. <i>Definición y Características de la Extracción Supercrítica.....</i>	40
II.3.2. <i>Fluidos Supercríticos.....</i>	40
II.3.2.1. <i>Capacidad Solvente y Selectividad de los Fluidos Supercríticos...</i>	43
II.3.2.2. <i>Cosolventes.....</i>	44
II.3.3. <i>El Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico.....</i>	45
II.3.3.1. <i>Condiciones de la Materia Prima a ser Sometida a Extracción Supercrítica.....</i>	48
II.3.3.2. <i>Mecanismo de Transferencia de Masa</i>	49
II.3.3.3. <i>Riesgos y Medidas de Seguridad para el Manejo de CO₂ (Ficha Internacional de Seguridad Química del CO₂).....</i>	49
II.3.4. <i>Fundamentos Termodinámicos.....</i>	50
II.3.5. <i>Esquema de la Extracción Supercrítica.....</i>	52
II.3.6. <i>Ventajas y Limitaciones de la Extracción Supercrítica.....</i>	53
II.3.7. <i>Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos.....</i>	54
II.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	55

II.5. NORMAS ISO PARA LA ELABORACIÓN DEL MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.....	56
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	57
III.1. METODOLOGÍA GENERAL.....	57
III.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.....	61
III.2.1. Sección de Alimentación y Presurización.....	61
III.2.2. Sección de Extracción y Separación.....	62
III.3. DIAGRAMA DEL EQUIPO.....	63
III.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	65
III.4.1. Acondicionamiento de la Materia Prima.....	65
III.4.2. Preparación Previa del Equipo.....	65
III.4.3. Operación del Equipo.....	66
III.4.4. Recolección del Producto.....	67
III.4.5. Parada del Proceso.....	69
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	70
IV.1. FAMILIARIZACIÓN CON EL FUNCIONAMIENTO Y ADECUACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA EXISTENTE PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO.....	70
IV.1.1. Inspección Inicial del Equipo Existente.....	70
IV.1.2. Visualización, Rediseño y Acondicionamiento del Equipo.....	71
IV.1.3. Pruebas Preliminares y Metodología de Operación del Autoclave.....	78
IV.3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES DE LA MATERIA PRIMA EN CUANTO A HUMEDAD Y OTRAS PROPIEDADES BÁSICAS PARA EL PROCESO.....	81
IV.4. TABLA DE DATOS RECOLECTADOS.....	83

IV.5. DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.....	84
IV.5.1. Influencia de la Presión sobre el Rendimiento del Extracto Obtenido...	85
IV.5.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos Obtenidos a Presiones Diferentes Mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.....	87
IV.6. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.....	98
IV.6.1. Influencia de la Temperatura sobre el Rendimiento del Extracto Obtenido.....	98
IV.6.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos Obtenidos a Temperaturas Diferentes Mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.....	99
IV.7. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE UN COSOLVENTE (ETANOL) EN LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.....	106
IV.7.1. Influencia de la Adición de un Cosolvente (Etanol) sobre el Rendimiento y la Calidad del Extracto Obtenido.....	106
IV.7.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.....	107
IV.8. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO.....	112
IV.9. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS.....	113
IV.10. ELABORACIÓN DEL MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO SEGÚN LAS NORMAS ISO 10013:2001.....	117

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	118
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES.....	120
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
APÉNDICES.....	129
APÉNDICE A. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	129
APÉNDICE B. CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE LOS EXTRACTOS RECOLECTADOS.....	133
APÉNDICE C. CÁLCULO DEL PORCENTAJE MOLAR DE COSOLVENTE EMPLEADO (ETANOL).....	138
APÉNDICE D. ESPECIFICACIONES DEL EXTRACTO DE CACAO COMERCIAL.....	144
APÉNDICE E. MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.....	145

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N° 1. Rendimientos en base a temperatura y presiones de operación.....	6
Tabla N° 2. Variedades de cacao.....	24
Tabla N° 3. Composición química de una semilla de cacao tipo Criollo.....	25
Tabla N° 4. Compuestos volátiles presentes en el cacao.....	26
Tabla N° 5. Zonas de producción de cacao en Venezuela.....	28
Tabla N° 6. Ácidos grasos presentes en la manteca de cacao.....	31
Tabla N° 7. Valores de los ensayos de reconocimiento de la manteca de cacao..	37
Tabla N° 8. Órdenes de magnitud de algunas propiedades fisicoquímicas de gases, líquidos y fluidos supercríticos.....	42
Tabla N° 9. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas.....	43
Tabla N° 10. Técnicas analíticas de caracterización de la manteca de cacao.....	55
Tabla N° 11. Pruebas preliminares.....	79
Tabla N° 12. Características de la materia prima.....	82
Tabla N° 13. Datos Experimentales.....	83
Tabla N° 14. Efecto de la Presión sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos Obtenidos a T= 40 °C.....	96
Tabla N° 15. Efecto de la Temperatura sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos Obtenidos a P= 1800 psig.....	104
Tabla N° 16. Efecto del Cosolvente sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos Obtenidos a T= 40 °C y P=1800 psig.....	111
Tabla N° 17. Densidad para los extractos de cacao N° 7, 8 y 10	113
Tabla N° 18. Índice de refracción para los extractos N° 6, 7, 8 y 10.....	114
Tabla N° 19. Valores de pH para los extractos N° 6, 7, 8 y 10.....	115
Tabla N° 20. Humedad de tres muestras de materia prima.....	130

Tabla N° 21. Tamizado de la muestra de materia prima.....	132
Tabla N° 22. Rendimientos de los extractos obtenidos.....	135
Tabla N° 23. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos....	136
Tabla N° 24. Componentes del extracto comercial de cacao PROVITAL.....	144
Tabla N° 25. Características del extracto comercial de cacao marca PROVITAL.....	144

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura N° 1. Árbol de cacao o cacaotero.....	14
Figura N° 2. Distribución de la producción de cacao en el mundo.....	15
Figura N° 3. Estructura de sombra del árbol de cacao.....	15
Figura N° 4. (a) Fruto de cacao sin madurar, (b) Variedades de frutos de cacao. Comunidad Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela.....	16
Figura N° 5. (a) Vista de la sección pentagonal del fruto del cacao, (b) Corte transversal del fruto maduro, (c) Fruto abierto.....	16
Figura N° 6. (a) Semilla dicotiledónea, (b) Semillas de cacao, (c) Grano fermentado, (d) Grano no fermentado, (e) Grano mohoso.....	17
Figura N° 7. Diagrama de Bloques del Procesamiento de las semillas de cacao....	18
Figura N° 8. Cacao rodeado de pulpa (cacao en baba). Comunidad Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela.....	19
Figura N° 9. (a) y (b) Secadero de semillas de cacao. Planta procesadora de cacao ODERÍ, Edo. Miranda-Venezuela.....	20
Figura N° 10. Diferentes variedades de mazorcas de cacao	23
Figura N° 11. (a) Muestra de manteca de cacao de la empresa Cacao ODERÍ embalada, (b) Detalle de la muestra.....	29
Figura N° 12. Localización de la manteca dentro de la semilla de cacao. (1) Manteca de cacao en las células agrupadas, (2) Pared celulósica, (3) Almidón de cacao.....	30
Figura N° 13. Estructura básica de un triglicérido.....	30
Figura N° 14. Distribución de glicéridos y ácidos grasos en la manteca de cacao...	32
Figura N° 15. Esquema general del diagrama Presión –Temperatura de una sustancia pura y su relación con procesos de separación.....	41
Figura N° 16. (a) Fuerzas dipolo-dipolo, (b) Fuerzas de dispersión de London.....	44
Figura N° 17. Diagrama de fases del CO ₂	46

Figura N° 18. Diagrama Presión-Temperatura del CO ₂ a densidades desde 100 hasta 1200 g/L.....	50
Figura N° 19. Diagrama de presión reducida (P _R)-densidad reducida (ρ _R) a varias temperaturas reducidas (T _R).....	51
Figura N° 20. Esquema ideal de extracción supercrítica con CO ₂	53
Figura N° 21. Diagrama de flujo del equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.....	64
Figura N° 22. Equipo de Extracción Supercrítica inicial (LOU).....	71
Figura N° 23. Autoclave o recipiente de presurizado.....	72
Figura N° 24. Reóstato acoplado al autoclave.....	73
Figura N° 25. Manómetro de 3000 psig.....	74
Figura N° 26. Extractor.....	74
Figura N° 27. Serpentes de cobre.....	74
Figura N° 28. Baño termostático.....	75
Figura N° 29. Sistema de aire caliente.....	75
Figura N° 30. Frasco de recolección de muestras.....	76
Figura N° 31. Sistema de separación extracto-CO ₂ gas, (a) Solo, (b) Durante la extracción.....	76
Figura N° 32. Soporte soldado a la plancha de acero para fijar la válvula de aguja.....	77
Figura N° 33. Equipo acondicionado.....	77
Figura N° 34. Proceso de apertura del autoclave con ayuda de un torquímetro.....	78
Figura N° 35. Pequeña cantidad de extracto obtenido durante las pruebas preliminares.....	80
Figura N° 36. Complemento de seguridad para los operarios del equipo.....	80
Figura N° 37. Semillas de cacao tostadas, descascarilladas y troceadas, suministradas por la empresa Cacao ODERÍ.....	81
Figura N° 38. Influencia de la presión sobre el rendimiento del extracto obtenido a T= 40 °C.....	85

Figura N° 39. Espectros de infrarrojo para los ácidos: (a) Palmítico, (b) Esteárico, (c) Oléico.....	88
Figura N° 40. Espectros de Infrarrojo para los ésteres: (a) metil oleato, (b) metil octadecanoato.....	89
Figura N° 41. Espectros de infrarrojo para los compuestos: (a) Cafeína, (b) Teobromina, (c) Catequina.....	91
Figura N° 42. Espectro modelo de extracto de cacao.....	92
Figura N° 43. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos T= 40 °C y presiones entre 1500 y 1900 psig.....	94
Figura N° 44. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a T=40 °C y presiones entre 1500 y 1900 psig.....	95
Figura N° 45. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento del extracto obtenido a P=1800 psig.....	98
Figura N° 46. Espectros de Infrarrojo obtenidos a P=1800 psig y temperaturas entre 40 y 80 °C.....	100
Figura N° 47. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a P=1800 psig y temperaturas entre 40 y 80 °C.....	102
Figura N° 48. Influencia del cosolvente sobre el rendimiento del extracto obtenido a P=1800 psig y T=60 °C.....	107
Figura N° 49. Efecto del cosolvente a P= 1800 psig y T= 60 °C con etanol.....	108
Figura N° 50. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a P=1800 psig y T=60 °C, con y sin cosolvente.....	109
Figura N° 51. Distribución del tamaño de grano del cacao.....	132
Figura N° 52. Volúmenes considerados en el cálculo de moles de etanol.....	138

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

T	Temperatura
P	Presión
T_c	Temperatura crítica
P_c	Presión crítica
ρ	Densidad
ρ_c	Densidad crítica
t_e	Tiempo de extracción
t_d	Tiempo de descarga
M_{pi}	Masa de materia prima inicial cargada en el extractor
M_{if}	Masa inicial del frasco de recolección del producto
M_{ff}	Masa final del frasco de recolección del producto
M_{ext}	Masa de extracto
RE	Rendimiento del extracto en base a la materia prima

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, la utilización de nuevas tecnologías de extracción de productos naturales que sean beneficiosos para la salud y que permitan obtener productos de alta calidad, ha cobrado gran interés en la población mundial. Es así como en los últimos veinte años se ha despertado una motivación en cuanto al estudio de la extracción con fluidos supercríticos, los cuales ofrecen la oportunidad de ser eficientes y capaces de extraer selectivamente sustancias de interés, sin dejar trazas de solvente en el extracto.

Las tecnologías convencionales para la obtención de aceites y grasas generalmente utilizan solventes orgánicos, que implican riesgos debido a su toxicidad sobre los humanos, a su poder inflamable y a los residuos que generan. Por este motivo, se están desarrollando nuevas tecnologías más respetuosas con el medio ambiente, que no representan riesgos para la salud y que garantizan una calidad superior de los productos.

La abundancia de dióxido de carbono (CO₂) en el ambiente y como subproducto de algunas empresas petroleras, ha encaminado la utilización de este gas en proyectos aprovechables para la humanidad. Por otra parte, Venezuela es uno de los pocos países del mundo que posee cultivos de cacao de excelente calidad, siendo la planta de cacao de gran importancia económica. La manteca de cacao es un producto que se puede extraer utilizando CO₂ en condiciones supercríticas como solvente, lo cual

aportaría soluciones provechosas para la utilización del CO₂ remanente de las industrias, a la vez que contribuiría con el desarrollo de la industria nacional.

En este contexto, se abre la posibilidad de efectuar un estudio donde se consideren algunos parámetros involucrados en la operación de dicho proceso, logrando un aporte en este campo de la Ingeniería, fortaleciendo la toma de decisiones en cuanto a la selección e implantación de dicho sistema a mayor escala en el futuro.

I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La extracción de productos naturales con CO₂ en estado supercrítico como solvente, ha despertado un gran interés en los últimos veinte años en diversas industrias para la obtención de compuestos saborizantes, con actividad biológica para la fabricación de medicinas, aromas y fragancias para la industria de la perfumería y cosmetología. La utilización de los fluidos supercríticos para la extracción de los productos antes mencionados, radica fundamentalmente en que su poder solvente puede ser ajustado regulando la presión y la temperatura a la cual se efectúa la extracción.

Históricamente, la manteca de cacao ha sido utilizada ampliamente en la industria alimentaria para la fabricación de chocolates y otros productos de repostería, y en menor extensión en la industria farmacéutica y cosmética. La misma se obtiene a partir del fruto del cacao (*Theobroma cacao* L.), la cual es una planta de gran importancia económica. Venezuela ha sido por muchos años un país exportador de cacao de excelente calidad y uno de los mejores a nivel mundial.

Entre los procesos comunes de obtención de la manteca de cacao se encuentra la extracción con solventes químicos (hexano) y la extracción mecánica por prensado. Estos métodos disminuyen la calidad del producto y elevan los costos, ya que en ambos puede necesitarse la aplicación de procedimientos adicionales de purificación; para disminuir la concentración del solvente en el caso de la extracción con solventes

químicos e incrementar la concentración del corte de productos de interés en el caso del prensado.

Debido a que el CO₂ es un gas que se obtiene como subproducto de la obtención de gas natural y en la actualidad no se tiene prevista su utilización inmediata, se ha considerado la necesidad de buscar aplicaciones que permitan transformarlo en una oportunidad de generar procesos que contribuyan al desarrollo de la Industria Nacional. Entre los proyectos posibles se encuentra este estudio, en el que se plantea la utilización del CO₂ en condiciones supercríticas como solvente para extraer manteca a partir de las semillas del cacao. Asimismo, esta técnica posee otras ventajas de tipo técnico, tales como: una elevada selectividad del CO₂, utilización de temperaturas más bajas que evitan la degradación térmica de ciertos componentes, no deja restos de solvente en el extracto y los tiempos de extracción son relativamente menores en comparación a los otros procedimientos.

El proceso de obtención de manteca de cacao mediante extracción supercrítica no es utilizado actualmente en Venezuela, por lo que su evaluación representa una posibilidad de aplicación de esta tecnología para su producción, lo cual incidiría positivamente sobre la disminución de la importación de esta grasa comercial empleada como materia prima en las industrias alimentaria, cosmetológica y farmacológica del país.

I.3. OBJETIVOS.

I.3.1. General.

Determinar las condiciones de operación para la extracción de manteca a partir de cacao venezolano utilizando el proceso de extracción supercrítica con CO₂ como solvente.

I.3.2. Específicos.

- ✓ Familiarizarse con el funcionamiento del equipo de extracción supercrítica.
- ✓ Adecuación del sistema de extracción supercrítica existente para la extracción de la manteca a partir de las semillas de cacao.
- ✓ Determinar algunas condiciones iniciales de la materia prima.
- ✓ Determinar la temperatura, presión y tiempo de residencia del CO₂ durante la extracción de la manteca a partir de las semillas de cacao, que permitan incrementar el rendimiento del extracto obtenido.
- ✓ Elaborar el manual de operación del equipo según normas ISO.

I.4. ANTECEDENTES.

Se han realizado estudios e investigaciones previas al presente Trabajo Especial de Grado, vinculadas al proceso de extracción de manteca de cacao utilizando dióxido de carbono (CO₂) en condiciones supercríticas como solvente. Entre ellas se encuentran:

I.4.1. Evaluación del Método de Extracción Supercrítica utilizando Dióxido de Carbono como Solvente.

I.4.1.1. Quintero y Marquina (2002). En su trabajo de investigación, evaluaron el método de extracción supercrítica de manteca de cacao utilizando CO₂ en condiciones supercríticas como solvente. Para ello, emplearon un diseño de experimento que permitió evaluar las variables de presión, temperatura y tiempo de extracción, utilizando un equipo de extracción a escala de laboratorio. Emplearon semillas de cacao trinitario previamente fermentado, secado, tostado y pelado, con un tamaño de partícula entre 2 y 6 mm de diámetro. Evaluaron condiciones de presión entre 1450 y 4060 psi, y temperaturas entre 40 y 60 °C. Además, realizaron una extracción con hexano

como solvente empleando el método Soxhlet a modo comparativo. Entre sus conclusiones, se encuentran:

- ✓ La presión tiene mayor influencia en la extracción supercrítica en comparación a la temperatura.
- ✓ El mejor rendimiento obtenido fue de 7,67 %. El rendimiento fue calculado como la relación entre la masa recolectada o extraída y la masa de muestra de cacao procesada.
- ✓ Las mejores condiciones para la extracción de manteca de cacao obtenidas para obtener el mejor rendimiento fueron a una presión de 3915 psi y temperatura de 40 °C, con 3 horas y 45 minutos de extracción continua, manteniendo la muestra dentro del extractor durante 15 minutos antes de comenzar la extracción.
- ✓ En la extracción con solvente utilizando el método Soxhlet, obtuvieron un rendimiento de 57,22% en un tiempo de 4 horas de recolección continua, con un costo menor al de la extracción supercrítica.
- ✓ Aunque el proceso de extracción con solvente arrojó un mejor rendimiento que el proceso de extracción supercrítica, la manteca de cacao obtenida por el método supercrítico es pura, mientras que la extraída por el método Soxhlet presenta trazas de solvente en la muestra extraída; por lo que ésta última necesitaría procesos adicionales de purificación que incrementarían los costos de producción y el tiempo necesario para la obtención del extracto purificado.

1.4.1.2. Mejía y Bolaños (2006). Realizaron un estudio preliminar para extraer manteca directamente de los granos de cacao tostados, descascarillados y triturados con un diámetro de partícula menor a 0,84 mm (previamente tamizadas), empleando CO₂ en condiciones supercríticas como solvente. Para ello, montaron un equipo constituido por una sección de bombeo de CO₂, una sección de extracción y una de recuperación del extracto.

Los experimentos se realizaron variando conjuntamente la presión del CO₂ entre 1400 y 5000 psi, y la temperatura de operación entre 35 y 50 °C. Cada corrida tuvo una duración de 2 horas. En la tabla N° 1 se pueden apreciar los experimentos realizados.

Tabla N° 1. Rendimientos en base a temperatura y presiones de operación.

Presión (psi)	Densidad del CO ₂ (g/cm ³)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1400	0,7	35	2,1
2100	0,7	50	5,1
2500	0,8	42	5,6
3500	0,9	35	8,1
5000	0,9	50	16,5

Sus conclusiones más resaltantes fueron:

- ✓ El rendimiento de la extracción aumentó a medida que se incrementaron las condiciones de presión y temperatura de extracción. Dicho rendimiento fue calculado como la relación entre la masa de grasa extraída y la masa inicial de semillas de cacao.
- ✓ A las condiciones de 5000 psi y 50 °C se presentó degradación de la manteca, debido a la influencia combinada de ambos parámetros, por lo que establecieron a esta combinación de presión y temperatura como límite de operación en investigaciones futuras.
- ✓ Se comprobó que la manteca de cacao es soluble en CO₂ supercrítico.
- ✓ Se abre la posibilidad de estudiar el uso de un cosolvente orgánico fácilmente removible, por ejemplo, propano, que permita aumentar la solubilidad de la manteca en CO₂ supercrítico y asimismo el rendimiento de su extracción.

I.4.2. Comparación del Dióxido de Carbono con otros Solventes Empleados en Extracción Supercrítica.

I.4.2.1. Saldaña, Rahoma y Mazzafera (2002a). Realizaron un estudio de la extracción supercrítica de manteca a partir de semillas de cacao de Brasil con un tamaño de grano entre 0,3 y 2 mm, usando CO₂ supercrítico y etano como solventes, a fin de proveer datos experimentales comparativos entre las eficiencias de la extracción con etano y con CO₂ empleando un equipo semicontinuo. En primer lugar compararon rendimientos entre CO₂ supercrítico y etano a una misma temperatura y dos presiones diferentes. Luego evaluaron el etano a dos temperaturas y tres presiones diferentes. Sus conclusiones fueron:

- ✓ Los rendimientos con etano fueron de órdenes de magnitud mayores a los obtenidos con CO₂.
- ✓ Para 2205 psi y 50 °C, el rendimiento con CO₂ supercrítico fue de 4 %, mientras que para el etano fue de 24 %. A 3596 psi y 50 °C, el rendimiento fue de 7 % para el CO₂ y de 100 % para el etano. Los rendimientos fueron calculados como la relación entre la manteca de cacao extraída y la manteca presente en los granos de cacao utilizados.
- ✓ Para el caso del etano supercrítico evaluado a tres presiones diferentes (2205, 3598 y 4106 psi), encontraron un comportamiento retrógrado en las dos temperaturas consideradas, que fueron de 50 y 70 °C. Esto quiere decir que a la menor temperatura, hubo mayor rendimiento para las tres presiones empleadas.
- ✓ Encontraron un efecto pronunciado de la presión sobre el rendimiento de la extracción, a cualquier temperatura empleada.
- ✓ Las presiones superiores a 5800 psi son de poco uso práctico debido a la pérdida de la selectividad hacia los componentes grasos en relación a otros compuestos extraíbles.

1.4.2.2. Saldaña, Rahoma y Mazzafera (2002b). Realizaron otra investigación para extraer xantinas (cafeína, teobromina) y manteca a partir de semillas de cacao de Brasil, con un tamaño de partícula entre 0,3 y 2 mm, usando CO₂ supercrítico seco y con agua, así como etano. Emplearon una planta a escala laboratorio. Las presiones y temperaturas evaluadas fueron iguales al estudio anterior. Los rendimientos fueron calculados como la fracción de cada componente extraído con respecto a la cantidad inicial del componente dentro de los granos de cacao. Sus conclusiones fueron:

- ✓ Los rendimientos de la extracción de manteca de cacao con etano fueron mucho mayores a los obtenidos con CO₂, debido a la alta solubilidad de esta grasa con el etano, la cual puede ser atribuida a las fuertes interacciones causadas por la gran capacidad de polarización del etano.
- ✓ Para cada solvente, hubo una gran influencia de la presión sobre el rendimiento de la extracción de manteca de cacao y xantinas.
- ✓ En la extracción con CO₂, a 70 °C e incrementando la presión de 2902 a 5804 psi, la cantidad de manteca de cacao extraída aumenta de 27 a 48 %, la teobromina aumenta de 13,9 a 29,9 % y la cafeína de 37,4 a 66,4 %.
- ✓ Comparando el CO₂ a 5804 psi y a dos temperaturas (50 y 70 °C), se obtuvieron mayores rendimientos a la menor temperatura. Esto se atribuye a lo que se conoce como comportamiento retrógrado, observado en su trabajo de investigación anterior.
- ✓ Dentro de los rangos de presiones abarcados en el estudio, el efecto de la humedad no fue notable sobre la extracción de la manteca de cacao.
- ✓ El efecto de la humedad sobre la extracción de xantinas fue muy pequeño, probablemente debido a la falta de humedad suficiente para modificar la naturaleza del solvente.
- ✓ Los tiempos de extracción para la remoción de cafeína fueron menores que para la teobromina, probablemente debido a la formación de complejos a

través de fuertes puentes de hidrógeno de la teobromina, lo cual queda demostrado por su alto punto de fusión en comparación a la cafeína.

- ✓ El etano supercrítico fue más selectivo para la manteca de cacao que para las xantinas, pudiendo ser una opción viable para la producción de fracciones de manteca de cacao libres de xantinas.

I.4.3. Empleo de Cosolventes.

I.4.3.1. Li y Hartland (1994). Exploraron la factibilidad de la extracción de manteca de cacao y xantinas (teobromina y cafeína) a partir de granos de cacao, utilizando CO₂ supercrítico. Entre sus conclusiones, destacan:

- ✓ El rendimiento de la extracción de manteca de cacao y xantinas empleando CO₂, en un rango de temperaturas entre 40 °C y 90 °C y presiones entre 1160 psi y 4350 psi, fue bajo.
- ✓ La adición de un cosolvente polar, tal como el etanol, incrementa la solubilidad, dependiendo de la concentración de etanol.
- ✓ La selectividad de la mezcla CO₂-etanol hacia la manteca de cacao es alta, en comparación a las xantinas.
- ✓ Es posible remover manteca de cacao y xantinas empleando etanol como cosolvente.
- ✓ Se requiere la destilación del extracto para separar y regenerar el etanol.
- ✓ Al emplear etanol como cosolvente, la presión requerida es mucho menor en comparación al empleo del CO₂ solamente.

I.4.3.2. Sebald, Schulmeyr, Forchhammer y Gehrig (1996). Realizaron la remoción de xantinas (cafeína y teobromina) y de manteca de cacao simultáneamente, a partir de semillas de cacao tostadas, descascarilladas y troceadas, empleando CO₂ supercrítico y etanol como cosolvente. Para ello, utilizaron una planta a escala de laboratorio. Evaluaron la influencia de la

presión de extracción, el tiempo de extracción, la temperatura de extracción, el pretratamiento de la materia prima con agua y la influencia de altas concentraciones de etanol como cosolvente, sobre los extractos. Las conclusiones más resaltantes de su trabajo de investigación, fueron:

- ✓ Las presiones convenientes para obtener extracto a partir de las semillas se encuentra entre 3625 psi y 5800 psi, fijando una presión de operación de 4350 psi para sus experimentos.
- ✓ Realizaron pruebas a 60 °C, 90 °C y 120 °C, y hallaron que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa el porcentaje de manteca y xantinas extraídas.
- ✓ Una temperatura máxima de 90 °C parece ser conveniente sin causar deterioro de los granos.
- ✓ El hinchamiento de las semillas con agua (pretratamiento), no mejora la extracción de manteca de cacao o xantinas.
- ✓ La extracción de cafeína no se ve afectada por el pretratamiento de la materia prima con agua.
- ✓ La teobromina necesita etanol como cosolvente para ser extraída en grandes cantidades, y largos tiempos de extracción.
- ✓ El agua actúa como un inhibidor parcial de la extracción de manteca de cacao y de la teobromina.
- ✓ La molienda de los granos dificulta la extracción de xantinas, debido a que la manteca de cacao funde y recubre las partes sólidas del cacao, impidiendo la remoción de éstas.
- ✓ A medida que se incrementa la concentración de etanol en CO₂, se acelera la extracción de xantinas y de manteca de cacao en el extracto.

1.4.3.3. Saldaña, Zetzl, Mohamed y Brunner (2002). Realizaron la extracción de xantinas a partir de semillas de guaraná, hojas de mate y granos de cacao, utilizando CO₂ supercrítico y etanol. Investigaron el efecto de la adición de

etanol sobre la eficiencia de la extracción. Sus conclusiones más resaltantes fueron:

- ✓ La remoción de teobromina a partir de granos de cacao, requiere de mayor tiempo de extracción, y por consiguiente de mayor cantidad de CO₂ solo.
- ✓ El CO₂ tiene mayor selectividad hacia la cafeína que hacia la teobromina.
- ✓ Al añadir etanol como cosolvente, la extracción de xantinas es significativa, particularmente la extracción de teobromina a partir de los granos de cacao.
- ✓ En general, el uso de etanol como cosolvente resulta en una menor cantidad de CO₂ (solvente) y bajos requerimientos de energía, por lo tanto mejora la eficiencia de la extracción.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

A continuación se presentan los conceptos básicos necesarios para un buen entendimiento sobre la extracción de manteca a partir de las semillas del cacao utilizando dióxido de carbono (CO₂) en condiciones supercríticas como solvente, obtenidos a partir una revisión bibliográfica.

En este caso se hace necesario una descripción del cacao, la manteca de cacao y sus componentes. Posteriormente, se desarrollan los conceptos relacionados con la extracción con fluidos supercríticos, y finalmente se trata el tópico de las técnicas analíticas de caracterización de la manteca de cacao.

Es importante destacar que no se persigue una revisión a profundidad de los parámetros operacionales, ya que cada uno de ellos, sólo se justifica mediante el desarrollo de la experiencia práctica y la consulta a expertos. Sin embargo, se realiza el estudio de la influencia de dichos parámetros a diferentes condiciones operacionales, basados en el diseño conceptual de los procesos involucrados en este trabajo de investigación.

II.1. EL CACAO.

En esta sección se tratan los tópicos relacionados al cacao y al producto de interés de esta investigación, que es la manteca de cacao. De esta última se explican sus características, clasificación, importancia, aplicaciones y otros aspectos relevantes.

II.1.1. Origen del Cacao (Beckett, 1988).

El cacao es una planta originaria de América, cuyo cultivo ya estaba propagado por los indígenas sudamericanos cuando se produjo el descubrimiento del nuevo mundo. El árbol del cacao fue adorado por la civilización maya, que lo creyó de origen divino. Los mayas preparaban una bebida dulce y amarga que era usada en las ceremonias y para la élite adinerada y religiosa. Los aztecas, después de los mayas, adquirían los granos en el comercio o lo conseguían como botín de guerra. Ellos utilizaban los granos como dinero, para pagar tributo o impuestos a los emperadores aztecas. También disfrutaban del cacao sólo como una bebida picante llamada “chocolatl”, que se ofrecía en los rituales o para los muy adinerados.

El primer europeo en descubrir los granos de cacao fue Cristóbal Colón, pero estos fueron explotados comercialmente por el conquistador español Hernán Cortés (1485-1547), en México. Los españoles preferían la bebida edulcorada y de esta forma se expandió su popularidad a Europa Central y del Norte. Ellos encontraron en Venezuela el árbol esparcido en diversas regiones costeras, hacia el oriente, el centro y sur de la cuenca del Lago de Maracaibo, y hallaron grandes cacaotales en la selva del Río Negro y alto Orinoco. Hacia 1810, Venezuela se convierte en el país más importante del mundo en la producción de cacao, generando la mitad del cacao que se consumía a nivel mundial.

La mezcla de las semillas de cacao molidas con azúcar no produce el chocolate, sino una sustancia muy dura para el paladar. Para que funda rápidamente, es necesario añadir grasa, mejor conocida como manteca de cacao, la cual se puede obtener por extracción a partir de las semillas. El primero en desarrollar la extracción de esta grasa por compresión de las semillas fue el químico holandés Van Houten, en 1828. Esta grasa se podía utilizar para hacer barras de chocolate sólido. Luego surgió la adición de leche y almendras a las barras, dando así origen a la industria del chocolate que llega hasta nuestros días, extendiéndose a nivel mundial.

II.1.2. El Cacao y sus Componentes.

Con el nombre de cacao se designa a la especie arbórea *Theobroma cacao*, perteneciente a la familia de las esterculiáceas, cuyas especies son todas originarias de América del Sur y países cálidos de América (Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica, 1977). El *Theobroma cacao* L., es el nombre que recibe el árbol del cacao o cacaotero. Al nombre científico se le añade una “L.”, que es la inicial del apellido del botánico sueco que clasificó la planta, Carl Von Linné (1707-1778). En la Figura N° 1 se puede apreciar el árbol del cacao.



Figura N° 1. Árbol de cacao o cacaotero.

El cultivo del cacaotero se da en áreas calurosas, de alta humedad, específicamente en los bosques de lluvia tropicales, geográficamente ubicados en una franja entre 20 grados latitud norte y 20 grados latitud sur desde el ecuador. Estos requisitos los reúne Venezuela perfectamente, al encontrarse entre los 0 y 12 grados de latitud norte (Campo, 2005).

Las principales áreas de producción de cacao se encuentran en África occidental, sudeste de Asia, América Central y del Sur (Beckett, 1988). En la figura N° 2 se muestra la franja de producción de cacao en el mundo.

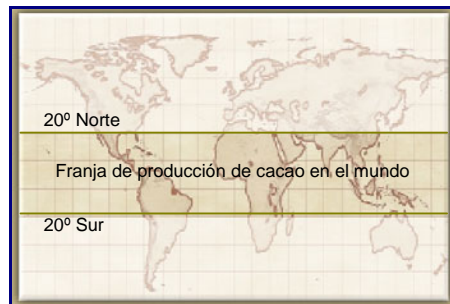


Figura N° 2. Distribución de la producción de cacao en el mundo.

Este árbol, después de sembrado, comienza a dar frutos aproximadamente a los 5 ó 6 años, teniendo su apogeo a los 12 años, y continúa fructificando hacia los 30 o más años. Su reproducción es sexual. Tiene un ciclo vegetativo ininterrumpido que exige suelos profundos, con una temperatura media de 24-28 °C, y humedad atmosférica bien distribuida.

Los cacaoteros crecen en áreas sombreadas por otros árboles de mayor tamaño o por cielo cubierto, y deben estar resguardados de los vientos, pues no soportan temperaturas inferiores a 12-15 °C (Enciclopedia Salvat de las Ciencias, 1968). En la figura N° 3 se muestra la estructura de sombra del árbol del cacao.

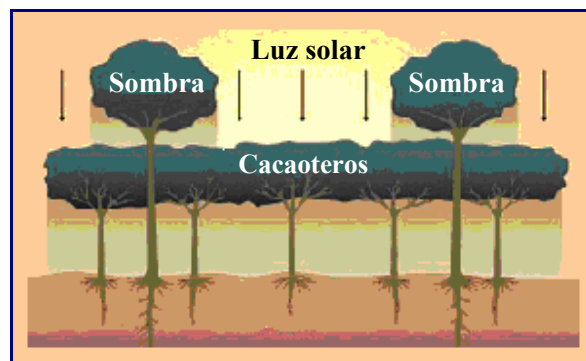


Figura N° 3. Estructura de sombra del árbol de cacao.

El árbol de cacao en estado natural alcanza entre 6 y 10 m de altura. Su tronco es derecho, con la corteza gris rojiza, y la copa muy espesa y redondeada. Tiene hojas

grandes y perennes que pueden llegar a tener 20 cm de longitud (Beckett, 1988). Este árbol posee el fenómeno de la caulifloria, es decir, las flores pequeñas y reunidas en racimos, de color blanquecino o rosado, nacen directamente del tronco o de las ramas principales. Por lo tanto, sus frutos crecen en el tronco y en las grandes ramas durante todo el año, pero normalmente sólo se cosechan dos veces por año. En la figura N° 4 se pueden observar diferentes fases de maduración del fruto del cacao, sujeto directamente al tronco o a las ramas principales.

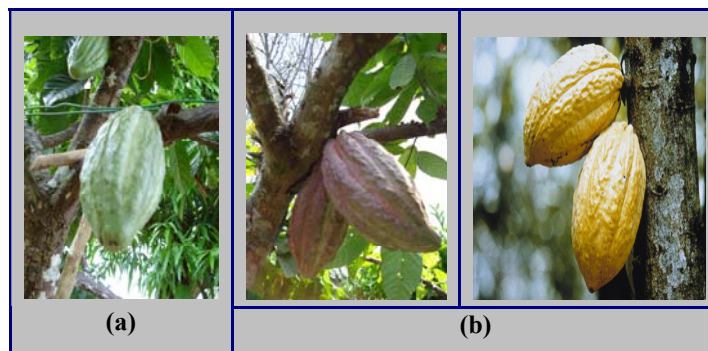


Figura N° 4. (a) Fruto de cacao sin madurar, (b) Variedades de frutos de cacao. Comunidad Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela.

El fruto del árbol del cacao es una cápsula de forma ovoide y sección pentagonal, tradicionalmente llamada mazorca. Ésta es una cápsula lisa o verrugosa recorrida por 10 surcos longitudinales. Mide aproximadamente 20 cm de longitud y 10 cm de ancho, encerrando entre 20 y 40 semillas de 2 cm de longitud, envueltas en una pulpa rosada blanquecina ligeramente acidulada. Pesa entre 400 y 500 g (Enciclopedia Salvat Diccionario, 1972). En la figura N° 5 se muestra el detalle interno del fruto.

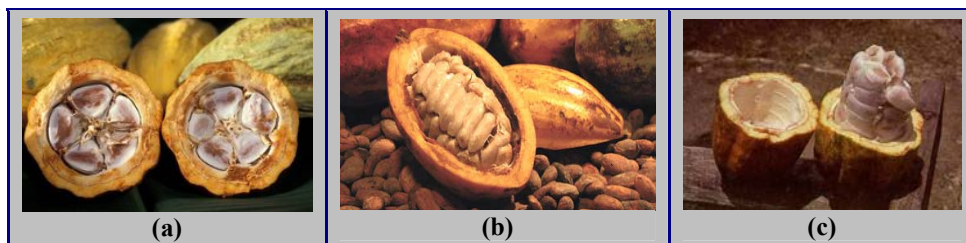


Figura N° 5. (a) Vista de la sección pentagonal del fruto del cacao, (b) Corte transversal del fruto maduro, (c) Fruto abierto.

Las semillas de cacao son ovoides, planas, de color rosa blanquecino-marrón y están dispuestas en series longitudinales (Enciclopedia Salvat de las Ciencias, 1968). Las semillas son dicotiledóneas, es decir, se componen por 2 hojas germinales o cotiledones, que sirven como órganos de almacenamiento del alimento para el desarrollo de la germinación y también como las 2 primeras hojas de la planta.

Gran parte del alimento almacenado en los cotiledones, está compuesto por la grasa o manteca de cacao, la cual puede constituir la mitad del peso de la semilla seca (Beckett, 1988). Las semillas también poseen un pequeño germen de planta embrionaria y la cubierta. En la figura N° 6 se muestra el esquema de una semilla dicotiledónea y las semillas de cacao en sus diferentes estados.

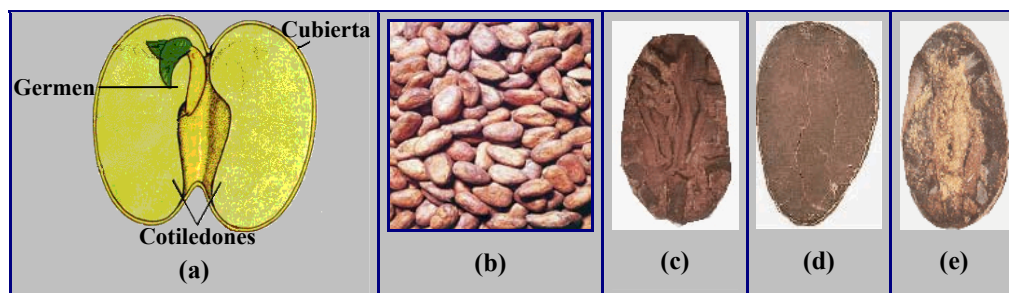


Figura N° 6. (a) Semilla dicotiledónea, (b) Semillas de cacao, (c) Grano fermentado, (d) Grano no fermentado, (e) Grano mohoso.

II.1.3. Procesamiento de las Semillas de Cacao.

Las semillas de cacao deben pasar a través de una serie de procedimientos para su aprovechamiento; éstos se pueden apreciar en la figura N° 7.

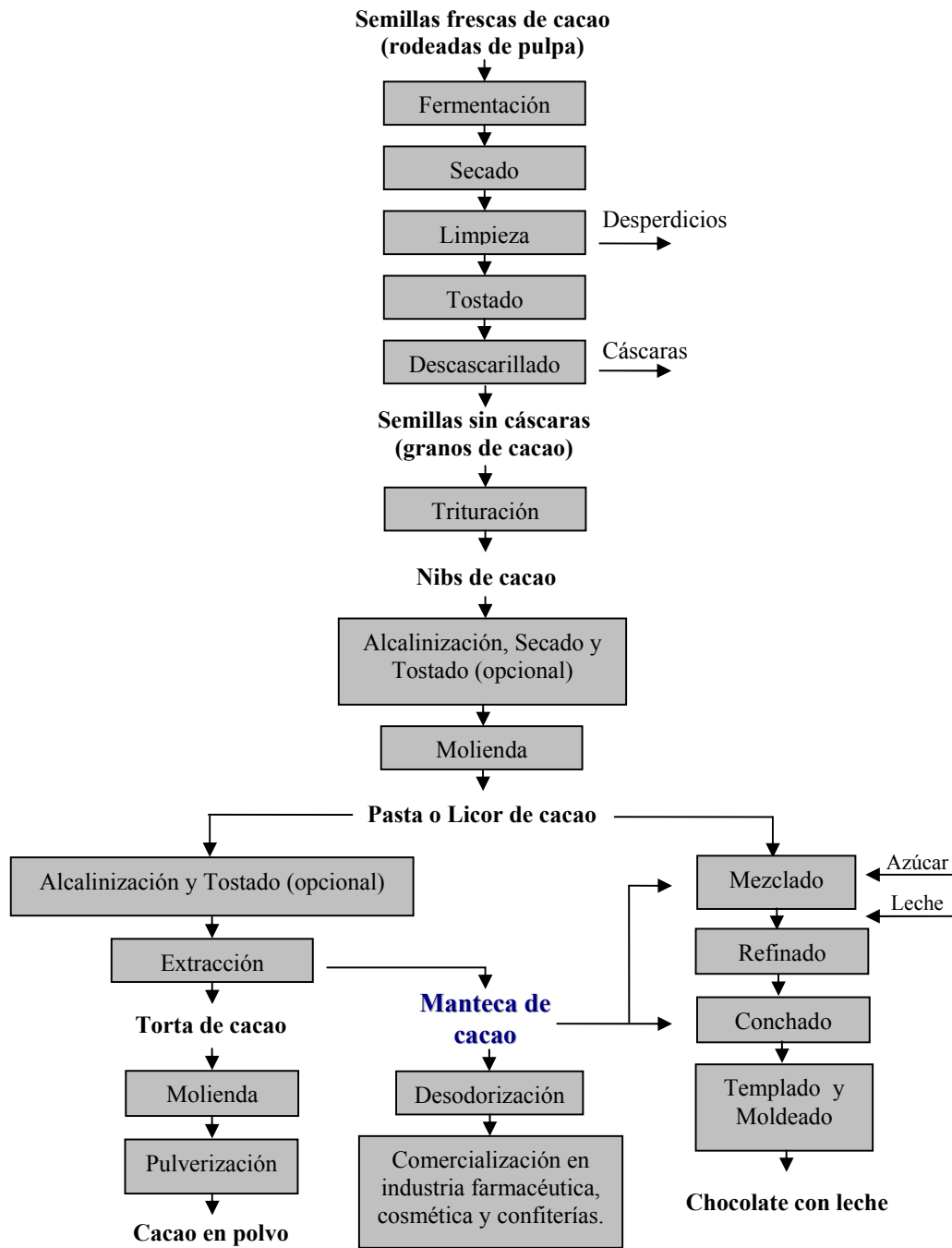


Figura N° 7. Diagrama de bloques del procesamiento de las semillas de cacao.

