

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL, ALIMENTOS Y PETROQUÍMICA



**ESTUDIO BASICO PARA LA OBTENCION DE MANTECA DE
CACAO Y COPOAZU MEDIANTE EXTRACCION CON FLUIDOS
SUPERCRTICOS (CO₂)**

**PROYECTO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERIO QUIMICO**

POSTULANTE : Univ. Jorge Alberto Ugarte Rivera

ASESORES ACADÉMICOS : Ing. Armenio Silva Manzaneda

Lic. Alberto Giménez Turba PhD.

LA PAZ-BOLIVIA



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES

Facultad de Ingeniería

Carrera Ingeniería Química

Programas Académicos de Ingeniería Ambiental,

Alimentos y Petroquímica

PROYECTO DE GRADO

ESTUDIO BASICO PARA LA OBTENCION DE MANTECA DE CACAO

Y COPOAZU MEDIANTE EXTRACCION CON FLUIDOS

SUPERCRITICOS (CO₂)

POSTULANTE : Univ. Jorge Alberto Ugarte Rivera

ASESORES ACADÉMICO : Ing. Armenio Silva Manzaneda

Lic. Alberto Giménez PhD.

Proyecto de Grado Presentado

para optar al Título Académico de

INGENIERO QUIMICO

DEDICATORIA

A Dios por darme la dicha de tener una vida feliz, al amor de mi vida por su apoyo y comprensión, a mis padres por el amor y apoyo incondicional, a mis hermanos por su compañía y a todos mis familiares quienes siguen de lado en mi vida.

Jorge Alberto Ugarte Rivera

AGRADECIMIENTO

A nuestra querida y amada Universidad Mayor de San Andrés. Estudiar en tus aulas fue un honor invaluable.

Quiero agradecer al Dr. Alberto Giménez, por aceptarme como parte de su equipo de investigadores, por la confianza que puso en mí y su enorme calidad como profesional y como persona.

Al Dr. Juan Carlos Ticona por haberme dirigido en la realización de este proyecto y por haber trabajado conmigo mientras duro el mismo, por sus enseñanzas y por no perder la paciencia con mis incontables preguntas.

Gracias al Ing. Armenio Silva por su dirección en dicho proyecto, por sus buenos consejos, su ayuda permanente y por su puesto por su amistad.

A toda la comunidad que conforma el Instituto de Investigaciones Fármaco Bioquímicas, compañeros del grupo de investigadores, gracias por su apoyo y tiempo.

En especial quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo brindado.

Jorge Alberto Ugarte Rivera

RESUMEN

En el presente proyecto de grado se realiza la extracción supercrítica que es una técnica efectiva para separar diversos compuestos desde matrices naturales, por las propiedades que le confiere a los solventes, como el CO₂ en estado supercrítico.

El objetivo del presente trabajo es la extracción supercrítica de las mantecas de Cacao y Copoazú utilizando como solvente CO₂ en condiciones supercríticas.

Se propuso un diseño 2³ en condiciones dinámicas de extracción; para llevar a cabo cada una de las diferentes experiencias en las que se realizaron las extracciones en condiciones supercríticas el equipo de extracción se operó a Presiones entre 1400 a 2000 psig, Temperaturas entre 35 a 50 °C y tiempos de entre 6 a 10 h.

Se analizó los residuos en la cámara de extracción para evaluar los porcentajes de remoción y residual de manteca, 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 10.72% a 2000 psig, 35°C y 10 horas.

La presión también ejerce influencia positiva sobre la extracción en bajas proporciones de cafeína, teobromina y otros compuestos polares.

Se analizó todas las muestras obtenidas por la técnica de Cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS), para identificar la presencia de los ácidos grasos y/o esteroides que conforman a los glicéridos componentes de la manteca de cacao.

En base a las experimentaciones realizadas se puede concluir que el dióxido de carbono es un excelente solvente para procesos de extracción supercrítica debido a que el costo energético asociado a su punto supercrítico es accesible, llegando a tener una gran difusividad similar a la de un gas y una elevada densidad similar a la de un líquido.

Para investigaciones futuras, se sugiere adecuar el equipo para el empleo de presiones superiores recomendadas en la bibliografía o la utilización de co-solventes 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.

ABSTRACT

In this degree project, supercritical extraction is carried out, which is an effective technique to separate various compounds from natural matrices, due to the properties conferred to solvents, such as CO₂ in a supercritical state.

The objective of this work is the supercritical extraction of cocoa and Copoazu butter using CO₂ as a solvent under supercritical conditions.

A design 23 was proposed under dynamic extraction conditions; To carry out each of the different experiences in which extractions were performed under supercritical conditions, the extraction equipment was operated at pressures between 1400 to 2000 psig, temperatures between 35 to 50 ° C and times between 6 to 10 h.

The residues in the extraction chamber were analyzed to evaluate the percentages of butter removal and residual, the pressure exerts a great influence directly on the yield of the extract. At the conditions used, the presence of fatty acids in the extracts obtained was recorded, and the extraction of glycerides that make up cocoa butter was achieved. The maximum yield of the extract obtained based on the raw material was 10.72% at 2000 psig, 35 ° C and 10 hours.

The pressure also exerts a positive influence on the extraction in low proportions of caffeine, theobromine and other polar compounds.

All samples obtained by the gas chromatography technique coupled to mass spectrometer (GC-MS) were analyzed to identify the presence of fatty acids and / or esters that make up the glycerides components of cocoa butter.