A continuación se describen las etapas de procesamiento del cacao (Beckett, 1988).

II.1.3.1. Recolección. La cosecha del cacao se realiza cortando las mazorcas maduras de los árboles, abriéndolas (normalmente con un cuchillo especial o machete) y extrayendo las semillas frescas rodeadas de una pulpa azucarada y mucilaginosa (Campo, 2005). El contenido de humedad en las semillas frescas está cerca del 65 % (Beckett, 1988). Las semillas rodeadas de pulpa se pueden apreciar en la figura N° 8.



Figura N° 8. Cacao rodeado de pulpa (cacao en baba). Comunidad Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela.

II.1.3.2. Fermentación. Las semillas frescas se dejan fermentar, con la finalidad de disolver la pulpa que las rodea, matar el germen y endurecerlas para evitar el ataque de mohos (Enciclopedia Salvat Diccionario, 1972). Para ello, se cubren las semillas con hojas o ramas, y se dejan al aire libre entre 2 y 7 días.

Durante la fermentación, la pulpa provee el sustrato para varios microorganismos que son esenciales para el desarrollo de los precursores del sabor del chocolate, los cuales son expresados totalmente después, durante el proceso de tostado (Kalvatchev y otros, 1998). En esta etapa también comienza a crearse el aroma que se asocia con el cacao y se modifica el color de la semilla.

II.1.3.3. Secado. Luego de la fermentación, las semillas aun contienen mucha agua (cerca de un 55-60%), por lo que se realiza el tendido de éstas para secarlas,

colocándolas en patios o terrenos al sol durante aproximadamente una semana (o en secadores especiales), hasta reducir su humedad a un 7, 5% y así poder conservarlas, a la vez que se potencia el aroma y se disminuye el sabor amargo (Mejía y bolaños, 2006). En la figura N° 9 se muestra un secadero de semillas de cacao.



Figura N° 9 (a) y (b) Secadero de semillas de cacao. Planta procesadora de cacao ODERÍ, Edo. Miranda-Venezuela.

II.1.3.4. Limpieza. Después del secado, se realiza una limpieza a las semillas, con el objeto de eliminar los materiales extraños que puedan provenir de la recolección, tales como arena y piedras.

II.1.3.5. Tostado. Se procede al tueste de las semillas, donde también se consigue el desarrollo del sabor y del aroma característico del chocolate (Mejía y Bolaños, 2006). Su humedad se reduce hasta un 1-3 %, aproximadamente.

II.1.3.6. Descascarillado. La fermentación, el secado y el tostado alteran la cáscara de las semillas, transformándola en una piel frágil, permitiendo que se rompan con mayor facilidad (Yates y Potter, 1973). Es así como luego del tostado se procede a la eliminación de las cáscaras, obteniéndose las semillas descascarilladas, también llamadas granos de cacao.

II.1.3.7. Trituración. Las semillas tostadas y descascarilladas se trituran para obtener un tamaño de grano más pequeño, usualmente llamados nibs de cacao.

II.1.3.8. Alcalinización. A los nibs de cacao se les puede aplicar un procedimiento de alcalinización opcional, generalmente con carbonato de potasio en medio acuoso (solución alcalina). Durante este proceso, el álcali reacciona con los bifenoles presentes en el cacao (catequina), generando quinonas, compuestos que desarrollan componentes saborizantes y colorantes (el color se torna más oscuro, rojizo y el sabor se hace más suave); y se erradican microorganismos, tales como levaduras y hongos. Además, se neutralizan los ácidos grasos y disminuye la acidez del cacao, debido al aumento del pH que genera la solución alcalina.

En las semillas trituradas, este procedimiento se lleva a cabo agregando la solución alcalina, agitando y eliminando el agua adicional por tratamiento con vapor, y luego se realiza el secado y tostado de las mismas (Desrosier, 1983). Es preferible realizar la alcalinización sobre los nibs de cacao y no sobre la pasta, ya que una vez que se ha realizado la molienda de los granos, la grasa funde y rodea a las partículas sólidas formando una capa impermeable, por lo que la solución acuosa debe atravesar esta barrera grasa y los componentes de la reacción que dan olor desagradable son absorbidos parcialmente por la manteca, el almidón y la proteína de cacao, lo que dificulta en gran manera su eliminación con vapor de agua. En cambio, cuando se alcalinizan los granos troceados, la solución acuosa puede iniciar la reacción más fácilmente, ya que no está impedida por el resto de los componentes del grano de cacao (Beckett, 1988).

II.1.3.9. Molienda de los Nibs de Cacao. Al moler los nibs de cacao, las paredes celulares de las semillas se destruyen y el calor de fricción generado por la molienda funde la grasa, obteniéndose una pasta fluida conocida como pasta de cacao o licor de cacao (mezcla semiplástica de partículas de cacao suspendidas en la manteca de cacao). Una parte de este licor va a la producción de polvo y manteca de cacao, mientras que la otra parte se destina a la producción de chocolate con leche. A la pasta de cacao destinada a la producción de polvo y manteca de cacao, se le puede aplicar un proceso de alcalinización opcional (Beckett, 1988).

II.1.3.10. Extracción. Luego, a este licor o pasta se le aplica un procedimiento de extracción con el fin de extraer la manteca de cacao. El método más utilizado es mediante una prensa horizontal, con una presión de 5800-7250 psi. Después de la extracción por prensado, queda una masa sólida llamada torta de cacao, que normalmente contiene un 21-22 % de grasa residual, extrayendo aproximadamente el 41-42 % de la manteca de cacao. Para producir tortas con diferentes proporciones de grasa, el fabricante controla la cantidad de la manteca extraída a partir del licor (ob. cit).

II.1.3.11. Molienda y Pulverizado de la Torta de Cacao. La torta de cacao es molida en pequeños pedazos y pulverizada para formar el cacao en polvo.

II.1.3.12. Desodorización de la Manteca de Cacao. La manteca de cacao extraída a partir de la prensa es utilizada en la fabricación de chocolate. También se dedica al mercado en estado líquido o sólido en forma purificada como manteca de cacao natural, o se desodoriza para su comercialización en diversas industrias (ob. cit).

II.1.3.13. Mezclado para Producción de Chocolate. Al licor de cacao utilizado para producir chocolate, debe adicionársele manteca de cacao. Otros ingredientes tales como azúcar y leche también son añadidos y mezclados. Dependiendo del tipo de chocolate a producir, variará la proporción de los diferentes ingredientes (ob. cit).

II.1.3.14. Refinado del Chocolate. La mezcla es sometida a un proceso de refinamiento, mediante su paso por una serie de rodillos hasta que se forme una pasta suave. El refinado mejora la textura del chocolate (ob. cit).

II.1.3.15. Conchado del Chocolate. El proceso de conchado, desarrolla aún más el sabor y la textura. Este es un proceso de amasado o suavizado. La velocidad, la duración y la temperatura de amasado afectan el sabor del producto final (ob. cit).

II.1.3.16. Templado y Moldeado del Chocolate. A continuación la mezcla es templada o pasada a través de un proceso de calentamiento, enfriamiento y recalentamiento. Esto previene el decoloramiento del producto y la migración de grasas hacia su superficie (velos o lunares blancos), fenómeno conocido como eflorescencia, previniendo así la formación de ciertos tipos de cristales durante la producción de la manteca de cacao.

Esta mezcla de chocolate es colocada en moldes o usada para cubrir los productos rellenos y enfriada en un cuarto (o cámara) de enfriamiento, obteniéndose así el chocolate de leche (Desrosier, 1983).

II.1.4. Variedades del Cacao.




Los frutos de cacao se encuentran en diferentes colores y tamaños según las variedades existentes, o los cruces entre ellas. En la figura N° 10 se pueden observar diferentes variedades de mazorcas de cacao.



Figura N° 10. Diferentes variedades de mazorcas de cacao.

Las diferentes variedades de cacao se resumen en la tabla N° 2 (Campo, 2005; Cartay, 1998).

Tabla N° 2. Variedades de cacao.

Variedad de Cacao	Origen	Descripción	Esquema
Criollo	Cultivado originalmente en las selvas húmedas de América Central, Venezuela, México, Ecuador y norte de América del Sur, produce granos de medianos a grandes, con aroma perfumado y sabor delicado. Considerado de calidad superior, tiene excelentes cualidades aromáticas, mas fino que el cacao Forastero.	Posee cotiledones blancos. Esta planta es menos vigorosa que la del Forastero y es más vulnerable a enfermedades, susceptible a las influencias del clima y difícil de cultivar, siendo su rendimiento inferior a los otros tipos. Representa hoy en día sólo el 10% del cacao producido a nivel mundial. Sus semillas fermentan rápido, con hasta 55% de manteca.	
Forastero	Originario de las partes altas de la cuenca amazónica, producido mayormente en Brasil y África Occidental. Produce granos de pequeños a medianos, con un aroma perfumado, sabor amargo y un toque de acidez. Variedades del Forastero son el Amelonado, el Amazonas y el Arriba (único de alta calidad entre los Forasteros).	Posee cotiledones de color púrpura. Es capaz de tener una producción abundante, por lo que ha ido reemplazando al Criollo, aunque su calidad es inferior. Estos granos conforman el mayor porcentaje de producción a nivel mundial. La fermentación de estas semillas es más lenta. Constituye la mayor parte del cacao ordinario.	
Trinitario	Cultivado originalmente en la Isla de Trinidad, resultante del cruce entre Forastero y Criollo después de una prolongada sequía que destruyó gran parte de las plantaciones en 1727. Produce granos de medianos a grandes. Posee notas mejoradas del fuerte sabor del Forastero.	Sus cotiledones abarcan desde el color blanco hasta el totalmente púrpura. Considerado de mucho sabor y alta calidad, aunque posee menor rendimiento que el Forastero (Beckett, 1988). Es más resistente que el Criollo. De este tipo también se obtienen cacaos aromáticos.	

II.1.5. Composición del Cacao.

La composición en las semillas es diferente según la variedad de cacao, y del proceso de fermentación empleado. Un análisis de la composición química aproximada de las

semillas de cacao tostadas y descascarilladas para una muestra de cacao Criollo, se muestra en la tabla N° 3.

Tabla N° 3. Composición química de una semilla de cacao tipo Criollo (Desrosier, 1983).

Tipo	Humedad (%)	Grasa (%)	Almidón (%)	Celulosa (%)	Proteínas (%)	Cenizas (%)	Teobromina (%)	Otros*
Criollo	4,56	52,84	8,8	2,3	20,4	3,2	1,1	6,8

*Incluyen azúcares, ácidos, taninos, entre otros.

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

El cacao contiene polifenoles, compuestos que incluyen un gran número de sustancias que poseen capacidad antioxidante. Existen estudios que indican que los polifenoles mayoritarios presentes en el cacao son los polímeros de algunos flavonoides, entre los que se encuentran los flavanoles denominados catequina y epicatequina, que son isómeros trans y cis de una misma molécula (Osman, Nasarudin y Lee, 2004; Hatano y otros, 2002; Lecumberri y otros, 2006; Arlorio y otros, 2005; Forsyth y Quesnel, 1956). La catequina es un componente de los taninos del cacao (compuestos responsables de su color y astringencia), y es soluble en etanol (Badui, 1999).

El aroma volátil está determinado por la calidad inicial del cacao, los procesos de fermentación, alcalinización y tostado, y por las condiciones de la desodorización (Desrosier, 1983). Se han identificado más de 360 constituyentes volátiles del cacao, incluyendo ésteres, hidrocarbocarbonos, monocarbonilos, pirroles y otros más.

Se dice que los más importantes componentes de sabor son ésteres alifáticos, polifenoles, carbonilos aromáticos insaturados, teobromina y pirazinas (éstas últimas le proporcionan notas de nuez y café) (Counet y otros, 2002). En la manteca de cacao hay pequeñas cantidades de esteroides y metilesteroides; los esteroides están compuestos por beta-sitosteroides, estigmasterol y campesterol, con muy pequeñas cantidades de colesterol (Kalvatchev y otros, 1998). Los 20 principales compuestos volátiles que le proporcionan el aroma al cacao, se encuentran en la tabla N° 4 (Morimoto, 2007).

Tabla N° 4. Compuestos volátiles presentes en el cacao.

Volátiles presentes en el cacao			
Ácido acético	3-metil butanal	Ácido 3-metil Butanoico	Fenil acetaldehído
3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5 H)-furanona	2-acetil-1-pirolina	4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona	Ácido 2-fenilacético
2-metil propanal	Ácido metil-propanoico	2-metoxifenol	2-etil-3,5-dimetilpirazina
Ácido 2-metilbutanoico	Dimetil trisulfido	2-feniletanol	Ácido butanoico
2-metil butanal	2,3-dietil-5-metil Pirazina	2-isobutil-3-metoxi pirazina	2-isobutil-3-metoxi pirazina

Entre los compuestos nombrados en la tabla anterior, los que fundamentalmente le proporcionan el olor fuerte a chocolate, son los aldehídos 3-metilbutanal y 2-metilpropanal, formados durante la fermentación del cacao (Beckett, 1988).

II.1.6. Factores Determinantes de la Calidad de las Semillas de Cacao.

La calidad del cacao se manifiesta a través de las características físicas (tamaño, peso, grosor de cáscara, color, contenido de grasa, textura) y de las características organolépticas de las semillas, tales como sabor y aroma (Reyes y otros, 2003).

Entre los factores que afectan la calidad del cacao, se encuentran: el origen genético de la variedad, dimensiones del grano, olor del cotiledón, acidez, dulzor, entre otros; las condiciones climáticas y del suelo donde se cultiva; el manejo agronómico y fitosanitario recibido en la plantación y la tecnología postcosecha que se le aplique al grano, tales como el desgrane, fermentación, secado y almacenamiento (Graziani, 2000).

La fermentación es un factor muy influyente, ya que una parte del aroma es de origen bioquímico, inducido por microorganismos, y otra proviene de reacciones químicas promovidas por las altas temperaturas alcanzadas durante la fermentación (Liendo, 2003). El cacao Criollo desarrolla un aroma muy particular, el Forastero se distingue por su sabor amargo y el Trinitario desarrolla menos el aroma (Cartay, 1998).

II.1.7. Producción de Cacao en Venezuela.

La producción de cacao en Venezuela está repartida principalmente en tres zonas, que se especifican en la tabla N° 5 (Cartay, 1998):

Tabla N° 5. Zonas de producción de cacao en Venezuela.

Zona de Venezuela	Nororiental	Norcentral	Suroccidental
	Características	Conformada por cacaos Trinitarios y otras mezclas, con un propósito muy marcado de introducir el cacao Criollo. El más estimado es el Río Caribe Superior (Trinitario con Criollo), Río Caribe natural y Carúpano.	En el área de Barlovento, la de mayor producción, se produce cacao Trinitario, entre los cuales el de mayor reputación es el Carenero Superior. En el área de Ocumare, Choroni y Chuao se producen cacaos Criollos e híbridos, siendo el Chuao el más famoso.
Producción	Constituyó un 46% del estimado de la cosecha nacional entre los años 1997 y 1998.	Constituyó el 32% de la cosecha nacional entre los años 1997 y 1998.	Representó un 22% de la cosecha nacional entre los años 1997 y 1998.

Estas denominaciones o marcas comerciales utilizadas por los exportadores han alcanzado un alto prestigio. Sin embargo, no se corresponden con la clasificación de las denominaciones oficiales, que se presentan a continuación (Cartay, 1998).

- ✓ Extrafino: Criollo auténtico y bien fermentado, responsable de un 1% de la producción nacional. Este se exporta a Francia para chocolatería de lujo.
- ✓ F1 o fino de primera: Trinitario o Forastero bien fermentado, responsable de un 55 a 60% de la producción nacional. Este se exporta a Japón y Europa.
- ✓ F2 o fino de segunda: Criollo, Forastero o Trinitario no fermentados, responsable de un 40 a 45% de la producción nacional, destinado a la industria nacional.

II.2. LA MANTECA DE CACAO.

Según Liendo (2004), la manteca de cacao “es la grasa producida de una o más de las siguientes fuentes: granos de cacao, pasta de cacao, torta de cacao y aquella extraída mediante procesos mecánicos y/o por la vía de solventes permitidos, de la torta o del cacao en polvo”.

La norma venezolana COVENIN 1397:1997 define a la manteca de cacao como “la grasa obtenida a partir del cacao en grano, cacao sin cáscara ni germen y de la pasta de cacao, mediante la aplicación de procesos de extracción mecánica y/o solventes permitidos”. En la figura N° 11 se observa una muestra de manteca de cacao en estado sólido.

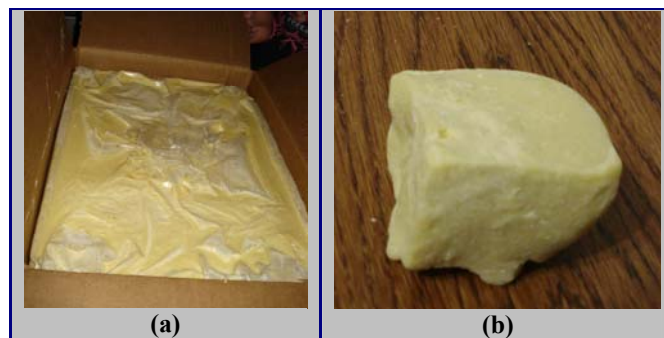


Figura N° 11. (a) Muestra de manteca de cacao de la empresa Cacao ODERÍ embalada, (b) Detalle de la muestra.

II.2.1. Localización de la Manteca de Cacao dentro de la Semilla.

El grano de cacao contiene aproximadamente de 50 a 57 % de manteca de cacao dentro de su estructura celular (Bernardini, 1981). Cuando las paredes celulares se rompen, por compresión o molienda, esta grasa sale y moja las partículas de las células rotas (Kirk y Othmer, 1954). La manteca de cacao se encuentra situada fundamentalmente en células agrupadas, al igual que el almidón, tal como se muestra en la figura N° 12 (Beckett, 1988).

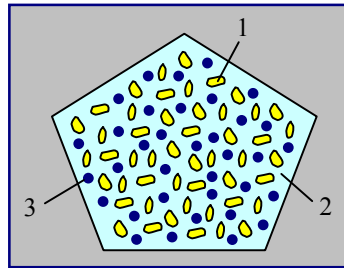


Figura N° 12. Localización de la manteca dentro de la semilla de cacao.
 (1) Manteca de cacao en las células agrupadas, (2) Pared celular, (3) Almidón de cacao.

II.2.2. Composición y Características de la Manteca de Cacao.

La manteca de cacao es una grasa. Químicamente, las grasas pertenecen a la clase de compuestos orgánicos conocidos como ésteres, que se forman por la reacción de un alcohol con ácidos orgánicos. El alcohol que participa en la formación de cada molécula de grasa es el glicerol, y los ácidos son los ácidos grasos. Esto da como resultado la formación de glicéridos (Charley, 2001).

Cuando se esterifica 1 grupo hidrófilo del glicerol con 1 ácido graso, se le llama monoglicérido; y cuando se esterifican 2 grupos hidróxilos con 2 ácidos grasos, se le denomina diglicérido. Si 3 ácidos grasos esterifican los 3 grupos hidróxilos de la molécula de glicerol, se forman los triglicéridos. Las grasas están compuestas mayoritariamente por una mezcla de triglicéridos (Kirk y Othmer, 1998). Los triglicéridos se pueden clasificar en: (a) simples, cuando tienen en su estructura 3 radicales de ácidos grasos idénticos; y (b) mixtos; cuando tienen en su estructura 3 radicales de ácidos grasos diferentes (Liendo, 1996). Un triglicérido común se conforma como se muestra en la figura N° 13:

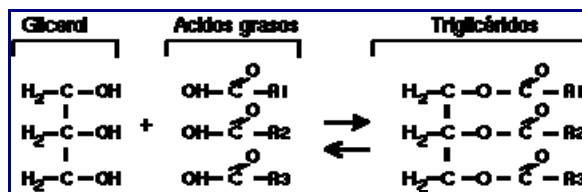


Figura N° 13. Estructura básica de un triglicérido.

Donde los radicales R₁, R₂ y R₃ son cadenas hidrocarbonadas de longitud y saturación variables. Las combinaciones de los ácidos grasos determinan las propiedades de los triglicéridos, y hacen muy compleja la estructura química de las grasas. En la manteca de cacao, los radicales suelen tener predominantemente la estructura del ácido palmítico, oléico o esteárico (Beckett, 1988).

Según Liendo (1996), la concentración de los ácidos grasos presentes en la manteca de cacao se pueden resumir en la tabla N° 6. Allí se puede observar que los ácidos grasos mayoritarios son el ácido palmítico (saturado), esteárico (saturado) y oléico (insaturado).

Tabla N° 6. Ácidos grasos presentes en la manteca de cacao.

Ácidos grasos	N° carbonos	N° insaturaciones	Porcentaje (%)
Láurico	12	0	0-0,1
Mirístico	14	0	0,1-0,2
Palmítico	16	0	23-30
Esteárico	18	0	32-37
Oléico	18	1	30-37
Linoleico	18	2	2-4
Linolénico	18	3	0,1-0,3

La manteca de cacao está constituida fundamentalmente por triglicéridos (94 %), pequeñas cantidades de diglicéridos (aproximadamente 4%) y el resto de monoglicéridos (Liendo, 2004). Dentro de los triglicéridos, sólo el 2% están totalmente saturados, es decir, tienen configuración SSS (S=Saturado, I=Insaturado).

La mayor parte de los triglicéridos (un 77 %) son disaturados, es decir, con una configuración S₂I. De este porcentaje, una gran parte tiene la configuración SIS, donde el oleico (insaturado) suele ocupar la posición central en la molécula de triglicérido, mientras que los ácidos palmítico y esteárico (saturados) suelen estar en

los extremos, pudiendo ser idénticos o alternarse (Charley, 2001; Beckett, 1988); y una menor parte de triglicéridos disaturados tiene la configuración SSI (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002).

El 21 % de triglicéridos restantes, tiene diferente configuración. No hay triglicéridos completamente insaturados, es decir, no existe la configuración III (Bernardini, 1981). Esta distribución se puede apreciar mejor en la figura N° 14.

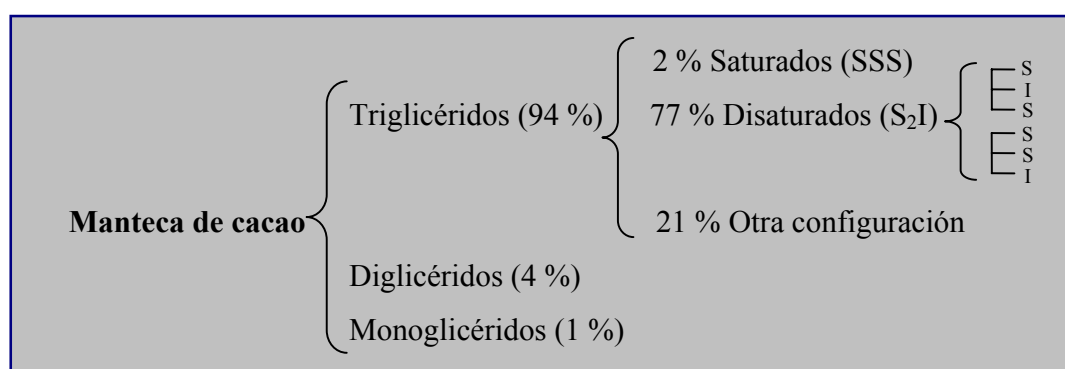


Figura N° 14. Distribución de glicéridos y ácidos grasos en la manteca de cacao.

Esta distribución de triglicéridos disaturados en alto porcentaje (77 %), ejerce mucha influencia sobre el rango de fusión estrecho de la manteca de cacao, que se encuentra entre 28 y 35 °C (varía dependiendo de su composición). Este rango es ligeramente menor a la temperatura corporal. Existen otros factores que inciden sobre sus características, tales como el número y longitud de ácidos grasos saturados dentro de la molécula, ya que a medida que estos aumentan, se eleva su punto de fusión (Liendo, 2004). Además, influye el grado de insaturaciones presentes en la molécula. Estos factores en conjunto, le proporcionan otras propiedades físicas tales como su dureza a temperatura ambiente, y el no ser untuosa al tacto (Bernardini, 1981).

Las grasas de origen natural, tales como la manteca de cacao, tienen las siguientes propiedades (Liendo, 1996):

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

Generalmente, la manteca de cacao es sólida a temperaturas inferiores a 32 °C (Beckett, 1988). Suele ser amarillenta en su estado sólido. Su densidad oscila entre 0,945-0,981 g/cm³ (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974).

II.2.3. Polimorfismo de la Manteca de Cacao.

El polimorfismo se define como la presencia de una misma sustancia en más de dos formas cristalinas diferentes (Beckett, 1988). La mayoría de las grasas son polimorfas. Cuando la grasa líquida se enfría, la pérdida de calor hace más lento el movimiento de las moléculas. Las moléculas simétricas y aquellas con ácidos grasos semejantes, se pueden alinear más fácilmente para formar cristales (Charley, 2001). El polimorfismo de los ácidos grasos se produce debido a los diferentes tipos de atracciones existentes entre los grupos carboxílicos de moléculas adyacentes, que a su vez modifican el ángulo de inclinación de las cadenas en el cristal (Beckett, 1988).

Cuando una grasa se enfría muy rápido, forma pequeños cristales transparentes denominados alfa. Estos son muy inestables, por lo que cambian rápidamente a la forma beta prima, donde existen como pequeñas estructuras en forma de agujas. Estos pueden cambiar a la forma intermedia de mayor tamaño, y finalmente pueden dar lugar a la formación de cristales beta estables, mucho más largos y gruesos.

La forma polimórfica de una grasa depende de las condiciones en las cuales se formaron los cristales, el tratamiento de la grasa después de la cristalización y de la estructura de los ácidos grasos en las moléculas. El enfriamiento lento de la grasa,

favorece la formación de formas cristalinas gruesas y estables (Charley, 2001). El comportamiento durante la cristalización se basa en la fracción de triglicéridos que domina el comportamiento polimórfico.

La manteca de cacao se distingue por presentar un polimorfismo cristalino bastante pronunciado (Liendo, 2004). Esta puede presentarse en 5 formas polimorfas, con diferentes características termoestables, a saber: la forma sub-alfa, que funde a 18 °C; la alfa, a 22 °C; las formas beta prima 1 y 2, alrededor de 28 °C y la forma beta estable, cuyo punto de fusión es 34,5 °C. Como la forma beta es la más estable, la manteca de cacao tenderá a tomar esta forma. La forma beta genera un producto estable, brillante, con buena fractura, buena conservación y color característico (Beckett, 1988).

II.2.4. Obtención de la Manteca de Cacao.

Según las características de la materia prima empleada para la extracción de la manteca de cacao y el método de obtención empleado, se pueden establecer distintos tipos de manteca de cacao (Liendo, 1996). Entre los principales tipos de manteca de cacao, se destacan (Kirk y Othmer, 1954):

II.2.4.1. Manteca de cacao obtenida por prensado de los granos de cacao descascarillados y tostados o a partir del licor de cacao, bien sea directamente o después de alcalinizar. Esta se filtra para pasar al mercado directamente o después de su desodorización.

II.2.4.2. Manteca de cacao obtenida mediante solventes químicos, generalmente hexano, a partir de los granos descascarillados y tostados, del licor de cacao, de la torta de cacao o del polvo de cacao. Esta se debe someter a procedimientos posteriores para eliminar trazas de solvente, alcaloides, olores y sabores indeseables.

II.2.4.3. Manteca de cacao extraída de las semillas de cacao con cáscara, mediante prensado y molienda. Esta se caracteriza por su fuerte sabor y olor, y su pronunciado color oscuro. Debe ser tratada con carbón para solventar este problema.

II.2.5. Tratamientos Adicionales Aplicables a la Manteca de Cacao.

Por lo general, es necesario realizar procedimientos adicionales de refinación a la manteca de cacao, ya que se requiere aumentar su estabilidad o la eliminación de olores indeseables, sabores fuertes, color oscuro, impurezas, trazas de solvente y/o trazas de alcaloides, dependiendo de la industria a la que irá destinada (Liendo, 2004). El alcaloide teobromina no es soluble en la manteca de cacao cuando esta grasa es extraída por presión hidráulica, quedándose concentrada en la torta de cacao y, por lo tanto, en el polvo que se obtiene a partir de dicha torta (Kirk y Othmer, 1954). En el caso de la extracción supercrítica, sí existe la posibilidad de que se obtenga teobromina en el extracto. Para eliminar los inconvenientes nombrados anteriormente, los tratamientos posteriores tradicionales que se le pueden aplicar a la manteca de cacao, son:

II.2.5.1. Desodorización con vapor y a vacío. Tiene como finalidad eliminar las sustancias que le confieren el aroma y sabor característicos a la manteca de cacao, de modo que sea aceptada por el consumidor o por la cadena de fabricación de algún otro producto. Se lleva a cabo en una cámara de destilación al vapor que hierve, arrastrando de esta forma a los compuestos volátiles no deseados, eliminando olores y sabores desagradables presentes.

Este procedimiento se realiza a baja presión (de vacío) y temperaturas entre 160 y 170 °C (Beckett, 1988). Si la manteca se extrae de cacao que ha sido tratado con álcali, tendrá un sabor fuerte y amargo, por lo que es necesario desodorizarla. Se ha encontrado que el proceso de desodorización no altera la composición de la manteca de cacao ni su estabilidad a la oxidación en forma significativa. El aroma volátil de la

manteca de cacao está determinado por la calidad inicial del cacao y por las condiciones de la desodorización (Desrosier, 1983).

II.2.5.2. Hidrogenación. Este procedimiento se realiza algunas veces para aumentar la estabilidad frente a la oxidación de la manteca de cacao, aumentar su punto de fusión y modificar su plasticidad. Esta operación se efectúa en un reactor donde se adiciona hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador que acelera la reacción, asociada a una temperatura (entre 121- 132° C). Se hidrogena hasta obtener características deseadas (Kirk y Othmer, 1998).

II.2.5.3. Refinación con carbón activado. Se realiza para eliminar el color oscuro de la manteca de cacao, esto es, realizar su blanqueo y decoloración (Liendo, 2004). Este procedimiento se realiza con temperaturas entre 108 y 110 °C, y si se quiere, al vacío (Kirk y Othmer, 1998).

II.2.5.4. Atemperado. Este proceso se efectúa para evitar que las formas cristalinas poco estables de la manteca de cacao, con bajo punto de fusión, propicien la formación de manchas blancas de grasa sobre la superficie. Para ello se funde la grasa completamente a 50 °C para que se rompan las estructuras cristalinas de la manteca de cacao, se enfría a 30 °C para devolverle la estructura y luego se aumenta ligeramente la temperatura para que los cristales formados se agrupen en pequeñas cadenas más estables (Charley, 2001).

II.2.6. Ensayos de Reconocimiento de la Manteca de Cacao.

Según los trabajos de investigación realizados por Álvarez y otros (2000) y por Liendo y otros (2000), a la manteca de cacao se le pueden aplicar diversas técnicas de reconocimiento para verificar su pureza y autenticidad. Algunos de estos valores estandarizados se pueden resumir en la tabla N° 7 (Norma Venezolana COVENIN 1397:1997).

Tabla N° 7. Valores de los ensayos de reconocimiento de la manteca de cacao.

Parámetros	Descripción	Aplicación	Mínimo	Máximo
Índice de refracción a 40 °C ($N_D^{40^\circ C}$)	Si una onda incide sobre la superficie que separa dos medios de distintas propiedades mecánicas, una parte se refleja y otra parte se trasmite al segundo medio. El índice de refracción es el cálculo de la diferencia entre el ángulo de incidencia y el de refracción del haz.	Control de calidad para verificar la pureza de los materiales. Las impurezas presentes (ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y productos de oxidación) causan su desviación (Kirk y Othmer, 1998).	1,453	1,462
Punto de fusión (°C)	Es la temperatura a la cual sus fases sólidas y líquidas coexisten en equilibrio. Las grasas poseen un rango de temperaturas de fusión, o bien una temperatura a la cual se funde la última partícula de grasa sólida.	Como indicador del producto que se examina. El punto de fusión de una mezcla de ácidos grasos varía según las estructuras cristalinas y proporciones de ácidos grasos saturados en la mezcla.	28	35
Acidez o Ácidos grasos libres (% de ácido oleico)	Es una medida de la cantidad de ácidos grasos libres que se forman debido a la acción de enzimas. Se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 gramo de grasa.	Es característico para cada grasa. A mayor índice de acidez, mayor tendencia al enranciamiento (Adrián y Frangne, 1990).	0	1,5

II.2.7. Conservación de la Manteca de Cacao.

El deterioro de los ácidos grasos presentes en una grasa se relaciona con el grado de insaturaciones que posea. El tipo principal de descomposición que se produce en grasas almacenadas es la rancidez, resultado de la oxidación de ácidos grasos, debido a su contacto con cantidades de oxígeno (incluso minúsculas). La rancidez puede inducirla o acelerarla el aire (oxígeno), la luz (particularmente la ultravioleta), el calor, ciertos microorganismos, la humedad y la presencia de catalizadores tales como el cobre (Jobber y Jamieson, 1976). El olor y sabor rancios los ocasionan aldehídos y cetonas de cadena corta, entre C_1 y C_{10} (Kirk y Othmer, 1998).

La manteca de cacao que esté suficientemente saturada exhibirá excelente estabilidad a la oxidación y no contendrá ácidos grasos libres, lo cual representaría un problema por la formación de olores y sabores desagradables (Liendo, 2004). Además, si se envasa herméticamente en recipientes sellados, que no contengan aire, con poco espacio superior libre para disminuir los niveles de oxígeno y así evitar la descomposición química, es almacenada en la oscuridad, en materiales metálicos o de hojalata y a una temperatura por debajo de 20 °C, la misma se conservará por más de 1 año sin perder su sabor, color ni propiedades; incluso en condiciones tropicales (estas pérdidas serían mínimas). El vidrio y el plástico también se pueden utilizar. Las cajas de cartón no se deben utilizar, ya que son susceptibles a sufrir daños por la humedad, lo cual también podría causar la degradación de la grasa (Jobber y Jamieson, 1976).

II.2.8. Importancia y Aplicaciones de la Manteca de Cacao.

Históricamente, la manteca de cacao ha sido la más utilizada de todas las grasas, no sólo por ser un constituyente principal del chocolate, sino también por tener una calificación estándar de referencia que muchos han tratado de imitar. La principal razón de su uso es por su inapreciable característica de fusión.

Según Liendo (1996), la importancia de la manteca de cacao se puede resumir en algunos aspectos generales:

- ✓ Importancia histórica, debido a su amplio rango de utilización a lo largo de los años en diferentes aplicaciones.
- ✓ Rango de plasticidad, el cual le confiere las características particulares a los productos donde es añadida.
- ✓ Textura suave, sabor característico y aroma particular.
- ✓ Dureza de la grasa a la temperatura ambiente.
- ✓ Punto de fusión ligeramente mayor a la temperatura ambiente.

- ✓ Sus características fisicoquímicas, responsables de las propiedades funcionales de los productos donde es adicionada.

Estas propiedades son muy valoradas en la industria, y es por esta razón que es considerada entre todas las grasas, la de mayor valor comercial (Liendo, 2004). Entre algunas aplicaciones relevantes de la manteca de cacao, se encuentran:

- ✓ En la industria chocolatera, para la elaboración de una amplia gama de chocolates oscuros y blancos, y otros productos de confitería (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974).
- ✓ En la industria farmacéutica y medicinal. Suele adicionarse en muchas formulaciones dermatológicas, cremas, ungüentos, pomadas, lociones, productos con protección solar y supositorios, para tratar enfermedades y estados de la piel, tales como eczemas, estrías, arrugas, irritación, resequedad, quemaduras, mordeduras, cicatrices, entre otros (Kalvatchev y otros, 1998).
- ✓ En la industria cosmética, para la producción de jabones de tocador, productos capilares, lápices labiales y otros artículos cosméticos (Desrosier, 1983).
- ✓ En la obtención de esencias con fines culinarios (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974).
- ✓ En la industria de la aromaterapia. Debido a su aroma particular es utilizada en tratamientos relajantes.
- ✓ Por sus propiedades hidratantes, es ampliamente utilizada en su forma pura para masajes y terapias tonificantes.
- ✓ Otra aplicaciones, tales como en la fabricación de velas y perfumes (Diccionario Enciclopédico Quillet, 1964), y en la manufactura del tabaco (Kalvatchev y otros, 1998).

II.3. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.

En esta sección se tratarán los tópicos relacionados a la extracción supercrítica, los fluidos supercríticos y el empleo del CO₂ como solvente en la extracción de manteca de cacao.

II.3.1. Definición y Características de la Extracción Supercrítica.

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

- ✓ Una elevada densidad a alta presión, similar a la fase líquida. Por ello, actúan como excelentes solventes líquidos; cuanto mayor es la presión, más aumenta su capacidad solvente.
- ✓ Una alta difusividad, viscosidad relativamente baja y ausencia de tensión superficial, semejante a las propiedades del gas. Esto les confiere un excelente poder de penetración y de mezcla, así como una gran velocidad de transferencia de masa.

II.3.2. Fluidos Supercríticos.

Un fluido en estado supercrítico es aquel que se encuentra sometido a condiciones por encima de su presión y temperatura críticas. Bajo estas condiciones, las propiedades del fluido pueden considerarse intermedias entre las del estado líquido y las del estado gaseoso (Cifuentes y otros, 2004).

En la figura N° 15 se puede apreciar el diagrama Presión vs. Temperatura de una sustancia genérica pura. Los tres estados de la materia están separados por líneas que representan los equilibrios sólido-líquido o de fusión, sólido-gas o de sublimación y líquido-gas o de vaporización.

Además, aparecen dos puntos característicos: el punto triple, donde coexisten los tres estados, y el punto crítico, al final de la curva de vaporización, caracterizado por una presión crítica, P_c , y una temperatura crítica, T_c .

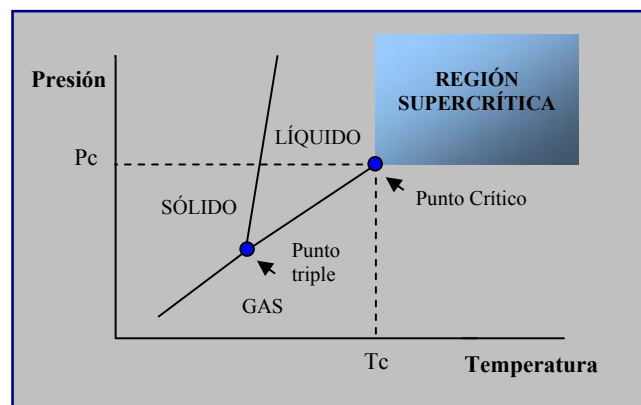


Figura N° 15. Esquema general del diagrama Presión –Temperatura de una sustancia pura y su relación con procesos de separación.

En la figura N° 15 se observa que a partir del punto crítico dejan de existir las fases líquida y gaseosa como tales y aparece la llamada fase o región supercrítica, donde el poder solvente del fluido puede aumentar o disminuir, tan solo realizando pequeñas variaciones de presión y temperatura.

En la tabla N° 8 pueden apreciarse los parámetros comparativos para fluidos supercríticos, gases y líquidos (Cifuentes y otros, 2004).

Tabla N° 8. Órdenes de magnitud de algunas propiedades fisicoquímicas de gases, líquidos y fluidos supercríticos.

Propiedad	Gas P=1 atm, T=21 °C	Fluido supercrítico P=P _c , T=T _c	Líquido P=1 atm, T=15-30 °C
Densidad (ρ , g/cm ³)	10 ⁻³	0,3-0,8	1
Viscosidad (μ , g.s/cm)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻²
Difusividad (D_{AB} , cm ² /s)	10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁵

La difusividad de los fluidos supercríticos es 1 o 2 órdenes de magnitud mayor que la de los líquidos, asemejándose a los gases, lo cual facilita la transferencia de masa y permite realizar la extracción de manera más rápida que los solventes líquidos convencionales. Su baja viscosidad (similar a la de los gases) les proporciona una gran facilidad de transporte, y su baja tensión superficial (prácticamente cero) le permiten penetrar fácilmente dentro del material vegetal o matriz sólida, en el cual se encuentra el componente a ser extraído (Taylor, 1996). Las propiedades de gas le dan condiciones ideales para la extracción de solutos. Además, por sus valores de densidad parecidos a los de los líquidos, poseen la alta capacidad solvente de éstos (Mukhopadhyay, 2000).