Based on the experiments carried out, it can be concluded that carbon dioxide is an excellent solvent for supercritical extraction processes due to the fact that the energy cost associated with its supercritical point is accessible, reaching a high diffusivity similar to that of a gas and a high density similar to that of a liquid.

For future research, it is suggested to adapt the equipment for the use of higher pressures recommended in the literature or the use of co-solvents that have an affinity only for cocoa butter and that are simple to separate from the extract, without the risk of compound dragging. not wanted.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.3. OBJETIVOS.....	4
1.3.1. Objetivo General.....	4
1.3.2. Objetivos Específicos.....	4
1.2. JUSTIFICACIONES.....	4
1.2.1. Justificación Ambiental.....	4
1.2.2. Justificación Social.....	4
1.2.3. Justificación Económica.....	4
CAPÍTULO II.....	5
MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. EL CACAO Y EL COPOAZU.....	5
2.1.1. Cacao.....	5
2.1.1.1. Variedades de Cacao.....	7
2.1.1.2. Producto principal del cacao “El Chocolate”.....	8
2.1.2. Copoazú.....	8
2.1.3. Manteca de Cacao.....	9
2.1.3.1. Composición y características de la manteca de cacao.....	9
2.1.3.2. Obtención de la Manteca de Cacao.....	11
2.1.3.3. Beneficios de la Manteca de Cacao.....	11
2.2. EXTRACCION CON FLUIDOS SUPERCRITICOS.....	13
2.2.1. Definición y Características de la Extracción Supercrítica.....	13
2.2.2. Fluidos Supercríticos.....	13

2.2.3. Efecto Joule – Thomson.....	16
2.2.4. Densidad.....	17
2.2.5. Capacidad Solvente y Selectividad de los Fluidos Supercríticos	18
2.3. El Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico	18
2.4. Técnicas analíticas de caracterización	20
2.4.1. Cromatografía en capa fina	20
2.4.2. Transesterificación	20
2.4.3. Radiación Magnética Nuclear.....	20
2.4.4. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	20
2.4.5. Cromatografía en columna	21
2.5. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	21
2.5.1. Coeficiente de Variación.....	21
2.5.2. Diseños Factoriales	21
CAPÍTULO III.....	23
METODOLOGIA.....	23
3.1. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.....	24
3.1.1. Determinación de La Variedad	24
3.1.2. Determinación de la Humedad	25
3.1.3. Determinación de los Puntos de Fusión	25
3.2. IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN EL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA	26
3.2.1. Variables que intervienen en el proceso de Extracción Supercrítica.....	26
3.2.2. Variables de Mayor Influencia	27
3.3. IDENTIFICACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCION SUPERCRITICA APLICANDO DESIGN EXPERT	27
3.3.1. Diseño Experimental	27

3.4.	CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.....	27
3.4.1.	Determinación de los Puntos de Fusión	28
3.4.2.	Solubilidad	28
3.4.3.	Transesterificación	28
3.4.4.	Cromatografía	29
3.4.4.1.	Cromatografía en Capa Fina (TLC).....	29
3.4.4.2.	Cromatografía en Columna (CC).....	29
3.4.5.	Análisis RMN y GC-MS	30
	CAPÍTULO IV	31
	RESULTADOS	31
4.1.	CARACTERIZACION DE MATERIA PRIMA	31
4.1.2.	Determinación de la Humedad	31
4.1.3.	Determinación del punto de fusión	32
4.2.	IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN EL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA	32
4.2.1.	Presión.....	32
4.2.2.	Temperatura.....	33
4.2.3.	Tiempo.....	33
4.2.4.	Rendimiento.....	34
4.3.	IDENTIFICACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCION SUPERCRITICA APLICANDO DESIGN EXPERT	34
4.4.	CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.....	38
4.4.1.	Determinación de los puntos de fusión.....	38
4.4.2.	Determinación de la Solubilidad	38
4.4.3.	Cromatografía	39
4.4.3.1.	Cromatografía en Capa Fina (TLC).....	39

4.4.3.2.	Cromatografía en Columna	39
4.4.4.	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrómetro de Masas (GC-MS).....	40
4.4.4.1.	GC-MS Chocolate Ceibo Transesterificado.....	40
4.4.4.2.	GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 1 Transesterificado	40
4.4.4.3.	GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 2 Transesterificado	41
4.4.4.4.	GC-MS Chocolate Tamarindo Transesterificado	42
4.4.4.5.	GC-MC Copulate Transesterificado.....	42
CAPÍTULO V		44
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		44
5.1.	CONCLUSIONES	44
5.2.	RECOMENDACIONES	45
CAPÍTULO VI		46
6.1.	BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXO A.....		48
ANEXO B.....		64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Superficie cultivada, producción y rendimiento agrícola, según cultivo, campaña de verano 2014-2015, según cultivos, censo Agropecuario 2015.	1
Tabla 2. Producción de las diversas especies del género Theobroma en Bolivia.....	2
Tabla 3. Nombres locales del Cacao en Bolivia, por Región	5
Tabla 4. Variedades de cacao	7
Tabla 5. Ácidos Grasos Presentes en la Manteca de Cacao.....	10
Tabla 6. Ácidos Grasos presentes en la Manteca de Copoazú	12
Tabla 7. Comparación de las propiedades fisicoquímicas del CO ₂ (supercrítico) con la de los gases y líquidos ordinarios.....	15
Tabla 8. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas	16
Tabla 9. Coeficientes de Variación.....	21
Tabla 10. Replicas o corridas en la familia de diseños 2 ^k	21
Tabla 11. Contenido graso en Chocolate Ceibo	31
Tabla 12. Contenido graso de los Chocolates	31
Tabla 13. Contenido de Humedad en los Chocolates	31
Tabla 14. Punto de Fusión de los Chocolates	32
Tabla 15. Datos Obtenidos Experimentalmente	34
Tabla 16. ANOVA	37
Tabla 17. Coeficientes de Variación y de correlatividad	37
Tabla 18. Punto de Fusión de las Mantecas	38
Tabla 19. Solubilidad de la Manteca	38
Tabla 20. Cuadro Resumen de ácidos grasos presentes en cada uno de los chocolates	43
Tabla 21. Pruebas preliminares de operación	48
Tabla 22. Densidad del solvente las distintas condiciones de operación.....	49