De este modo se han definido los fluidos supercríticos como una forma de la materia en la que los estados líquido y gaseoso son indistinguibles entre sí, o bien como una estado de la materia en la que ésta es compresible (es decir, se comporta como un gas), aunque posee la densidad de un líquido, y por tanto, el poder solvente de éste (Cifuentes y otros, 2004).

En la industria de la extracción supercrítica existe una gran variedad de compuestos utilizados como solventes supercríticos. Algunos de ellos se encuentran resumidos en la tabla N° 9 (Mukhopadhyay, 2000).

Tabla N° 9. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas.

Fluido	Punto de ebullición normal (°C)	Presión crítica (bar)	Temperatura crítica (°C)	Densidad en el punto crítico (g/cm ³)
Dióxido de Carbono	-78,5	73,8	31,1	0,468
Etano	-88,0	48,8	32,2	0,203
Propano	-44,5	42,5	96,7	0,220
Benceno	80,1	48,9	289,0	0,302
Tolueno	110,0	41,1	318,6	0,29
Amoníaco	-33,4	112,8	132,5	0,240
Agua	100,0	220,5	374,2	0,272
Etanol	78,1	61,4	240,4	0,276

II.3.2.1. Capacidad Solvente y Selectividad de los Fluidos Supercríticos.

La capacidad solvente de un fluido supercrítico se refiere al poder que tiene ese solvente para disolver un soluto determinado bajo condiciones específicas (Márquez, 2003). Esta capacidad depende de sus propiedades fisicoquímicas, tales como la polaridad, además de otras propiedades termodinámicas (Mukhopadhyay, 2000). Este poder solvente puede ser elevado, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura que permitan la disolución selectiva de determinadas sustancias en dicho fluido, permitiendo una gran versatilidad y selectividad según las condiciones de temperatura y presión a que se sometan.

Las diferencias de solubilidad de distintas sustancias en los fluidos supercríticos, se deben principalmente a las interacciones particulares que se establecen entre el soluto dado con el solvente supercrítico. En el caso de las moléculas polares, prevalecen las fuerzas del tipo dipolo-dipolo, en el cual las moléculas se alinean formando un campo eléctrico. Los fluidos supercríticos tienen capacidad solvente hacia las sustancias lipofílicas, que son sustancias no polares.

Las moléculas no polares no presentan un dipolo permanente, sino que se mantienen unidas mediante las fuerzas de dispersión de London, según el cual se forma una nube electrónica con la carga negativa orientada hacia un lado, lo que da como resultado que en ese instante el átomo tenga un dipolo aparente. Un átomo vecino que se encuentre cerca de éste, se verá influenciado por este dipolo y los electrones de este átomo se alejarán de la región negativa del dipolo debido a la repulsión electrónica, generando un dipolo similar en un átomo vecino. Este dipolo varía según el movimiento de los electrones (Márquez, 2003). Estas configuraciones se pueden observar en la figura N° 16.

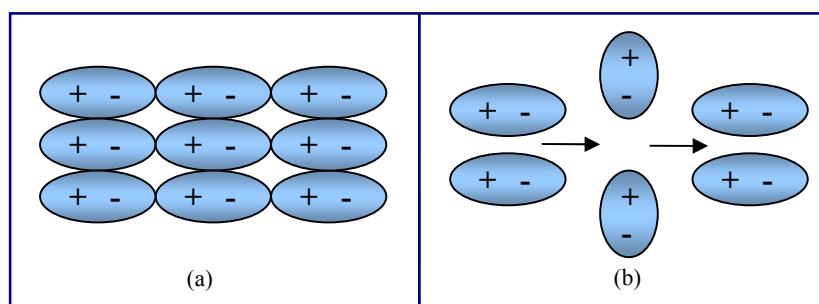


Figura N° 16. (a) Fuerzas dipolo-dipolo, (b) Fuerzas de dispersión de London.

II.3.2.2. Cosolventes.

Los cosolventes son sustancias de volatilidad intermedia con respecto al solvente y al soluto a ser extraído, y se agregan en una concentración mucho menor con respecto a la del solvente supercrítico (entre 1 y 5 % molar, inclusive hasta 10 % molar). Se adicionan con la finalidad de cambiar las características solventes, tales como el aumento de la polaridad y de las interacciones específicas, sin cambiar significativamente la densidad y la compresibilidad del solvente supercrítico original.

Otro rol de los cosolventes es mejorar la selectividad interactuando preferencialmente con uno o más componentes, ya que pueden formar enlaces de puentes de hidrógeno o fuertes interacciones dipolo-dipolo que al aumentar la polaridad, facilitan una

separación fraccionada de solutos. Al añadir un cosolvente se debe considerar que éste puede formar una fase líquida en el extracto y solubilizar diversos compuestos presentes en la materia prima, por lo que el extracto requerirá de un fraccionamiento posterior (Mukhopadhyay, 2000).

El cosolvente mezclado con el solvente supercrítico (para una composición particular), se vuelve supercrítico cuando su presión está por encima de la presión crítica de la mezcla, y cuando su temperatura está por encima de la temperatura crítica de mezcla, siendo estos valores críticos de mezcla muy parecidos a los valores críticos del solvente supercrítico puro. Para el etanol, una sustancia polar, la presión crítica es de 61,4 bar (890,3 psi) y la temperatura crítica es de 240,4 °C.

II.3.3. El Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico.

El CO₂ ha sido uno de los fluidos supercríticos más utilizados en la extracción de productos naturales para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Este solvente es de naturaleza hidrofóbica, por lo tanto, no es de extrañar que se hayan realizado varios estudios para la extracción de manteca a partir de las semillas de cacao (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006; Saldaña, Rahoma Y Mazzafera, 2002 a y b). El diagrama Presión-Temperatura para este solvente se aprecia en la figura N° 17.

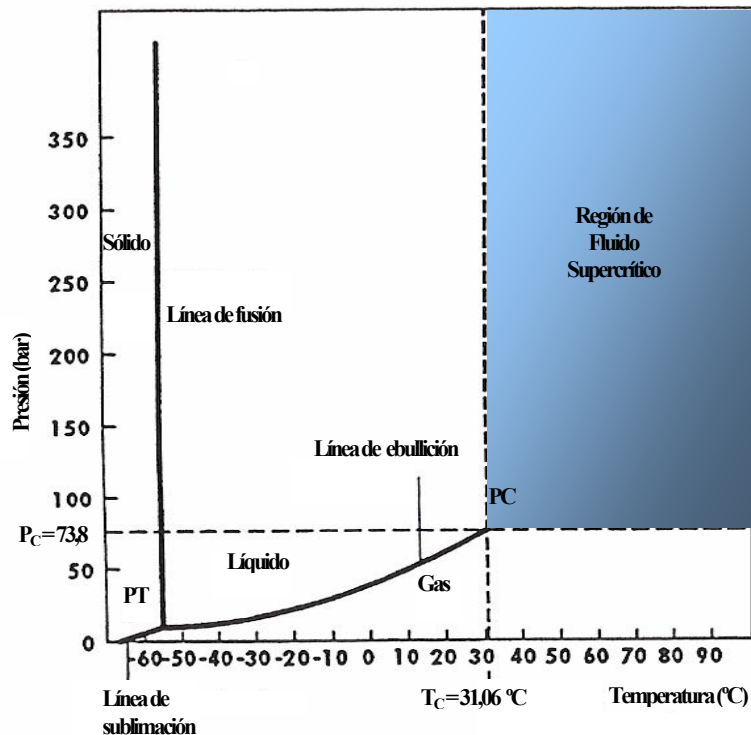


Figura N° 17. Diagrama de fases del CO₂ (Taylor, 1996).

Entre las razones de la utilización del CO₂ como fluido supercrítico, se encuentran las siguientes (Mukhopadhyay, 2000; Ordóñez, 1998):

- ✓ El CO₂ muestra propiedades supercríticas en condiciones relativamente bajas de presión y temperatura iguales a 73,8 bar (1070,1 psi) y 31,06 °C, lo cual lo cataloga como un fluido con parámetros críticos accesibles. Su temperatura crítica tan cercana a la temperatura ambiente, lo convierte en un solvente muy adecuado para solutos sensibles al calor y productos naturales que puedan sufrir degradación térmica.
- ✓ Tiene una polaridad baja, similar a la del pentano y el hexano, solventes comunes en las extracciones líquidas, es decir, puede sustituirlos al extraer compuestos similares.

- ✓ Permite una separación fraccionada del soluto de interés, dependiendo de las condiciones de presión y de temperatura a que sea sometido.
- ✓ Es inodoro e insípido.
- ✓ Es inerte respecto a la materia prima, evitándose el riesgo de reacciones laterales.
- ✓ No es inflamable, tóxico ni corrosivo.
- ✓ Es barato y fácilmente disponible.
- ✓ No deja residuos en el extracto, ya que se libera a la atmósfera como un gas a la presión y temperatura ambiente, durante el proceso de descarga. En las plantas industriales en donde el consumo de CO₂ es elevado, se puede controlar la operación reciclando este solvente.
- ✓ La energía necesaria para lograr las condiciones supercríticas del CO₂ es menor a la energía asociada a la destilación de un solvente orgánico convencional.
- ✓ El CO₂ comercial requerido para los procesos de extracción supercrítica está presente en el sistema ambiental, obtenido como producto de procesos de fermentación o de las industrias. Por lo tanto, su uso como solvente no causa incrementos adicionales en la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera terrestre, ni ocasiona un impacto adicional sobre el efecto invernadero, sino que le da un aprovechamiento.

Generalmente, cuando se obtiene un producto natural con algún solvente comercial, la solución obtenida debe ser evaporada para remover los restos de solvente. Si existe una gran diferencia entre los puntos de ebullición del solvente y el extracto, la separación es relativamente fácil, pero siempre puede haber restos de solvente en el extracto. En las operaciones industriales con etapas sucesivas de eliminación del solvente (tales como las destilaciones), ocurre pérdida de solvente de esta forma, lo cual contribuye al incremento de los costos (Clark, 2004). Esto no ocurre con el CO₂ supercrítico, ya que es eliminado totalmente al hacer la descompresión del sistema a la temperatura ambiente, después de obtenido el extracto (Cifuentes y otros, 2004).

En el caso de la utilización de CO₂ como fluido supercrítico, el bajo costo resultante de su abundancia, su facilidad de obtención y de recuperación, y su completa eliminación del extracto sin dejar residuos durante la descompresión (lo que implica disminución de etapas de separación posteriores), compensa los mayores costos del equipamiento necesario para comprimirlo y retenerlo en ese estado. Además, su selectividad hacia el extracto requerido, su aplicabilidad en compuestos termodegradables y baja agresividad ambiental, lo convierten en una opción muy importante y en un futuro, un solvente de uso masivo (Fernández y Fernández, 1997).

Una de las limitaciones que tiene la molécula de CO₂ es que no tiene momento dipolar, por lo que puede resultar menos efectivo para extraer compuestos polares. Para eliminar este inconveniente, cuando se requiere, se introducen modificadores (cosolventes), esto es, compuestos de mayor polaridad que añadidos en una proporción muy pequeña, producen cambios apreciables en las propiedades solventes del CO₂ supercrítico (Cifuentes y otros, 2004). Sin embargo, el CO₂ permite disolver sustancias ligeramente polares y algunas polares a presiones relativamente altas, mayores a 3626 psi (Mukhopadhyay, 2000).

II.3.3.1. Condiciones de la Materia Prima a ser Sometida a Extracción Supercrítica.

En términos generales, la materia prima que va a ser sometida a un proceso de extracción supercrítica, debe consistir en partes frescas o secas de un material vegetal. Estas pueden ser las semillas, flores, brotes, hojas, cáscaras, frutos, maderas, corteza de árboles o raíces (Márquez, 2003). Dichas partes del vegetal deben estar previamente troceadas o picadas, para tener mayor área superficial y así favorecer el contacto entre éstas y el fluido supercrítico. La temperatura, presión del fluido supercrítico y concentración de cosolvente (si lo hay), deciden la capacidad solvente del fluido supercrítico. Además influyen otras variables del proceso, tales como la

velocidad de flujo, tamaño de partícula, porosidad, y configuración del extractor (altura y diámetro) (Mukhopadhyay, 2000).

II.3.3.2. Mecanismo de Transferencia de Masa.

Cuando un flujo de CO₂ supercrítico entra en contacto con un lecho de partes sólidas de una planta, el mecanismo de transporte de masas abarca la difusión y adsorción del solvente supercrítico, seguido de la desorción del soluto, su difusión a través del vegetal, y el transporte convectivo a lo largo del flujo del solvente supercrítico, cruzando la altura del lecho. La naturaleza de la materia prima generalmente decide las características de la transferencia de masa en el proceso de extracción.

La sustancia extraíble puede estar en la superficie externa del vegetal (de manera adsorbida), o puede existir en un estado disuelto dentro de las células de la planta. En el caso de la manteca de cacao, ésta se encuentra dentro de la estructura celular de las semillas, tal como se explicó anteriormente en la sección II.2.1. La resistencia a la transferencia de masa a través de las membranas de las células de la planta no es importante si la materia prima se tritura (Mukhopadhyay, 2000).

II.3.3.3. Riesgos y Medidas de Seguridad para el Manejo de CO₂ (Ficha Internacional de Seguridad Química del CO₂).

El CO₂ es liberado al ambiente en estado gaseoso durante la descompresión del sistema, por lo que se debe mantener ventilada la habitación donde se encuentra el equipo de extracción supercrítica. Los operadores deben mantenerse a una distancia prudencial del equipo durante la descarga del extracto, ya que la inhalación de altas concentraciones directas de este gas puede originar vértigo, dolor de cabeza, pérdida de conocimiento, taquicardia, aumento de la presión sanguínea, hiperventilación y hasta riesgo de asfixia.

Asimismo, durante la descarga del extracto baja la presión del sistema y el CO₂ se condensa rápidamente para formar hielo seco, el cual es extremadamente frío y puede causar congelación sobre los ojos y la piel, por lo que es recomendable utilizar lentes de seguridad y bata de laboratorio. Cuando los niveles de flujo de CO₂ son rápidos, pueden generarse cargas electrostáticas, las cuales pueden provocar una explosión en presencia de fuego o de alguna sustancia inflamable, por lo tanto se debe tener regulado el flujo de descarga del gas.

II.3.4. Fundamentos Termodinámicos.

Termodinámicamente, un fluido supercrítico se encuentra en un estado donde la presión y la temperatura están por encima de sus valores críticos. En la práctica, un solvente supercrítico se utiliza en valores de 1,2 veces por encima de su temperatura crítica (T_C), y en presiones de 3,5 veces por encima de su presión crítica (P_C) (Mukhopadhyay, 2000). Estos rangos de condiciones de operación proveen densidades similares a los líquidos, como se muestra en la figura N° 18.

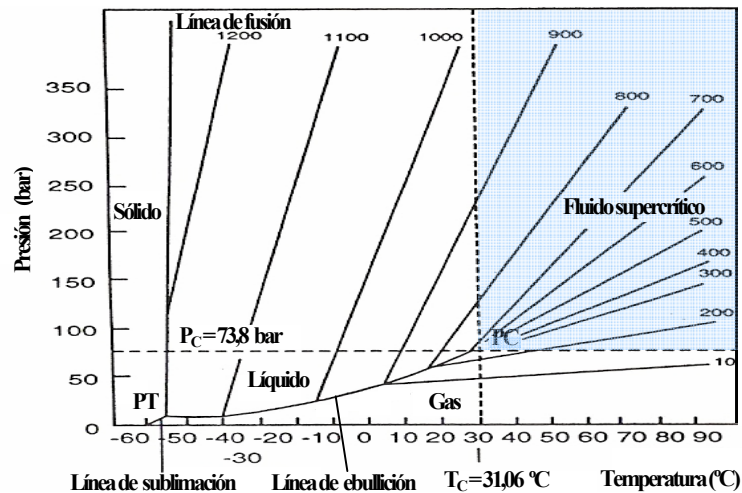


Figura N° 18. Diagrama Presión-Temperatura del CO₂ a densidades desde 100 hasta 1200 g/L. PC=punto crítico; PT=punto triple (Mukhopadhyay, 2000).

Como se puede observar en la figura anterior, las densidades del CO₂ en la región supercrítica, oscilan entre 200 y 900 g/L. La densidad común del CO₂ líquido es aproximadamente 920 g/L (Taylor, 1996). La capacidad solvente de un fluido en condiciones supercríticas depende de la densidad, y ésta a su vez es dependiente de la presión (P) y la temperatura (T). Esta figura permite determinar directamente la densidad del CO₂ supercrítico a las condiciones de presión y temperatura requeridas.

Por otra parte, en la figura N° 19 se muestra toda la región P-T en términos de la presión reducida ($P_R=P/P_C$), temperatura reducida ($T_R=T/T_C$) y densidad reducida ($\rho_R=\rho/\rho_C$), siendo ρ_C la densidad en el punto crítico. En esta figura se puede visualizar toda la zona que involucra la región supercrítica a fin de tener una mejor comprensión de la combinación de los parámetros reducidos sobre el comportamiento del fluido supercrítico. El término fluido cuasi-crítico o NCL se aplica a líquidos que exhiben propiedades similares a las propiedades de los fluidos supercríticos, ya que en muchos casos estas condiciones se presentan sin estar necesariamente dentro de las condiciones críticas.

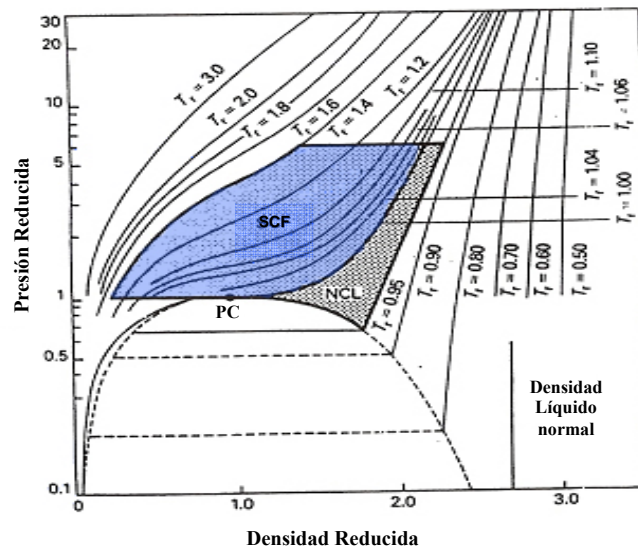


Figura N° 19. Diagrama de presión reducida (P_R)-densidad reducida (ρ_R) a varias temperaturas reducidas (T_R). SCF= región supercrítica. NCL=región líquida cercana a la región crítica (Taylor, 1996).

En la figura N° 19 se muestra que dentro de la región de fluido supercrítico, un pequeño incremento en la P_R para una misma T_R , genera un incremento dramático de la ρ_R densidad reducida (Taylor, 1996). Por ejemplo, para una T_R constante e igual a 1,2, a medida que aumenta la P_R desde 1 hasta 6, la ρ_R puede incrementarse desde 0,3 hasta 1,8. Esto significa que el incremento de la densidad del fluido es directamente proporcional al aumento de la presión. Sin embargo, para una P_R constante e igual a 2, a medida que aumento la T_R dentro de la región supercrítica desde 1 hasta 1,4, la ρ_R disminuye desde 1,9 hasta 0,6; lo cual indica que el efecto de la temperatura es inversamente proporcional sobre la densidad.

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

II.3.5. Esquema de la Extracción Supercrítica.

Para comprender termodinámicamente el funcionamiento de la extracción supercrítica se muestra el esquema ideal de la extracción, el cual consta de 4 pasos: extracción, expansión, separación y compresión del solvente. En primer lugar, el fluido es sometido a compresión y calentamiento con la finalidad de alcanzar las condiciones supercríticas a las que el CO_2 disuelve los compuestos a extraer. Luego se carga el extractor con la materia prima a utilizar en la extracción del compuesto requerido y se coloca en contacto con el CO_2 . Transcurrido cierto tiempo, la mezcla de extracto y solvente se someten a una descompresión. Se obtiene el extracto en la etapa de separación liberando el soluto, y el solvente puede ser sometido a un proceso de condensación y compresión para volver a utilizarse (Márquez, 2003). Este esquema ideal se muestra en la figura N° 20.

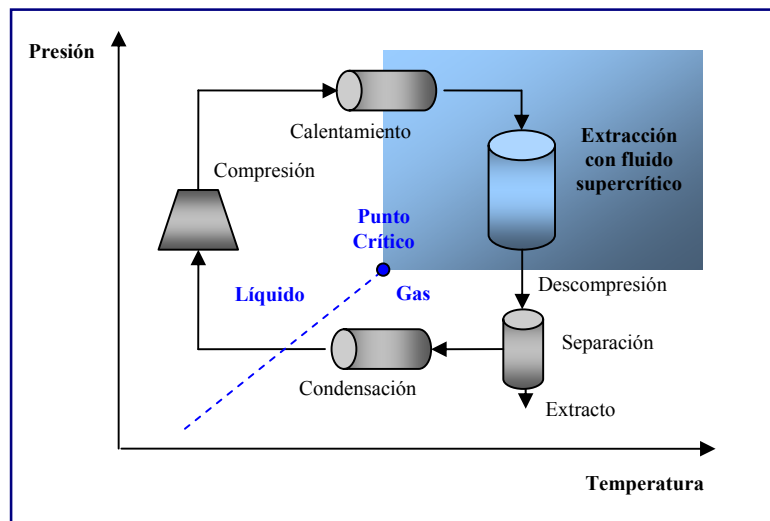


Figura N° 20. Esquema ideal de extracción supercrítica con CO₂.

En la práctica, no siempre se realiza el reciclaje del solvente, sino sólo a nivel industrial. A escala de laboratorio, en la etapa de separación se libera el CO₂ en forma de gas como producto de la descompresión, por lo que no existe una etapa de condensación. Solo se disipan pequeñas cantidades de CO₂ al ambiente, por lo que en ese caso no se justifica el montaje de un sistema de condensación y recomposición nuevamente del solvente.

A nivel industrial se pueden utilizar baterías de extractores y separadores, siendo el principio de funcionamiento análogo al sistema anterior en cuanto a las etapas a las cuales se debe someter el solvente, que son: compresión, calentamiento, extracción y separación (Márquez, 2003). Esto puede dar lugar a procesos semicontinuos de extracción (Mukhopadhyay, 2000).

II.3.6. Ventajas y Limitaciones de la Extracción Supercrítica.

Existen diversas razones que determinan que los fluidos supercríticos con densidades intermedias resultan una alternativa interesante en lugar del empleo de solventes convencionales, entre las que se encuentran (Fernández y Fernández, 1997):

- ✓ En primer lugar, es posible usar fluidos ambientalmente inofensivos como el agua, el CO₂, o al menos no tan extraños al medio ambiente, como el amoníaco o los hidrocarburos de bajo peso molecular.
- ✓ En segundo lugar, es posible variar la densidad mediante cambios de presión moderados y ajustar de esta manera su capacidad solvente, de modo de optimizar el rendimiento y la selectividad de los procesos separativos o de las reacciones químicas que transcurren en ellos. Sobre el rendimiento y la selectividad también influyen su baja viscosidad y su alta difusividad.
- ✓ En tercer lugar, las temperaturas moderadas que se emplean, en el caso de utilizar CO₂ o hidrocarburos livianos, son una ventaja adicional ya que evitan la degradación de las sustancias sensibles a la temperatura.
- ✓ En cuarto lugar, es posible optimizar el proceso ya que el fluido, una vez terminada la extracción, se puede recuperar totalmente y sin residuos en el extracto (Cifuentes y otros, 2004).

II.3.7. Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos (Márquez, 2003).

- ✓ Extracción de productos naturales y especias para su uso en alimentos.
- ✓ Extracción de sustancias de interés farmacológicos.
- ✓ Recristalización de compuestos de actividad biológica de interés farmacológico y medicinal.
- ✓ Extracción de productos para su utilización en la industria cosmética, perfumes y de aromaterapia.
- ✓ Descafeinado de café y té.
- ✓ Obtención de extracto de lúpulo para la industria cervecera.
- ✓ Extracción de grasas a partir de semillas.
- ✓ Extracción de compuestos tóxicos o contaminantes.
- ✓ Extracción de metales, utilizando un agente quelante.
- ✓ Eliminación de solventes orgánicos en pinturas y recubrimientos.

- ✓ Eliminación de la nicotina del tabaco.
- ✓ Extracción de glucosa.
- ✓ Purificación del agua.
- ✓ Regeneración de catalizadores.

II.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En esta sección se presentan los métodos de caracterización del extracto que pueden ser empleados para la discusión de los resultados en este Trabajo. El resumen de las técnicas analíticas con sus ventajas y desventajas, se aprecian en la tabla N° 10. El término *sensibilidad, se refiere a la capacidad de determinar una cantidad pequeña de un material en presencia de grandes cantidades de otros materiales.

Tabla N° 10. Técnicas analíticas de caracterización de la manteca de cacao (Kirk y Othmer, 1998).

Método	Aplicaciones	Ventajas en el análisis cualitativo	Ventajas en el análisis cuantitativo	Muestra promedio requerida (mg)	Limitaciones del método	Limitaciones de la muestra
Espectroscopia de Infrarrojo	Determinación de la estructura e identidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos, análisis cualitativo general	Identificación de grupos funcionales. Archivo más amplio de referencia. No tiene limitaciones. Detección de impurezas	De aplicación muy amplia	3	Sensibilidad* del medio. No hay información directa respecto al tamaño de la molécula	Se deben evitar soluciones acuosas
Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas combinados	Combina la eficiencia de separación de la Cromatografía de Gases con la sensibilidad y especificidad de la espectrometría de masas	Aplicable para identificar componentes en cantidades inferiores a ppm en mezclas	Identificación específica de los picos de Cromatografía de Gases que se determinan	1	No se aplica a materiales de baja volatilidad	Presión de vapor > 133 Pa (aprox. 1 mmHg) a la temperatura de entrada de la muestra

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

La Cromatografía de Gases acoplada con Espectrometría de Masas, permite la identificación de los componentes presentes en una muestra y su cuantificación.

II.5. NORMAS ISO PARA LA ELABORACIÓN DEL MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

En el presente trabajo se plantea como objetivo específico elaborar el Manual de Operación para el funcionamiento del equipo de extracción supercrítica localizado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) de la Universidad Central de Venezuela, que se utilizará para la ejecución de los experimentos especificados en la metodología, siguiendo los criterios de la Norma Venezolana ISO 10013:2001, lo cual contribuirá a la documentación y estandarización del proceso.

La Organización Internacional de la Normalización (ISO) es una federación mundial de organismos nacionales de normalización (organismos miembros de ISO). Las normas internacionales de la familia ISO 9000 se aplican para documentar el sistema de gestión de calidad de una organización, pero sus directrices también pueden ser aplicadas para la elaboración de manuales de calidad de funcionamiento de equipos que requieran control de calidad, como es el caso de aplicación en este trabajo de investigación, para lograr los objetivos planteados.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se tratan los métodos, técnicas y procedimientos necesarios para cumplir con los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado. Para ello, se explica el diseño del proceso y el seguimiento de diversos parámetros de operación que permitieron establecer una serie de pasos consecutivos o metodología utilizada durante la realización de las experiencias. Además, se muestra la descripción del equipo utilizado, y otros datos de interés. Esta información es obligatoria para el desarrollo del procedimiento experimental.

III.1. METODOLOGÍA GENERAL.

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático sobre cómo afectan las variables de presión y temperatura sobre el proceso de extracción de manteca a partir de las semillas tostadas, descascarilladas y troceadas de cacao. La metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos planteados fue la siguiente:

III.1.1 Se realizó una inspección inicial al equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad central de Venezuela (LOU), a fin de conocer el estado general del mismo, las capacidades y materiales de los extractores, tuberías, válvulas y manómetros, así como sus máximas presiones de operación.

III.1.2. En base a la inspección del paso III.1.1, se visualizó y rediseñó el proceso, adaptándolo a las condiciones requeridas para la extracción de manteca a partir de las semillas de cacao, dentro de las posibilidades del proyecto.

III.1.3. Se instaló un autoclave que opera hasta presiones de 350 atm (5145 psi). Este sirvió como reservorio de CO₂ a alta presión, para ajustar la presión de operación durante la extracción de la manteca de cacao en condiciones supercríticas.

III.1.4. Se realizó el montaje del equipo completo, colocando las piezas nuevas necesarias y sustituyendo las que se encontraban en mal estado, adaptándolo a las condiciones de extracción requeridas para la realización de los experimentos.

III.1.5. Se realizaron pruebas preliminares a fin de familiarizarse con el funcionamiento del equipo de extracción supercrítica.

III.1.6. Se elaboró el manual de operación del equipo de extracción supercrítica siguiendo las normas ISO 10013:2001.

III.1.7. Se estableció como materia prima a los granos tostados, descascarillados y troceados suministrados por la empresa Cacao ODERÍ, ubicada en el Sector Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela.

III.1.8. Se determinaron las características básicas de la materia prima, tales como humedad, tamaño de grano promedio, color y olor.

III.1.9. Se determinó la máxima cantidad de materia prima que cargaba un extractor, y para la realización de las experiencias se fijó una cantidad correspondiente al 75% del valor anterior, dejando de esta manera un espacio para el albergue del CO₂ durante el tiempo de extracción. La cantidad de granos tostados, descascarillados y troceados que ocupó el volumen total en el extractor fue de 100 g, por lo tanto el valor fijado de materia prima para cada experimento fue de 75 g.

III.1.10. Se definió un tiempo de extracción (t_e), que equivale al tiempo en el cual la muestra de cacao estará en contacto con el CO₂, manteniendo constantes la presión y la temperatura; y un tiempo de descarga (t_d), que es el tiempo que toma realizar la descarga del extracto desde el recipiente de extracción hacia los recipientes de toma de muestras, después de haber permanecido a las condiciones de presión y temperatura constantes.

III.1.11. Se fijó una temperatura de trabajo igual a 40 °C para realizar las pruebas de variación de presiones, basada en resultados de investigaciones previas donde se obtuvieron buenos rendimientos en la obtención de manteca a partir de los granos de cacao (Quintero y Marquina, 2002), y en que es un valor cercano al recomendado en la bibliografía para el empleo de CO₂ en condiciones supercríticas, donde se indica que este solvente debe utilizarse preferiblemente a temperaturas cercanas a 1,2 veces su temperatura crítica (Mukhopadhyay, 2000). El control de esta variable se realiza mediante un baño termostático que mantiene constante la temperatura fijada. El valor máximo de de operación del baño es de 100 °C.

II.1.12. Se fijó 1500 psig como presión mínima de operación, ya que es aproximadamente igual al utilizado en estudios previos (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006), y se fijó 1900 psig como límite máximo para no sobrepasar la presión máxima de operación de los extractores, que es de 2400 psig, preservando así las condiciones de seguridad de los mismos. El control de esta variable viene dado por la manipulación manual del reóstato que produce el calentamiento del autoclave y por lo tanto la elevación de la presión a volumen constante, por la presencia de una válvula de alivio manual y por la existencia de una válvula de alivio de resorte calibrada a 2350 psig.

II.1.13. Con la temperatura fijada en el paso II.1.11 (40 °C), se procedió a variar la presión en el rango establecido en el paso II.1.12, entre 1500 y 1900 psig,

realizando las experiencias empleando CO₂ como solvente en intervalos de 100 psig, debido a que el manómetro acoplado al extractor presenta estas lecturas en su pantalla, resultando un total de 5 pruebas. Esto se efectuó a fin de determinar el efecto de la presión sobre el rendimiento y la calidad del extracto obtenido.

II.1.14. Se fijó la presión correspondiente al máximo rendimiento obtenida en el paso II.1.13 y se realizó un barrido de temperaturas entre 40 °C y 80 °C empleando CO₂ como solvente. Se escogieron intervalos de 10°C, a fin de observar apreciablemente el efecto de la temperatura sobre el rendimiento y la calidad del extracto obtenido, resultando un total de 4 pruebas, debido a que la primera de ellas ya se realizó en el paso II.1.13. En esta parte se obtuvieron las condiciones de presión y temperatura correspondientes al mejor rendimiento del extracto obtenido. No hubo repetición de experiencias, debido a limitaciones del equipo que se especificarán en la presentación y discusión de resultados.

II.1.15. Adicionalmente, se realizó una extracción empleando etanol como cosolvente a las mejores condiciones de presión y temperatura obtenidas en el paso III.1.14, es decir, las condiciones a las cuales se obtuvo el mejor rendimiento.

II.1.16. Se determinó el rendimiento expresado como Rendimiento del Extracto (RE) en base a la carga inicial de materia prima, tal como se muestra en la ecuación N° 1.

$$RE = \left(\frac{\text{Masa extracto obtenido}}{\text{Masa inicial semillas tostadas, descascarilladas y troceadas}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

II.1.17. Se caracterizaron los extractos mediante la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo a fin de conocer la estructura e identidad de los componentes presentes en la totalidad de las muestras (10), en un equipo marca Termo Nicolet, 470 Nexus

que analiza muestras sólidas tratadas como películas sobre ventanas de cloruro de sodio (NaCl).

II.1.18. Se determinaron algunas propiedades físicas de tres (3) extractos, tales como: la densidad (ρ), medida con un picnómetro de 2 ml; el índice de refracción (IR), medido en un refractómetro de Abbe y el pH, medido con un pHmetro digital.

II.1.19. Se determinaron algunas características básicas de la totalidad del los extractos (10), tales como: color, aspecto y olor.

III.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

El equipo de extracción supercrítica utilizado en este Trabajo Especial de Grado está conformado por 2 secciones principales: la sección de alimentación y presurización, y la sección de extracción y separación. A continuación se hará la descripción del equipo basado en la figura N° 21.

III.2.1. Sección de Alimentación y Presurización.

Esta sección cuenta con una bombona de 58 Kg (B-01), la cual contiene el CO₂ líquido a una presión de 900 psig y 25 °C aproximadamente; el mismo es el empleado como solvente en el proceso de extracción supercrítica. Está provista de una válvula de aguja (VA-01) que permite el suministro del solvente al sistema.

Seguidamente, se tiene un recipiente de alimentación y presurizado de CO₂ o autoclave (V-01) de forma cilíndrica, con capacidad de 2 litros y de acero inoxidable 316. En la entrada del recipiente V-01 se encuentra conectado un indicador de presión o manómetro de tipo Bourdon (PI-01), de manera tal que durante el proceso de carga

se pueda monitorear la presión de alimentación a la sección de extracción y separación, y asimismo monitorear la presión durante toda la experiencia.

El V-01 está acondicionado para operar a alta presión (aproximadamente 4500 psi), y tiene la finalidad de servir de reservorio de CO₂ para aumentar la presión dentro del sistema. Como se requiere operar por encima de la condición de almacenamiento del solvente, se introduce previamente hielo seco al V-01 y luego se adiciona CO₂ líquido proveniente del B-01. Luego, el V-01 es sometido a un proceso de calentamiento, empleando para ello un horno eléctrico de 4,5 Kw acoplado al reóstato. La temperatura se registra en el indicador de temperatura (TI-01).

El V-01 es aislado del resto del sistema a través de la manipulación de la válvula de aguja VA-02 y la válvula check ubicadas aguas arriba del mismo y la válvula de aguja VA-03 ubicada en su descarga. El solvente que abandona al V-01 es alimentado, de acuerdo a la condición de presión establecida para la extracción, a los recipientes extractores (V-02, V-03) a través de la manipulación de la válvula VA-03, VA-05 y VA-06.

III.2.2. Sección de Extracción y Separación.

Esta sección cuenta con un indicador de presión o manómetro de tipo Bourdon (PI-02) que permite el monitoreo de esta variable durante el proceso. Además, se encuentran los recipientes para extracción V-02 y V-03, fabricados con tubos cilíndricos de acero inoxidable 316 de 1 ¼ plg, con capacidad de 490 ml cada uno, acondicionados para operar a presiones de hasta 2400 psig.

Se encuentran acopladas a cada uno de ellos válvulas check y las válvulas de aguja (VA-05 y VA-06), respectivamente. Dentro de estos equipos se coloca una malla de acero inoxidable de 100 mesh que impide pérdida de masa y taponamiento a la salida, y luego se carga la materia prima (previo acondicionamiento, de ser necesario).

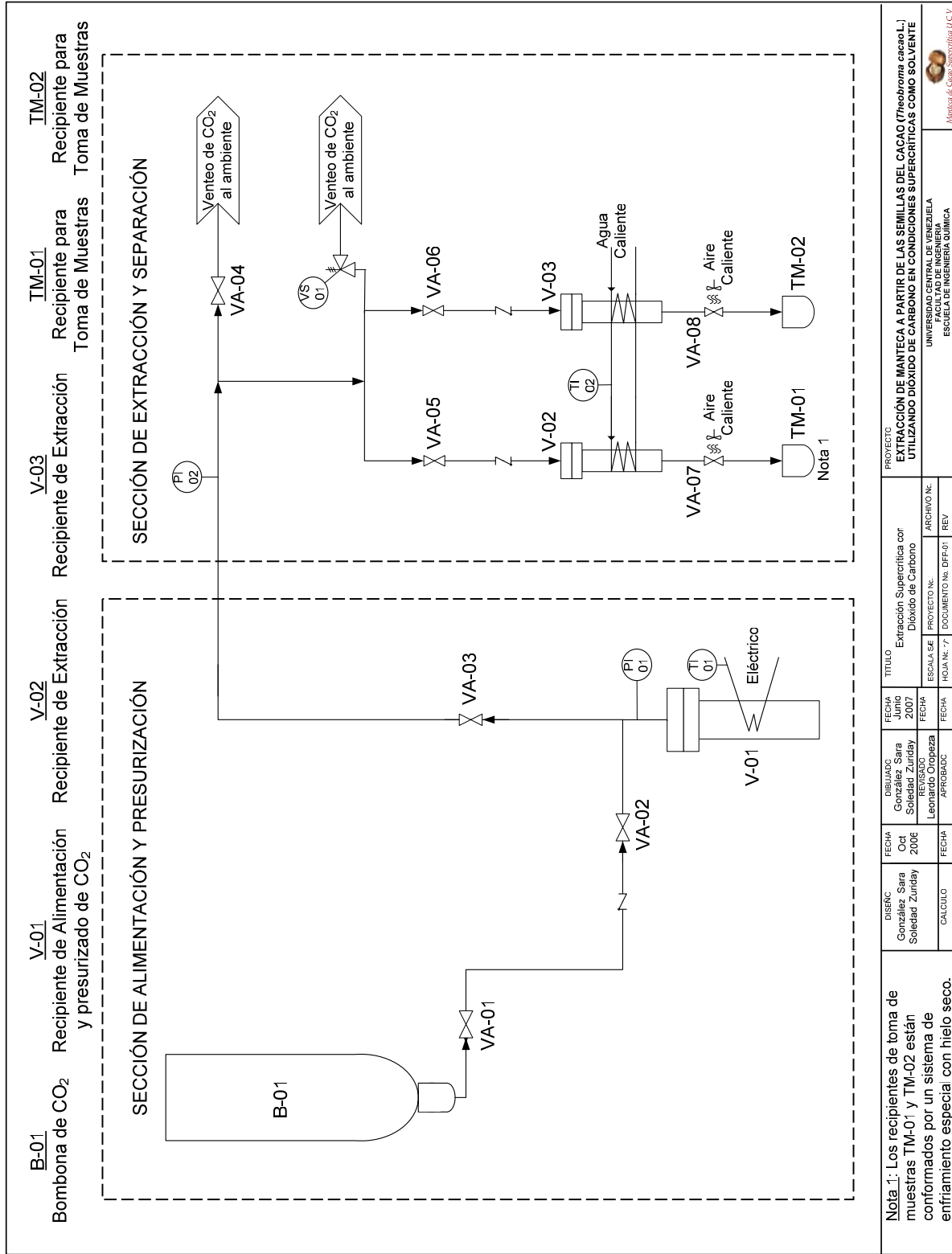
El sistema de calentamiento consiste en hacer pasar agua caliente proveniente de un baño termostático con termómetro, a través de un serpentín de cobre de $\frac{1}{4}$ plg que envuelve a cada recipiente de extracción. El registro de esta temperatura de extracción se efectúa con el TI-02. Los recipientes de extracción se mantienen aislados térmicamente mediante la envoltura de los mismos con láminas de corcho de 5 mm. También se puede utilizar fibra mineral y papel de aluminio para este fin.

En el fondo de los extractores se encuentra una reducción de diámetros de tubería de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{16}$ plg, y seguidamente una línea de descarga de extracto de $\frac{1}{16}$ plg para generar una caída de presión que permita descargar el CO₂ cargado del extracto. Una vez sometida la carga de materia prima al tiempo de extracción, el CO₂ cargado de extracto abandona los extractores, y con las válvulas de aguja micrométricas (VA-07 y VA-08) se dosifica la salida del producto hacia los recipientes de toma de muestras (TM-01, TM-02). Los recipientes de toma de muestras TM-01 y TM-02 se mantienen refrigerados empleando un baño de hielo seco durante todo el proceso de descarga. Esto último se realiza a para que los compuestos de interés se solidifiquen en el fondo de los mismos y el CO₂ pase a la fase gaseosa.

A fin de garantizar la seguridad operacional y la flexibilidad de manipulación del equipo durante las experiencias, se cuenta con un sistema de venteo manual constituido por la válvula de aguja (VA-04), así como también con una válvula de seguridad (VS-01) calibrada a 2350 psig para evitar daños a los equipos y a los operadores debido a sobrecargas de presión del sistema.

III.3. DIAGRAMA DEL EQUIPO.

A continuación se muestra el diagrama del equipo de extracción supercrítica utilizado en la realización de los experimentos, en la figura N° 21.