Tabla 23. Rango de Operaciones del Equipo de Extracción Supercrítica..... 65

Tabla 24. Valores de la presión máxima de las válvulas de alivio 65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de Glicéridos y ácidos grasos en la manteca de cacao	10
Figura 2. Alternativas técnicas para alcanzar el estado supercrítico (punto C) a partir de un líquido (punto A) y a partir de un gas (punto B). PC: punto crítico.	14
Figura 3. Coeficiente de Joule – Thomson (h_{J-T}) de CO ₂ puro en función de la temperatura para distintas presiones (bar)	17
Figura 4. Diagrama bidimensional densidad reducida/presión reducida que incluye diversas isothermas (a temperatura reducida). PC: punto crítico	18
Figura 5. Diagrama de Fases para el CO ₂	19
Figura 6. Verificación de Supuestos: a) Normalidad; b) Varianza Constante; c) Independencia	22
Figura 7. Diseño del proceso de Extracción Supercrítica	23
Figura 8. Caracterización de la Materia Prima	24
Figura 9. Determinación de la Variedad	24
Figura 10. Determinación de la Humedad	25
Figura 11. Determinación de los puntos de fusión	25
Figura 12. Determinación de Variables que intervienen en el proceso de Extracción Supercrítica	26
Figura 13. Caracterización de los Extractos	27
Figura 14. Determinación de la Solubilidad	28
Figura 15. Proceso de Transesterificación	28
Figura 16. Procedimiento de Cromatografía en Capa Fina	29
Figura 17. Procedimiento para Cromatografía en Columna	29
Figura 18. Cromatografía después de 3 eluciones	39
Figura 19. Cromatografía después de 3 eluciones	39
Figura 20. Cromatografía después de 3 eluciones	39

Figura 21. GC-MS Chocolate el Ceibo	40
Figura 22. GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 1	40
Figura 23. Factores de compresibilidad “z” para el Dióxido de Carbono (CO ₂)	49
Figura 24. Circuito de Bombeo del Solvente en un Proceso de extracción con gas en un diagrama T vs S	54
Figura 25. Equipo de Extracción Supercrítica	64
Figura 26. Etapas de una Extracción con Fluidos Supercríticos	67

ÍNDICE DE GRAFICAS

Gráfico 1. Influencia de la presión sobre el Rendimiento del Extracto	32
Gráfico 2. Influencia de la temperatura sobre el Rendimiento del Extracto	33
Gráfico 3. Influencia del tiempo sobre el Rendimiento del Extracto obtenido	33
Gráfico 4. Grafica Normal de Daniel	35
Gráfico 5. Grafica de Pareto	35
Gráfico 6. Graficas de Supuestos en la Experimentación.....	36
Gráfico 7. Superficie de Respuesta.....	38
Gráfico 8. Presión vs Rendimiento a las distintas condiciones de Operación.....	49
Gráfico 9. Temperatura vs Rendimiento a las distintas condiciones de operación	50
Gráfico 10. Rendimiento vs Densidad manteniendo la presión constante	50
Gráfico 11. Rendimiento vs Densidad manteniendo la presión constante	50
Gráfico 12. Velocidad de Flujo del Solvente vs Rendimiento	53

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A.....	48
DATOS Y CALCULOS EXPERIMENTALES.....	48
CALCULO DE LA DENSIDAD DEL SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	48
CALCULO DE LA VISCOSIDAD DEL SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDIDIOCNES DE OPERACIÓN	51
CALCULO DE LA VELOCIDAD DEL FLUJO DE SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	53
COEFICIENTE DE JOULE – THOMPSON	53
CICLO DEL SOLVENTE.....	54
PRUEBAS VARIANDO EL TIEMPO Y NUMERO DE EXTRACCIONES.....	55
BALANCE MASICO DEL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA	61
COSTO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO	62
ANEXO B	64
DESCRIPCION DEL EQUIPO	64
OPERACIÓN Y PARADA DEL EQUIPO	66
RIESGOS Y MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DE CO ₂	67

GLOSARIO

Copoazú

Especie de cacao amazónico, del género Theobroma.

Copulate

Chocolate elaborado en base al fruto del Copoazú.

Extracción estática

Se dice que una extracción es estática, cuando el extracto es obtenido sin ejecutar acción alguna de un equipo que auxilie con la extracción (Bombas, compresores, etc.)

Extracción Dinámica

Una extracción dinámica ocurre cuando existe la intervención de un equipo que ayude con la extracción.

Solvente afín

Solvente que posee características muy similares (afines) al soluto deseado.

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Bolivia cuenta con diferentes ecosistemas, desde la región andina hasta los llanos, con características climatológicas, edafológicas propicias y con gran potencial para el desarrollo de cultivos nativos, tales como son el Cacao y el Copoazú. Gracias a estas características, el país cuenta con un gran número de especies y variedades nativas del género Theobroma, las cuales han estado presentes en la vida de los bolivianos desde épocas precolombinas, haciendo parte de su identidad cultural principalmente a través de su variada gastronomía.

Tabla 1. Superficie cultivada, producción y rendimiento agrícola, según cultivo, campaña de verano 2014-2015, según cultivos, censo Agropecuario 2015.

Cultivo	Superficie (ha)	Producción (TM)	Rendimiento (Kg/ha)
Cacao	10270,85	6065,66	591
Copoazú	288,69	328,55	1138

Fuente: Instituto Nacional de Estadística – Encuesta Nacional Agropecuaria 2015

La distribución geográfica de la producción anual de cacao abarca zonas tropicales:

1° **Santa Cruz:** Tiene como regiones productoras las Provincias Sara, Warnes, Ibáñez, Ñuflo de Chávez, Santiesteban e Ichilo.

2° **Pando:** En las Provincias Madre de Dios, Tahuamanu, Manuripi y Abuná

3° **Beni:** En las Provincias Cercado, Ballivián, Vaca Diez, Marbán, Mamoré, Yacuma e Iténez.

4° **La Paz:** En las Provincias de Nor y Sud Yungas, Caupolicán, Larecaja (Mapiri), Murillo (Zongo) e Iturrealde.

5° **Cochabamba:** En las Provincias de Arani, Ayopaya, Yungas y Todos Santos del Chapare.

El principal uso del cacao es la producción de chocolate; la manteca de cacao es utilizada por la industria farmacéutica y para la fabricación de productos para el cuidado de la piel, jabones.

Fue usado como un excipiente en los supositorios rectales. El cacao es estimulante por la teobromina y la cafeína, que estimulan la actividad intelectual y la agudeza mental, tiene una importante actividad antioxidante, ayudan a eliminar la grasa por la presencia de polifenoles

Tabla 2. Producción de las diversas especies del género Theobroma en Bolivia por departamento

Departamento	Cultivo	Superficie (ha)	Producción (TM)	Rendimiento (Kg/ha)
Pando	Cacao	184,40	106,83	579
	Copoazú	73	34	466
Cochabamba	Cacao	943,44	476,83	505
	Copoazú	170,69	167,55	982
Santa Cruz	Cacao	92,71	47,93	517
La Paz	Cacao	8170,96	5075,14	621
Beni	Cacao	879,34	358,93	408
	Copoazú	45	127	2822

Fuente: Instituto Nacional de Estadística – Encuesta Nacional Agropecuaria 2015

El Copoazú, a diferencia del Cacao, presenta más pulpa que semilla, en una relación aproximada de 2 a 1, asimismo, la semilla se ven envueltas por la pulpa, estas contienen una grasa aromática parecida a la manteca del Cacao.¹ La manteca de Copoazú es un triglicérido que tiene una composición equilibrada de ácidos grasos saturados e insaturados, lo que da al producto un bajo punto de fusión y la apariencia de un sólido blando que se derrite rápidamente al contacto con la piel. Se utiliza bastante en la producción de cosméticos.² Además de alimento y cosmético, nuevos estudios han mostrado otras características de su composición química, en la industria oleo-química esta manteca se está utilizando para la producción de lubricantes sintéticos. Se estudia en el desarrollo de una silicona y suavizantes biodegradables para la ropa.

Actualmente la producción total de Cacao y Copoazú en Bolivia es de 6065,66 y 328,55 toneladas métricas respectivamente, lo que nos indica que el cultivo de Cacao ha aumentado aproximadamente en un 30% durante estos últimos años, siendo La Paz el departamento donde se cultiva mayormente, y Cochabamba en cuanto a Copoazú.

En el departamento de La Paz, en las Provincias de Nor y Sud Yungas, Caupolicán, Larecaja (Mapiri), Murillo (Zongo) e Iturralde, el Cacao ha logrado demandas elevadas por su buena

¹ Sinchi & Pronatta, 2000.

² Winkler, A. 1977: *Experimental studies of effect of water content of upper layers of human skin. Arztl. Kosmetologie*, 7, 65-77.

calidad en los mercados extranjeros. Actualmente las políticas económicas en nuestro país están siendo dirigidas a la agricultura, y un claro ejemplo es el “**Programa de Desarrollo Económico productivo de los Yungas de La Paz**”, donde se pretende incentivar al cultivo de: cítricos, banano y otros frutales, además del cacao y café para la exportación, siendo una alternativa para la mejora de la economía nacional.

El Cacao en La Paz tiene un uso estrictamente alimenticio, incluyendo los sub-productos, por lo que nosotros pretendemos enfocarnos, en aportar a la industria nacional, con un producto que tiene una amplia aplicabilidad en el área de alimentos, cosmetología y farmacología.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Entre los procesos más comunes para la extracción de extractos naturales se encuentra la extracción con solventes químicos (hexano, etanol, benceno) y la extracción mecánica por prensado. La desventaja de los mismos disminuye la calidad del producto y elevan los costos de operación debido a que después de realizar la extracción es necesario realizar un proceso de purificación con el objetivo de disminuir la concentración de solventes en el producto final. En Bolivia no se tiene información alguna sobre empresas que realicen procesos de extracción supercrítica de extractos naturales, por lo que su evaluación representa una posibilidad de aplicación de esta tecnología para su producción, por otro lado el dióxido de carbono es un gas obtenido como subproducto de la obtención del gas natural en nuestro país y de momento no se tiene previsto su aprovechamiento inmediato, se ha puesto en consideración la necesidad de encontrar aplicaciones que permitan transformarlo en una oportunidad de poder generar procesos que contribuyan al desarrollo de la Industria a nivel Nacional.