Nota 1: Los recipientes de toma de muestras TM-01 y TM-02 están conformados por un sistema de enfriamiento especial con hielo seco.

Figura N° 21. Diagrama de flujo del equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela

III.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describen detalladamente las etapas experimentales que se efectuaron para alcanzar los objetivos propuestos en este Trabajo Especial de Grado.

III.4.1. Acondicionamiento de la Materia Prima.

Este paso consiste en determinar la composición de la materia prima, humedad y tamaño modal de grano, para posteriormente pesarla y cargarla al extractor. La carga de la materia prima en el extractor se realiza manualmente con la ayuda de una espátula. En el fondo del extractor se dispone de una malla metálica de acero inoxidable que impide el arrastre de la materia prima durante el proceso de descarga por la mezcla solvente-producto.

III.4.2. Preparación Previa del Equipo.

El equipo utilizado para la realización de las experiencias, ya fue instalado durante la realización de Trabajos Especiales de Grado anteriores (Márquez, 2003; Silva, 2003). La preparación previa del equipo incluye:

III.4.2.1. Colocar la bombona que contiene CO₂ líquido (B-01), en caso de no estar instalada en el sistema, y su conexión a la línea de presurización correspondiente.

III.4.2.2. Una vez cargado el extractor con materia prima, se procede a su cierre hermético y a colocarle los serpentines conectados al baño termostático. Estos se conectan según el montaje mostrado en la figura N° 21.

III.4.2.3. En este caso, como se requiere que el sistema opere por encima de las condiciones de almacenamiento del CO₂ en la B-01 (> 900 psig), es necesario

cargar el recipiente de presurizado V-01 con hielo seco (aproximadamente 1 ½ Kg) y cerrar herméticamente su tapa, apretando las tuercas con ayuda de un torquímetro y conectándolo a la línea de tubería correspondiente, para la posterior dosificación de CO₂ líquido, presurización y calentamiento.

III.4.2.4. Una vez conectadas todas las líneas a los recipientes, se debe dejar circular una pequeña cantidad de solvente por todo el sistema, a fin de validar las condiciones de seguridad y detectar posibles fugas, las cuales deben ser resueltas antes de operar. Las fugas se detectan colocando agua jabonosa alrededor de las tuberías, válvulas y tapas de los extractores, y observando si se forman burbujas.

III.4.3. Operación del Equipo.

Para la puesta en marcha del equipo, se deben seguir los siguientes pasos con el objeto de establecer la temperatura y presión de extracción:

III.4.3.1. Verificar que el sistema no se encuentre presurizado, para ello se leen los manómetros PI-01 y PI-02, los cuales deben indicar 0 psig en condiciones despresurizadas. En caso de encontrarse presurizado (presión > 0 psig), el sistema requiere de una despresurización, para lo cual se hace uso del venteo manual, cerrando la válvula VA-01, dejando abiertas las válvulas VA-02, VA-03 y abriendo lentamente la válvula VA-04. Realizar este proceso de venteo hasta que los indicadores de presión marquen 0 psig.

III.4.3.2. Verificar que todas las válvulas del equipo se encuentren cerradas.

III.4.3.3. Abrir lentamente la válvula VA-01 de la bombona B-01 que contiene el CO₂ líquido, cargando de esta manera el recipiente para presurizado V-01.

III.4.3.4. Esperar a que se establezca la presión del recipiente de alimentación V-01. Para verificarlo se utiliza el PI-01.

III.4.3.5. Acoplar el TI-01 a la resistencia de calentamiento. Encender el reóstato para comenzar el calentamiento en el V-01.

III.4.3.6. Esperar a que se establezca la presión en el sistema, según sea el requerimiento de la experiencia a realizar, verificando que la presión indicada en el PI-01 y el PI-02 sean iguales. Luego, alimentar el CO₂ a los extractores a través de la abertura y manipulación de las válvulas VA-03, VA-05 y VA-06.

III.4.3.7. Verificar una vez más la presión en la sección de extracción-separación utilizando para ello el PI-02. Esta es la presión a la cual se realizará el proceso de extracción. Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06.

III.4.3.8. Encender el baño termostático acoplado a los serpentines que envuelven los recipientes extractores, previamente fijada la temperatura a la cual operará el sistema durante el proceso de extracción. Esperar a que la temperatura se mantenga constante, verificando el termómetro TI-02.

III.4.3.9. Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06 y dejar cargados los recipientes extractores con el CO₂ por el tiempo de extracción requerido en la experiencia.

III.4.4. Recolección del Producto.

Después de someter la carga de materia prima al tiempo de extracción, se procede a realizar la recolección del producto mediante el siguiente procedimiento:

III.4.4.1. Preparar los recipientes para tomar muestras de acuerdo a lo siguiente:

- ✓ Colocar los recipientes donde se recolectará el extracto, dentro un vaso de precipitado con hielo seco.
- ✓ Colocar en la tubería de $\frac{1}{16}$ plg, un tapón de corcho del tamaño de la abertura superior del recipiente de separación de manera de evitar la pérdida de CO₂ con el producto al ambiente.
- ✓ Introducir la tubería de $\frac{1}{16}$ plg, ubicada a la salida de cada uno de los extractores, en el recipiente de separación de tal forma que no toque el fondo del mismo.
- ✓ Sujetar el recipiente a la tubería con ayuda de cinta plástica.

III.4.4.2. Apagar la resistencia del recipiente de presurizado V-01.

III.4.4.3. Abrir las válvulas VA-05 y VA-06 para permitir el paso del CO₂ a los extractores, y manipular manualmente la válvula VA-03 de tal forma de garantizar una presión de descarga constante durante la recolección (igual a la presión utilizada durante la extracción).

III.4.4.4. Suministrar aire caliente en la parte exterior de las válvulas VA-07 y VA-08, a fin de evitar el taponamiento de las mismas con el congelamiento del extracto al ocurrir la expansión del CO₂.

III.4.4.5. Abrir las válvulas de aguja micrométrica VA-07 y VA-08 lentamente hasta que comience la descarga del producto (extracto-solvente).

III.4.4.6. Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06.

III.4.4.7. Realizar la descarga completa del producto de los extractores.

III.4.4.8. Tapar los recipientes para tomar muestras TM-01 y TM-02 y refrigerar inmediatamente dentro del medio de CO₂ gaseoso. Estos recipientes son envases de vidrio ámbar de 30 ml.

II.4.4.9. Cerrar las válvulas VA-07 y VA-08.

II.4.4.10. Apagar el baño térmico.

Para realizar una nueva extracción con la misma carga de materia prima se deben repetir los pasos que a continuación se indican:

- ✓ Repetir los pasos III.4.3.2. al III.4.3.9. de la sección III.4.3.
- ✓ Repetir los pasos de la sección III.4.4.

III.4.5. Parada del Proceso.

Para realizar la parada del proceso y detener la operación una vez realizada la descarga del producto, se deben seguir los pasos que se describen a continuación:

III.4.5.1. Cerrar las válvulas VA-01, VA-02, VA-03 y abrir las válvulas VA-04, VA-05, VA-06, VA-07 y VA-08, a fin de despresurizar la sección de extracción y separación. En caso de no realizar experiencias posteriores, descargar el CO₂ contenido en el recipiente de alimentación V-01. Para ello, se deben abrir también las válvulas VA-02 y VA-03 sumado a todas las anteriores, manteniendo siempre cerrada la válvula VA-01.

III.4.5.2. Desconectar los recipientes de extracción V-02 y V-03 de sus tuberías de entrada; luego retirar el corcho y los serpentines de calentamiento que los rodean.

III.4.5.3. Abrir los recipientes de extracción V-02 y V-03 y descargar la materia prima agotada.

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se encuentran los resultados obtenidos a partir de las experiencias de extracción supercrítica realizadas utilizando granos de cacao tostados, descascarillados y troceados como materia prima, así como la respectiva discusión de los mismos con la finalidad de plasmar los objetivos logrados y tener un entendimiento profundo de las variables que afectaron el proceso. A continuación se presentan.

IV.1. FAMILIARIZACIÓN CON EL FUNCIONAMIENTO Y ADECUACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA EXISTENTE PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO.

La etapa de familiarización con el funcionamiento del equipo de extracción supercrítica implica el conocimiento, estudio y aprendizaje del sistema para realizar las mejoras necesarias y lograr el manejo satisfactorio del mismo. Para ello, se realizaron los siguientes pasos:

IV.1.1. Inspección Inicial del Equipo Existente.

Se realizó una revisión inicial al equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU), a fin de conocer la capacidad y materiales de los extractores, los límites máximos de presión y el estado general en que se encontraban las tuberías, manómetros y válvulas. El equipo en su condición inicial se muestra en la figura N° 22.

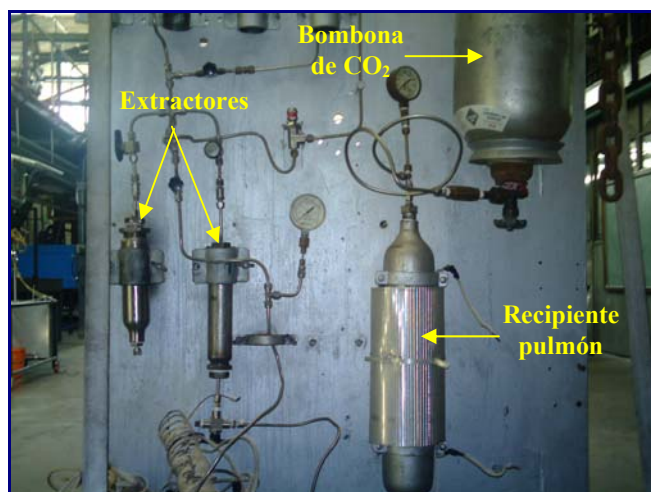


Figura N° 22. Equipo de Extracción Supercrítica inicial (LOU).

Como se puede observar en la figura N° 22, el equipo contaba con un recipiente pulmón que permitía almacenar el CO₂ líquido proveniente de la bombona. Además, no poseía ningún sistema para elevar la presión por encima de la suministrada por la bombona (900 psig), y faltaban conexiones, válvulas y tuberías.

Los extractores carecían de mantas de calentamiento y de sistemas de descarga. Los manómetros que se encontraban eran de presiones bajas. La válvula de alivio de sobrepresión presente presentaba fallas. Carecía de cables y tomacorrientes cercanos que suministraran electricidad a los componentes del equipo. A nivel general, las condiciones del equipo eran muy precarias.

IV.1.2. Visualización, Rediseño y Acondicionamiento del Equipo.

En base al análisis general mencionado en el paso anterior, era necesario visualizar una imagen del equipo a instalar con los componentes que le harían falta para adecuarlo a la extracción de manteca de cacao a partir de las semillas tostadas, troceadas y descascarilladas. Para ello, se investigó el funcionamiento del equipo en trabajos previos donde había sido utilizado (Márquez, 2003; Silva, 2003), con la finalidad de realizar mejoras al procedimiento experimental reportado, según la

conveniencia del proceso de extracción de manteca de cacao con CO₂ en condiciones supercríticas como solvente. Una vez establecidas las consideraciones y parámetros necesarios para realizar el mejoramiento, se efectuó el rediseño y acondicionamiento del equipo, el cual consistió en las siguientes modificaciones:

- ✓ Se eliminó el recipiente pulmón del montaje del equipo existente, ya que generaba un volumen muerto muy grande.
- ✓ Se consideró utilizar hielo seco como fuente de CO₂ para las experiencias.
- ✓ Se colocó un autoclave cuya presión máxima de operación era de 350 atm (5145 psi), el cual funcionó como recipiente para almacenar el solvente en estado sólido (hielo seco) y en estado líquido proveniente de la bombona (a 900 psig), debido a que no se encontraba ningún equipo de presurizado para el CO₂. Éste se conectó a la bombona de CO₂ y a la línea de alimentación de los extractores, colocando tuberías de ¼ plg de acero inoxidable, válvulas de aguja y las uniones del mismo material. El autoclave se muestra en la figura N° 23.



Figura N° 23. Autoclave o recipiente de presurizado.

- ✓ Se acopló el reóstato al horno de calentamiento del autoclave, a fin de suministrarle energía que permitiera cambiar de fase al CO₂ sólido y así elevar

la presión, realizando una conexión con cables nuevos N° 14. Asimismo, se colocaron extensiones de tomacorrientes en la parte trasera de la plancha de acero para tener suministro cercano e independiente de electricidad. Este sistema se observa en la figura N° 24.



Figura N° 24. Reóstato acoplado al autoclave.

- ✓ Se reemplazaron las tuberías en mal estado y se realizaron las conexiones correspondientes.
- ✓ Se cambiaron las válvulas de aguja con mal funcionamiento, a fin de regular el flujo de solvente.
- ✓ Se reemplazó la válvula de alivio de sobrepresión por otra en buen estado, calibrada a 2350 psig.
- ✓ Se sustituyeron los manómetros existentes (de 2000 psig) por otros de alta presión (3000 y 4000 psig). Se colocó uno en la sección de presurización y alimentación con capacidad de leer hasta 4000 psig, a fin de registrar la presión dentro del autoclave; y otro en la sección de extracción y separación, con capacidad de leer hasta 3000 psig, con el objeto de registrar la presión de alimentación de los extractores. El manómetro de 3000 psig se observa en la figura N° 25.



Figura N° 25. Manómetro de 3000 psig.

- ✓ Se reemplazaron las tuberías de descarga de $\frac{1}{16}$ plg a la salida de los extractores, con las uniones necesarias para hacer la reducción entre el extractor y dicha tubería, además de las válvulas de aguja micrométricas. El extractor se puede apreciar en la figura N° 26.

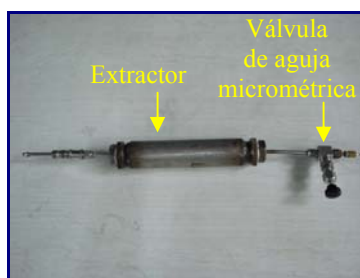


Figura N° 26. Extractor.

- ✓ Se colocaron mallas de acero en el fondo de los extractores para evitar el taponamiento de las tuberías de descarga con la materia prima.
- ✓ Se realizaron serpentines para los extractores con tuberías de cobre de $\frac{1}{4}$ plg y se acoplaron a los mismos. El detalle de los serpentines se muestra en la figura N° 27.



Figura N° 27. Serpentines de cobre.

- ✓ Se colocó un baño termostático cercano a los extractores para fijar y mantener constante la temperatura de los extractores y se conectó a los serpentines mediante mangueras, con la finalidad de hacer circular agua caliente alrededor de ellos. La temperatura máxima de este baño es de 100 °C. Dicho baño se muestra en la figura N° 28.



Figura N° 28. Baño termostático.

- ✓ Se colocaron revestimientos de corcho de 5 mm en la parte externa de los serpentines, a fin de disminuir la pérdida de calor al ambiente.
- ✓ Se colocó un sistema de calentamiento en las válvulas de aguja micrométrica ubicadas a la salida de los extractores mediante suministro de aire caliente, a fin de evitar el taponamiento de la tubería de descarga debido a la solidificación parcial del extracto durante la expansión de CO₂, tal como se aprecia en la figura N° 29.



Figura N° 29. Sistema de aire caliente.

- ✓ Se colocó una línea eléctrica de 120 V con cable N° 10 desde un tablero eléctrico para su uso exclusivo en el equipo de extracción supercrítica, debido al alto amperaje que consumían los equipos.
- ✓ Se adquirieron frascos color ámbar con capacidad suficiente para recolectar el extracto. En este caso, eran de 30 ml de capacidad. Uno de ellos se presenta en la figura N° 30.



Figura N° 30. Frasco de recolección de muestras.

- ✓ Se adquirió un equipo de separación de vidrio que permitió separar al extracto del solvente durante la descarga, de manera de minimizar la pérdida de extracto; éste equipo hacía pasar el extracto hacia el fondo, mientras tenía la salida del CO₂ gas por el tope. El extremo inferior de este separador de vidrio se colocó dentro del frasco de recolección, y ambos eran sumergidos dentro de un vaso de precipitado con hielo seco, con el objeto de crear una superficie fría que permitiera el condensado del extracto. Los separadores se muestran en la figura N° 31.

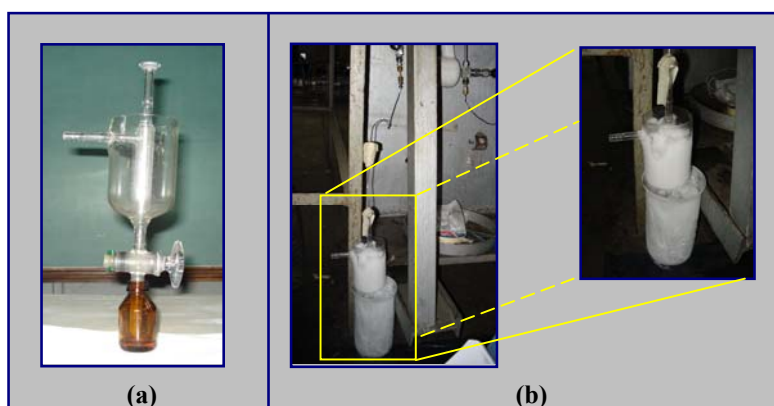


Figura N° 31. Sistema de separación extracto-CO₂ gas, (a) Solo, (b) Durante la extracción.

- ✓ Se fijó el soporte de una válvula y algunas tuberías a la plancha de acero mediante soldaduras, a fin de evitar accidentes sobre los operarios en caso de sobrepresión del sistema, fugas repentinas o de fallas en las válvulas de alivio, tales como desprendimiento de tuberías o de otros elementos. La válvula fijada a la plancha de acero se muestra en la figura N° 32.



Figura N° 32. Soporte soldado a la plancha de acero para fijar la válvula de aguja.

- ✓ El equipo finalmente acondicionado se aprecia en la figura N° 33.



Figura N° 33. Equipo acondicionado.

IV.1.3. Pruebas Preliminares y Metodología de Operación del Autoclave.

- ✓ Una vez acondicionado el equipo, se comenzaron a realizar pruebas preliminares. Para ello, fue necesario introducir hielo seco dentro del autoclave antes de las experiencias, con ayuda de un torquímetro para aflojar y apretar las tuercas, como se observa en la figura N° 34.



Figura N° 34. Proceso de apertura del autoclave con ayuda de un torquímetro.

- ✓ Se realizaron un total seis (6) pruebas preliminares a 1800 psig y 80 °C para familiarizarse con el funcionamiento del equipo. Se combinaron diversas condiciones de operación que afectaban el funcionamiento del equipo hasta seleccionar las más adecuadas para el proceso de extracción. Estas se encuentran en la tabla N° 11.

Tabla N° 11. Pruebas preliminares.

Carga Mat. Prima \pm 0,0001(g)	N° cargas de hielo seco en el autoclave	N° Muestra	Enfriamiento		Corcho		Cantidad obtenida	Observaciones
			Hielo seco	Hielo normal	SI	NO		
75,0421	1	1era	X			X	-	La descarga fue muy rápida, el extracto se fue al ambiente
		2da	X		X		-	Se tapó la tubería con extracto congelado
		3era		X	X		-	El Hielo normal no enfrió lo suficiente para que el extracto condensara. Se despresurizó el sistema
75,0555	1	4ta	X		X		1 gota	Color amarillo.
		5ta	X		X		1 gota	Color amarillo. El extracto se agota después de varias extracciones. Se despresurizó el sistema
75,0384	1	6ta	X		X		1,2367 g.	Se obtuvo mayor cantidad de extracto

Como se observó en la tabla N° 11, durante las tres primeras pruebas no se obtuvo extracto, y en las siguientes, la cantidad de extracto obtenido era muy poca, como se puede observar en la figura N° 35.



Figura N° 35. Pequeña cantidad de extracto obtenido durante las pruebas preliminares.

En base a las pruebas preliminares realizadas, se decidió efectuar: una (1) prueba por cada carga de materia prima, utilizar hielo seco para el enfriamiento, colocar corcho en la entrada del separador de vidrio, realizar la descarga lentamente y realizar una (1) carga de hielo seco en el autoclave antes de cada una de las extracciones.

- ✓ Durante el proceso de descarga se utilizaron tapabocas, bata de laboratorio y lentes de seguridad, a fin de proveer condiciones de seguridad para los operarios, tal como se observa en la figura N° 36.



Figura N° 36. Complemento de seguridad para los operarios del equipo.

IV.3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES DE LA MATERIA PRIMA EN CUANTO A HUMEDAD Y OTRAS PROPIEDADES BÁSICAS PARA EL PROCESO.

La materia prima utilizada para la realización de las experiencias de este Trabajo Especial de Grado, fue suministrada por la empresa Cacao ODERÍ, ubicada en el sector Mango de Ocoita, Edo. Miranda-Venezuela. Esta empresa trabaja con semillas provenientes de diversos agricultores de las zonas aledañas, por lo tanto, las semillas son una mezcla de distintas variedades de cacao. La materia prima consistió en granos de cacao tostados, descascarillados y troceados dentro de la maquinaria de dicha planta. Su aspecto se puede apreciar en la figura N° 38.



Figura N° 37. Semillas de cacao tostadas, descascarilladas y troceadas, suministradas por la empresa Cacao ODERÍ.

En la tabla N° 12 se puede observar el porcentaje de humedad promedio encontrado para los granos de cacao, que fue de 2,36 %. Este valor corresponde con el reportado en la bibliografía, donde se explica que los granos de cacao después del proceso de tostado, deben contener una humedad entre 1 y 3 % (Beckett, 1988). El cálculo tipo de la humedad promedio está reportado en el Apéndice A.

Tabla N° 12. Características de la materia prima.

Característica de la Materia Prima	Especificación
Parte del vegetal o materia prima (semilla, hoja, concha, cáscara, fruto, pulpa, flor)	Semillas
Procesamiento de la materia prima (molienda, troceado, parte entera)	Troceadas
Tamaño Modal de Grano (mm)	Entre 3 y 4
Color	Marrón oscuro
Olor	Fuerte, característico del cacao
Humedad promedio (%)	2,36

El color y olor de los granos corresponden a los característicos del cacao y chocolate. Como se explicó previamente, el aroma se desarrolla durante la etapa de fermentación y se acentúa durante el proceso de secado y tostado, procesos que fueron llevados a cabo dentro de la empresa citada.

Por otra parte, el tamaño modal de partícula encontrado para los granos de cacao tostados, descascarillados y troceados dentro de las instalaciones de la empresa, fue mayoritariamente entre 3 y 4 mm. Éste fue utilizado en esas condiciones, ya que si se reduce el tamaño de partícula hasta pulverizarla, se podría originar el taponamiento de la tubería de descarga del extractor, la cual tiene un diámetro interno de $\frac{1}{16}$ plg. A medida que disminuye el tamaño de grano de cacao, se aumenta el área superficial, facilitando que el CO₂ supercrítico penetre dentro de la matriz del grano. Para complementar, este tamaño promedio de partícula ha sido utilizado en trabajos previos para la obtención de manteca de cacao (Quintero y Marquina, 2000). El cálculo tipo del tamaño modal de grano, se encuentra reportado en el Apéndice A.

La cantidad de manteca de cacao presente en las semillas no fue posible de determinar experimentalmente, por lo que se asume que se encuentra en un rango comprendido entre 50 y 57 %, tal como lo reporta la bibliografía (Bernardini, 1981).

IV.4. TABLA DE DATOS RECOLECTADOS.

A continuación se presenta la tabla N° 13 con los datos recolectados durante las experiencias realizadas de obtención de extractos en el equipo de extracción supercrítica, con algunas propiedades organolépticas.

Tabla N° 13. Datos Experimentales.

N° muestra	P (psig)	T (°C)	Mpi ± 0,0001 (g)	Mif ± 0,0001 (g)	Mff ± 0,0001 (g)	Mext± 0,0001 (g)	t _e (min)	t _d (min)	Sistema enfriamiento	Olor	Aspecto	Observaciones
1	1500	40	75,0415	43,0323	43,7237	0,6914	90	40	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso	-
2	1600	40	75,0640	42,7904	43,5363	0,7459	110	80	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso. Pesado al mover	-
3	1700	40	75,0421	42,7599	43,5893	0,8294	120	60	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso. Turbio	Sólidos suspendidos
4	1800	40	75,0050	42,6662	43,7963	1,1301	115	60	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso. Ligeramente turbio	-
5	1900	40	75,0499	43,968	44,8136	0,8456	150	45	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso. Emulsionado	-
6	1800	50	75,1075	42,3525	44,0642	1,7117	75	45	Hielo seco	Fuerte a cacao	Aceitoso	-
7	1800	60	75,1075	42,574	45,9401	3,3661	85	55	Hielo seco	A alcohol y cacao tenue	Ligeramente acuoso	-
8	1800	70	75,0134	42,7237	45,1614	2,4377	150	95	Hielo seco	A alcohol	Aceitoso. Emulsionado. Turbio	Sólidos suspendidos
9	1800	80	75,2715	67,0692	67,965	0,8958	200	75	Hielo seco	Rancio	Aceitoso. Emulsionado. Turbio	-
10 (empleando etanol como cosolvente)	1800	60	75,0326	43,1494	50,6636	6,5142	90	90	Hielo seco	A alcohol	Acuoso. Turbio	Sólidos suspendidos y adheridos sobre las paredes del frasco

La nomenclatura utilizada en la tabla anterior se encuentra en la lista de símbolos y abreviaturas. Estos datos son necesarios para la obtención y análisis de los resultados.

IV.5. DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.

El parámetro de la presión fue analizado sobre el rendimiento y la calidad de los extractos obtenidos, a fin de determinar la influencia que ejerce esta variable sobre el proceso de extracción supercrítica de manteca de cacao a partir de las semillas de cacao venezolano tostadas, descascarilladas y troceadas.

Cabe destacar que el equipo de extracción supercrítica utilizado en la realización de las experiencias presentó limitaciones que influyeron sobre el rendimiento de los extractos. Entre ellas, se pueden mencionar:

- ✓ La presión de diseño de los extractores era de 2400 psig, lo que impidió la realización de experiencias a presiones mayores, tales como las recomendadas en trabajos previos para la extracción de manteca a partir de los granos de cacao (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006; Saldaña, Rahoma y Mazzafera, 2002 a y b).
- ✓ La falta de un control automático de presión en el autoclave que permita alcanzar la presión requerida en un tiempo definido durante la descarga del extracto, y que la mantuviera constante durante dicho período.
- ✓ La antigüedad del equipo, presentando fallas en las roscas de las tapas de los extractores y en ciertas válvulas de aguja, lo cual hace que en algunas ocasiones se generen fugas que no se pueden resolver durante las experiencias, principalmente a 1900 psig.

IV.5.1. Influencia de la Presión sobre el Rendimiento del Extracto Obtenido.

En esta sección se presentan los resultados y la discusión correspondiente a la influencia que ejerce la presión sobre el rendimiento de los extractos a nivel cuantitativo. Los detalles del cálculo del rendimiento se encuentran reportados en el Apéndice B.

En la figura N° 38 se aprecia la tendencia del rendimiento del extracto en base a la materia prima cargada bajo la influencia del aumento de la presión, a $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

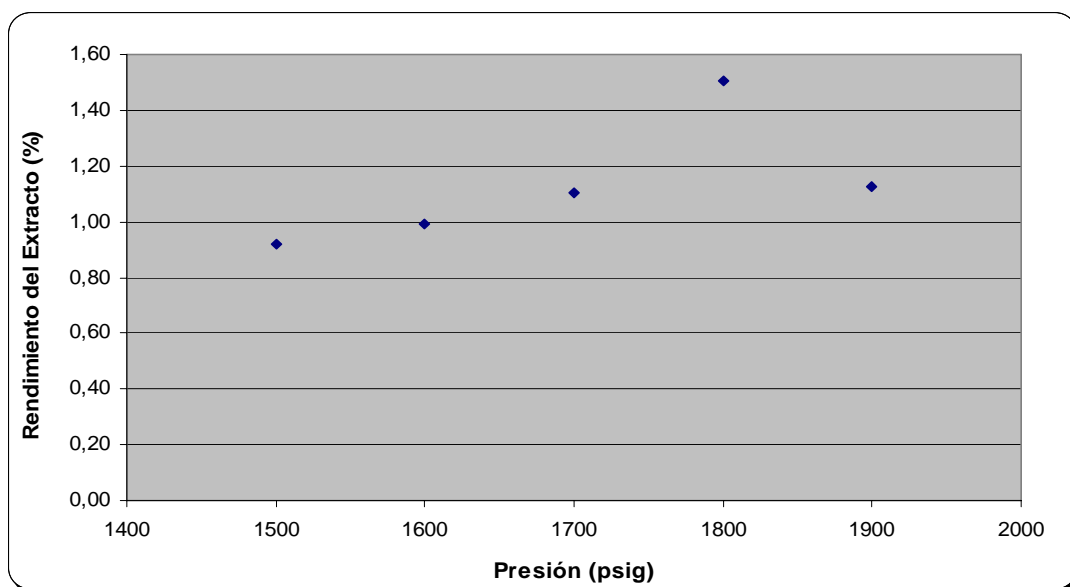


Figura N° 38. Influencia de la presión sobre el rendimiento del extracto obtenido a $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la figura N° 38 se puede observar la tendencia a aumentar del rendimiento a medida que se incrementa la presión. El rendimiento obtenido en el último punto (a $P=1900\text{ psig}$) no es un dato confiable, ya que durante esa experiencia se presentó una fuga en el extractor imposible de solventar. Es decir, que a pesar de que en el último punto disminuyó el rendimiento debido a fallas en el equipo, se evidencia la necesidad de elevar la presión para aumentar los rendimientos, indicando que la presión tiene por efecto incrementar la cantidad de extracto obtenido. En el rango de

presiones utilizadas, el punto donde se obtuvo mayor rendimiento fue a la presión de 1800 psig. Por el inconveniente presentado a 1900 psig, se seleccionó la presión de 1800 psig para realizar las pruebas de temperatura.

Este resultado sobre la influencia de la presión está de acuerdo con lo reportado en la bibliografía (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006; Saldaña, Rahoma y Mazzafera 2002 a y b), en la cual se indica que al aumentar la presión, aumenta la densidad del CO₂ (al igual que su densidad reducida), y con ello la capacidad del solvente supercrítico de disolver los componentes solubles del cacao en CO₂. Esto se puede verificar en la figura N° 19 mostrada previamente, donde a una temperatura reducida constante, se puede constatar que al incrementar la presión reducida, se incrementan los valores de densidad reducida dentro de la región supercrítica.

El análisis cuantitativo que permitía diferenciar los componentes obtenidos y su composición no fue posible de realizar, debido a que al equipo de Cromatografía de Gases acoplado con Espectrometría de Masas dispuesto para tal fin, le ocurrió un bloqueo en su inyector generando la incapacidad de volatilizar las muestras, probablemente debido a que las éstas contenían compuestos con mayor cantidad de unidades de masa de las que dicho equipo podía manejar (peso molecular de la muestra), o a que las muestras de extracto no tenían la presión de vapor requerida a la temperatura de entrada de la muestra en el equipo, que debía ser mayor a 1 mmHg, según se reporta en la tabla N° 10. A manera de estimación, para el ácido esteárico, suponiendo que las muestras entraron en dicho equipo a 25 °C, la presión de vapor es de $7,39 \cdot 10^{-15}$ mmHg. A medida que aumenta el tamaño de la molécula de un compuesto disminuye su presión de vapor, como es el caso de la manteca de cacao, compuesta por glicéridos conformados a partir de un conjunto de ácidos grasos (entre ellos el esteárico); por lo que se puede deducir que para los extractos obtenidos, la presión de vapor era aún mucho menor al calculado en estas líneas (El cálculo de este valor está reportado en el Apéndice B).

En virtud de lo anteriormente explicado, se realizó la caracterización cualitativa de los extractos mediante la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo; los resultados se muestran en la siguiente sección.

IV.5.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos Obtenidos a Presiones Diferentes Mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.

En esta sección se presenta la caracterización cualitativa de los extractos, analizando los espectros obtenidos a través de la técnica analítica de Espectroscopía de Infrarrojo.

La manteca de cacao está compuesta por glicéridos, mayoritariamente por triglicéridos de los ácidos grasos palmítico, esteárico y oléico, además de ciertas cantidades de monoglicéridos y diglicéridos. Es conveniente recordar que los glicéridos son ésteres de ácidos grasos. La presencia de manteca de cacao en los extractos obtenidos queda evidenciada por la existencia de bandas del grupo carbonilo perteneciente a ésteres dentro de los espectros.

La intensidad de la banda es un indicativo de la cantidad del grupo funcional presente en el extracto, es decir, a mayor intensidad, mayor concentración del mismo. Los compuestos más livianos (volátiles) no se aprecian en los espectros, ya que las muestras fueron liofilizadas antes de ser sometidas al análisis por infrarrojo, a fin de eliminar el agua presente en el extracto, ya que el agua puede disolver las ventanas de NaCl utilizadas en el portamuestras donde se colocan las muestras para realizarles la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo, de manera que sólo quedaron los compuestos más pesados reflejados en los espectros.

En la figura N° 39 se presentan los espectros de infrarrojo para los ácidos grasos antes mencionados (tomados de la página web de Spectral Database for Organic Compounds). Los valores de las bandas características se tomaron de Byer (1973).

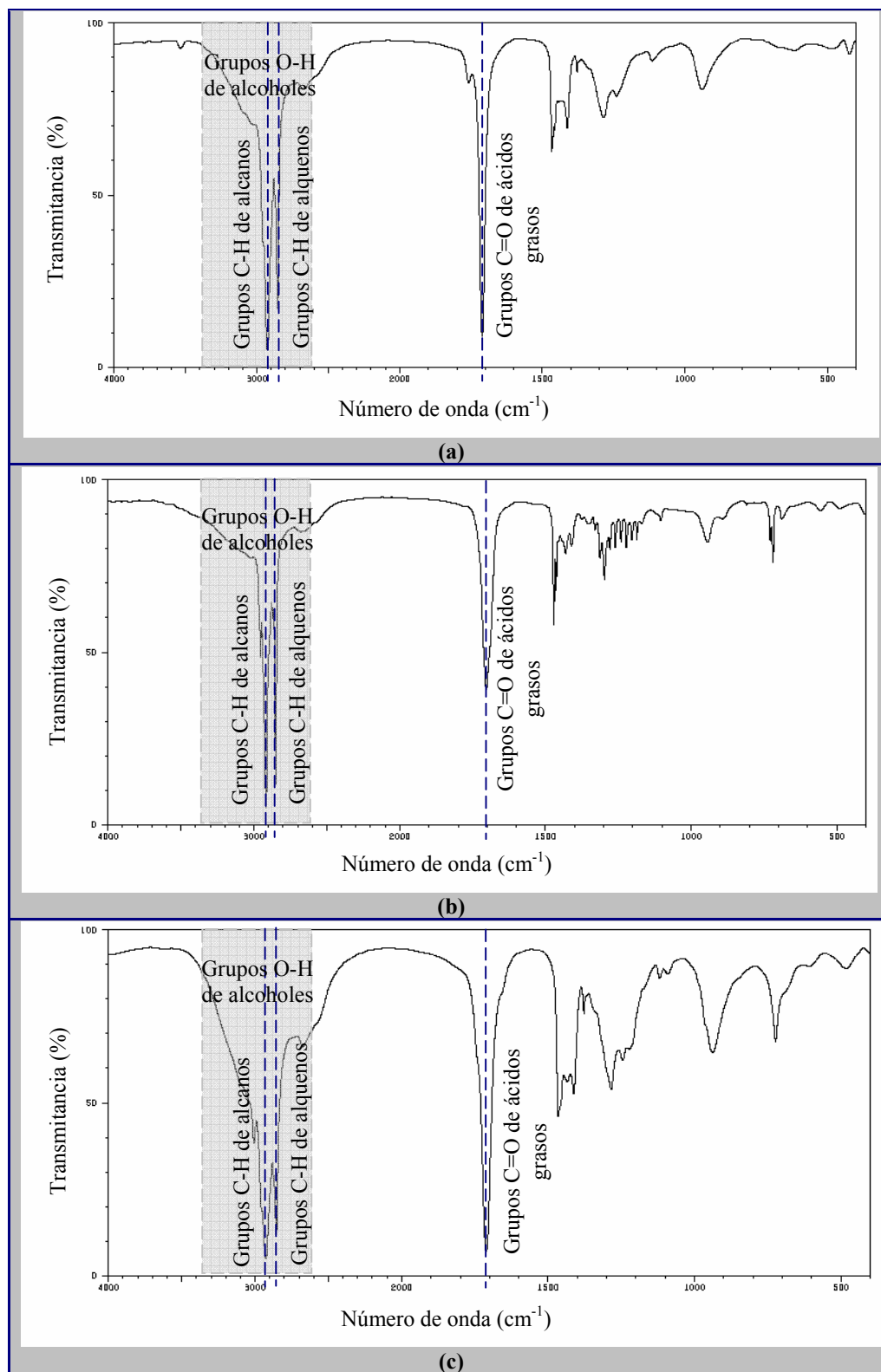


Figura N° 39. Espectros de infrarrojo para los ácidos: (a) Palmítico, (b) Esteárico, (c) Oléico.

Nótese en la figura N° 39, que para los tres ácidos grasos mencionados (a, b y c), se encuentran señales muy fuertes alrededor de 1700 cm^{-1} , que indican la existencia de la banda de estiramiento C=O de los grupos carbonilos de los ácidos carboxílicos presentes. Esta señal es característica en la identificación de ácidos grasos. Además, la banda sombreada entre 2600 y 3400 cm^{-1} indica la zona de los grupos OH presentes. Las bandas ubicadas en 2920 y 2850 cm^{-1} indican la presencia de grupos C-H correspondientes a alcanos y alquenos, respectivamente.

En la figura N° 40 que se muestra a continuación se puede apreciar el espectro de dos ésteres modelo a manera informativa.

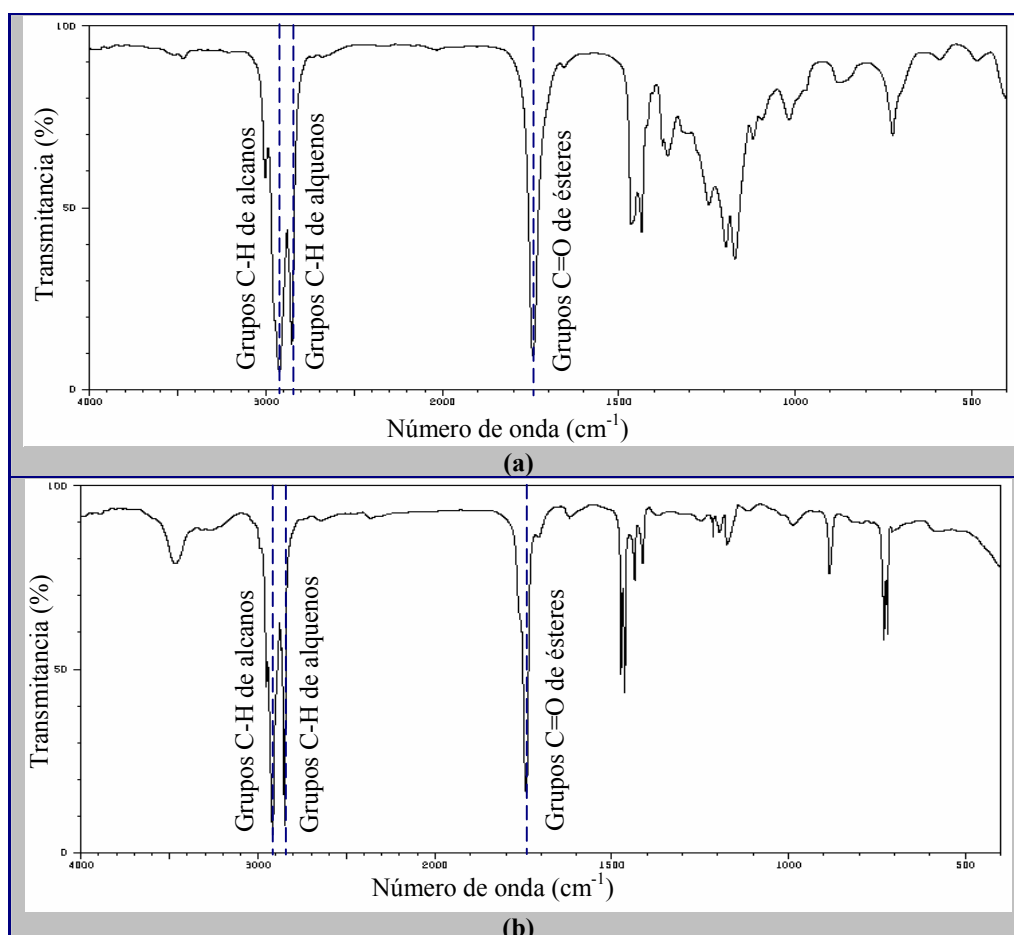


Figura N° 40. Espectros de Infrarrojo para los ésteres: (a) metil oleato, (b) metil octadecanoato.

Para la figura N° 40 a y b, se puede notar que la señal que indica el grupo C=O para los ésteres, se encuentra en 1745 cm^{-1} , aproximadamente. Esta señal es característica en la identificación de ésteres. Al igual que en caso anterior, las señales a 2920 y 2850 cm^{-1} , indican la presencia de grupos C-H saturados e insaturados. En el caso de existencia de amidas tales como la anandamida, la señal del grupo C=O se encuentra en 1630 cm^{-1} .

Según investigaciones previas (Uruaga y otros, 2002; Li y Hartland, 1994; Sebad y otros, 1996; Saldaña y otros, 2002), es probable la presencia de cafeína y teobromina en los extractos de cacao, siendo más probable en el extracto obtenido con etanol como cosolvente. Además, en la revisión bibliográfica, se encontró que el cacao puede contener feniletilamina y polifenoles, entre ellos el más común es el polímero de la catequina. Por este motivo, en la figura N° 41 se presentan los espectros infrarrojos de estos compuestos de manera de facilitar la comprensión de los espectros de los extractos obtenidos.

En la figura N° 41 a y b, correspondientes a los espectros de cafeína y teobromina, se pueden apreciar bandas intensas alrededor de 1700 cm^{-1} , que indican las vibraciones C=N, coincidiendo con las bandas características de los ácidos grasos mostradas previamente. Además, se encuentran bandas menos intensas entre 3030 y 3130 cm^{-1} . Estas últimas son características en la identificación de cafeína y teobromina, indicando las frecuencias de estiramiento de grupos =N- presentes en su fórmula molecular. Además, la teobromina contiene una banda entre 3400 y 3300 cm^{-1} que indica el grupo N-H. Por otra parte, se encuentran una serie de bandas de intensidad media en números de onda inferiores a 1600 cm^{-1} , que incluye diferentes vibraciones N-C. Este rango de números de onda corresponde a la zona de la huella digital del compuesto en estudio, y aplica en todos los espectros. Por lo tanto, en el caso de la cafeína y la teobromina, esta serie de bandas también son características para su identificación en los espectros.

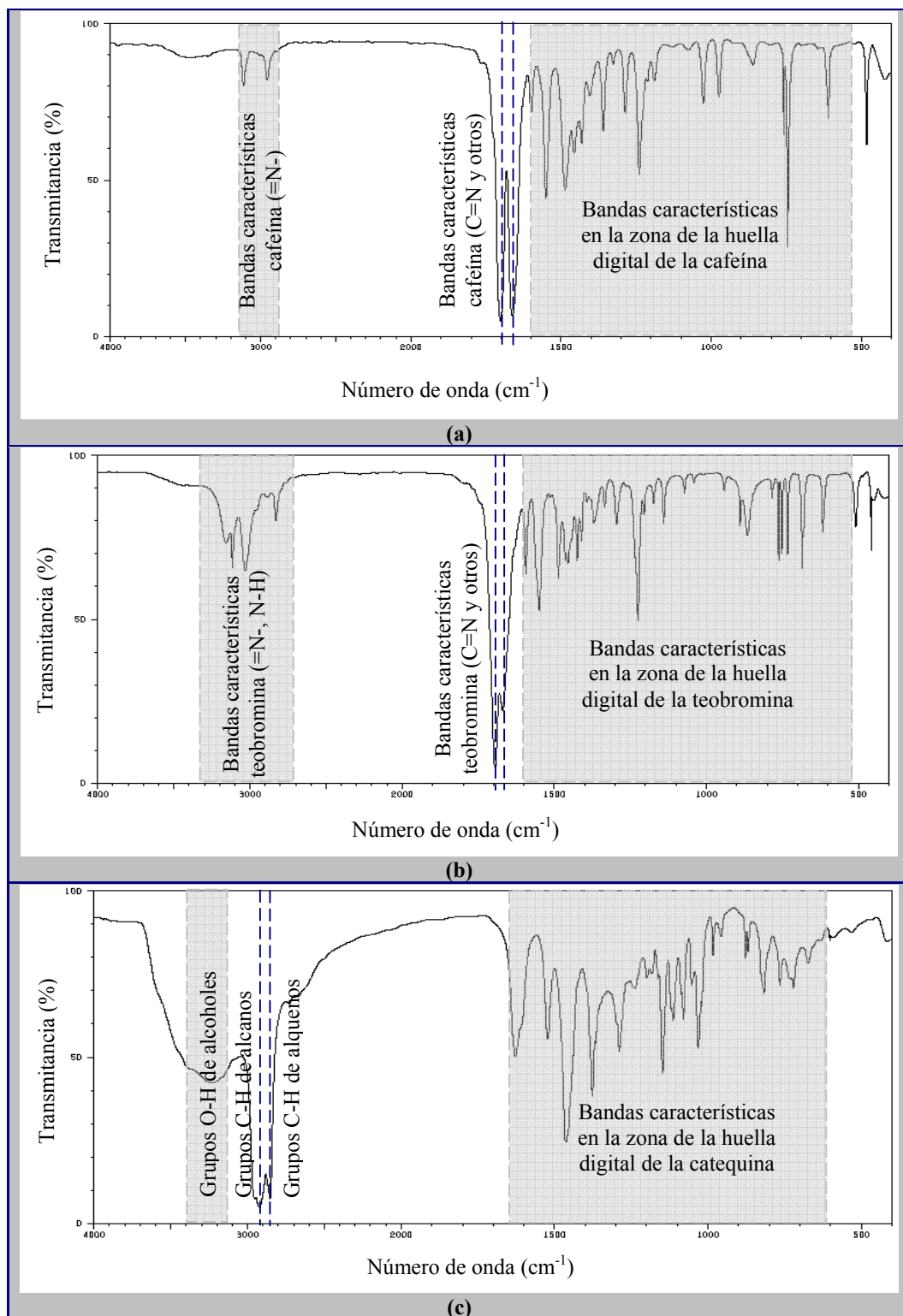


Figura N° 41. Espectros de infrarrojo para los compuestos: (a) Cafeína, (b) Teobromina, (c) Catequina.

En el caso de la catequina (figura N° 41 c), se observa que contiene una banda intensa y ancha entre 3400 y 3200 cm^{-1} y una serie de bandas de intensidad media en números de onda inferiores a 1650 cm^{-1} , aproximadamente. Estas señales son características para su identificación, siendo la señal entre 1410 y 1200 cm^{-1} las señales de deformación O-H y estiramiento C-O de los polifenoles. A 2920 y 2850 cm^{-1} se encuentran las bandas que indican la presencia de enlaces C-H para alcanos y alquenos.

En la figura N° 42 se muestra un análisis modelo y resumido de los grupos funcionales probables contenidos en uno de los espectros de cacao obtenidos, para facilitar la comprensión de éstos.

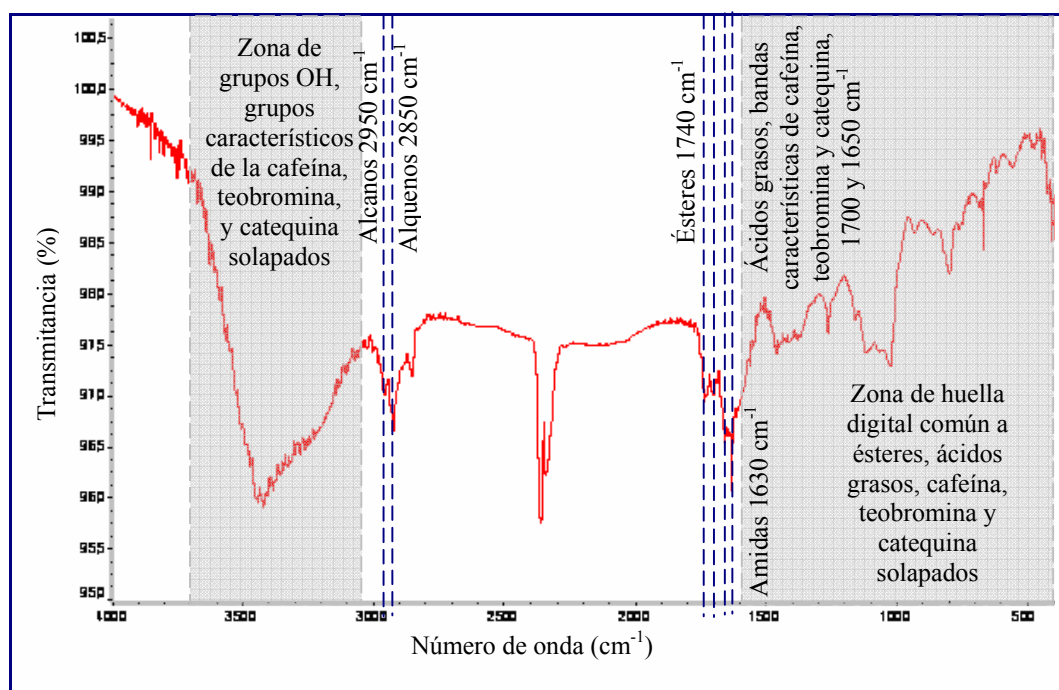


Figura N° 42. Espectro modelo de extracto de cacao.

En la figura anterior se observa una banda ancha entre 3000 y 3700 cm^{-1} , lo cual puede indicar la presencia de grupos O-H de ácidos carboxílicos y de la catequina, y además puede tener solapadas las bandas características de la cafeína y la teobromina.

A 2950 y 2850 cm^{-1} se pueden encontrar los grupos C-H de alcanos y alquenos de los compuestos presentes, bien sea de ácidos grasos, ésteres o catequina posiblemente solapada. En 1745 cm^{-1} aproximadamente, se encuentra una banda que indica la presencia del grupo C=O para ésteres. Luego, a 1700 y 1650 cm^{-1} se evidencian señales de grupos C=O de ácidos carboxílicos; en este mismo número de onda se encuentran bandas características de la cafeína, teobromina y catequina, como se indicó previamente.

En 1630 cm^{-1} se encuentra una banda fundamentalmente característica de la presencia de amidas, tal como la anandamida. Esta banda también podría contener alquenos. Finalmente, a números de onda inferiores a 1600 cm^{-1} podría haber una superposición de las bandas características de los ácidos grasos, ésteres, cafeína, teobromina y catequina, ya que todos estos compuestos presentan bandas de intensidad media en esta zona de la huella digital, como se mostró previamente.

En la figura N° 43 se pueden observar los espectros de los extractos obtenidos experimentalmente en este trabajo especial de grado, a una temperatura de 40 °C y variando las presiones entre 1500 y 1900 psig, a fin de apreciar el efecto cualitativo de la presión sobre las características de las diferentes muestras. Todos los espectros tienen comportamiento similar, tal como la banda amplia en la señal cercana a 3600 cm^{-1} , correspondiente a la frecuencia de estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo presentes. En esta misma región podrían encontrarse las bandas de la cafeína, teobromina y catequina solapados.

En la misma figura se puede observar que a medida que aumenta la presión, aumenta la intensidad y definición de las bandas en la zona de los grupos carbonilos de ácidos grasos (entre 1650 y 1700 cm^{-1}). Asimismo, aumenta la intensidad de las bandas que se encuentran en valores inferiores a 1550 cm^{-1} , características de la cafeína, teobromina y catequina, sugiriendo que la presión podría incrementar la solubilidad de estos compuestos en el solvente supercrítico como se indicó anteriormente.

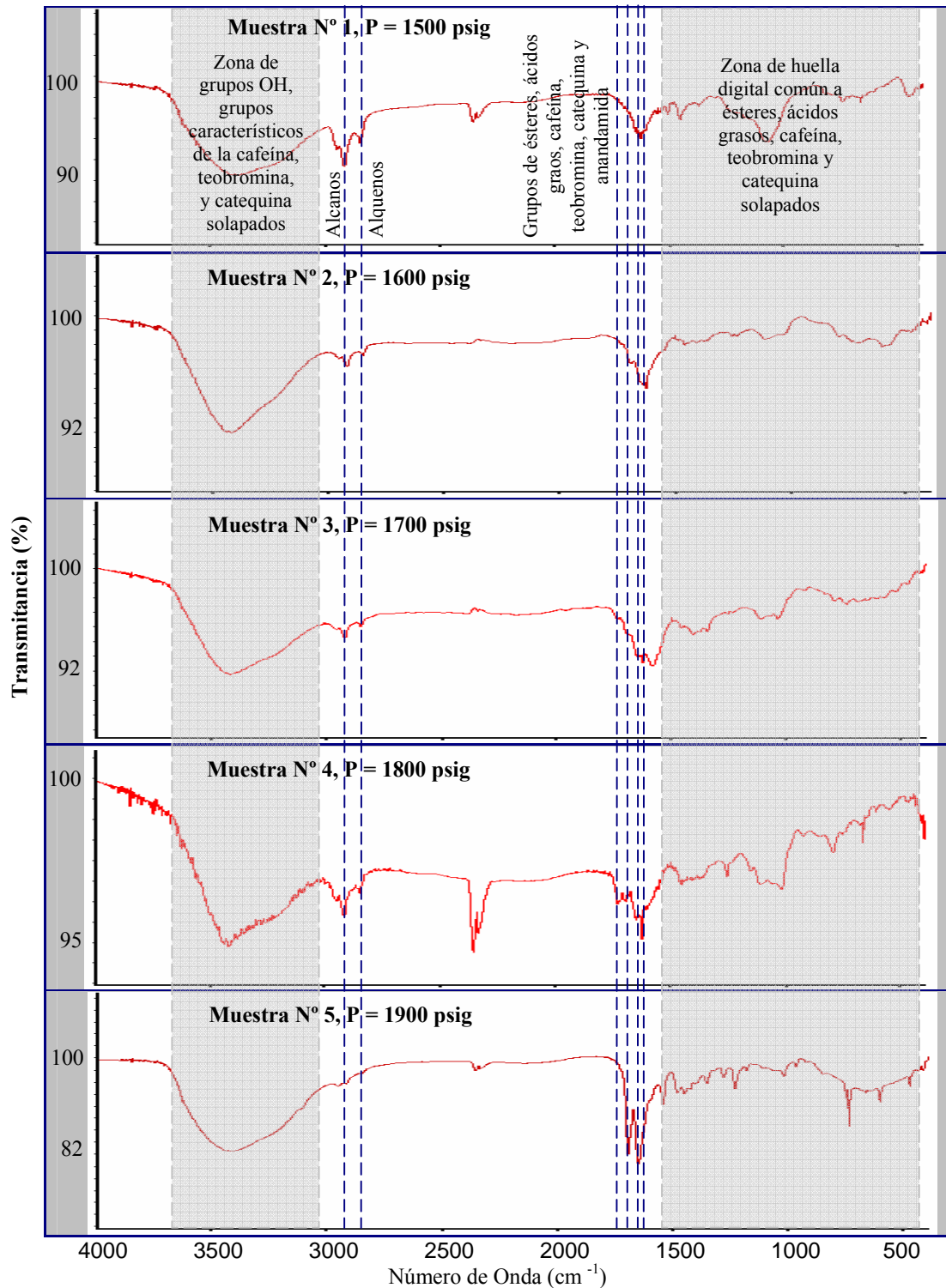


Figura N° 43. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos T= 40 °C y presiones entre 1500 y 1900 psig.

En la figura N° 44 se puede apreciar una expansión de la zona de los grupos carbonilos para los extractos mencionados.

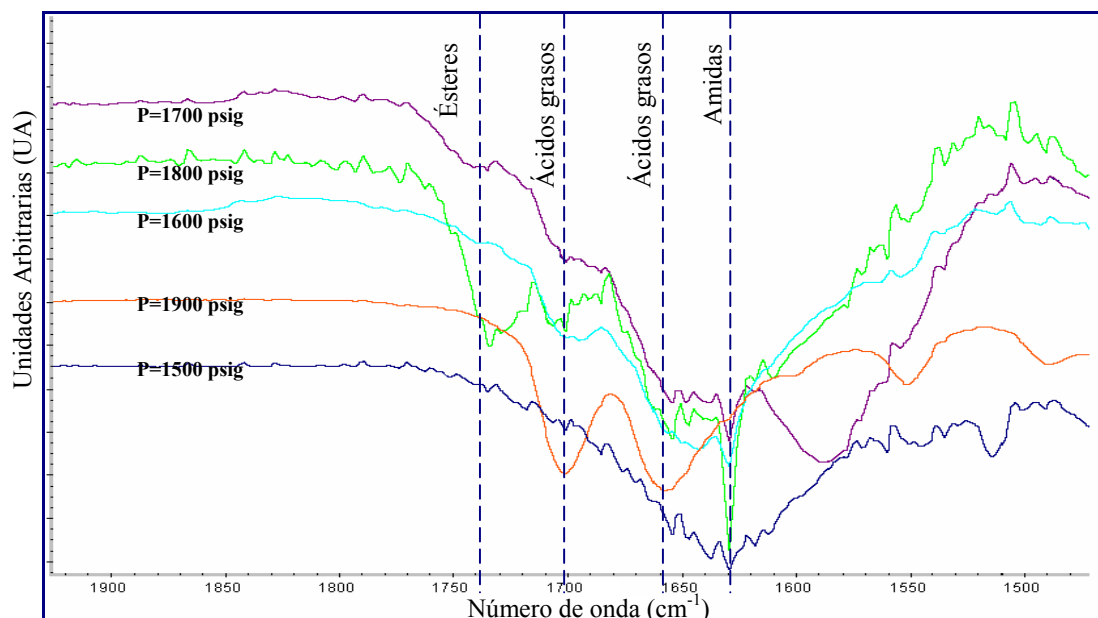


Figura N° 44. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a T=40 °C y presiones entre 1500 y 1900 psig.

A través de la figura N° 44 se puede apreciar que en el espectro obtenido a P=1500 psig no hay bandas definidas, ya que se obtuvo un solo pico, lo cual sugiere una mezcla de diferentes compuestos en poca concentración. A P=1600 psig, se obtiene un pico cerca de 1650 cm^{-1} y un pequeño hombro cercano a 1700 cm^{-1} , sugiriendo pequeñas concentraciones de dos ácidos grasos diferentes. A la P=1700 psig, se observa el mismo comportamiento que la presión anterior, no quedando bien definido el hombro.

Luego, a P=1800 psig, se obtienen señales a 1700 y 1650 cm^{-1} que podría evidenciar la presencia de ácidos grasos, a la vez que se obtiene una banda cerca de 1750 cm^{-1} que sugiere la probable presencia de glicéridos que conforman a la manteca de cacao. Finalmente, a P= 1900 psig, se obtienen dos picos profundamente intensos y diferenciados en la región de 1650 y 1700 cm^{-1} , sugiriendo que a esta presión se

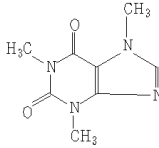
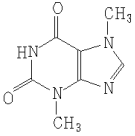
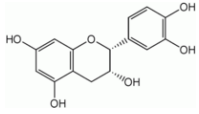
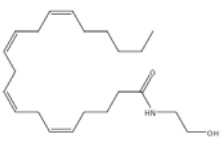
obtienen claramente dos tipos de ácidos grasos diferentes y en concentraciones mayores que a las presiones anteriores, aunque esta técnica analítica no permite diferenciar entre los ácidos grasos obtenidos.

En la figura N° 19 de la revisión bibliográfica, se puede apreciar el intervalo de presiones utilizados durante la extracción. Ubicando la temperatura de 40 °C en dicha figura, se puede observar como aumenta la densidad del CO₂ desde 500 g/l hasta 700 g/l dentro de la región supercrítica a medida que se incrementa la presión en el rango comprendido entre 1500 y 1900 psig (entre 103 y 131 bar), aumentando así su capacidad solvente. Es por esta razón que los rendimientos ascienden a mayores presiones, y a la vez el CO₂ supercrítico se va haciendo más selectivo hacia la extracción de los glicéridos presentes en la manteca de cacao.

La señal ubicada en 1630 cm⁻¹ que indica la presencia de amidas, tales como la anandamida, aumenta a medida que se incrementa la presión, exceptuando en el espectro de 1900 psig (dudoso). También podrían encontrarse alquenos en esta banda. Resumiendo, la presión ejerce un efecto directamente proporcional sobre la extracción de manteca de cacao, cafeína, teobromina, catequina y anandamida.

A manera de resumen, en la tabla N° 14 se observan los valores de rendimientos obtenidos a las diferentes presiones y los posibles componentes contenidos en los extractos. El mayor rendimiento de la extracción fue de 1,51 %, obtenido a 1800 psig y 40 °C. Al mismo tiempo, en esta muestra se obtuvo la mejor calidad (mayor presencia de ésteres que conforman la manteca de cacao. En comparación con estudios previos, los rendimientos obtenidos reportados en la tabla N° 14 son inferiores a los obtenidos por Mejía y Bolaños (2006), ya que ellos obtuvieron un rendimiento de 2,1 % a una presión de 1400 psig y una temperatura de 35 °C.

Tabla N° 14. Efecto de la Presión sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos Obtenidos a T= 40 °C.

N° muestra	Presión (psig)	Rendimiento del Extracto (%)	Grupos funcionales sugeridos mediante Espectroscopía de Infrarrojo	Presencia probable de compuestos
1	1500	0,92	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>Ácido palmítico</p> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>Ácido esteárico</p>	Ácidos grasos no definidos y en baja concentración. Posible cafeína, teobromina y catequina en muy baja concentración. Ausencia de ésteres de la manteca de cacao. Posible anandamida solapada.
2	1600	0,99	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_7 - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>Ácido oléico</p> $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$ $\text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$ <p>Éster común en la manteca de cacao</p>	Escasa diferenciación de ácidos grasos. Posible cafeína, teobromina y catequina en bajas concentraciones. Ausencia de ésteres. Posible anandamida en baja concentración.
3	1700	1,11	 <p>Cafeína</p>	Escasa diferenciación de ácidos grasos. Posible cafeína, teobromina y catequina en bajas concentraciones. Probablemente comienzan a extraerse ésteres. Posible anandamida en baja concentración.
4	1800	1,51	 <p>Teobromina</p>  <p>Catequina</p>	Posible presencia de 2 ácidos grasos en proporciones ligeramente mayores. Posible cafeína, teobromina y catequina en bajas concentraciones. Probable presencia de ésteres constituyentes de la manteca de cacao. Posible anandamida en concentraciones mayores.
5	1900	1,13	 <p>Anandamida</p>	Presencia de 2 ácidos grasos diferentes y en grandes concentraciones. Posible cafeína, teobromina y catequina en mayor concentración. Ausencia de ésteres y anandamida.

IV.6. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.

La temperatura fue analizada como un parámetro que afecta el rendimiento y la calidad de los extractos obtenidos, a fin de determinar la influencia que ejerce esta variable en el proceso de extracción supercrítica de manteca de cacao a partir de las semillas de cacao venezolano tostadas, descascarilladas y troceadas.

IV.6.1. Influencia de la Temperatura sobre el Rendimiento del Extracto Obtenido.

A continuación se presentan los resultados y la discusión correspondiente a la influencia que ejerce la temperatura sobre los rendimientos del extracto a nivel cuantitativo. Los cálculos de los rendimientos están reportados en el Apéndice B.

En la figura N° 45 se aprecia la tendencia del rendimiento del extracto en base a la materia prima bajo la influencia del aumento de la temperatura, a P=1800 psig.

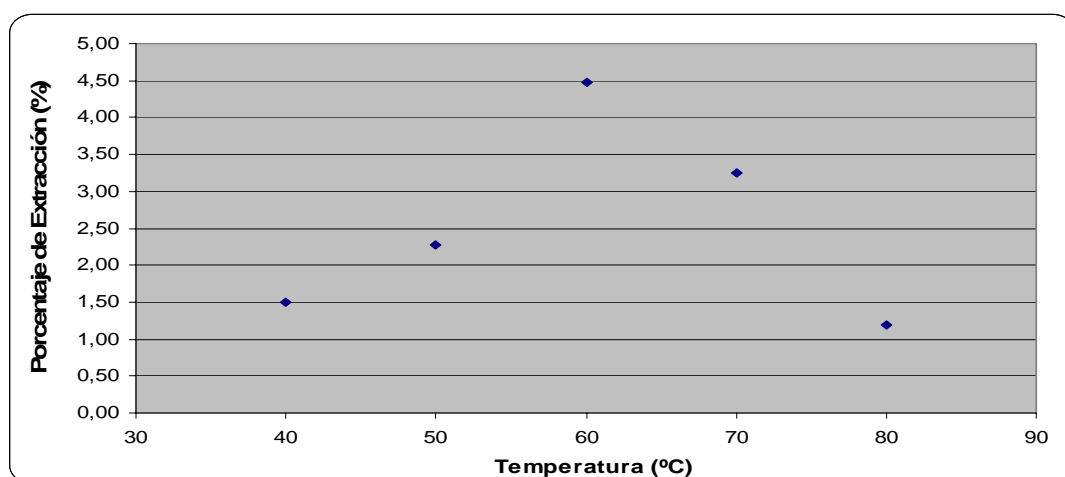


Figura N° 45. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento del extracto obtenido a P=1800 psig.

En la figura N° 45 se observa una tendencia ascendente del rendimiento de los extractos a medida que se incrementa la temperatura hasta 60 °C, punto a partir del cual decae. Una razón que podría explicar el descenso de los rendimientos después de 60 °C podría ser debido a la disminución de la densidad del CO₂. Esto se explica mediante la figura N° 19. Ubicando la presión de operación en dicha figura (1800 psig=124 bar), se puede observar que a 40 °C (Tr=1,3) aun se permanece dentro de la región supercrítica. Luego, a T=50 °C (Tr=1,6) y T=60 °C (Tr=1,9), se permanece en una zona cercana a la región supercrítica. A medida que aumenta la temperatura, a T=70 °C (Tr=2,3) y T=80 °C (Tr=2,6), las temperaturas reducidas están muy alejadas de la región supercrítica, ocasionando la disminución de la densidad reducida del CO₂ y por lo tanto de su capacidad solvente, ubicándose en la zona gaseosa.

IV.6.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos Obtenidos a Temperaturas Diferentes Mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.

En la figura N° 46 se muestran los espectros de los extractos obtenidos a una presión de 1800 psig y variando las temperaturas entre 40 y 80 °C, a fin de ver el efecto de esta variable sobre los extractos obtenidos. La muestra a 50 °C no fue caracterizada.

En esta figura se puede observar que al igual que el análisis realizado para el efecto de la presión, los espectros son similares, con bandas intensas en las regiones de 3300-3800 cm⁻¹, que sugieren la presencia de grupos funcionales O-H de ácidos grasos y probablemente bandas solapadas correspondientes a cafeína, teobromina y catequina.

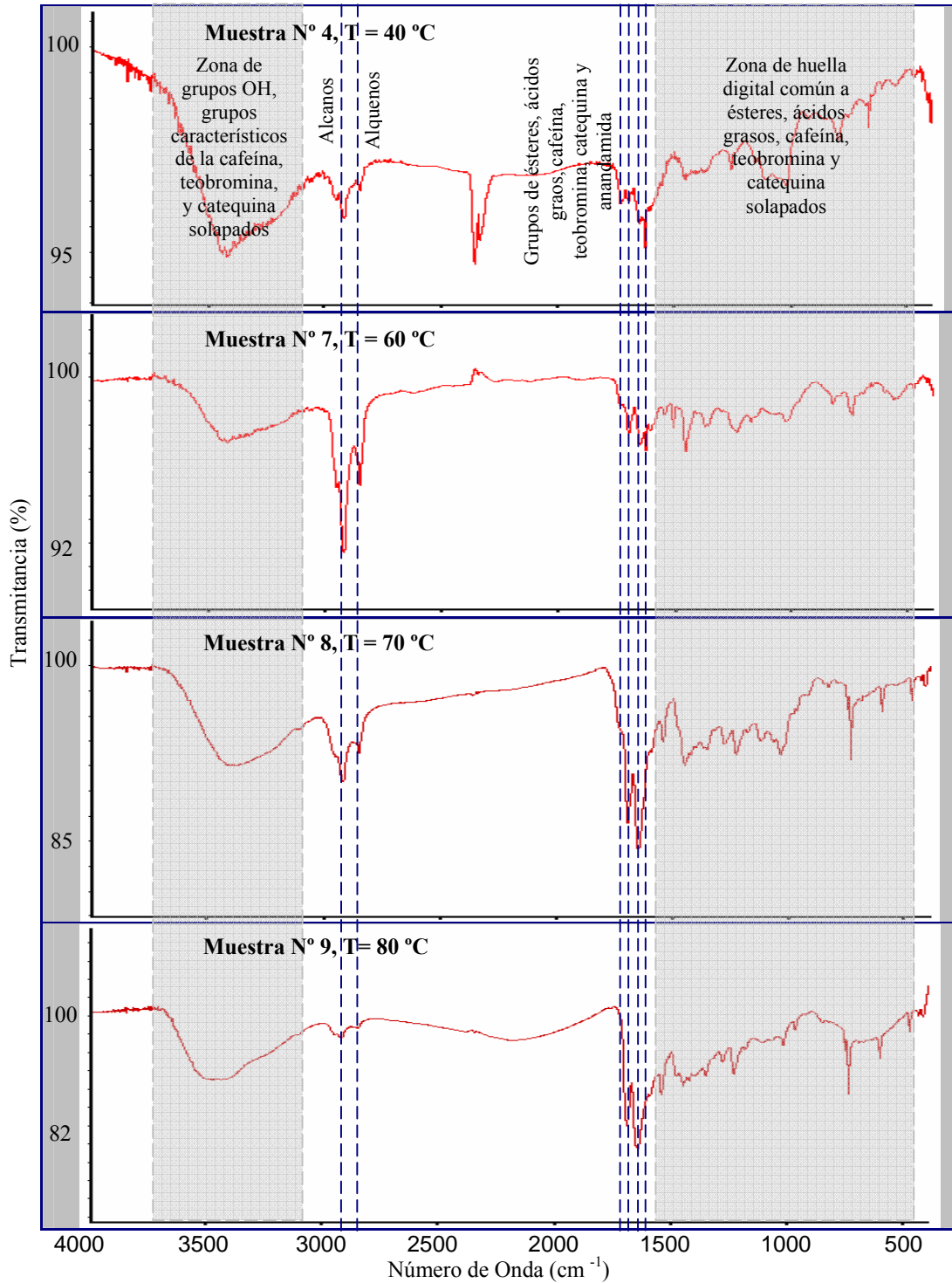


Figura N° 46. Espectros de Infrarrojo obtenidos a P=1800 psig y temperaturas entre 40 y 80 °C.

En la figura N° 46 también se observan señales entre 1500 y 500 cm^{-1} que aumentan a medida que la temperatura se incrementa, con semejanza a los compuestos observados en la figura N° 41, sugiriendo la probable presencia de teobromina y cafeína, así como de catequina.

Es de notar que a medida que se incrementa la temperatura, aumenta la intensidad de las bandas de los ácidos carboxílicos en 1650 y 1700 cm^{-1} . Esto podría deberse a que a medida que se aumenta esta variable, se favorece la reacción de hidrólisis de los triglicéridos, degradándose los ésteres en los ácidos grasos libres que los constituyen. También podría ser por la relación másica utilizada entre el CO_2 y la materia prima, que fue de 1,13 (el cálculo de este valor se reporta en el Apéndice C). Al ser este valor tan cercano a 1, la cantidad de CO_2 y de materia prima son muy parecidas, por lo que se pudo haber generado una saturación del solvente empleado a las temperaturas mayores a 60 °C.

La hidrólisis requiere de la presencia de agua, y aunque los granos de cacao troceados utilizados en las experiencias estaban tostados, aún contenían un porcentaje de humedad de 2,36 % (ver tabla N° 12), por lo que pudieron haberse generado las condiciones necesarias para la hidrólisis de los ésteres durante el proceso de extracción. Además, durante el proceso de carga del autoclave con CO_2 sólido (hielo seco), pudo haber condensado una película de agua sobre su superficie, añadiendo mayor humedad sobre los granos de cacao.

En estas mismas bandas de 1700 y 1650 cm^{-1} podrían encontrarse las señales características de la cafeína, teobromina y catequina solapadas.

En la figura N° 47 se muestra la expansión de la zona de los carbonilos para mayores detalles.

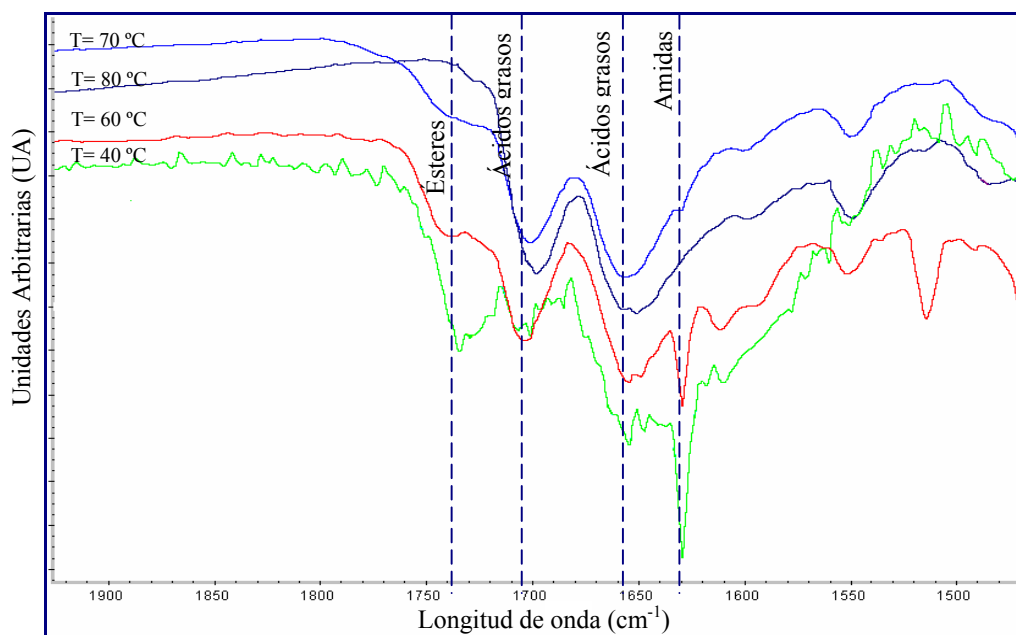


Figura N° 47. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a P=1800 psig y temperaturas entre 40 y 80 °C.

En la figura N° 47 se puede apreciar como aumenta la intensidad y la definición de la banda de los grupos carbonilos de ácidos grasos a medida que la temperatura se incrementa.

En el espectro obtenido a T=40 °C, se obtienen señales a 1650 y 1700 cm^{-1} , indicando la presencia de los ácidos carboxílicos y posiblemente cafeína, teobromina y catequina solapados. Aproximadamente en 1630 cm^{-1} se encuentra una banda que podría indicar la presencia amidas, tales como la anandamida contenida en el cacao, así como ciertos alquenos. Cerca de 1750 cm^{-1} se encuentra la banda característica de los ésteres, sugiriendo que se pudo haber obtenido fracciones de manteca de cacao a esas condiciones.

En el espectro a T=60 °C se observa la reducción de la banda cercana a 1750 cm^{-1} , indicando una posible disminución de los ésteres debido a la degradación de éstos por el aumento de la temperatura. También disminuye la banda a 1630 cm^{-1} , indicando una posible disminución de alquenos por una degradación de los mismos debido al

rompimiento de sus dobles enlaces a esas condiciones. Este tipo de degradación es común en alquenos sometidos a altas temperaturas. Esta banda también podría indicar la disminución de la solubilidad de las amidas a esta temperatura. En 1650 y 1700 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a ácidos carboxílicos más definidos que en el espectro anterior, confirmando así la degradación de los ésteres en ácidos grasos libres. En estas últimas bandas también podrían encontrarse las bandas correspondientes cafeína, teobromina y catequina solapadas.

A $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aún existe un ligero hombro en 1750 cm^{-1} , con una presencia casi inexistente de ésteres. No se encuentran señales en 1630 cm^{-1} , sugiriendo que a esta temperatura los alquenos están totalmente degradados en cadenas más cortas debido al rompimiento de sus dobles enlaces a estas condiciones, y a la vez indica que posiblemente no se extrae la anandamida a esa temperatura.

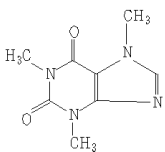
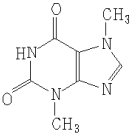
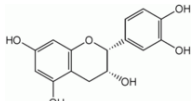
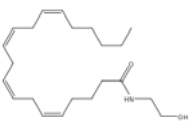
La degradación de los triglicéridos se comprueba con la gran intensidad de las bandas a 1650 y 1700 cm^{-1} , indicando la presencia de al menos dos ácidos grasos libres bien diferenciados, así como la existencia de cafeína, teobromina y catequina posiblemente solapados.

El espectro a $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta un comportamiento similar al anterior. A esta temperatura sólo se obtienen señales correspondientes a ácidos grasos libres en 1650 y 1700 cm^{-1} , y no existe la banda de los ésteres, indicando la degradación total de los ésteres que conforman la manteca de cacao en ácidos grasos libres. Además, estas bandas coinciden con las de cafeína, teobromina y catequina, los cuales posiblemente se encuentren solapados. La degradación a las dos últimas temperaturas (70 y 80 $^{\circ}\text{C}$) se corrobora con el olor alcoholado y rancio que poseían los extractos a estas condiciones.

En la tabla N° 15 se pueden observar los valores de los rendimientos obtenidos a las diferentes temperaturas y los posibles componentes contenidos en los extractos,

sugeridos mediante el análisis de los espectros de infrarrojo de las muestras a P=1800 psig y temperaturas entre 40 y 80 °C.

Tabla N° 15. Efecto de la Temperatura sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos Obtenidos a P= 1800 psig.

N° muestra	Temperatura (° C)	Rendimiento del Extracto (%)	Grupos funcionales sugeridos mediante Espectroscopía de Infrarrojo	Presencia probable de compuestos
4	40	1,51	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ Ácido palmítico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ Ácido esteárico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ Ácido oléico	Probable presencia de ésteres constituyentes de la manteca de cacao. Probable presencia de ácidos grasos en bajas concentraciones. Posible cafeína, teobromina y catequina en bajas concentraciones. Probable presencia de anandamida en concentraciones altas.
6	50	2,28	$\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$ $\text{HC} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} (\text{CH}_2)_7 - \text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} (\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_3$ Éster común en la manteca de cacao	No se tiene información cualitativa
7	60	4,48	 Cafeína	Posible disminución de ésteres y aumento de ácidos grasos. Probable cafeína, teobromina y catequina en bajas concentraciones. Disminución de anandamida
8	70	3,25	 Teobromina  Catequina	Posible presencia de 2 ácidos grasos en grandes concentraciones. Probable cafeína, teobromina y catequina en mayores concentraciones. Ausencia de anandamida. Disminución casi total de ésteres.
9	80	1,19	 Anandamida	Posible presencia de 2 ácidos grasos en grandes concentraciones. Posible cafeína, teobromina y catequinas en altas proporciones. Ausencia de ésteres y anandamida.

En la tabla N° 15 se puede observar que el valor máximo de rendimiento del extracto fue de 4,48 %, obtenido a P=1800 psig y T=60 °C. A esta temperatura, la cantidad de ésteres constituyentes de la manteca de cacao extraídos es muy baja, mientras que a la temperatura de 40 °C se obtuvo la mayor cantidad probable de ésteres en el extracto. Podría decirse que a pesar de que el rendimiento es mayor a 60 °C, el extracto de mejor calidad se obtiene a 40 °C, tal como se determinó en el trabajo de Quintero y Marquina (2002), donde se obtuvo que la mejor temperatura de extracción de la manteca de cacao fue de 40 °C.

Los ácidos grasos libres tienden a polimerizar a altas temperaturas, lo que genera compuestos más pesados en el extracto y difíciles de extraer (Badui, 1999), esta es otra razón que pudo haber disminuido el rendimiento a altas temperaturas. Por lo tanto, no es recomendable el empleo de temperaturas superiores a 60 °C.

El efecto de la temperatura sobre la extracción de cafeína, teobromina y catequina se observa que es directamente proporcional, al igual que sobre la obtención de ácidos grasos. Para el caso de la anandamida, a medida que aumenta la temperatura, probablemente disminuye la concentración de este compuesto en el extracto.

IV.7. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE UN COSOLVENTE (ETANOL) EN LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO, EN BASE A LOS RENDIMIENTOS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS Y SU CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA.

De manera adicional a los objetivos planteados, se realizó una (1) prueba impregnando a los granos tostados, descascarillados y troceados con etanol, el cual funciona como cosolvente, en una proporción de 9,18 % molar (el cálculo de este valor está reportado en el Apéndice C). Esta prueba se efectuó a las condiciones de presión y temperatura que generaron el mejor rendimiento para la extracción con CO₂ obtenidos en los pasos anteriores (T=60 °C y P=1800 psig), a fin de determinar el efecto de este cosolvente sobre el rendimiento del extracto obtenido, y poder compararlo con la experiencia realizada a esas condiciones únicamente con CO₂. La presión pseudocrítica de la mezcla CO₂-etanol fue de 72,66 bar (1053, 57 psi), valor inferior a la presión crítica del CO₂ (73,8 bar), como era de esperarse según la revisión bibliográfica. El cálculo de este valor se reporta en el Apéndice C.

IV.7.1. Influencia de la Adición de un Cosolvente (Etanol) sobre el Rendimiento y la Calidad del Extracto Obtenido.

A continuación se presentan los resultados y la discusión correspondiente a la influencia que ejerce el cosolvente (etanol) sobre el rendimiento del extracto a P=1800 psig y T= 60 °C. El cálculo de los rendimientos está reportado en el Apéndice B, y el cálculo del porcentaje molar de etanol empleado, está reportado en el Apéndice C.

En la figura N° 48 se aprecian los rendimientos de los extracto en base a la materia prima cargada bajo la influencia del aumento de la temperatura, a P=1800 psig y T=60 °C, con y sin cosolvente.

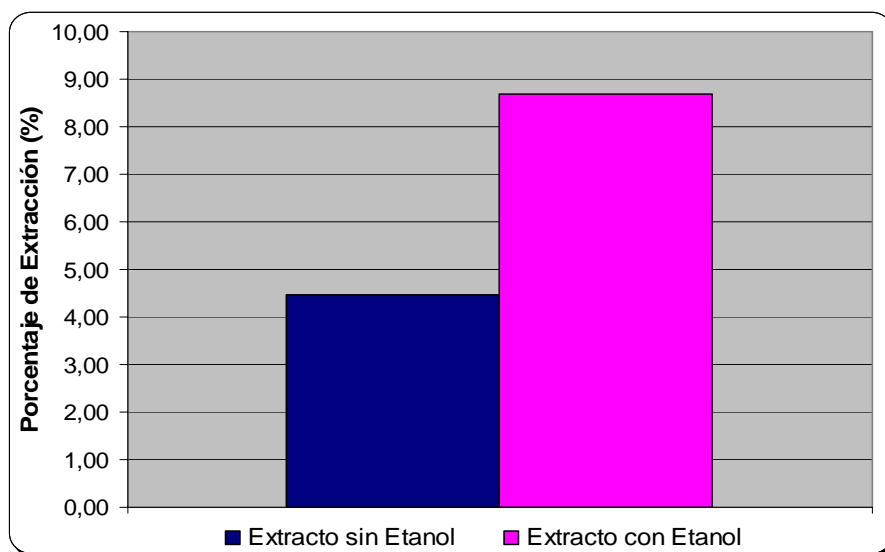


Figura N° 48. Influencia del cosolvente sobre el rendimiento del extracto obtenido a P=1800 psig y T=60 °C.