Por ello es conveniente resaltar que entre los proyectos posibles se encuentra este estudio en el que se plantea el aprovechamiento del CO₂ en condiciones supercríticas como solvente. Asimismo, esta técnica posee otras ventajas de tipo técnico, como ser: una elevada selectividad del CO₂, el uso 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 presente documento pretende dar una alternativa para la industrialización del Cacao y Copoazú a través del proyecto de grado titulado “Estudio Básico para la obtención de manteca de Cacao y Copoazú mediante Extracción con Fluidos Supercríticos (CO₂)”

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Obtener mediante Extracción Supercrítica la manteca del Cacao (*Theobroma cacao*) y Copoazú (*Theobroma grandiflorum*), utilizando CO₂ como solvente.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar la materia prima (Chocolate, Copoazú).
- Identificar las variables de mayor influencia en el proceso de Extracción Supercrítica.
- Determinar las mejores condiciones de Operación en la Extracción Supercrítica aplicando el programa Design Expert 7.0.
- Caracterizar el extracto.

1.2. JUSTIFICACIONES

1.2.1. Justificación Ambiental

El respeto por el medio ambiente es un asunto que cada día nos preocupa más. De hecho, los productos ecológicos se han convertido en una tendencia de moda, encontramos en el CO₂ supercrítico una gran capacidad selectiva y no genera residuos; por lo tanto, es una técnica más limpia y segura que los procesos convencionales y nos permite conservar los principios activos de las sustancias.

1.2.2. Justificación Social

Permite la generación de mayores oportunidades para la agricultura en general, y estratégicas en el sentido de fomentar el incremento de producción que se ha visto durante los últimos años, y así adaptarlas a nuevas tecnologías como es la extracción con Fluidos en estado Supercrítico, elevando de esta manera los ingresos económicos a estas familias, que se dedican al cultivo de Cacao y Copoazú, convirtiéndose de esta manera en suministradores de materia prima, y por tanto mejorando la calidad de vida en estos sectores.

1.2.3. Justificación Económica

El Cacao es la primera actividad generadora de ingresos para un 63% de las familias productoras. En cuanto a la técnica, en comparación con el proceso de extracción simple este tipo de extracción resulta ser más costosa, sin embargo los resultados obtenidos son mucho más eficientes y menos contaminantes, además que la utilización de este mismo no se limita a la extracción de componentes naturales, sino que tiene una amplia gama de aplicaciones que bien podrían ser aprovechadas por industrias alimenticias como también por industrias farmacéuticas. Además, por ser un proceso que logra la obtención del extracto en un menor tiempo.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. EL CACAO Y EL COPOAZU

En este punto se tratarán los tópicos relacionados al Cacao, Copoazú y a los productos de interés, que son las mantecas tanto del Cacao como del Copoazú. Asimismo se explican sus características, clasificación, importancia, aplicaciones y otros aspectos relevantes.

2.1.1. Cacao

En las conversaciones y la literatura nacional se suele utilizar de manera indistinta los términos: cacao silvestre y cacao criollo, es necesario despejar esta confusión. El primer concepto se refiere al estado de las plantas en el bosque, en cambio, el segundo a una variedad del cacao que por cierto no existe en Bolivia. En la tabla 3, mostramos un resumen de los nombres locales que se utilizan en cada región, para referirse al cacao, tanto silvestre como cultivado.

Tabla 3. Nombres locales del Cacao en Bolivia, por Región

	Beni	La Paz	Cochabamba	Pando	Santa Cruz
Cultivado	Chocolate	Cacao	Cacao	Chocolate	Chocolate
Silvestre	Criollo Chucurate	Criollo Chocolate	Criollo Chocolate	Criollo	Misional

Fuente: Relevamiento de Campo, entrevistas y reuniones. CIPCA, 2007

Denominamos cacao silvestre a las plantas de cacao existentes dentro de un sistema de bosque natural que producen y se reproducen sin necesidad de la intervención del hombre. Se incluyen a nuestra definición, todas aquellas áreas de plantas que posiblemente provienen de cultivos introducidos en tiempos de la colonia y han sido abandonadas, y ahora presentan características semejantes con los cacaotales silvestres. Como muchos productos forestales no maderables del bosque, resulta difícil cuantificar la dimensión en hectáreas, toneladas y valor en moneda, lo cierto es que se ha evidenciado su presencia en la región amazónica de Bolivia. En algunos municipios del país se encuentran poblaciones, donde su recolección y consumo es muy difundido a nivel local y en algunos casos, como en el Beni, el acopio y comercialización es una actividad económica importante

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.

Ilustración 1. Caulifloria en el Cacaotero



Fuente: Central de Cooperativas El Ceibo R.L.

Ilustración 2. Colores de la mazorca de Cacao Inmaduro y Maduro



Fuente: Central de Cooperativas El Ceibo R.L.

Ilustración 3. Sitios con presencia de Cacao (*Theobroma Cacao*) en Bolivia



Fuente: Bazoberry y Salazar (2008), basado en Proyecto Parientes Silvestres del Cacao en Bolivia, Herbario Nacional de Bolivia, 2008, y datos de July et al. 2014

2.1.1.1. Variedades de Cacao

Respecto a las variedades del cacao, no se encuentra un documento que cierre el debate sobre las existencias en Bolivia. Sin embargo, la información consultada apunta a indicar que las variedades existentes pertenecen al tipo Forastero Amazónico, presentando al mismo tiempo variaciones importantes entre sí y con otros cacaos de la región.