En la figura anterior se aprecia un aumento notable en el rendimiento del extracto obtenido a través de la adición del etanol como cosolvente. Esto se debe al incremento de la solubilidad que genera el etanol al ser añadido como cosolvente debido a su polaridad, y a la cantidad de etanol remanente en el extracto. Por lo tanto, hay que considerar que este extracto no es puro, y necesitaría una etapa de separación posterior.

Este resultado está de acuerdo con lo reportado en los trabajos previos de Li y Hartland (1994), donde se encontró que al añadir etanol como cosolvente, se incrementa la solubilidad y por lo tanto el rendimiento.

IV.7.2. Caracterización Cualitativa de los Extractos mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo.

En la figura N° 49 se muestran los espectros de los extractos obtenidos experimentalmente, a una presión de 1800 psig y temperatura de 60 °C, a fin de apreciar el efecto del cosolvente sobre los extractos obtenidos a estas condiciones.

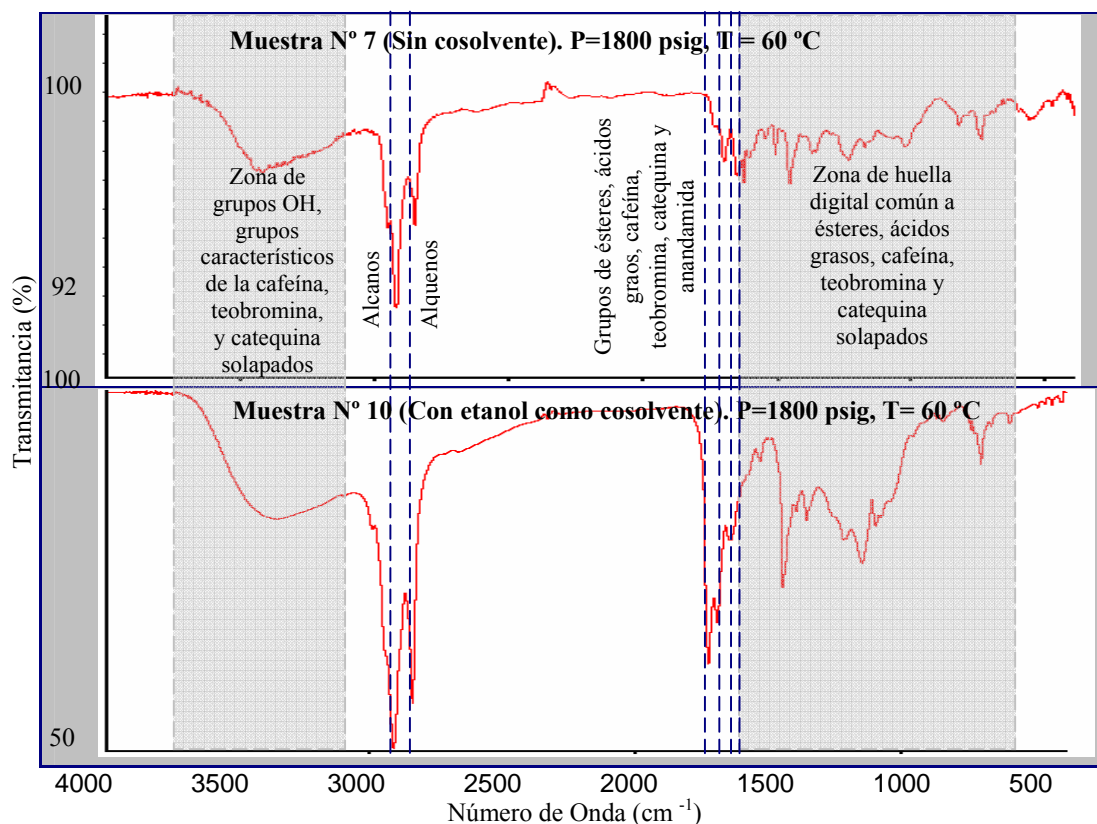


Figura N° 49. Efecto del cosolvente a P= 1800 psig y T= 60 °C.

En la figura N° 49 se puede observar que en comparación con el espectro que no contiene cosolvente, la presencia del etanol ejerce un efecto notable y directamente proporcional sobre la extracción de los ésteres, ya que la banda presente en 1740 cm^{-1} es muy intensa y definida, indicando altas concentraciones, lo que sugiere que podría haberse extraído manteca de cacao en la muestra con etanol. También se observan bandas intensas en 1700 y 1650 cm^{-1} , que podrían indicar la presencia de ácidos grasos y de cafeína, teobromina y catequina en altas concentraciones.

Se observan bandas intensas en la región de 3500 cm^{-1} , que sugieren la presencia de grupos funcionales OH para ambos espectros. En el espectro con cosolvente, se aprecian señales muy intensas en las regiones de 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , sugiriendo la presencia de cadenas alifáticas saturadas e insaturadas, así como de los constituyentes de la cafeína, teobromina y catequina posiblemente solapados.

También se pueden observar señales muy intensas en comparación a la muestra sin cosolvente entre 1500 y 500 cm^{-1} semejantes a los compuestos observados en la figura N° 4, sugiriendo una vez más la probable presencia de teobromina y cafeína, así como de polifenoles. Esto se corresponde con los trabajos previos (Li y Hartland, 1994; Sebald y otros, 1996; Saldaña y otros, 2002), donde se comprobó que la remoción de cafeína, teobromina y manteca de cacao aumenta significativamente con el empleo de etanol como cosolvente.

En la figura N° 50 se puede apreciar una expansión de la zona de los grupos carbonilos para los extractos con y sin cosolvente para mayor detalle.

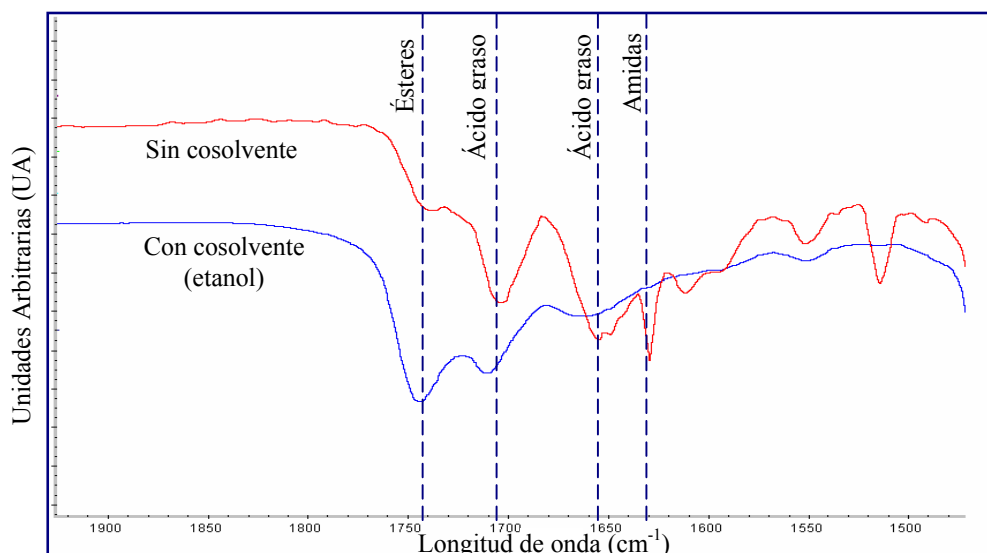


Figura N° 50. Expansión de la zona de los grupos carbonilos a P=1800 psig y T=60 °C, con y sin cosolvente.

En la figura N° 50 se puede apreciar como aumenta la intensidad de la banda de los ésteres con la presencia del etanol. En el espectro sin cosolvente, esta señal es muy baja, mientras que en el espectro con cosolvente esta señal es muy intensa y definida, sugiriendo que en la muestra con etanol se pudieron haber obtenido los ésteres que conforman la manteca de cacao. Esto se debe al efecto cosolvente del etanol, que mejora la solubilidad de la manteca de cacao y facilita su extracción, por lo que se

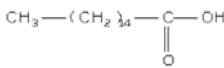
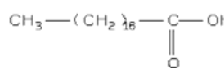
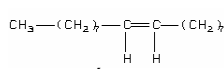
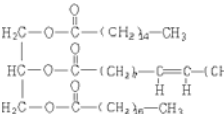
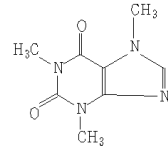
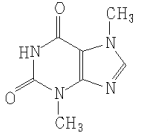
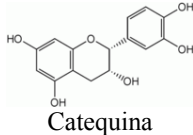
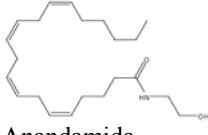
puede decir que el cosolvente ejerce un efecto directamente proporcional sobre la extracción de los ésteres que conforman la manteca de cacao.

En el espectro sin cosolvente, las señales indicativas de la cafeína, teobromina y catequina (que coinciden con las señales de ácidos grasos a 1700 y 1650 cm^{-1}), no son tan intensas; se puede decir que estas sustancias podrían estar en menor concentración comparadas al espectro con cosolvente. En el espectro con cosolvente, estas señales podrían estar solapadas por las bandas de los ácidos grasos. La presencia de ácidos grasos en esta zona también aumenta con la adición del etanol como cosolvente, en comparación al espectro que no contiene cosolvente.

Hay que destacar que en el espectro sin cosolvente se encuentra una señal cerca de 1630 cm^{-1} , que sugiere la presencia de anandamida. Para el caso del espectro con cosolvente, esta señal no está presente, indicando que este compuesto no tiene muy buena solubilidad en el etanol, por lo que probablemente no pudo ser extraído.

En la tabla N° 16 se aprecian los valores de los rendimientos obtenidos a las $P= 1800$ psig y $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ con y sin cosolvente y los posibles componentes contenidos en los extractos, sugeridos mediante el análisis de los espectros de infrarrojo. Se observa que para la muestra N° 10 (con etanol), se obtiene un rendimiento de la extracción de casi el doble del valor registrado para la muestra N° 7 (sin etanol). Mediante este análisis se puede decir que el etanol ejerce una influencia positiva sobre la extracción de la manteca de cacao, lo que queda corroborado por la presencia de sólidos adheridos a las paredes del frasco de recolección de esta muestra, a la temperatura de recolección (ver tabla N° 13). Asimismo, el etanol empleado como cosolvente, puede ejercer una influencia directamente proporcional sobre la extracción de cafeína, teobromina y catequina, pero no para la anandamida.

Tabla N° 16. Efecto del Cosolvente sobre el Rendimiento y la Calidad de los Extractos
Obtenidos a T= 60 °C y P=1800 psig.

N° muestra	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Rendimiento del Extracto (%)	Grupos Funcionales sugeridos mediante Espectroscopía de Infrarrojo	Presencia probable de compuestos
7 (Sin etanol)	1800	60	4,48	 <p>Ácido palmítico</p>  <p>Ácido oléico</p>  <p>Ácido oléico</p>  <p>Éster común en la manteca de cacao</p>	Ésteres en baja proporción. Ácidos grasos en baja proporción. Posible cafeína, teobromina y catequinas en bajas proporciones. Presencia probable de anandamida.
10 (Con etanol)	1800	60	8,68	 <p>Cafeína</p>  <p>Teobromina</p>  <p>Catequina</p>  <p>Anandamida</p>	Posible presencia de ésteres que conforman la manteca de cacao en altas concentraciones. Posible presencia de ácidos grasos en concentraciones moderadas. Posible cafeína, teobromina y catequinas en altas proporciones. Ausencia de anandamida.

IV.8. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE LA MANTECA A PARTIR DE LAS SEMILLAS DE CACAO.

Debido a dificultades presentadas para el control de la presión del autoclave, no se pudo determinar la influencia del tiempo de extracción (t_e) sobre el rendimiento y la calidad del extracto obtenido. Esto se debe a la siguiente razón: el autoclave era cargado inicialmente con CO₂ sólido (hielo seco) y CO₂ líquido; luego era calentado por la resistencia eléctrica según la manipulación manual del reóstato, lo que generaba el aumento de la presión a volumen constante.

Transcurrido un tiempo, el hielo seco se terminaba, y después que esto ocurría era sumamente difícil lograr que la presión continuara aumentando hasta el valor deseado, tardándose tiempos muy variables e imposibles de estimar en cada experiencia. Este obstáculo influyó considerablemente sobre el tiempo de extracción, ya que éste finalizaba una vez que se lograba mantener controlada la presión requerida para descargar el extracto. De esta manera, no se pudo fijar a convenir el tiempo de extracción para cada experiencia.

IV.9. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS.

Algunos de los extractos obtenidos mediante el proceso de extracción supercrítica fueron caracterizados mediante la determinación de su densidad, índice de refracción y pH, con el objeto de comparar los valores con los datos reportados en la bibliografía y así determinar su parecido con las propiedades ideales.

En la tabla N° 17 se encuentran los valores de densidad calculados para los extractos N° 7, 8 y 10. El cálculo de las densidades se encuentra reportado en el Apéndice B.

Tabla N° 17. Densidad para los extractos de cacao N° 7, 8 y 10.

N° Muestra	P (psi)	T (°C)	Densidad ρ (g/ml)
7	1800	60	0,9929
8	1800	70	0,9954
10 (con etanol como cosolvente)	1800	60	0,8498

En la tabla anterior se puede observar que las tres densidades calculadas son inferiores a las del agua (1 g/ml). En la bibliografía se reporta que la densidad de la manteca de cacao se encuentra en un rango entre 0,945 y 0,981 g/ml (Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica, 1974). El etanol tiene una densidad de 0,79 g/ml (Wade, 1998).

Para la muestra N° 7, obtenida a 1800 psig y 60 °C, se conoce que su aspecto era ligeramente acuoso (ver tabla de datos N° 13), por lo que es de esperarse que su densidad sea muy cercana a la del agua. La muestra N° 8, obtenida a 1800 psig y 70 °C, tenía una consistencia aceitosa, y posee mayor densidad que la muestra anterior, siendo más cercana al valor reportado para la manteca de cacao. Esto probablemente

se debe al aumento de ácidos grasos libres como producto de la degradación de los triglicéridos.

En el caso de la muestra N° 10, este extracto se obtuvo en un medio de etanol líquido, ya que fue el cosolvente empleado. Por lo tanto, el valor de su densidad se encuentra entre la reportada para el etanol líquido puro (0,79 g/ml) y la de la manteca de cacao, como era de esperarse.

En adición a la determinación de la densidad de las muestras, se realizó la medida de los índices de refracción de cuatro extractos. Estos se encuentran en la tabla N° 18.

Tabla N° 18. Índice de refracción para los extractos N° 6, 7, 8 y 10.

N° Muestra	P (psi)	T (°C)	Índice de refracción a 40 °C
6	1800	50	1,3372
7	1800	60	1,3335
8	1800	70	1,3373
10 (con etanol como cosolvente)	1800	60	1,3619

El índice de refracción es una medida de la pureza de las sustancias. Según la Norma Venezolana COVENIN 1397:1997, el valor para la manteca de cacao pura debe encontrarse entre 1,453 y 1,462. Ninguna de las muestras consideradas está dentro del rango descrito, ya que los extractos obtenidos corresponden a las fracciones más livianas de la manteca de cacao, y no poseen la totalidad de las configuraciones de triglicéridos que deben estar presentes en una manteca de cacao estándar.

La muestra N° 7 posee el índice de refracción muy cercano al del agua, el cual es de 1,3330 (Wade, 1998). Esto probablemente se debe a que ese extracto era muy acuoso, lo cual está registrado en la tabla N° 13. Para las muestras N° 6 y 8 el índice de

refracción es mayor, posiblemente por la presencia de ácidos grasos en la muestra, como se explicó en los análisis anteriores.

En el caso de la muestra N° 10, su valor de índice de refracción se encuentra entre el del agua y el de la manteca de cacao, ya que el etanol empleado como cosolvente favorece la solubilidad y extracción de la grasa, lo cual queda evidenciado por la presencia de sólidos adheridos a las paredes del frasco que contenía dicha muestra, como se registró en la tabla de datos N° 13.

Finalmente, se midió el pH a las cuatro muestras consideradas en el análisis anterior. Los valores se encuentran en la tabla N° 19.

Tabla N° 19. Valores de pH para los extractos N° 6, 7, 8 y 10.

N° Muestra	P (psi)	T (°C)	pH
6	1800	50	4,56
7	1800	60	5,21
8	1800	70	4,39
10 (con etanol como cosolvente)	1800	60	5,31

A manera de comparación, se tiene un extracto de cacao comercial PROVITAL, el cual posee un pH entre 5,0 y 6,5, aunque hay que destacar que éste se encuentra en un medio de propilenglicol y agua (las características de este extracto comercial se encuentran reportadas en el Apéndice D. Para el agua, el pH tiene un valor de 7,5 (Wade, 1998).

En la tabla N° 19 se observa que la muestra N° 6 posee un pH más bajo que el del extracto de cacao comercial, indicando una ligera acidez, posiblemente por la presencia de ácidos grasos disueltos en la fracción extraída, evidenciado por la consistencia aceitosa de dicha muestra (ver tabla N° 13). El valor de la muestra N° 7,

se encuentra dentro del rango del extracto comercial y es más cercano al del agua, lo cual es de esperarse, ya que este extracto fue de consistencia acuosa.

El extracto N° 8 tiene el pH más bajo de las muestras consideradas, indicando mayor acidez por el aumento de la proporción de ácidos grasos extraídos debido a la degradación por efecto de la temperatura. Para finalizar, el extracto N° 10 posee un valor dentro del rango del extracto comercial y es el más cercano al agua, ya que se extrajo en un medio de etanol, y la fracción de grasa obtenida quedó suspendida y adherida sobre las paredes del frasco de recolección correspondiente.

IV.10. ELABORACIÓN DEL MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO SEGÚN LAS NORMAS ISO 10013:2001.

Con la finalidad de cumplir con todos los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado, se elaboró el manual del equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química, de la Universidad Central de Venezuela.

Para ello se utilizó la Norma Venezolana COVENIN ISO 10013:2001, que se aplica para documentar el sistema de gestión de calidad de una organización, pero sus directrices también pueden ser utilizadas en la elaboración de manuales de calidad de funcionamiento de equipos que requieran control de calidad.

Los puntos de la norma utilizados para la elaboración del manual de operación, fueron los referentes a las pautas que debe contener un manual de calidad y a los patrones que deben contener los procedimientos documentados, las relacionadas a las instrucciones de trabajo y las que hacen referencia a la elaboración de formularios, tales como tablas de registro y diagramas.

Este instructivo de trabajo se realizó para facilitar el establecimiento de los procedimientos de arranque y parada del equipo, para servir de guía de trabajo y de adiestramiento a los operadores que lo utilicen en ocasiones posteriores, y para poder tener un proceso registrado, controlado y con capacidad de identificar posibles mejoras a realizar en el futuro.

El manual elaborado se encuentra ubicado en el Apéndice E.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

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

- ✓ A las condiciones de presión y temperaturas utilizadas, es posible obtener glicéridos que conforman a la manteca de cacao.
- ✓ Mediante la extracción supercrítica, se pueden obtener los compuestos principales del cacao, tales como ésteres, ácidos grasos, cafeína, teobromina, catequina y anandamida.
- ✓ El incremento de la presión ejerce un efecto favorable sobre el rendimiento de la extracción y sobre la obtención de los ésteres que componen la manteca de cacao, donde la mejor presión fue de 1800 psig.
- ✓ El incremento de la presión ejerce un efecto favorable sobre la obtención de cafeína, teobromina, catequina y anandamida.
- ✓ El mejor rendimiento del extracto para la extracción con CO₂ fue de 4,48 %.
- ✓ La temperatura ejerce un efecto favorable sobre el rendimiento de la extracción hasta 60 °C.
- ✓ A temperaturas superiores a 60 °C es muy probable la hidrólisis de la manteca de cacao y la degradación de los ácidos grasos por vía polimérica.

- ✓ A pesar de que a 60 °C se obtuvo un mayor rendimiento utilizando CO₂ en condiciones supercríticas, la temperatura de 40 °C evidencia una mayor extracción de los ésteres que componen la manteca de cacao, es decir, hay menor degradación, por lo tanto mejora la calidad de la manteca obtenida.
- ✓ La temperatura ejerce un efecto favorable sobre la extracción de cafeína, teobromina, catequina y desfavorable sobre la anandamida.
- ✓ La utilización del etanol como cosolvente disminuye la presión necesaria para la extracción y mejora la capacidad solvente, incrementando el rendimiento de la manteca de cacao obtenida, aunque se necesitan etapas posteriores de purificación del extracto.
- ✓ El etanol utilizado como cosolvente puede favorecer la extracción de xantinas tales como cafeína, teobromina, catequina y desfavorece la extracción de anandamida.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

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

- ✓ Instalar una bomba reciprocante de dos (2) cabezales de alta presión para bombear CO₂ líquido, a fin de permitir operar al equipo a presiones cercanas a los 5000 psig.
- ✓ Cambiar los extractores por otros con capacidad de resistir presiones mayores a 2400 psig.
- ✓ Instalar un controlador de presión en el autoclave que permita operar a presión constante durante el tiempo de extracción y el tiempo de descarga de los extractos.
- ✓ Instalar reguladores de flujo a la salida del gas de descarga, a fin de mantener regulada la velocidad durante la descarga del extracto.
- ✓ Instalar las conexiones y válvulas necesarias para utilizar presiones de al menos 3500 psi, ya que a esas presiones se logra maximizar el rendimiento en la obtención de manteca de cacao, como lo indican los trabajos previos (Quintero y Marquina, 2002; Mejía y Bolaños, 2006).

- ✓ Utilizar otro cosolvente que no tenga afinidad por las xantinas, sino sólo por la manteca de cacao, y que su separación sea sencilla del extracto, sin dejar residuos contaminantes sobre él, tales como el etano y propano, recomendados en la bibliografía (Mejía y Bolaños, 2006; Saldaña, Rahoma y Mazzafera a y b).

- ✓ Instalar válvulas de alivio de presión en el autoclave y en el resto del equipo, que permitan trabajar bajo mejores condiciones de seguridad.

- ✓ Cambiar el equipo de separación de vidrio CO₂-extracto por uno que contenga el balón acoplado, debido a la incomodidad del manejo del frasco de recolección después de realizada la descarga.

- ✓ 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.

- ✓ Realizar un estudio a profundidad sobre la influencia del tiempo de extracción sobre el rendimiento y las características cualitativas de los extractos.

- ✓ Aumentar la relación másica entre el solvente utilizado (CO₂) y la carga de materia prima en comparación al empleado en este Trabajo Especial de Grado, y determinar su influencia sobre el rendimiento de los extractos en futuras investigaciones.

- ✓ 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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adrián, J. y Frangne, R. (1990). **La Ciencia de los Alimentos de la A a la Z**. España. Editorial Acribia. 317 p.
- Alvarez, C; Pinto, J., Pérez, E. (2000). **Caracterización físico-química de granos (tostados) y mucilago de cacao (*Theobroma cacao* L.) de la región de Cumboto**. Memorias del I Congreso Venezolano del Cacao y su Industria (pp.301-310) [Resumen en línea]. Disponible: <http://www.redcacao.info.ve/memorias/pdf/42.pdf> [Consulta: 2006, noviembre 23].
- Arlorio, M. y otros (2005). **Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from Theobroma caca hulls extracted with supercritical CO₂** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/> [Consulta: 2007, junio 24].
- Badui, S. (1999). **Química de los Alimentos**. Tercera edición. México. Editorial Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V. 648 p.
- Beckett, S.T. (1988). **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. Zaragoza, España. Editorial Acribia, S.A. 432 p.
- Bernardini, E. (1981). **Tecnología de Aceites y Grasas**. España. Editorial Alambra. pp 250-251.
- Byer, John (1973). **Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos**. USA. Editorial Prentice Hall. 284 p.
- Campo, J. (2005). **Venezuela se olvida del cacao**. Observatorio de la economía latinoamericana [Revista en línea]. Disponible: <http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/ve/2005/cjm.htm> [Consulta: 2006, octubre 21].
- Cartay, R. (1998). **Los productos típicos y su reglamentación. Una tentativa de aplicación de la denominación de origen al cacao venezolano**. Agroalimentaria [Revista en línea]. Disponible: http://150.185.136.100/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-03541998000100001&lng=es&nrm=iso&tlng=es [Consulta: 2006. octubre 25].

- Cartay, R. y Quintero, M. (2000). **El circuito del cacao en Venezuela, 1990-1999: caracterización y estrategias para mejorar la competitividad**. Agroalimentaria [Revista en línea]. Disponible: http://150.185.136.100/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-03542000000200004&lng=es&nrm=iso&tlng=es [Consulta: 2006, octubre 25].
- Cifuentes, A., Herrero, M. e Ibáñez, E. (2004). **Compuestos de interés alimentario, procedentes de plantas, extraídos mediante fluidos sub y supercríticos**. Revista Alimentaria: Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos, volumen 41 (355), pp. 67-78.
- Charley, H. (2001). **Tecnología de Alimentos: Procesos Químicos y Físicos en la Preparación de Alimentos**. México. Editorial Limusa. 767 p.
- Clark, Peter (2004). **Extraction - A Widely Used, Complex Process**. Food and Technology, volumen 8 (7), pp. 78-80.
- Comisión de las Comunidades Europeas (1994). **Fichas Internacionales de Seguridad Química: Dióxido de Carbono, ICSC:0021** [Ficha en línea]. Disponible: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0021.htm> [Consulta: 2006, abril 5].
- Counet, C. y otros (2002). **Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples before and after conching**. Journal of Agricultural and Food Chemistry [Revista en línea]. Disponible: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jafcau/2002/50/i08/abs/jf0114177.html> [Consulta: 2007, junio 19].
- Desrosier, N. (1983). **Elementos de Tecnología de Alimentos**. México. Compañía Editorial Continental. 783 p.
- Diccionario Enciclopédico Quillet**, volumen 2 (1964). Buenos Aires. Editorial Argentina Arístides Quillet. 624 p.
- Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica**, volumen 2 (1977). España. Ediciones Danae. pp. 401-784.
- Enciclopedia de la Técnica y de la Mecánica**, volumen 2 (1974). España. Ediciones Nauta. 360 p.

- Enciclopedia Salvat de las Ciencias: Vegetales**, volumen 2 (1968). España. Salvat S.A. de ediciones. 352 p.
- Enciclopedia Salvat Diccionario**, volumen 3 (1972). España. Salvat Editores, S.A. pp. 585-872.
- Fernández, D. y Fernández, R. (1997). **Fluidos Supercríticos**. Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Asociación Ciencia Hoy [Revista en línea]. Disponible: <http://www.cienciahoy.org.ar/hoy43/fluid1.htm> [Consulta: 2006, junio 8].
- Forsyth, W. y Quesnel, V (1956). **Cacao Polyphenolic Substances**, volumen 65. USA. pp: 12-14.
- Graziani, L. (2000). **Calidad del cacao**. Memorias del I Congreso Venezolano del Cacao y su Industria (pp. 198-199). [Resumen en línea]. Maracay, Venezuela. Disponible: <http://www.redcacao.info.ve/memorias/html/18.html> [Consulta: 2006, agosto 23].
- Hatano, Tsutomu y otros (2002). **Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.elsevier.com/locate/phytochem> [Consulta: 2007, junio 24].
- Hawley, L. (1993). **Diccionario de Química y de Productos Químicos**. España. Ediciones Omega. 1170 p.
- Jobber, P. y Jamieson, M. (1976). **Manejo de los Alimentos: Técnicas de Conservación**, volumen 2. México. pp. 239-243.
- Kalvatchev, Z., Garzaro, D. y Guerra, F. (1998). **Theobroma cacao L: un nuevo enfoque para nutrición y salud**. Agroalimentaria [Revista en línea]. Disponible: http://www.saber.ula.ve/db/ssaber/Edocs/centros_investigacion/ciaal/agroalimentaria/anum6/articulo6_2.pdf [Consulta: 2006, abril 5].
- Kirk, R. y Othmer, D. (1998). **Enciclopedia de Tecnología Química**. México. Editorial Limusa de CV. 1494 p.
- Kirk, R. y Othmer, D. (1954). **Encyclopedia of Chemical Technology**, volumen 3, 2da edición. USA. Editorial The Interscience Encyclopedia, Inc. 955 p.

- Lecumberry, E. y otros (2006). **Dietary composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.)** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/> [Consulta: 2007, junio 24].
- Li, Shufen y Hartland, Stanley (1996). **A new process for extracting cocoa butter and xanthenes with supercritical carbon dioxide**. Journal of the American Oil Chemists' Society [Resumen en línea]. Disponible: <http://www.springerlink.com/content/v730gmw334734k83/> [Consulta: junio 24, 2007].
- Liendo, R. (1996). **Caracterización de la manteca de cacao de cultivares criollos e híbridos (*Theobroma cacao* L.) de la colección del banco de germoplasma**. Trabajo de Investigación. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Liendo, R. (2003). **Origen del aroma del cacao**. Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias CENIAP HOY [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/ceniaphoy/articulos/n1/texto/rliendo.htm> [Consulta: 2006, octubre 21].
- Liendo, R. (2004). **La manteca de cacao**. Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias CENIAP HOY [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/ceniaphoy/articulos/n5/arti/rliendo.htm> [Consulta: 2006, abril 5].
- Liendo, R., Carrillo, F. y Quintana, A. (2000). **Caracterización de la manteca de cacao de cultivares criollos e híbridos (*Theobroma cacao* L.) de la colección del banco de germoplasma del FONAIAP**. Memorias del I Congreso Venezolano del Cacao y su Industria (pp. 290-300). [Resumen en línea]. Maracay, Venezuela. Disponible: <http://www.cacao.sian.info.ve/memorias/pdf/41.pdf> [Consulta: 2006, noviembre 23].
- Márquez, Lerayne (2003). **Extracción del aceite esencial de mandarina (*Citrus reticulata*) utilizando dióxido de carbono en condición supercrítica como solvente**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Mejía, I. y Bolaños, G. (2006). **Extracción de manteca de cacao usando dióxido de carbono supercrítico: nueva tecnología para un proceso más competitivo**

- [Resumen en línea]. Disponible: <http://supercriticos.univalle.edu.co/Reprints%20PDF/Isabel.pdf> [Consulta: 2006, octubre 21].
- Morimoto, Masaharu (2007). **Two flavor pairing case studies**. [Artículo en línea]. Disponible: <http://blog.khymos.org/category/oav/> [Consulta: 2007, junio 19].
- Mukhopadhyay, Mamata. (2000). **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Florida. Editorial CRC Press LLC. 337 p.
- Norma venezolana COVENIN 1397:1997: Manteca de cacao** (2da revisión). FONDONORMA, 1997.
- Norma venezolana COVENIN ISO TR 10013:2001: Directrices para la documentación de sistemas de gestión de la calidad** (1era revisión). FONDONORMA, 2001.
- Ordoñez, J. y otros (1998). **Tecnología de los Alimentos**, volumen 1: Componentes de los Alimentos y Procesos. Madrid. Editorial Síntesis, S.A. 365 p.
- Osman, H. y otros (2004). **Extracts of cocoa (Theobroma cacao L.) leaves and their oxidation potencial** [Artículo en línea]. Disponible: [http://science direct.com](http://science.direct.com) [Consulta: 2007, junio 24].
- Quintero, M. y Marquina, G. (2002). **Evaluación del método de extracción supercrítica utilizando CO₂ en la obtención de manteca de cacao**. Revista Anales de la Universidad Metropolitana [Revista en línea]. Disponible: <http://150.185.136.100/pdf/anaumet/v2n2/articulo5.pdf> [Consulta: 2006, abril 5].
- Reyes, H., Vivas, J., Romero, A. (2003). **La calidad en el cacao I: factores determinantes de la calidad** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.ceniap.gov.ve/publica/divulga/fd61/calicac.html> [Consulta: 2006, octubre 25].
- Rodríguez, A (2000). **Tomar cacao con moderación beneficia la salud cardiovascular** [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.el-mundo.es/salud/377/?sal951290196> [Consulta 2007, julio 5].
- Saldaña, Marleny; Rahoma, Mohamed y Mazzafera, Paulo (2002a). **Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane**. Fluid Phase Equilibria, 194-197, pp. 885-894.

- Saldaña, Marleny; Rahoma, Mohamed y Mazzafera, Paulo (2002b). **Extraction of caffeine, theobromine and cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane**. Ind. Eng. Chem. Res., volumen 41 (26), pp. 6751-6758.
- Saldaña, M.; Zetzi, C.; Mohamed, R.; Brunner, G. **Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, maté leaves, and cocoa beans using supercritical carbon dioxide and ethanol** [Resumen en línea]. Disponible: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/sites/entrez?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=12166966&dopt=Abstract [Consulta 2007, junio 24].
- Silva, Sorciré (2003). **Estudio preliminar de la extracción con CO₂ supercrítico de aromatizantes y saborizantes en la albahaca (*Ocimum Basilicum L*) y el cilantro (*Coriandrum Sativum L*)**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Skoog, D. (1976). **Fundamentos de Química Analítica**, volumen 2. España. Editorial Reverté. 412 p.
- Spectral Database of Organic Compounds** [Base de datos de espectros de compuestos orgánicos]. Disponible: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi [Consulta 2007, julio 18].
- Taylor, L. (1996). **Supercritical Fluid Extraction**. Nueva York. Editorial John Wiley & Sons, Inc. 181 p.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. (2002) [Enciclopedia virtual]. 6TH edición.
- Uruaga, C. y otros. (2002). **Algunos principios activos del café, del té y del cacao**. [Artículo en línea]. Disponible: <http://es.geocities.com/quimiesca/articulos/principios.pdf> [Consulta: 2006, abril 5]
- Wade, L.G. (1993). **Química Orgánica**, 2da edición. México. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1312 p.
- Whitten, K., Davis, R. y Peck, M. (1998). **Química General**, 5ta edición. Madrid. Editorial McGraw Hill Interamericana de España, S.A.U. 1121 p.

Yates, A. y Potter, N. (1973). **La ciencia de los alimentos**. México. Editorial Edutex:
Centro Regional de Ayuda Técnica. 749 p.

APÉNDICES

En esta sección se presenta información valiosa empleada para la presentación y discusión de los resultados, considerando aspectos tales como: los cálculos tipo para la caracterización de la materia prima, el cálculo del porcentaje de cosolvente empleado, el cálculo de las propiedades de los extractos recolectados y el manual elaborado según las normas ISO 10013:2001.

APÉNDICE A. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

A.1. Determinación de la humedad de la materia prima.

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

$$H = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

H: humedad de la materia prima, (%)

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

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

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

$m_i = 2,0255$ g.

$m_f = 1,9780$ g.

Sustituyendo en la ec. 2:

$$H = \left(\frac{2,0255 \text{ g} - 1,9780 \text{ g}}{2,0255 \text{ g}} \right) * 100 =$$

$$H = 2,35 \%$$

La humedad encontrada para las tres muestras, se reporta en la tabla N° 20.

Tabla N° 20. Humedad de tres muestras de materia prima.

N°	mi ± 0,0001 (g)	mf ± 0,0001 (g)	H (%)
1	2,0255	1,9780	2,35
2	2,0004	1,9536	2,34
3	2,5503	2,4894	2,39

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

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

Donde:

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

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

Sustituyendo en la ec. 3, se obtiene:

$$\bar{H} = \frac{2,35 \% + 2,34 \% + 2,39 \%}{3} =$$

$$\bar{H} = 2,36 \%$$

A.2. Determinación del Tamaño de Grano.

Se determinó el tamaño modal de grano, tamizando una muestra de semillas tostadas, descascarilladas y troceadas a través de tamices con mallas de tamaños diferentes. Se definió el *Peso Retenido* como la masa de granos que pasaron a través del tamiz con un tamaño de malla particular. Luego se calculó el porcentaje retenido, como se muestra en la ecuación 5.

$$\text{Porcentaje Retenido} = \left(\frac{\text{Peso Retenido}}{\text{Peso Retenido Total}} \right) * 100 \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

Porcentaje Retenido: Relación entre el peso retenido de la muestra que pasó por un tamiz de tamaño particular y el peso retenido total, (%).

Peso Retenido: Masa de granos de la muestra que pasaron a través del tamiz con un tamaño de grano particular, (g).

Peso Retenido Total: Sumatoria de todos los pesos retenidos, (g).

Por ejemplo, para los granos que pasaron a través del tamiz con aberturas de 4 mm, se tiene que:

Peso retenido= 22,1372 g.

Peso retenido total= 49,8959 g.

Sustituyendo en la ec. 4, se tiene que:

$$\text{Porcentaje Retenido}_{4\text{ mm}} = \left(\frac{22,1372\text{ g}}{49,8959\text{ g}} \right) * 100 =$$

$$\text{Porcentaje Retenido}_{4\text{ mm}} = 44,37\%$$

Los datos calculados a través de la ecuación anterior se muestran en la tabla N° 21.

Tabla N° 21. Tamizado de la muestra de materia prima.

Cacao (mm)	Peso Retenido $\pm 0,0001$ (g)	Porcentaje Retenido (%)
8	1,1369	2,28
7	1,4050	2,81
6	1,1755	2,36
5	2,0055	4,02
4	22,1372	44,37
3	22,0358	44,16
Total	49,8959	100,00

Con los datos obtenidos en la tabla anterior, se realizó una curva granulométrica a fin de determinar el tamaño promedio de grano, graficando el porcentaje retenido en función del tamaño de grano. Esta se muestra en la figura N° 51.

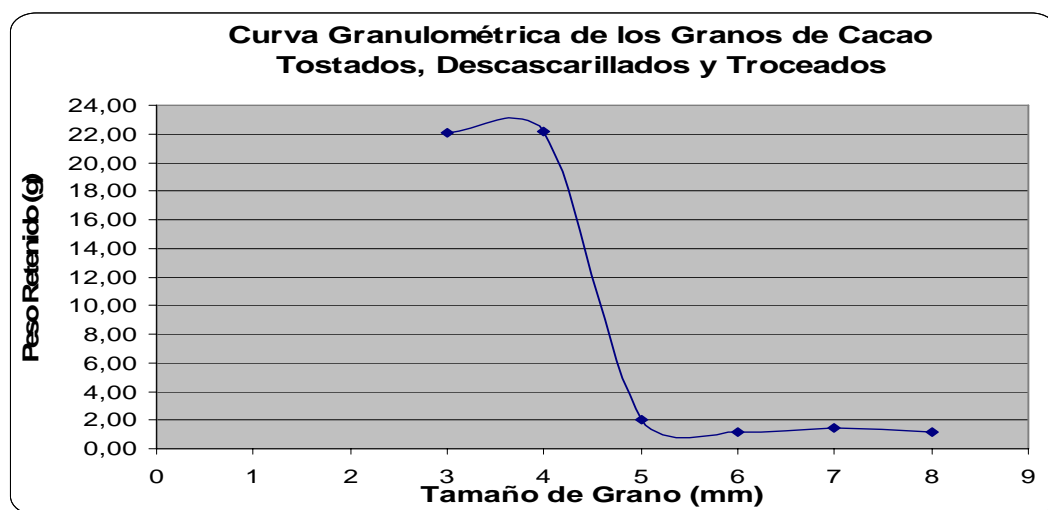


Figura N° 51. Distribución del tamaño de grano del cacao.

En la figura N° 51 se puede observar que el tamaño modal de grano se encuentra en un rango entre 3 y 8 mm, siendo entre 3 y 4 mm donde se generó el mayor porcentaje retenido (88,53 %), por lo que se tomó este rango tamaño modal de grano.

APÉNDICE B. CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE LOS EXTRACTOS RECOLECTADOS

B.1. Cálculo del rendimiento del extracto en base a la materia prima empleada (granos de cacao tostados, descascarillados y troceados).

Para el cálculo del rendimiento del extracto (RE), en primer lugar se procede a calcular la masa de extracto obtenido según la ecuación 6.

$$M_{ext} = M_{ff} - M_{if} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

M_{ext} : masa de extracto, (g)

M_{ff} : masa final del recipiente o frasco de recolección, (g)

M_{if} : masa inicial del recipiente o frasco de recolección, (g)

Por ejemplo, para la muestra N° 1 (consultar la tabla N° 13 de datos recolectados en la sección IV.4.4), se tiene:

$$M_{ff} = 43,7237 \text{ g}$$

$$M_{if} = 43,0323 \text{ g}$$

Sustituyendo en la ec. 5, se tiene:

$$M_{ext} = 43,7237 \text{ g} - 43,0323 \text{ g} =$$

$$M_{ext} = 0,6914 \text{ g}$$

Luego, el rendimiento del extracto se calcula como sigue:

$$RE = \left(\frac{M_{ext}}{M_{pi}} \right) * 100 \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

RE: rendimiento del extracto, (%)

M_{pi}: masa de materia prima cargada inicialmente, (g)

Por ejemplo, para la misma muestra N° 1, se tiene:

$$M_{pi} = 75,0415 \text{ g}$$

Sustituyendo en la ec. 6:

$$RE = \left(\frac{0,6914 \text{ g}}{75,0415 \text{ g}} \right) * 100 =$$

$$RE = 0,92 \%$$

Los rendimientos obtenidos a partir de los datos recolectados durante la realización de las experiencias, se muestran a continuación en la tabla N° 22. Las muestras obtenidas durante las pruebas preliminares no fueron reportadas, pues se realizaron únicamente para la adecuación y familiarización con el equipo de extracción supercrítica.

Tabla N° 22. Rendimientos de los extractos obtenidos.

N° muestra	Mpi ± 0,0001 (g)	Mif ± 0,0001 (g)	Mff ± 0,0001 (g)	Mext ± 0,0001 (g)	RE (%)
1	75,0415	43,0323	43,7237	0,6914	0,92
2	75,0640	42,7904	43,5363	0,7459	0,99
3	75,0421	42,7599	43,5893	0,8294	1,11
4	75,0050	42,6662	43,7963	1,1301	1,51
5	75,0499	43,968	44,8136	0,8456	1,13
6	75,1075	42,3525	44,0642	1,7117	2,28
7	75,1075	42,574	45,9401	3,3661	4,48
8	75,0134	42,7237	45,1614	2,4377	3,25
9	75,2715	67,0692	67,965	0,8958	1,19
10 (empleando etanol como cosolvente)	75,0326	43,1494	50,6636	6,5142	8,68

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

La densidad del extracto obtenido se calcula como se muestra en la ecuación N° 8.

$$\rho = \frac{Mp_L - Mp_V}{V_p} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde:

ρ : densidad del extracto, (g/ml)

Mp_L : masa del picnómetro lleno, (g)

Mp_V : masa del picnómetro vacío, (g)

V_p : volumen del picnómetro, (ml)

Por ejemplo, para el extracto de cacao N° 7 (consultar la tabla N° 13 de datos recolectados en la sección IV.4), se tiene:

M_{pL} : 6,1482 g.

M_{pV} : 4,1623 g.

V_p : 2 ml.

Sustituyendo en la ecuación 7:

$$\rho = \frac{6,1482 \text{ g} - 4,1623 \text{ g}}{2 \text{ ml}} =$$

$$\rho = 0,9929 \text{ g/ml}$$

Las densidades para los extractos N° 7, 8, y 10 fueron calculadas, los valores empleados se muestran en la siguiente tabla

Tabla N° 23. Valores empleados en el cálculo de densidades de los extractos.

N° muestra	$M_{pL} \pm 0,0001 \text{ (g)}$	$M_{pV} \pm 0,0001 \text{ (g)}$	$V_p \text{ (ml)}$	$\rho \text{ (g/ml)}$
7	6,1482	4,1623	2	0,9929
8	6,1531	4,1623	2	0,9954
10	5,8618	4,1623	2	0,8498

B.3. Cálculo de la presión de vapor del ácido esteárico.

El cálculo de la presión de vapor se realiza con la ecuación de Antoine, como sigue.

$$P_v = e^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} \quad (\text{ec. 8})$$

Donde:

P_v : Presión de vapor, (mmHg)

T : Temperatura (K)

A, B y C: Constantes de Antoine para el ácido esteárico, y corresponden a 14,8472; 3488,63 y -224,528).

Suponiendo que la muestra a la entrada del equipo se encuentra a 25 °C (298,15 K), sustituyendo en la ecuación 8 se tiene que:

$$P_v = e^{\left(14,8472 - \frac{3488,63}{298,15 - 224,528}\right)} =$$

$$P_v = 7,39 \cdot 10^{-15} \text{ mmHg}$$

APÉNDICE C. CÁLCULO DEL PORCENTAJE MOLAR DE COSOLVENTE EMPLEADO (ETANOL)

C.1. Estimado del volumen de CO₂ supercrítico ocupado dentro del extractor durante el tiempo de extracción y cálculo de los moles.

Para el cálculo del volumen que ocupa el CO₂ supercrítico dentro del lecho de granos de cacao (V_1), se realizó un estimado colocando la misma cantidad de materia prima que se utilizó en todas las experiencias (75 g aproximadamente), y agregando volúmenes de agua hasta cubrir la altura del lecho. El volumen de agua agregado equivale al volumen que ocupa el CO₂ dentro del lecho de materia prima.

Se conoce que el volumen total del extractor es de 490 ml. Como se sabe que el extractor fue llenado con materia prima hasta el 75 % de su capacidad, el resto (25%) es el espacio libre que también ocupa el CO₂ supercrítico durante el tiempo de extracción. Este volumen es llamado V_2 . El volumen total de solvente (V_{solvente}) es la suma de ambos volúmenes. Esto se puede visualizar en la figura N° 52.

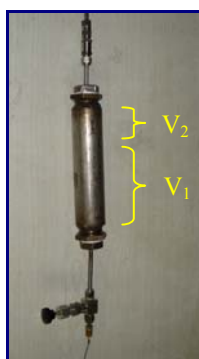


Figura N° 52. Volúmenes considerados en el cálculo de moles de etanol.

Por lo tanto:

$$V_1 = 90 \text{ ml.}$$

$$V_2 = 490 \text{ ml} * 0,25 = 122,5 \text{ ml.}$$

$$V_{\text{solvente}} = V_1 + V_2 = 90 \text{ ml} + 122,5 \text{ ml} = 212,5 \text{ ml}.$$

A través de la figura N° 18, se conoce que la densidad del CO₂ supercrítico a P=1800 psig y T=60 °C es igual a 400 g/L aproximadamente, y el peso molecular del CO₂ es de 44. Por lo tanto, la masa de solvente (CO₂) se calcula según la ecuación 9:

$$m_{\text{solvente}} = \rho_{\text{solvente}} * V_{\text{solvente}} \quad (\text{ec. 9})$$

Donde:

m_{solvente} : masa de CO₂, (g).

ρ_{solvente} : densidad del CO₂ supercrítico, (g/ml).

V_{solvente} : estimado del volumen de CO₂ supercrítico dentro del extractor, (ml).

Sustituyendo los valores en la ecuación 9, se tiene:

$$m_{\text{solvente}} = 0,4 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * 212,5 \text{ ml} =$$

$$m_{\text{solvente}} = 85 \text{ g}$$

Luego se calculan los moles de solvente como sigue:

$$n_{\text{solvente}} = \frac{m_{\text{solvente}}}{PM_{\text{solvente}}} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde:

n_{solvente} : moles de CO₂, (mol).

PM_{solvente} : peso molecular del CO₂, (g/mol).

Sustituyendo en la ecuación 10:

$$n_{\text{solvente}} = \frac{85 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$$

$$n_{\text{solvente}} = 1,9318 \text{ moles}$$

C.2. Cálculo de los moles de cosolvente.

Se conoce la cantidad de cosolvente (etanol) añadida, la cual es de 8,98 g; su densidad, que es igual a 0,79 g/ml y su peso molecular que es de 46. Por lo tanto:

$$n_{\text{cosolvente}} = \frac{m_{\text{cosolvente}}}{PM_{\text{cosolvente}}} \quad (\text{ec.11})$$

Donde:

$n_{\text{cosolvente}}$: moles de etanol, (mol).

$m_{\text{cosolvente}}$: masa de etanol, (g).

$PM_{\text{cosolvente}}$: peso molecular del etanol, (g/mol).

Sustituyendo los valores en la ecuación 11:

$$n_{\text{cosolvente}} = \frac{8,9811 \text{ g}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} =$$

$$n_{\text{cosolvente}} = 0,1952 \text{ moles}$$

C.3. Cálculo del porcentaje molar de cosolvente.

Los moles totales de solvente y cosolvente dentro del extractor durante el tiempo de extracción, se calculan como se muestra en la ecuación 12:

$$n_{\text{totales}} = n_{\text{solvente}} + n_{\text{cosolvente}} \quad (\text{ec. 12})$$

Sustituyendo en la ecuación 12:

$$n_{\text{totales}} = 1,9318 \text{ moles} + 0,1952 \text{ moles}$$

$$n_{\text{totales}} = 2,1270 \text{ moles}$$

Ahora, los porcentajes de etanol (cosolvente) y de CO₂ (solvente) presentes en la mezcla, se calculan como se muestra en las ecuaciones 13 y 14:

$$\% \text{ solvente} = \left(\frac{n_{\text{solvente}}}{n_{\text{totales}}} \right) * 100 \quad (\text{ec. 13})$$

$$\% \text{ cosolvente} = \left(\frac{n_{\text{cosolvente}}}{n_{\text{totales}}} \right) * 100 \quad (\text{ec. 14})$$

Sustituyendo en las ecuaciones 14 y 15, se tiene:

$$\% \text{ cosolvente} = \left(\frac{0,1952}{2,1270} \right) * 100 = 9,18 \%$$

$$\% \text{ solvente} = \left(\frac{1,9318}{2,1270} \right) * 100 = 90,82 \%$$

La relación molar entre el cosolvente y el solvente se calcula simplemente dividiendo los moles de cosolvente por los moles de solvente, como sigue a continuación:

$$\text{Relación } \frac{\text{Etanol}}{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{cosolvente}}}{n_{\text{solvente}}} \quad (\text{ec. 15})$$

Sustituyendo en la ec. 15, se tiene:

$$\text{Relación } \frac{\text{Etanol}}{\text{CO}_2} = \frac{0,1952 \text{ moles}}{1,9318 \text{ moles}} =$$

$$\text{Relación } \frac{\text{Etanol}}{\text{CO}_2} = 0,1010 \frac{\text{moles etanol}}{\text{moles CO}_2}$$

C.4. Cálculo de la relación másica entre el CO₂ y la materia prima.

La relación másica entre CO₂ y la materia prima se calcula como en la ecuación 16.

$$\text{Relación Másica } \frac{\text{CO}_2}{\text{Materia Prima}} = \frac{M_{\text{pi}}}{m_{\text{solvente}}} \quad (\text{ec. 16})$$

Donde:

Relación Másica $\frac{\text{CO}_2}{\text{Materia Prima}}$: Relación másica entre la masa de solvente y de materia prima, $(\frac{\text{g CO}_2}{\text{g Materia Prima}})$

Se conoce que la cantidad de materia prima empleada en la realización de las experiencias era de 75 g. Sustituyendo en la ecuación 16:

$$\text{Relación Másica } \frac{\text{CO}_2}{\text{Materia Prima}} = \frac{85 \text{ g}}{75 \text{ g}} =$$

$$\text{Relación Másica } \frac{\text{CO}_2}{\text{Materia Prima}} = 1,13 \frac{\text{g CO}_2}{\text{g Materia Prima}}$$

C.5. Cálculo de la presión pseudocrítica de la mezcla Etanol-CO₂.

La presión pseudocrítica de la mezcla mencionada se calcula con la ecuación 18.

$$\bar{P}_C = X_{\text{CO}_2} * P_{C_{\text{CO}_2}} + X_{\text{etanol}} * P_{C_{\text{etanol}}} \quad (\text{ec. 17})$$

Donde:

\bar{P}_C : Presión pseudocrítica de la muestra, (bar)

X_{CO_2} : Fracción molar de CO₂ presente en la muestra, (adim)

$P_{C_{\text{CO}_2}}$: Presión crítica del CO₂, (bar)

X_{etanol} : Fracción molar de etanol, (adim)

$P_{C_{\text{etanol}}}$: Presión crítica del etanol, (bar)

Se tiene que para el etanol, su presión crítica es de 61,4 bar y su fracción molar en la mezcla es de 0,0918 (dividiendo el porcentaje molar de cosolvente por 100). Para el CO₂, se tiene que su presión crítica es de 73,8 bar, y su fracción molar en la mezcla es de 0,9082. Sustituyendo en la ecuación 17, queda:

$$\bar{P}_C = 0,9082 * 73,8 \text{ bar} + 0,0918 * 61,4 \text{ bar} =$$

$$\bar{P}_C = 72,66 \text{ bar} \cong 1053,57 \text{ psi}$$

**APÉNDICE D. ESPECIFICACIONES DEL EXTRACTO
DE CACAO COMERCIAL**

A continuación se presentan las especificaciones del extracto de cacao comercial marca PROVITAL, utilizado para la comparación de los extractos obtenidos, en la tabla N° 24. Descripción: Extracto en un medio de propilenglicol/agua (80:20) de los frutos de “Theobroma cacao L.”. Su composición se detalla en la tabla N° 24.

Tabla N° 24. Componentes del extracto comercial de cacao marca PROVITAL.

Componente	Proporción en la muestra (%)
Propilenglicol	70-90
Agua	10-30
Extracto de cacao	0,1-1,0
Preservativos: Fenonip (fenoxietanol, metilparabeno, butilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno)	0,5

Las características del extracto comercial se presentan en la tabla N° 25.

Tabla N° 25. Características del extracto comercial de cacao marca PROVITAL.

Características	Especificación
Densidad a 20 °C (g/ml)	1,040-1,060
pH	5,0-6,5
Aspecto	Líquido transparente
Color	Pardo claro
Solubilidad	Soluble en soluciones acuosas
Estabilidad	Estable a pH entre 4,0-6,5
Almacenamiento	Herméticamente cerrado, al abrigo de la luz directa y la humedad, entre 10 y 25 °C
Precauciones	No se ha registrado ningún efecto tóxico de irritación cutánea o sensibilización

**APÉNDICE E. MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO
DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA**

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



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS

MANUAL DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO COMO SOLVENTE

Elaborado por: Br. Sara González

Br. Zuriday Soledad

Revisado y Corregido por: Prof. Alejandra Meza

Caracas, agosto de 2007

ÍNDICE

	Pág.
Introducción	148
1. Objetivos	149
1.1. General	149
1.2. Específicos	149
2. Revisión Bibliográfica	150
2.1. Extracción	150
2.2. Extracción Supercrítica	152
2.3. Fluidos Supercríticos	154
2.4. Mecanismo de Transporte de Sólidos	160
2.5. Capacidad Solvente y Selectividad de los SCFs	161
2.6. El Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico	164
2.7. Cosolventes	166
2.8. Condiciones de la Materia Prima	167
2.9. Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos	167
3. Metodología	170
4. Descripción del Equipo	172
5. Diagrama del Equipo	175
6. Procedimiento Experimental	176
6.1. Acondicionamiento de la Materia Prima	176
6.2. Preparación Previa del Equipo	176
6.3. Operación del Equipo	177
6.4. Recolección del Producto	178
6.5. Parada del Proceso	180
6.6. Medidas de Seguridad para el Manejo de CO ₂	181
7. Lista de Símbolos y Abreviaturas	182
8. Modelo de Cálculo	183
9. Tablas de Datos Experimentales	185
10. Resultados	187
Bibliografía	190

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la utilización de nuevas tecnologías para la obtención de extractos naturales que no representen riesgos para la salud y que garanticen una calidad superior de los productos, ha cobrado gran interés en la población mundial. Las técnicas usuales generalmente utilizan solventes orgánicos que implican diversos riesgos debido a su toxicidad, a su poder inflamable y a los residuos que dejan en el extracto. Por este motivo, en los últimos años ha habido un gran auge en la extracción con fluidos supercríticos, los cuales tienen la capacidad de extraer sustancias de interés selectivamente, sin dejar trazas de solvente en el extracto.

La abundancia de dióxido de carbono (CO₂) en el ambiente y como subproducto de algunas empresas, ha encaminado su utilización en proyectos aprovechables para la humanidad. Su aplicación como solvente en condiciones supercríticas aporta soluciones para este gas, a la vez que contribuye con el desarrollo de la industria nacional.

La construcción de este instructivo de trabajo siguiendo los criterios de la Norma Venezolana ISO 10013:2001 (Documentación y Estandarización de un Proceso), se realiza para facilitar el establecimiento de los procedimientos para el arranque y parada del equipo, servir de guía de trabajo y de adiestramiento de los operadores, fortalecer la toma de decisiones y para tener un proceso registrado, controlado y con capacidad de identificar posibles mejoras a realizar en el futuro.

Mediante las instrucciones que se indican en este manual, se puede efectuar un estudio donde se considera la mayor cantidad posible de parámetros involucrados en la operación de dicho proceso, logrando un aporte significativo en el campo de la industria de interés (procesamiento de alimentos, farmacia, cosmetología, entre otras).

1. OBJETIVOS

1.1.- General.

Determinar las mejores condiciones de operación para obtener un extracto a partir de alguna materia prima en estudio (semillas, cáscaras, tallos, hojas, pétalos u otras partes de un fruto), mediante una tecnología de separación no convencional denominada *extracción supercrítica*, utilizando dióxido de carbono (CO₂) en condiciones supercríticas como solvente.

1.2.- Específicos.

- ✓ Adecuar el sistema de extracción supercrítica existente para la obtención del extracto a partir de la materia prima.
- ✓ Familiarizarse con el funcionamiento del equipo de extracción supercrítica.
- ✓ Determinar las condiciones iniciales de la materia prima en cuanto a humedad, composición y otras propiedades básicas para el proceso.
- ✓ Determinar la presión óptima de trabajo en base a rendimiento y composición del extracto obtenido.
- ✓ Determinar la temperatura óptima de trabajo en base a rendimiento y composición del extracto obtenido.
- ✓ Determinar el tiempo de residencia óptimo de trabajo en base a rendimiento y composición del extracto obtenido.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentan los conceptos necesarios para un buen entendimiento sobre la obtención de un extracto a partir de alguna materia prima en estudio, utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente.

2.1.- Extracción.

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

La extracción requiere tres pasos sucesivos: la mezcla de la materia prima con el solvente, la separación de las dos fases después del contacto y la eliminación del soluto contenido en el solvente. La eficacia de la recuperación del solvente, si su costo es elevado, determinará la viabilidad económica de la operación. En la extracción se han de considerar los siguientes fenómenos físicos:

- ✓ La difusión del compuesto de interés desde el interior de la materia prima hasta su superficie y, de aquí, hacia el grueso de la fase del solvente. Para ello es necesario que, previamente, el solvente penetre en el interior de la materia prima para arrastrar dicho componente. Su velocidad de difusión determinará el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio entre las dos fases.

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

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

Otros factores que afectan a la velocidad de extracción son:

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

Los solventes de interés para la industria alimenticia han de carecer de toxicidad, tener una elevada selectividad por los solutos y una baja miscibilidad con la materia

prima. Deben además, ser inertes y estables, no inflamables ni explosivos, baratos y no perjudicar el medio ambiente.

La extracción más simple es la que se lleva a cabo en una etapa o contacto. Una etapa es una unidad del equipo en la que una o más fases se ponen en contacto, se mantienen así durante un período de tiempo en el que se produce la transferencia de masa de una fase a otra hasta alcanzar un estado de equilibrio (no necesariamente termodinámico) y se separan mecánicamente. Un ejemplo de extracción en contacto único es la descafeinización con agua de los granos crudos de café (Ordóñez, 1998).

2.2.- Extracción Supercrítica.

La *extracción supercrítica* es un tipo de extracción en la cual se utilizan fluidos supercríticos, tecnología de separación de desarrollo relativamente reciente. Se puede definir como la operación unitaria que utiliza el poder solvente de determinados fluidos a una temperatura y presión superiores a sus valores críticos (Ordóñez, 1998). Es válida tanto para alimentos sólidos como líquidos. La peculiaridad de este tipo de extracción es que el solvente cambia de estado durante la operación. Estos solventes, que en condiciones normales de presión y temperatura son gases, se transforman en *fluidos supercríticos* al ser calentados por encima de su temperatura crítica y comprimidos más allá de su presión crítica.

Una vez que se efectúa la extracción, los compuestos extraídos se pueden separar fácilmente del fluido supercrítico con tan sólo disminuir la presión y, por lo tanto, su densidad. Al disminuir su densidad, también lo hace su capacidad como solvente y los solutos, que habían sido solubilizados a densidades más altas, precipitan.

La efectividad de la extracción con fluidos supercríticos deriva precisamente de los grandes cambios que experimenta en ellos la solubilidad de diversos compuestos, al modificarse su densidad. Ésta última depende, a su vez, de la temperatura y presión

aplicadas. Además, cuando las condiciones de presión se aproximan a la presión crítica, aumenta su selectividad. La solubilidad de solutos que tienen una estructura química similar es variable y depende de su peso molecular.

En la figura N° 1 se observa el equipo básico para la extracción supercrítica, el cual consta de forma muy general de un tanque de extracción donde se mantienen las condiciones supercríticas, y de un tanque de expansión (separador), a menor presión. Este equipo es de operación discontinua y tiene acoplados intercambiadores de calor para controlar la temperatura y evitar un enfriamiento excesivo del material a extraer; también se dispone en el interior del tanque de extracción un contenedor cilíndrico con extremos perforados.

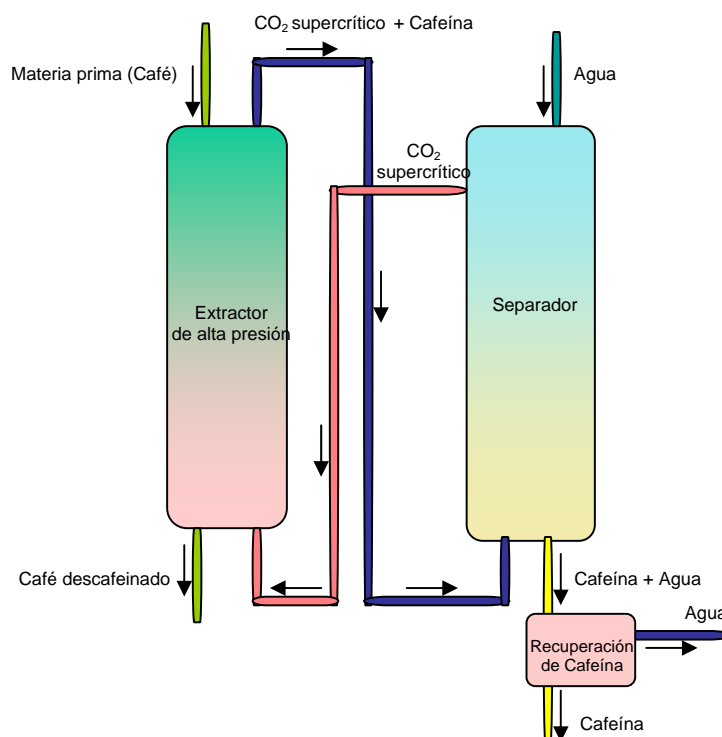


Figura N° 1. Diagrama general del equipo de Extracción Supercrítica.

En la extracción supercrítica, la temperatura y presión tienen un marcado efecto sobre la solubilidad, en tanto que en la extracción líquida, sólo la temperatura tiene un

fuerte efecto sobre la solubilidad en el equilibrio. Cualquiera sea el caso, trabajando en condiciones óptimas de temperatura y presión, es posible separar un compuesto de otro (u otros) aprovechando sus diferentes solubilidades (Ordóñez, 1998).

Dependiendo de los mecanismos de transferencia de masas, hay tres diferentes regímenes de extracción: (1) régimen velocidad constante (solubilidad controlada), (2) régimen fase I velocidad rápida (difusión controlada), y (3) régimen fase II velocidad rápida (desorción controlada).

La naturaleza de la matriz celulosa, en general, decide las características de la transferencia de masa en el proceso de extracción, donde el extracto es continuamente separado y el solvente supercrítico recuperado es continuamente reciclado. Además de la temperatura, presión y concentración de cosolvente del fluido supercrítico, las cuales deciden la solubilidad del mismo, también influyen otras variables del proceso como lo son velocidad de flujo, modo de flujo, tamaño de partícula, porosidad, fracción vacía y configuraciones del extractor, tales como: altura y diámetro (Mukhopadhyay, 2000).

2.3.- Fluidos Supercríticos.

En 1869 Thomas Andrews (1813-1885), realizó un estudio sistemático del equilibrio de fases del dióxido de carbono. Sus experimentos demostraron que la zona de equilibrio líquido-vapor disminuye a medida que aumenta la presión hasta que ambas se encuentran en un punto característico de cada sustancia, denominado *punto crítico*.

El punto crítico es definido por su temperatura crítica T_c , presión crítica P_c y volumen específico crítico v_c . La temperatura crítica del CO_2 es de $31\text{ }^\circ\text{C}$, lo que permitió a Andrews explorar el comportamiento de las sustancias comprimiendo CO_2 a temperaturas menores, iguales y mayores que T_c , estableciendo la continuidad de las fases líquida y gaseosa por encima del punto crítico. Cuatro años más tarde, Van

der Waals, basado en los descubrimientos de Andrews, derivó la primera descripción teórica del equilibrio bifásico, por la que recibió el premio Nobel en 1910.

Los fluidos que se encuentran en estados por encima del punto crítico exhiben comportamientos y propiedades físicas diferentes de aquellas de los estados sólido, líquido o gas y se denominan fluidos supercríticos (Supercritical Fluids, SCFs). Un fluido se considera en estado supercrítico cuando su presión y su temperatura son superiores a los respectivos valores en su punto crítico.

En la figura N° 2 se observa el plano PT (presión vs temperatura) donde se presentan cada una de las zonas donde la sustancia se encuentra sólida, líquida y gaseosa. La temperatura y presión del punto crítico (C), al final de la curva de presión de vapor, limitan inferiormente la zona supercrítica. Por encima del punto crítico de una sustancia pura no puede existir equilibrio líquido-vapor.

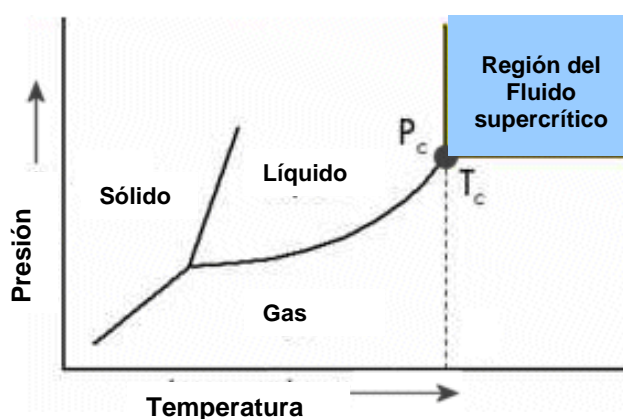


Figura N° 2. Diagrama de fases para un compuesto puro.

El término fluido cuasi-crítico o NCF (near-critical fluid), se aplica a líquidos que exhiben propiedades similares a las propiedades de los fluidos supercríticos, aún cuando en muchos casos estas condiciones se presentan sin estar necesariamente cerca de las condiciones críticas.

En estas condiciones supercríticas, estos fluidos tienen un estado de agregación en el que no es posible distinguir si se encuentra en fase líquida o gaseosa, o bien un estado de la materia en la que ésta se comporta como un gas (es compresible), aunque posee la densidad de un líquido, y por tanto, el poder solvente de éste último (Cifuentes y colab., 2004). De hecho, sus características son muy peculiares e intermedias entre las del líquido y el gas, como (Ordóñez, 1998):

- ✓ Una densidad elevada (a alta presión), similar a la fase líquida. Por ello, actúan como excelentes solventes líquidos; cuanto mayor es la presión, más aumenta su capacidad solvente.
- ✓ Una alta difusividad, una viscosidad relativamente baja y ausente de tensión superficial, semejante a la propiedades del gas. Esto les confiere un excelente poder de penetración y de mezcla, así como gran velocidad de transferencia de masa.

Estas características se muestran en la tabla N° 1 y se observa que los fluidos supercríticos exhiben propiedades intermedias entre aquellas de gases y líquidos. Densidades similares a las de los líquidos y propiedades de transporte que se aproximan más a las de los gases, es una de las características que los hacen aptos para la extracción.

Tabla N° 1. Propiedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos y líquidos.

Estado del fluido	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (g/cm.s)	Difusividad (cm ² /s)
Gas, 1 bar	10 ⁻³	10 ⁻⁴	0,2
SCF (Tc, Pc)	0,3	10 ⁻⁴	0,7.10 ⁻³
Líquido	1	10 ⁻²	10 ⁻⁵

En la tabla N° 2 se muestran las propiedades críticas de sustancias puras, en ésta se puede observar la similitud de las propiedades del dióxido de carbono con otros

compuestos, sin embargo, alguno de éstos pueden resultar contaminantes para el extracto obtenido a diferencia del dióxido de carbono.

Tabla N° 2. Propiedades críticas de sustancias puras.

Compuesto	Peso Molecular	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)
Agua	18,02	647,1	220,55	55,9
Dimetil éter	42,00	400,0	52,40	178,0
Dióxido de Carbono	44,01	304,2	73,83	94,0
Etano	30,07	305,3	48,72	145,5
Etanol	46,07	513,9	61,48	167,0
Etil acetato	88,11	523,3	38,80	286,0
Etileno	28,05	282,3	50,40	131,0
n-Hexano	86,00	507,5	30,10	368,2
Propano	44,10	369,8	42,48	200,0

En particular, la densidad y la viscosidad cambian drásticamente en condiciones cercanas al punto crítico. Tensión superficial despreciable sumada a coeficientes de difusión un orden de magnitud superior y viscosidades cien veces menores a las de los solventes líquidos, resultan en una gran penetración del fluido en matrices sólidas con altas velocidades de transferencia del soluto en el fluido supercrítico.

Adicionalmente, en regiones donde un fluido supercrítico es altamente compresible, su densidad, y por tanto su poder solvente, puede ser ajustada sobre un amplio rango, con modestas variaciones de temperatura y/o presión. La habilidad de los SCFs de modificar su poder solvente constituye una característica clave que puede ser usada para controlar comportamientos de fase, procesos de separación (extracción supercrítica, desolventización), velocidades y selectividades en reacciones químicas y morfológicas en procesamiento de materiales.

Otras propiedades relacionadas con la utilización de SCFs en procesos de extracción son:

- ✓ *Baja temperatura de extracción.* Esta propiedad hace que los fluidos supercríticos sean adecuados para procesar materiales térmicamente inestables, como los son la mayoría de los productos naturales, pudiendo reemplazarse operaciones a alta temperatura, tal como la destilación con vapor por extracción supercrítica a temperaturas moderadas.
- ✓ *Selectividad.* La posibilidad de ajustar el poder solvente de un fluido supercrítico modificando levemente la temperatura y presión hace que los SCFs tengan el potencial para disolver y extraer en forma preferencial clases seleccionadas de compuestos. Por otro lado, los fluidos supercríticos ofrecen las ventajas de la destilación y de la extracción, puesto que separan compuestos no sólo por diferencias de presiones de vapor, sino también por interacciones específicas entre soluto y solvente (o cosolvente).
- ✓ *Productos finales sin residuos de solvente.* Después que un fluido supercrítico ha extraído los componentes deseados de la mezcla, el mismo puede separarse totalmente del producto extraído con solo modificar la temperatura y/o presión de operación, lo que permite su reutilización en unidades de procesos continuos y semicontinuos. En las típicas extracciones líquidas que utilizan solventes orgánicos, la separación del solvente del producto final se realiza a través de un tren de destilación, involucrando grandes consumos energéticos.

En la figura N° 3 se observan los cuatro pasos primarios involucrados en la extracción con fluido supercrítico, éstos son: Extracción, Expansión, Separación y Compresión del solvente; es así como se observa el proceso de extracción supercrítica sobre el diagrama de fases de un compuesto puro.

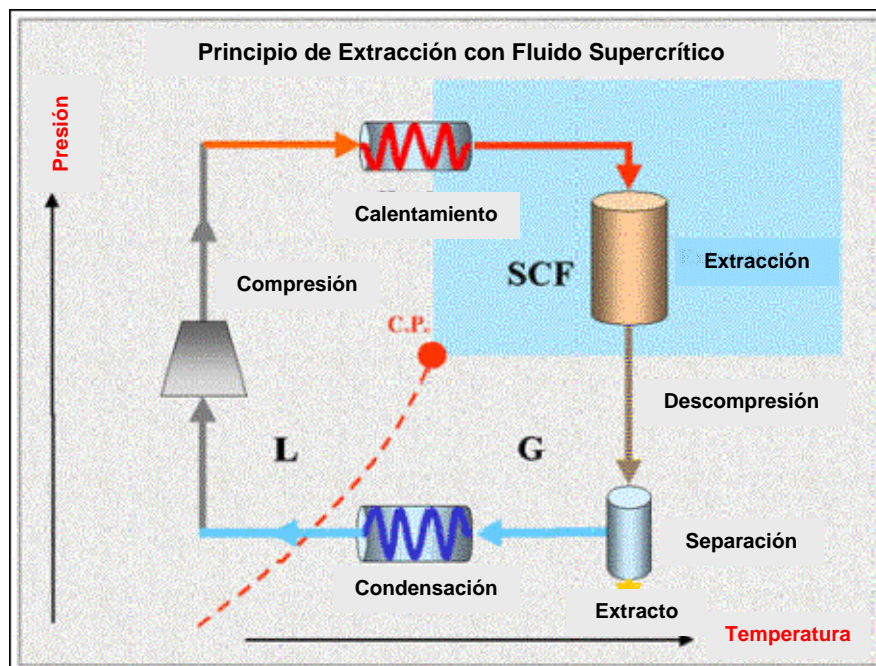


Figura N° 3. Diagrama básico del proceso de extracción con fluido supercrítico.

Algunos compuestos utilizados como SCFs, se encuentran resumidos en la tabla N° 3 (Mukhopadhyay, 2000):

Tabla N° 3. Propiedades de algunos SCFs comúnmente usados.

Fluido	Punto de ebullición normal (°C)	Presión crítica (bar)	Temperatura crítica (°C)	Densidad en el punto crítico (g/cm ³)
Dióxido de Carbono	-78,5	73,8	31,1	0,468
Etano	-88,0	48,8	32,2	0,203
Propano	-44,5	42,5	96,7	0,220
Benceno	80,1	48,9	289,0	0,302
Tolueno	110,0	41,1	318,6	0,29
Agua	100,0	220,5	374,2	0,272

2.4.- Mecanismo de Transporte de Sólidos.

Cuando un lecho fijo de sólidos está en contacto con un flujo de CO₂ supercrítico, el mecanismo de transporte de masas envuelve difusión y adsorción del solvente supercrítico seguido de la desorción del soluto, difusión a través de los poros, y el transporte convectivo a lo largo del flujo del solvente supercrítico cruzando la altura del lecho. Pero el factor crucial es la distribución inicial de la sustancia extraíble dentro del sustrato sólido el cual puede existir en el estado adsorbido ya sea en la superficie externa o en la superficie de los poros, o puede existir en un estado disuelto en el citoplasma o en las vacuolas dentro las células de la planta. La resistencia a la transferencia de masa a través de las membranas de las células de la planta no es importante si el material natural se tritura y la estructura celular se rompe.

En la figura N° 4 se muestra una descripción esquemática del proceso de extracción vinculado a los siguientes pasos paralelos y secuenciales en modo constante de extracción:

- ✓ Paso 1. Difusión del CO₂ en los poros y adsorción del CO₂ en la superficie sólida.
- ✓ Paso 2. Transporte del soluto a la capa externa y formación de una película líquida delgada por encima de las partículas sólidas.
- ✓ Paso 3. Disolución del soluto en CO₂ supercrítico.
- ✓ Paso 4. Transporte convectivo del soluto al seno del fluido supercrítico.

Subsecuentemente, en el modo inestable de extracción, el proceso de extracción supercrítica vincula:

- ✓ Paso 5. Desorción del soluto desde el sólido o poros.
- ✓ Paso 6. Disolución del soluto en CO₂ supercrítico.
- ✓ Paso 7. Difusión del soluto en los poros.

- ✓ Paso 8. Transporte convectivo inestable del soluto al seno del fluido supercrítico (Mukhopadhyay, 2000).

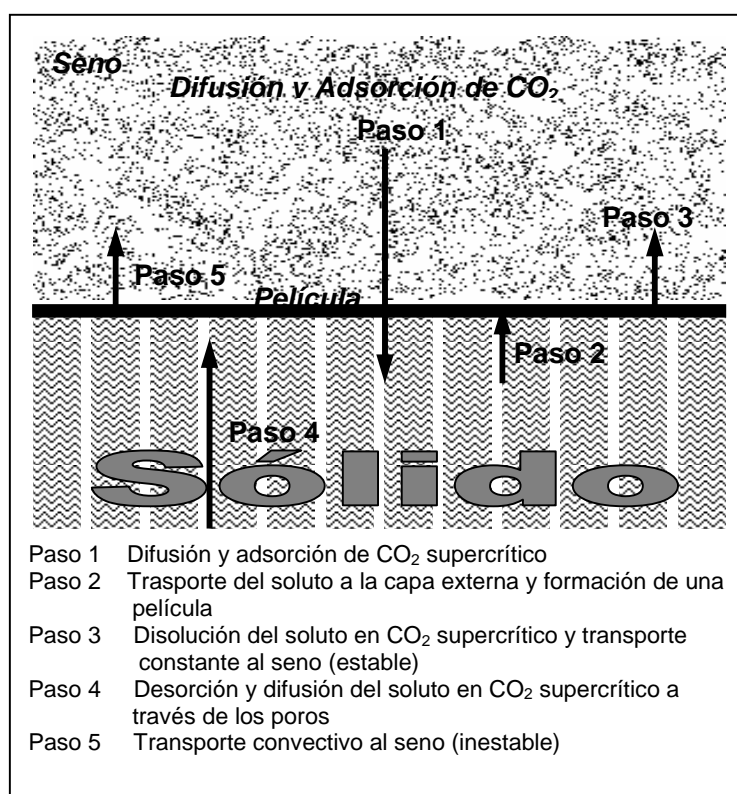


Figura N° 4. Descripción esquemática del mecanismo de transporte del fluido supercrítico a través de un sólido.

2.5.- Capacidad Solvente y Selectividad de los SCFs.

La capacidad solvente de un fluido supercrítico se refiere al poder que tiene ese solvente para disolver un soluto determinado bajo condiciones específicas (Márquez, 2003). Esta capacidad depende de sus propiedades fisicoquímicas, tales como la polaridad, además de otras propiedades termodinámicas (Mukhopadhyay, 2000). Este poder solvente puede ser elevado, permitiendo una gran versatilidad y selectividad según las condiciones de temperatura y presión a que se sometan.

Las diferencias de solubilidad de distintas sustancias en los fluidos supercríticos, se deben principalmente a las interacciones particulares que se establecen entre el soluto dado con el solvente supercrítico. En el caso de las moléculas polares, prevalecen las fuerzas del tipo dipolo-dipolo, en el cual las moléculas se alinean formando un campo eléctrico. Los fluidos supercríticos tienen capacidad solvente hacia las sustancias lipofílicas, que son sustancias no polares.

Las moléculas no polares se mantienen unidas mediante las fuerzas de dispersión de London, según la cual se forma una nube electrónica con la carga negativa orientada hacia un lado, lo que da como resultado que en ese instante el átomo tenga un dipolo aparente. Un átomo vecino que se encuentre cerca de éste, se verá influenciado por este dipolo y los electrones de este átomo se alejarán de la región negativa del mismo, debido a la repulsión electrónica, generando un dipolo similar en un átomo vecino. Este dipolo varía según el movimiento de los electrones (Márquez, 2003). Estas configuraciones se pueden observar en la figura N° 5.

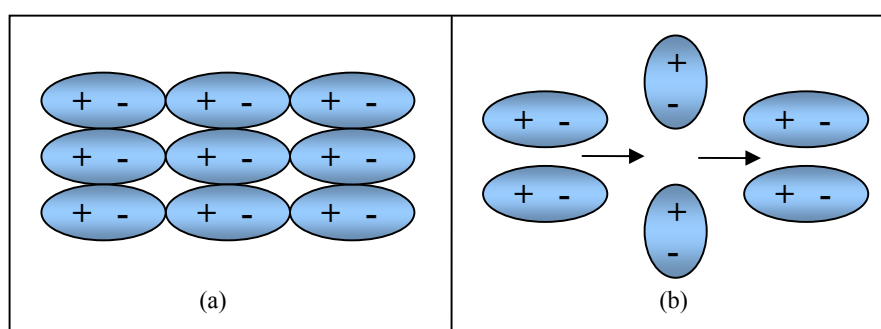


Figura N° 5. (a) Fuerzas dipolo-dipolo. (b) Fuerzas de dispersión de London.

La adición de cosolventes también genera aglomeración molecular alrededor del soluto, lo cual aumenta la selectividad y el poder solvente del fluido. Los cosolventes normalmente son sustancias volátiles que tienen afinidad por el soluto, y se agregan en una concentración mucho menor a la del solvente, lo cual permite tener un rango mayor de interacción con las moléculas.

La capacidad de extracción de los compuestos con CO₂ en condiciones supercríticas, depende de los diferentes grupos funcionales presentes en la materia prima, de sus pesos moleculares y su polaridad. La tabla N° 4 presenta una clasificación de la solubilidad de ciertos compuestos en el CO₂ (Mukhopadhyay, 2000):

Tabla N° 4. Solubilidad de algunos compuestos naturales en CO₂ supercrítico.

Solubilidad	Muy Soluble	Medianamente Soluble	Casi Insoluble
Compuestos naturales	Orgánicos no polares y ligeramente polares de bajo peso molecular (< 50), tales como mono y sesquiterpenos, tioles, ácido acético, benzaldehído, hexanol, glicerol, acetatos.	Orgánicos de peso molecular mayor (< 400), tales como terpenos y sesquiterpenos sustituidos, agua, ácido oleico, glicerol, lípidos saturados con cadenas hidrocarbonadas hasta C ₁₂ .	Orgánicos con pesos moleculares superiores a 400, tales como azúcares, proteínas, taninos, sales inorgánicas, ceras, clorofila, carotenoides, cítricos, aminoácidos, nitratos, pesticidas, insecticidas, entre otros

Por ejemplo, los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos de polaridad relativamente baja, tales como ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, lactosas y epóxidos, son extraíbles mediante extracción supercrítica con CO₂ con presiones en el rango de 75 a 100 bar, mientras que sustancias medianamente polares, tales como derivados del benceno con 1 grupo carboxilo y 2 grupos hidroxilos, son moderadamente solubles. Los compuestos altamente polares, tales como los que tienen 1 grupo carboxilo y 3 o más grupos hidroxilos, son apenas solubles. Para la extracción de ciertas clases de productos, frecuentemente se le inyecta un cosolvente al CO₂ supercrítico, con la finalidad de aumentar su polaridad y, por lo tanto, su capacidad solvente (Mukhopadhyay, 2000).