Tabla 4. Variedades de cacao

Variedad de Cacao	Origen	Descripción	Esquema
Criollo	<p>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.</p> <p>Considerado de calidad superior, tiene excelentes cualidades aromáticas, más fino que el cacao Forastero</p>	<p>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 dos tipos. Representa hoy en día solo el 10% del cacao producido a nivel mundial. Sus semillas fermentan rápido, con hasta 55% de manteca.</p>	
Forastero	<p>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).</p>	<p>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</p>	

<p>Trinitario</p>	<p>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.</p>	<p>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.</p>	
--------------------------	---	---	---

Fuente: Extracción de Manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma Cacao L*) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente. Soledad O.

2.1.1.2. Producto principal del cacao “El Chocolate”

La transformación del cacao consiste básicamente en la fermentación, el secado y la elaboración de la pasta de chocolate. En el caso del cacao silvestre, el proceso de fermentación no siempre es homogéneo, normalmente se recurre a formas tradicionales y determinadas en su mayoría por las condiciones de la cosecha. Por el momento, la calidad para el mercado local todavía no es un parámetro importante y reconocido para la fijación de precios, por lo que aún no existe un incentivo suficiente para que el productor preste mayor empeño en este aspecto. El destino del cacao silvestre es muy diverso, va desde las pequeñas industrias artesanales que se encuentran en casi todas las capitales de departamento del país, hasta las grandes industrias de Bolivia. En todas las regiones donde existe cacao silvestre, su transformación en pasta tanto para el autoconsumo como para la comercialización local, es una actividad familiar practicada de manera habitual.

2.1.2. Copoazú

El Copoazú (*Theobroma grandiflorum*), también conocido como cacao blanco y Cupuazú, es un fruto tradicional del Amazonas. Pariente cercano del cacao, comparte muchas características con esta especie. Tiene la apariencia de un coco alargado, grande y sin pelos que, cuando está maduro, cae del árbol. El productor lo recolecta del suelo y parte la dura cáscara para acceder a la pulpa y las semillas. Las semillas se utilizan para producir "Copulate", un producto con características similares al chocolate, pero que tiene un valor nutricional y es más saludable.

El alto costo de este fruto en el mercado es sólo uno de los atractivos que tiene para los campesinos amazónicos. El pariente del cacao es fácil de cosechar, requiere pocos cuidados (ya que está en su medio ambiente) y puede ser industrializado de diversas formas.

Ilustración 4. Fruto del Copoazú



Fuente: Cupuassu facts and health benefits

2.1.2.1. Variedades de Copoazú

Respecto al fruto se conocen diferentes variedades que, en términos generales, se caracterizan por su forma o según su cáscara o corteza, y se distinguen tres grupos:

- COPOAZÚ REDONDO: Es la variedad más común de la Amazonia, los frutos presentan extremos redondeados y su cáscara tiene de 6 a 7 mm de grosor.
- COPOAZÚ MAMORANA: Sus frutos son los de mayor tamaño en todas las variedades conocidas, sus extremos son puntudos y su cáscara es más gruesa, entre 7 y 9 mm, y puede alcanzar un peso de 4 Kg.
- COPOAZÚ MAMAU: Su mayor característica es la carencia de semillas también recibe los nombres de copo sin semilla o copoazú sin semilla.

2.1.3. Manteca de Cacao

Es la grasa natural comestible procedente del haba del cacao, extraída durante el proceso de fabricación del chocolate que se separa de la masa de cacao mediante presión y/o mediante la aplicación de procesos de extracción con solventes permitidos (Anexo B). La manteca de cacao tiene una suave textura y sabor a chocolate.

2.1.3.1. 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. Las grasas están compuestas mayoritariamente por una mezcla de triglicéridos. Los triglicéridos se pueden clasificar en: simples, cuando tienen en su estructura 3 radicales de ácidos grasos idénticos; y mixtos; cuando tienen en su estructura 3 radicales de ácidos grasos diferentes.

La concentración de los ácidos grasos presentes en la manteca de cacao se pueden resumir en la tabla N° 5. Allí se puede observar que los ácidos grasos mayoritarios son el ácido palmítico (saturado), esteárico (saturado) y oléico (insaturado).

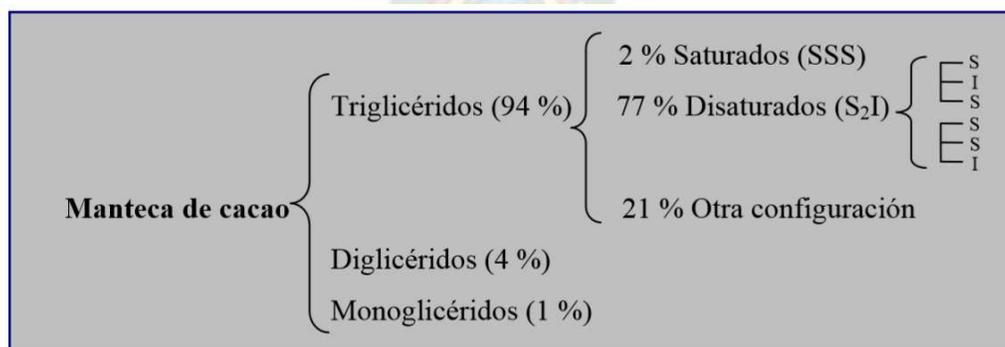
Tabla 5. Ácidos Grasos Presentes en la Manteca de Cacao

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%
Oleico	18	1	30 – 37%
Linoléico	18	2	2 – 4%
Linolénico	18	3	0.1 – 0.3%

Fuente: Determinación de ácidos grasos y triglicéridos en manteca de cacao por cromatografía de gases / Sabrina del Sol Clavijo Roa

La manteca de cacao está conformada por glicéridos en la siguiente composición:

Figura 1. Distribución de Glicéridos y ácidos grasos en la manteca de cacao



Fuente: Determinación de ácidos grasos y triglicéridos en manteca de cacao por cromatografía de gases / Sabrina del Sol Clavijo Roa

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).

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

- ✓ 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. Suele ser amarillenta en su estado sólido. Su densidad oscila entre 0,945-0,981 g/cm³.

2.1.3.2. 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. Entre los principales tipos de manteca de cacao, se destacan:

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.

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.

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.

2.1.3.3. Beneficios de la Manteca de Cacao

- Contiene gran cantidad de antioxidantes naturales, vitamina E.
- Tiene la propiedad de penetrar profundamente en los distintos niveles epidérmicos, proveyendo de lozanía y brillo.
- Al ser un lubricante natural, previene de escaras y cualquier otro tipo de lesión dérmica
- Tiene un aroma agradable y sus efectos duran durante mucho tiempo.

2.1.3.4. Usos de la Manteca de Cacao

Gourmet: Es utilizada por su textura lisa en varios alimentos (incluyendo el chocolate).

Cosméticos: En usado en productos para el cuidado de la piel, jabones, labiales, cremas.

Nutraceuticos: Usado principalmente como antioxidantes y por tener un aroma agradable.

El tiempo de vida útil de la manteca de Cacao es de hasta 2 años bajo buenas condiciones de almacenaje. Las condiciones de almacenaje mantener en un lugar seco y fresco, bajo 25 °C y lejos de la luz solar y olores fuertes o desagradables.

2.1.4. Manteca de Copoazú:

La manteca de Copoazú es blanca. Tiene una extrema capacidad de absorción de agua. Es un emoliente que le brinda un tacto agradable y suave a la piel. Tiene una composición equilibrada de ácidos grasos saturados e insaturados, lo que da al producto un bajo punto de fusión (aproximadamente 30 ° C) y la apariencia de un sólido blando que se derrite rápidamente al contacto con la piel. Se utiliza bastante en la producción de cosméticos.

2.1.4.1. Beneficios de la Manteca de Copoazú

En el campo de la cosmética, la manteca de Copoazú se comporta como un excelente emoliente y lubricante que proporciona tacto agradable y suavidad a la piel. Debido a la presencia de ácidos grasos de cadena larga, promueve la hidratación superior dejando un tacto sedoso y la mejora de la elasticidad de la piel. Esta manteca es óptima hidratante gracias a su capacidad de absorción de agua.

2.1.4.2. Composición y características de la Manteca de Copoazú

La concentración de los ácidos grasos presentes en la manteca de Copoazú 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), y en particular el ácido araquidónico.

Tabla 6. Ácidos Grasos presentes en la Manteca de Copoazú

Ácidos Grasos	N° Carbonos	N° Insaturaciones	Porcentaje
Palmítico	16	0	11.22 %
Esteárico	18	0	38.15 %
Oléico	18	1	37.83 %
Linoléico	18	2	2.44 %
Araquidónico	20	4	7.44 %
Behénico	22	0	0.74 %

Fuente: Wikipedia, Enciclopedia libre

Usos de la Manteca de Copoazú

Cosméticos.- Esta mantequilla es un gran humectante debido principalmente a su capacidad para absorber agua dos veces tanto como la lanolina. Esto permite la recuperación de la humedad de la piel ya que actúa como un tejido natural de la piel. Formando una capa protectora que evita la evaporación de agua de la piel, la promoción de la hidratación y suavidad de la piel. Aplicación en el tratamiento de la piel para estimular al proceso de cicatrización, producto para el cabello como: cremas y lociones, Lápices de labio, óleos para baño, acondicionadores, máscaras capilares, desodorantes cremosos, protectores solares entre otros.

Gourmet.- Uso en repostería, libre de cafeína. Fábricas de dulces (substituyendo al cacao). El tiempo de vida útil de la Manteca de Copoazú es de 24 meses bajo buenas condiciones de almacenamiento, y su almacenamiento debe ser un lugar fresco y seco 25°C con -50% humedad.

2.2. EXTRACCION CON FLUIDOS SUPERCRITICOS

2.2.1. 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:

- ✓ 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.

2.2.2. Fluidos Supercríticos

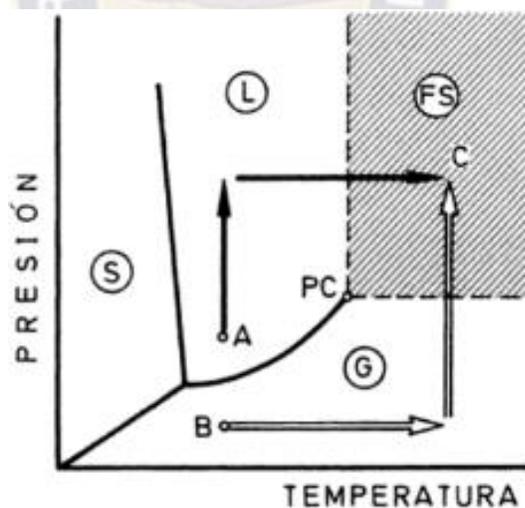
Un Fluido Supercrítico es un estado de la materia en el que esta es compresible, se comporta como un gas, llena y toma la forma de su contenedor, características que no tiene cuando está en estado líquido (fluido no compresible que ocupa el fondo del contenedor). No obstante tiene la densidad de un líquido (0.1 a 1 g/ml) y por tanto su poder disolvente. También puede definirse

como un gas denso con poder disolvente controlable, o bien como una forma de materia en la que los estados líquido y gaseoso son indistinguibles entre sí.