2.6.- El Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico.

El dióxido de carbono, que tiene condiciones supercríticas a 31 °C y 73,8 bar, es el más empleado para la extracción supercrítica en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética por diversos motivos (Mukhopadhyay, 2000; Ordóñez, 1998):

- ✓ Muestra propiedades supercríticas en condiciones suaves de presión y temperatura, siendo muy adecuado para solutos sensibles al calor. Además, a presión atmosférica es un gas y escapa a la atmósfera, sin dejar residuos en el alimento.
- ✓ Es inerte con respecto a la materia prima, evitándose el riesgo de reacciones secundarias (por ejemplo, oxidaciones), y no se conoce efectos negativos sobre el ser humano.
- ✓ Es inodoro e insípido.
- ✓ Tiene una polaridad baja y similar a la del pentano y hexano, solventes comunes a la extracciones líquidas. Es decir, puede sustituirlos al extraer compuestos similares.
- ✓ Permite una separación fraccionada. Simplemente eligiendo las condiciones de presión y temperaturas más adecuadas en distintos extractores secuenciales se pueden fraccionar por separado distintos compuestos.
- ✓ Adquiere poder de solvatación (proceso de interacción entre las moléculas de un solvente y las de un soluto formando agregados), la cual es una propiedad típica de los líquidos, y puede ser usado como solvente de diversos componentes alimenticios.
- ✓ Tiene baja viscosidad, alto coeficiente de difusión, gran penetrabilidad y elevada velocidad de extracción.
- ✓ No es inflamable, tóxico ni corrosivo.
- ✓ Es barato y fácilmente disponible (Espinosa, 2001).
- ✓ No deja residuos en el extracto, ya que se libera a la atmósfera como un gas a la presión y temperatura ambiente, durante el proceso de descarga. En las plantas

industriales en donde el consumo de CO₂ es elevado, se puede controlar la operación reciclando este solvente.

- ✓ El CO₂ requerido para los procesos de extracción supercrítica está presente en el sistema ambiental, obtenido como producto de procesos de fermentación o de las industrias. Por lo tanto, su uso como solvente no causa ningún incremento en la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera terrestre, ni contribuye con el efecto invernadero.

Una de las limitaciones que tiene el CO₂ es que es muy poco polar, por lo que puede resultar menos efectivo para extraer compuestos polares. Para eliminar este inconveniente, cuando se requiere, se introducen los llamados cosolventes, esto es, compuestos de mayor polaridad que añadidos en una proporción muy pequeña, producen cambios apreciables en la solubilidad y selectividad del CO₂ supercrítico (Cifuentes y colab., 2004).

En el caso de la utilización de CO₂ como fluido supercrítico, el bajo costo resultante de su abundancia, su facilidad de obtención y de recuperación, y su completa eliminación del extracto sin dejar residuos durante la descompresión (disminución de etapas de separación posteriores), compensa los mayores costos del equipamiento necesario para comprimirlo y retenerlo en ese estado. Todas las ventajas que posee, lo convierten en una opción muy importante y en un futuro próximo, en un solvente de uso masivo (Fernández y Fernández, 1997). El diagrama Presión-Temperatura para el dióxido de carbono se aprecia en la figura N° 6:

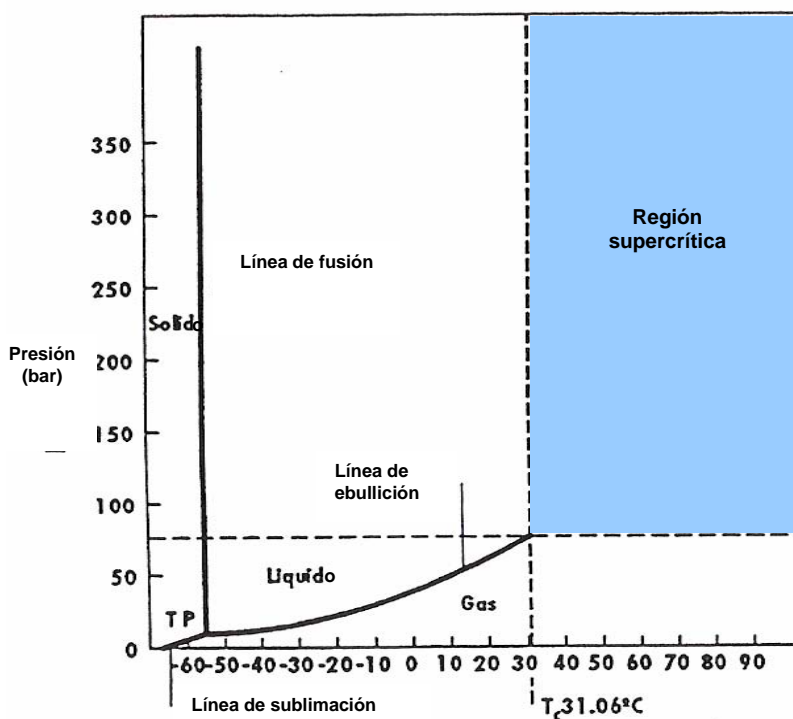


Figura N° 6. Diagrama de fases del CO₂ (Taylor, 1996).

2.7.- Cosolventes

Un cosolvente es un componente adicional, generalmente de volatilidad intermedia, que se agrega en pequeñas cantidades al solvente supercrítico con la finalidad de aumentar la solubilidad del soluto en la fase supercrítica, logrando así separaciones más efectivas.

El incremento de solubilidad es debido al hecho de que los cosolventes son seleccionados de modo que interactúen más fuertemente con el soluto que con el solvente supercrítico, creando puentes de hidrógeno o fuertes interacciones dipolo-dipolo. Dependiendo de la naturaleza de los solutos, un cosolvente puede no sólo aumentar la solubilidad de los mismos en la fase supercrítica, sino también aumentar la selectividad de la extracción de solutos de diferente polaridad.

Ciertas consideraciones deben tenerse en cuenta cuando se agrega un cosolvente a un fluido supercrítico. La adición del cosolvente aumenta los grados de libertad del sistema. De modo que puede formarse una segunda fase líquida. Por otro lado, el cosolvente puede ser soluble en productos de la extracción, lo que requerirá un fraccionamiento posterior (Mukhopadhyay, 2000).

2.8.- Condiciones de la Materia Prima.

En términos generales, la materia prima que va a ser sometida a un proceso de extracción supercrítica, debe consistir en partes frescas o secas de un material vegetal. Estos pueden ser las semillas, flores, brotes, hojas, cáscaras, frutos, maderas, corteza de árboles o raíces (Márquez, 2003). Dichas partes del vegetal deben estar previamente troceadas o picadas, para tener mayor área superficial y así favorecer el contacto entre éstas y el SCF.

2.9.- Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos (Márquez, 2003).

La tecnología supercrítica surgió en Alemania, con la primera aplicación a gran escala en la industria alimenticia para descafeinización del café y té, extracción de resinas de lúpulo, y posteriores aplicaciones de menor volumen en extracción de aromas, colorantes y en la industria farmacéutica y cosmética. Actualmente existen plantas similares en los Estados Unidos, Francia e Italia; China y Corea cuentan con plantas de extracción supercrítica para obtención de productos farmacéuticos; India para extracción de especias y aromas; plantas de mediana escala en España e Inglaterra aplican cromatografía supercrítica para la obtención de nutracéuticos y en Estados Unidos opera una de las mayores plantas del mundo en fabricación de pinturas.

Una posible clasificación de las aplicaciones de SCFs se detalla a continuación:

A) Aplicaciones de fluidos supercríticos al procesamiento de productos naturales.

- ✓ *Extracción, refinado y fraccionamiento de aceites comestibles, grasas y ceras.*
La extracción se refiere a la separación de algunos solutos presentes en materiales naturales sólidos, tales como semillas, frutos o cáscaras de cítricos. El término refinado se aplica a la separación de determinados compuestos, generalmente perjudiciales, como carotenoides, fosfolípidos y ácidos grasos libres, que favorecen la oxidación y como consecuencia el enranciamiento de aceites, en tanto que el fraccionamiento permite separar selectivamente triglicéridos de cadena corta e insaturados de aceites vegetales y animales, y determinados compuestos presentes en productos naturales, generalmente de alto valor, como vitaminas, aromas y ácidos grasos poliinsaturados, entre otros.
- ✓ *Extracción de alcaloides de matrices vegetales.* Tal como la descafeinización de café y té.
- ✓ *Extracción de aromas, especias, aceites esenciales y extracción de terpenos de aceites cítricos.*
- ✓ *Separación de compuestos valiosos.* Carotenos (colorantes naturales obtenidos a partir de aceite de palma y de zanahoria), tocoferoles (antioxidantes naturales extraídos de aceites vegetales), lecitina (emulsionante natural de grasas, obtenida de aceites vegetales y animales).
- ✓ *Purificación de materiales.* Producción de extractos libres de pesticidas: ginseng, aceites vegetales y aceites de pescado. De-alcoholización de vinos y cervezas. Tratamiento de productos naturales para eliminación de solventes orgánicos residuales provenientes de una extracción previa con solventes líquidos. Obtención de productos de bajo tenor graso y bajo colesterol.
- ✓ *Producción de nutraceuticos.* Se denomina nutraceuticos a aquellos extractos que tienen aplicaciones nutritivas y medicinales, como vitaminas y antioxidantes. Es una de las aplicaciones de rápido crecimiento en el mundo.
- ✓ *Aplicaciones farmacéuticas.* Los fluidos supercríticos pueden ser usados para micronizar (reducir a polvo fino) drogas, encapsular drogas en matrices

poliméricas, fraccionar mezclas de proteínas y esterilizar organismos bacterianos.

- ✓ *Cromatografía supercrítica*. Esta técnica permite separar compuestos de alto peso molecular y térmicamente lábiles (poco estables) que no pueden ser separados por cromatografía gaseosa. Los cromatógrafos supercríticos utilizan dióxido de carbono como fase móvil, modificada generalmente con 1 a 5% de solventes orgánicos polares, y cuentan con características adicionales tales como presión y densidad programadas, lo que permite un mejor control de la solubilidad.

B) Otras aplicaciones

- ✓ Extracción de alcoholes de agua.
- ✓ Destrucción de residuos peligrosos en unidades de oxidación con agua supercrítica.
- ✓ Extracción de solventes orgánicos.
- ✓ Tratamiento de materiales: purificación y expansión de polímeros en medios supercríticos.
- ✓ Fluidos supercríticos como medios de reacción.
- ✓ Diseño de partículas (Espinosa, 2001).
- ✓ Extracción de celulosa y glucosa.
- ✓ Eliminación de la nicotina del tabaco.
- ✓ Extracción de metales, utilizando un agente quelante.
- ✓ Eliminación de solventes orgánicos en pinturas y recubrimientos.
- ✓ Extracción compuestos tóxicos y contaminantes.
- ✓ Extracción de aceites esenciales para la industria farmacéutica, cosmética, de perfumes y aromaterapia.
- ✓ Regeneración de catalizadores.
- ✓ Purificación del agua.

3. METODOLOGÍA

La metodología a emplear es la siguiente:

- ✓ Determinar la humedad (X), composición y otras características básicas de la materia prima.
- ✓ Fijar una temperatura de trabajo (60°C) y una cantidad de materia prima en base seca. En estas condiciones, se variará la presión en un rango de 1100-2000 psig con intervalos de 100 psig para recolectar el extracto, (resultando un total de 10 pruebas) esto a fin de determinar el efecto de la misma sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.
- ✓ Con la presión que corresponde al máximo rendimiento, se realizará un barrido de temperatura entre 40 °C y 80 °C con intervalos de 10°C para recolectar el extracto (resultando un total de 5 pruebas), manteniendo la cantidad de materia prima fija, a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento y la composición del extracto.
- ✓ Con la temperatura y la presión que corresponden al máximo rendimiento, se realizará un barrido en los tiempos de extracción del equipo en un rango de 30 a 150 minutos con intervalos de 30 minutos para recolectar el extracto (resultando un total de 5 pruebas), a fin de determinar su efecto sobre el rendimiento y la composición del extracto obtenido.

Se determinará:

- ✓ Los componentes y composición del extracto aplicando la técnica de cromatografía de gases, espectrometría de masa, espectroscopia infrarroja y/o resonancia magnética.

- ✓ Algunas propiedades físicas de interés tales como: densidad (d), gravedad específica (s.g), viscosidad (μ), índice de refracción (IR) y pH.
- ✓ El rendimiento en base seca RS (masa de extracto recolectado / masa de materia prima cargada).
- ✓ Algunas características tales como: color, consistencia, lucidez, solubilidad en agua, aroma; las cuales se determinan por medio de pruebas organolépticas.

4. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El conjunto de equipos instalados para la realización de las pruebas experimentales y la obtención del extracto a partir de una materia prima utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas, se muestra en la figura N° 7 y está organizado en dos secciones: la sección de alimentación y presurización, y la sección de extracción y separación.

✓ Sección de Alimentación y Presurización.

Esta sección cuenta con una bombona de 58 Kg (B-01), la cual contiene el CO₂ líquido a una presión de 900 psig y 25 °C aproximadamente; el mismo es el empleado como solvente en el proceso de extracción supercrítica. Está provista de una válvula de aguja (VA-01) que permite el suministro del solvente al sistema.

Seguidamente, se tiene un recipiente de alimentación y presurizado de CO₂ o autoclave (V-01) de forma cilíndrica, con capacidad de 2 litros y de acero inoxidable 316. En la entrada del recipiente V-01 se encuentra conectado un indicador de presión o manómetro de tipo Bourdon (PI-01), de manera tal que durante el proceso de carga se pueda monitorear la presión de alimentación a la sección de extracción y separación, y asimismo monitorear la presión durante toda la experiencia.

El V-01 está acondicionado para operar a alta presión (aproximadamente 4500 psi), y tiene la finalidad de servir de reservorio de CO₂ para aumentar la presión dentro del sistema. Como se requiere operar por encima de la condición de almacenamiento del solvente, se introduce previamente hielo seco al V-01 y luego se adiciona CO₂ líquido proveniente del B-01. Luego, el V-01 es sometido a un proceso de calentamiento,

empleando para ello un horno eléctrico de 4,5 Kw acoplado al reóstato. La temperatura se registra en el indicador de temperatura (TI-01).

El V-01 es aislado del resto del sistema a través de la manipulación de la válvula de aguja VA-02 y la válvula check ubicadas aguas arriba del mismo y la válvula de aguja VA-03 ubicada en su descarga. El solvente que abandona al V-01 es alimentado, de acuerdo a la condición de presión establecida para la extracción, a los recipientes extractores (V-02, V-03) a través de la manipulación de la válvula VA-03, VA-05 y VA-06.

✓ **Sección de Extracción y Separación.**

Esta sección cuenta con un indicador de presión o manómetro de tipo Bourdon (PI-02) que permite el monitoreo de esta variable durante el proceso. Además, se encuentran los recipientes para extracción V-02 y V-03, fabricados con tubos cilíndricos de acero inoxidable 316 de 1 ¼ plg, con capacidad de 490 ml cada uno, acondicionados para operar a presiones de hasta 2400 psig.

Se encuentran acopladas a cada uno de ellos válvulas check y las válvulas de aguja (VA-05 y VA-06), respectivamente. Dentro de estos equipos se coloca una malla de acero inoxidable de 100 mesh que impide pérdida de masa y taponamiento a la salida, y luego se carga la materia prima (previo acondicionamiento, de ser necesario).

El sistema de calentamiento consiste en hacer pasar agua caliente proveniente de un baño termostático con termómetro, a través de un serpentín de cobre de ¼ plg que envuelve a cada recipiente de extracción. El registro de esta temperatura de extracción se efectúa con el TI-02. Los recipientes de extracción se mantienen aislados térmicamente mediante la envoltura de los mismos con láminas de corcho de 5 mm. También se puede utilizar fibra mineral y papel de aluminio para este fin.

En el fondo de los extractores se encuentra una reducción de diámetros de tubería de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{16}$ plg, y seguidamente una línea de descarga de extracto de $\frac{1}{16}$ plg para generar una caída de presión que permita descargar el CO₂ cargado del extracto. Una vez sometida la carga de materia prima al tiempo de extracción, el CO₂ cargado de extracto abandona los extractores, y con las válvulas de aguja micrométricas (VA-07 y VA-08) se dosifica la salida del producto hacia los recipientes de toma de muestras (TM-01, TM-02).

Los recipientes de toma de muestras TM-01 y TM-02 se mantienen refrigerados empleando un baño de hielo seco durante todo el proceso de descarga. Esto último se realiza a para que los compuestos de interés se solidifiquen en el fondo de los mismos y el CO₂ pase a la fase gaseosa.

A fin de garantizar la seguridad operacional y la flexibilidad de manipulación del equipo durante las experiencias, se cuenta con un sistema de venteo manual constituido por la válvula de aguja (VA-04), así como también con una válvula de seguridad (VS-01) calibrada a 2350 psig para evitar daños a los equipos y a los operadores debido a sobrecargas de presión del sistema.

5. DIAGRAMA DEL EQUIPO.

A continuación se muestra el diagrama del equipo en la figura N° 7.

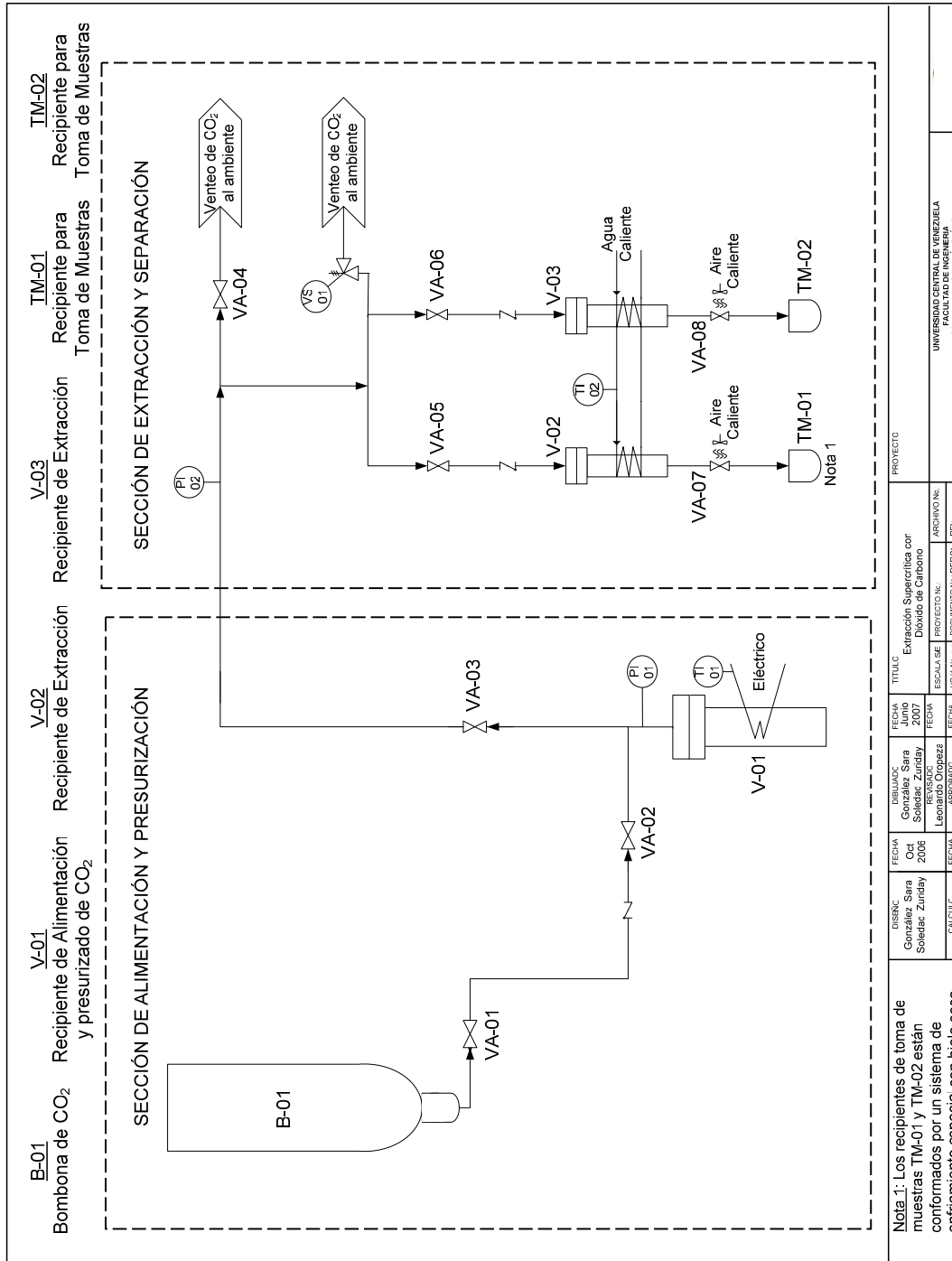


Figura N° 7. Diagrama de flujo del equipo de extracción supercrítica ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen detalladamente las etapas experimentales que se deben realizar para alcanzar los objetivos propuestos.

6.1.- Acondicionamiento de la Materia Prima.

Este paso consiste en determinar la composición de la materia prima, humedad y tamaño de grano, para posteriormente pesarla y cargarla al extractor. La carga de la materia prima en el extractor se realiza manualmente con la ayuda de una espátula. En el fondo del extractor se dispone de una malla metálica de acero inoxidable que impide el arrastre de la materia prima durante el proceso de descarga por la mezcla solvente-producto.

6.2.- Preparación Previa del Equipo.

El equipo ya fue instalado durante la realización de Trabajos Especiales de Grado anteriores (Márquez, 2003; Silva, 2003). La preparación previa del equipo incluye:

- a) Colocar la bombona que contiene CO₂ líquido (B-01), en caso de no estar instalada en el sistema, y su conexión a la línea de presurización correspondiente.
- b) Una vez cargado el extractor con materia prima, se procede a su cierre hermético y a colocarle los serpentines conectados al baño termostático. Estos se conectan según el montaje mostrado en la figura N° 7.
- c) En este caso, como se requiere que el sistema opere por encima de las condiciones de almacenamiento del CO₂ en la B-01 (> 900 psig), es necesario

cargar el recipiente de presurizado V-01 con hielo seco (aproximadamente 1 ½ Kg) y cerrar herméticamente su tapa, apretando las tuercas con ayuda de un torquímetro y conectándolo a la línea de tubería correspondiente, para la posterior dosificación de CO₂ líquido, presurización y calentamiento.

d) Una vez conectadas todas las líneas a los recipientes, se debe dejar circular una pequeña cantidad de solvente por todo el sistema, a fin de validar las condiciones de seguridad y detectar posibles fugas, las cuales deben ser resueltas antes de operar. Las fugas se detectan colocando agua jabonosa alrededor de las tuberías, válvulas y tapas de los extractores, y observando si se forman burbujas.

6.3.- Operación del Equipo.

Para la puesta en marcha del equipo, se deben seguir los siguientes pasos con el objeto de establecer la temperatura y presión de extracción:

e) Verificar que el sistema no se encuentre presurizado, para ello se leen los manómetros PI-01 y PI-02, los cuales deben indicar 0 psig en condiciones despresurizadas. En caso de encontrarse presurizado (presión > 0 psig), el sistema requiere de una despresurización, para lo cual se hace uso del venteo manual, cerrando la válvula VA-01, dejando abiertas las válvulas VA-02, VA-03 y abriendo lentamente la válvula VA-04. Realizar este proceso de venteo hasta que los indicadores de presión marquen 0 psig.

f) Verificar que todas las válvulas del equipo se encuentren cerradas.

g) Abrir lentamente la válvula VA-01 de la bombona B-01 que contiene el CO₂ líquido, cargando de esta manera el recipiente para presurizado V-01.

h) Esperar a que se estabilice la presión del recipiente de alimentación V-01. Para verificarlo se utiliza el PI-01.

i) Acoplar el TI-01 a la resistencia de calentamiento. Encender el reóstato para comenzar el calentamiento en el V-01.

j) Esperar a que se estabilice la presión en el sistema, según sea el requerimiento de la experiencia a realizar, verificando que la presión indicada en el PI-01 y el PI-02 sean iguales. Luego, alimentar el CO₂ a los extractores a través de la abertura y manipulación de las válvulas VA-03, VA-05 y VA-06.

k) Verificar una vez más la presión en la sección de extracción-separación utilizando para ello el PI-02. Esta es la presión a la cual se realizará el proceso de extracción. Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06.

l) Encender el baño termostático acoplado a los serpentines que envuelven los recipientes extractores, previamente fijada la temperatura a la cual operará el sistema durante el proceso de extracción. Esperar a que la temperatura se mantenga constante, verificando el termómetro TI-02.

m) Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06 y dejar cargados los recipientes extractores con el CO₂ por el tiempo de extracción requerido en la experiencia.

6.4.- Recolección del Producto.

Después de someter la carga de materia prima al tiempo de extracción, se procede a realizar la recolección del producto mediante el siguiente procedimiento:

n) Preparar los recipientes para tomar muestras de acuerdo a lo siguiente:

- ✓ Colocar los recipientes donde se recolectará el extracto, dentro un vaso de precipitado con hielo seco.
 - ✓ Colocar en la tubería de $\frac{1}{16}$ plg, un tapón de corcho del tamaño de la abertura superior del recipiente de separación de manera de evitar la pérdida de CO₂ con el producto al ambiente.
 - ✓ Introducir la tubería de $\frac{1}{16}$ plg, ubicada a la salida de cada uno de los extractores, en el recipiente de separación de tal forma que no toque el fondo del mismo.
 - ✓ Sujetar el recipiente a la tubería con ayuda de cinta plástica.
- o) Apagar la resistencia del recipiente de presurizado V-01.
- p) Abrir las válvulas VA-05 y VA-06 para permitir el paso del CO₂ a los extractores, y manipular manualmente la válvula VA-03 de tal forma de garantizar una presión de descarga constante durante la recolección (igual a la presión utilizada durante la extracción).
- q) Suministrar aire caliente en la parte exterior de las válvulas VA-07 y VA-08, a fin de evitar el taponamiento de las mismas con el congelamiento del extracto al ocurrir la expansión del CO₂.
- r) Abrir las válvulas de aguja micrométrica VA-07 y VA-08 lentamente hasta que comience la descarga del producto (extracto-solvente).
- s) Cerrar las válvulas VA-05 y VA-06.
- t) Realizar la descarga completa del producto de los extractores.

u) Tapar los recipientes para tomar muestras TM-01 y TM-02 y refrigerar inmediatamente dentro del medio de CO₂ gaseoso. Estos recipientes son envases de vidrio ámbar de 30 ml.

v) Cerrar las válvulas VA-07 y VA-08.

w) Apagar el baño térmico.

Para realizar una nueva extracción con la misma carga de materia prima se deben repetir los pasos que a continuación se indican:

- Repetir los pasos del f al m.
- Repetir los pasos del n al w.

6.5.- Parada del Proceso.

Para realizar la parada del proceso y detener la operación una vez realizada la descarga del producto, se deben seguir los pasos que se describen a continuación:

x) Cerrar las válvulas VA-01, VA-02, VA-03 y abrir las válvulas VA-04, VA-05, VA-06, VA-07 y VA-08, a fin de despresurizar la sección de extracción y separación. En caso de no realizar experiencias posteriores, descargar el CO₂ contenido en el recipiente de alimentación V-01. Para ello, se deben abrir también las válvulas VA-02 y VA-03 sumado a todas las anteriores, manteniendo siempre cerrada la válvula VA-01.

y) Desconectar los recipientes de extracción V-02 y V-03 de sus tuberías de entrada; luego retirar el corcho y los serpentines de calentamiento que los rodean.

z) Abrir los recipientes de extracción V-02 y V-03 y descargar la materia prima agotada.

6.6.- Medidas de Seguridad para el Manejo de CO₂ (Ficha Internacional de Seguridad Química del CO₂).

El CO₂ es liberado al ambiente en estado gaseoso durante la descompresión del sistema, por lo que se debe mantener ventilada la habitación donde se encuentra el equipo de extracción supercrítica. Los operadores deben mantenerse un poco retirados del equipo durante la descarga del extracto, ya que en presencia de fugas, no hay alerta por olor. La inhalación de altas concentraciones directas de este gas puede originar vértigo, dolor de cabeza, pérdida de conocimiento, taquicardia, aumento de la presión sanguínea, hiperventilación y hasta riesgo de asfixia. Por estas razones, se debe utilizar una mascarilla.

Asimismo, se debe mantener cierta distancia del sistema de descarga del extracto, ya que al bajar la presión del sistema, el CO₂ se condensa rápidamente para formar hielo seco, el cual es extremadamente frío y puede causar congelación sobre los ojos o la piel, por lo que es necesario utilizar lentes de seguridad y una bata.

Es importante recalcar que cuando los niveles de flujo de CO₂ son rápidos, pueden generarse cargas electrostáticas, las cuales pueden provocar una explosión en presencia de fuego o de alguna sustancia inflamable, por lo que se debe tener regulado el flujo de descarga del gas.

7. LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Tabla N° 5. Lista de Símbolos y Abreviaturas.

Símbolo	Unidad	Descripción
T	°C	Temperatura
P	psig	Presión
s.g	-	Gravedad específica
μ	Pa·s	Viscosidad
IR	-	Índice de refracción
Tc	°C	Temperatura crítica
Pc	psia	Presión crítica
vc	l	Volumen específico crítico
t ext	min	Tiempo de extracción
t desc	min	Tiempo de descarga
M mp	g	Masa de materia prima cargada
Mi rc	g	Masa inicial del recipiente de recolección
Mf rc	g	Masa final del recipiente de recolección
M extrac	g	Masa de extracto
RS	g/g	Rendimiento en base seca
% p/p	%	Rendimiento porcentual en peso (base seca)

8. MODELO DE CÁLCULO

8.1. Determinación de la humedad de la materia prima.

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

Donde:

h: humedad de la materia prima, (%)

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

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

8.2. Determinación de la cantidad de agua absorbida por la materia prima.

$$Ab = \left(\frac{m_{ff} - m_{ii}}{m_{ff}} \right) * 100 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

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

m_{ff}: masa final de la materia prima (después de la absorción de agua), (g)

m_{ii}: masa inicial de la materia prima (antes de la absorción de agua), (g)

8.3. Cálculo de la cantidad de extracto obtenido.

$$M_{\text{extrac}} = M_{\text{frc}} - M_{\text{irc}} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde:

M_{extrac}: masa de extracto, (g)

M_{frc}: masa final del recipiente de recolección, (g)

M_{irc}: masa inicial del recipiente de recolección, (g)

8.4. Cálculo del rendimiento en base seca.

$$RS = \frac{M_{\text{mp}}}{M_{\text{extrac}}} \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

RS: rendimiento en base seca, g/g

Mmp: masa de materia prima cargada, (g)

8.5.Cálculo del rendimiento porcentual en peso (base seca).

$$\%p/p = RS * 100 \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

%p/p: rendimiento porcentual en peso (base seca), (%)

8.6.Cálculo de la densidad del extracto.

$$d = \frac{Mp_{LL} - Mp_V}{Vp} \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

d: densidad del extracto, (g/ml)

Mp_{LL}: masa del picnómetro lleno, (g)

Mp_V: masa del picnómetro vacío, (g)

8.7.Cálculo de la viscosidad cinemática.

$$v = k * t_{ep} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde:

v: viscosidad cinemática, (cst)

k: constante del viscosímetro, (cst/s)

t_{ep}: tiempo de escurrimiento promedio para el extracto, (s)

8.8.Cálculo de la viscosidad dinámica.

$$\mu = v * d * 0,01 \quad (\text{ec. 8})$$

Donde:

μ: viscosidad dinámica, (g/cm·s)

9. TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES

Tabla N° 6. Características de la Materia Prima.

Característica de la Materia Prima	Especificación
Condición de la materia prima (semilla, hoja, concha, cáscaras, fruto, flores)	
Procesamiento de la materia prima	
Tamaño de grano	
Color	
Olor	
Humedad (%)	
Absorción de agua en un determinado tiempo (%)	

Tabla N° 7. Variación de la Presión a una Temperatura Fija.

N° experiencia	1	2	3	4	5
T (°C)					
P (psig)					
t ext (min)					
t desc (min)					
M mp (g)					
Mi rc (g)					
Mf rc (g)					
M extrac (g)					
Observaciones					

Tabla N° 8. Variación de la Temperatura a una Presión Fija.

N° experiencia	1	2	3	4	5
T (°C)					
P (psig)					
t ext (min)					
t desc (min)					
M mp (g)					
Mi rc (g)					
Mf rc (g)					
M extrac (g)					
Observaciones					

Tabla N° 9. Variación del tiempo de extracción a una Presión y Temperatura Fija.

N° experiencia	1	2	3	4	5
T (°C)					
P (psig)					
t ext (min)					
t desc (min)					
M mp (g)					
Mi rc (g)					
Mf rc (g)					
M extrac (g)					
Observaciones					

10. RESULTADOS

Tabla N° 10. Características del Extracto.

Característica	1	2	3	4	5
Químicas					
Componentes					
Composición					
pH					
Sistema fisicoquímico					
Físicas					
Índice de refracción					
Densidad					
Gravedad específica					
Viscosidad cinemática					
Viscosidad dinámica					
Organolépticas					
Color					
Aroma					
Consistencia					
Lucidez					
Solubilidad en agua					

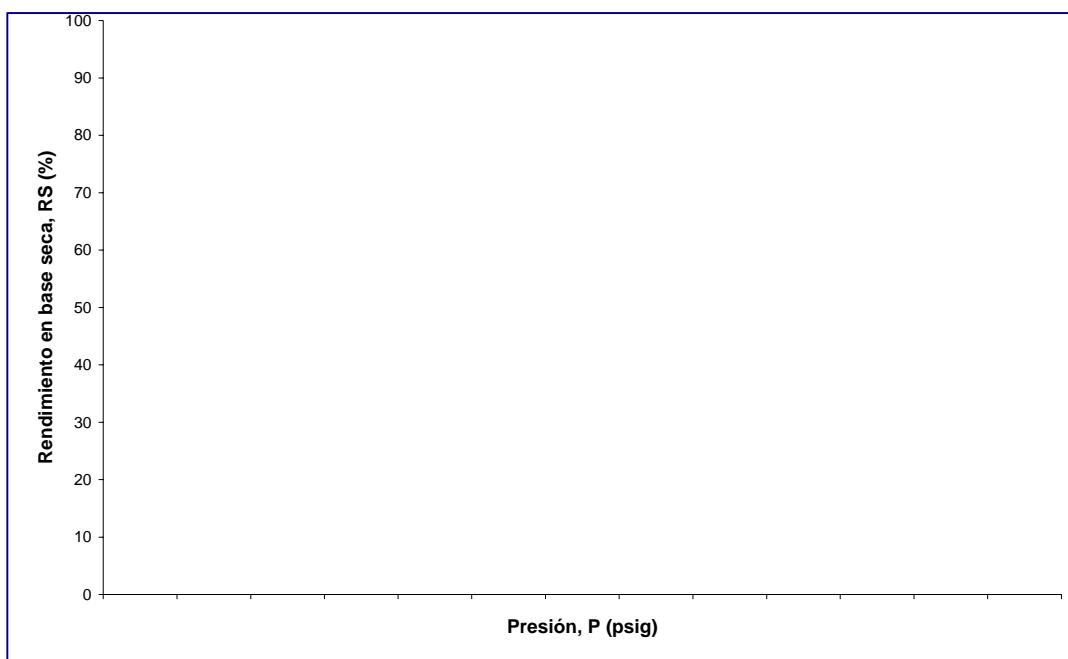


Figura N° 8. Influencia de la presión en el proceso de extracción supercrítica a una temperatura fija

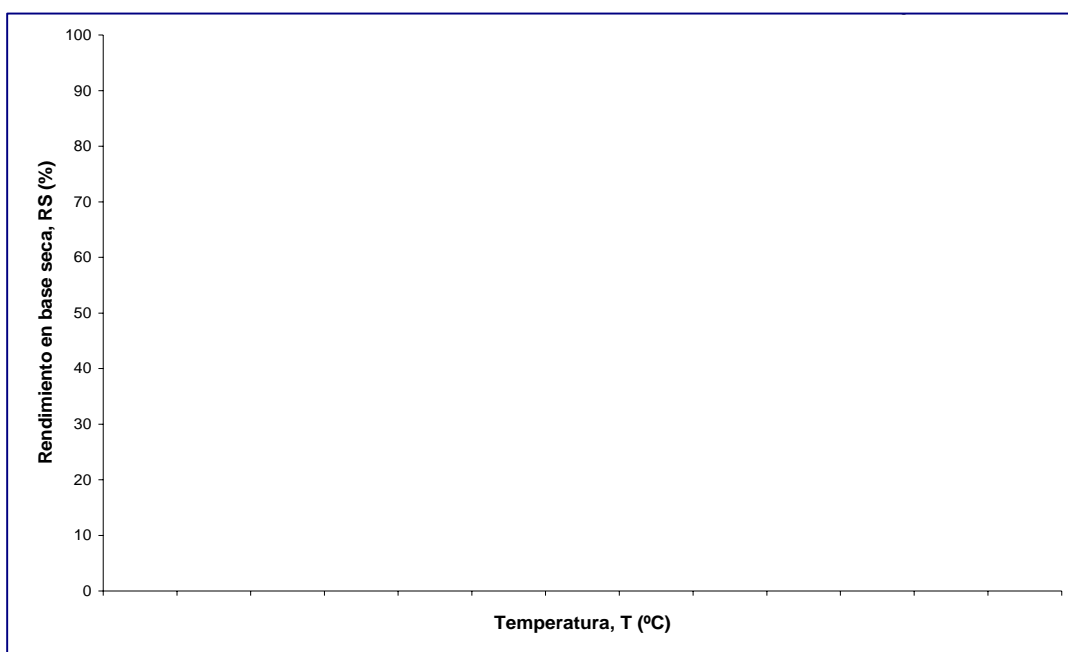


Figura N° 9. Influencia de la temperatura en el proceso de extracción supercrítica a una presión fija

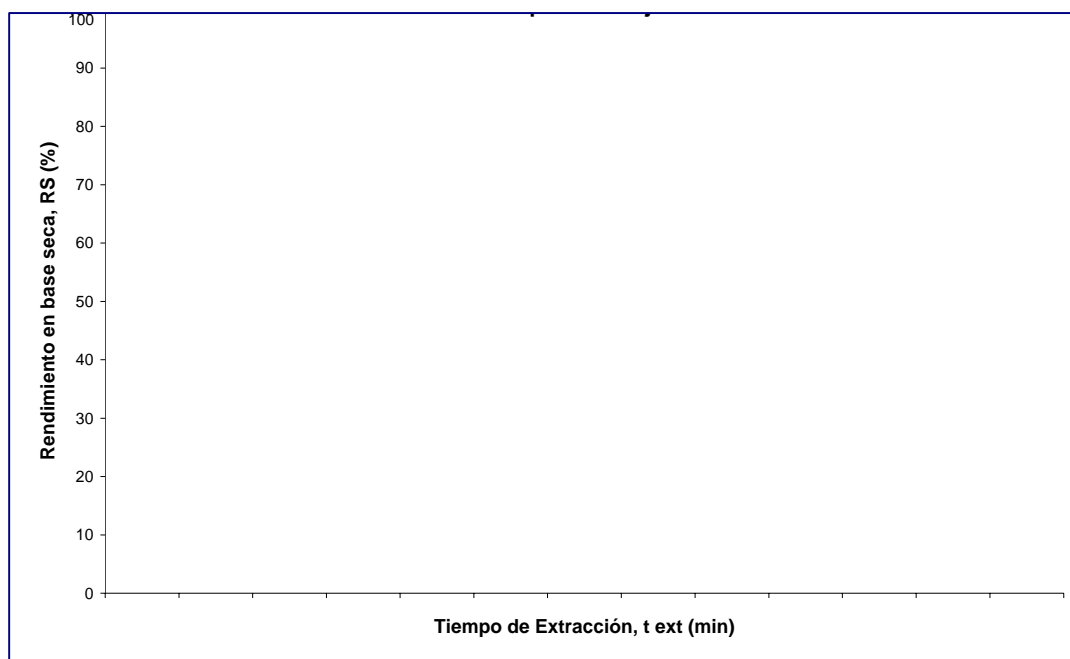


Figura N° 10. Influencia del tiempo de extracción en el proceso de extracción supercrítica a una presión y temperatura fija

BIBLIOGRAFÍA

Cifuentes, Alejandro; Herrero, Miguel e Ibáñez, Elena (2004). “*Compuestos de interés alimentario, procedentes de plantas, extraídos mediante fluidos sub- y supercríticos*”. Revista Alimentaria: Revista de Tecnología e Higiene de los Alimentos, volumen 41 (355), pp. 67-78.

Espinosa, Susana (2001). “*Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales: Modelado, Análisis y Optimización*”. Argentina: Tesis doctoral en Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.

Fernández, D. y Fernández, R. (1997). “*Fluidos Supercríticos*”. Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Asociación Ciencia Hoy [Revista en línea]. Disponible: <http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy43/fluid3.htm/> [Consulta: 2006, junio 8].

Mukhopadhyay, M. (2000). “*Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*”. Florida. Editorial CRC Press LLC. 337 p.

Márquez, Lerayne (2003). “*Extracción del aceite esencial de mandarina utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente*”, Caracas: Trabajo Especial de Grado. UCV-Ingeniería Química. 198p.

Mukhopadhyay, M. (2000). “*Natural Extracts using Supercritical Carbon Dioxide*”, USA: Edit. CRC Press.337p.

Norma Venezolana COVENIN-ISO TR 10013 (2001). “*Directrices para la Documentación de Sistemas de Gestión de la Calidad*”. Caracas, Venezuela. 14p.

Ordóñez, J. y otros (1998). “*Tecnología de Alimentos*”. España: Edit. Síntesis S.A. 550p.