Existe un cambio gradual de las propiedades de un líquido (densidad, viscosidad) sometido a una presión superior a su presión crítica cuando se eleva temperatura, pasando a convertirse en un fluido supercrítico (movimiento horizontal en la figura), o cuando un gas calentado por encima de su temperatura crítica se transforma en fluido supercrítico al aumentar la presión (movimiento vertical).

Como se muestra en la figura 2, existen dos alternativas para llegar a un mismo estado supercrítico final. Una de ellas sería empezar en un punto A de la región líquida, aumentar la presión por encima de la presión crítica, y entonces aumentar la temperatura por encima del valor crítico hasta llegar al estado representado por el punto C. La otra alternativa sería empezar en la zona de vapor, representada por el punto B, y calentar la sustancia por encima de su temperatura crítica, aumentando a continuación la presión por encima de su presión crítica.

Figura 2. Alternativas técnicas para alcanzar el estado supercrítico (punto C) a partir de un líquido (punto A) y a partir de un gas (punto B). PC: punto crítico.



3.

Fuente: Extracción con Fluidos Supercríticos en el proceso analítico – M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, M. T. Tena – Departamento de Química Analítica – Universidad de Córdoba.

No obstante las peculiares propiedades del estado supercrítico, hacen que las características generales de esta nueva técnica, se aproximen a las exigidas a un proceso de extracción ideal, el cual debe ser rápido, simple, barato, no contaminante, selectivo, aplicable a analitos termolábiles, y conducir a la obtención de extractos finales listos para su análisis.

En la tabla 7 pueden apreciarse los parámetros comparativos para fluidos supercríticos, gases y líquidos.

Tabla 7. Comparación de las propiedades fisicoquímicas del CO₂ (supercrítico) con la de los gases y líquidos ordinarios

Propiedad	Gas P=1atm, T=21°C	T _c , P _c	T _c , 6P _c	Líquido P=1atm, T=15-30°C
Densidad (ρ , g/cm ³)	(0,1 – 2)10 ⁻³	0.47	1,0	0,66 – 1,6
Viscosidad (μ , g*s/cm)	(1 – 3)10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	10 ⁻³	(0,2 – 3)10 ⁻²
Difusividad (D _{AB} , cm ² /s)	0,1 – 0,4	7*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴	(0,2 – 2)10 ⁻⁵

Fuente: Extracción con Fluidos Supercríticos en el proceso analítico – M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, M. T. Tena – Departamento de Química Analítica – Universidad de Córdoba

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. 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.

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 un 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.

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° 8.

Tabla 8. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas

Propiedades	Punto de ebullición normal (°C)	Presión Crítica (bar)	Temperatura Crítica (°C)	Densidad en el punto crítico (g/cm ³)
Dióxido de Carbono	-78,75	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	0,290
Amoniaco	-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

Fuente: Extracción con Fluidos Supercríticos en el proceso analítico – M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, M. T. Tena – Departamento de Química Analítica – Universidad de Córdoba

2.2.3. Efecto Joule – Thomson

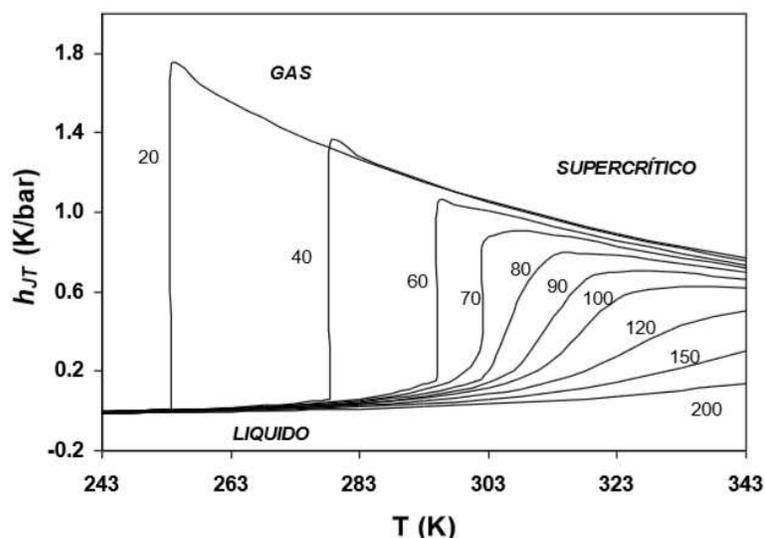
En todo proceso que utiliza fluidos supercríticos, siempre existe alguna etapa que involucra una reducción de la presión. La temperatura de la mayoría de los gases disminuye cuando se reduce rápidamente su presión en forma adiabática (por ejemplo, a través de una válvula). Este fenómeno se denomina efecto Joule-Thomson, en honor a sus descubridores. El coeficiente de Joule-Thomson (h_{J-T}) de una sustancia o mezcla fluida se define como la variación de temperatura con respecto a la variación de presión, a entalpía constante:

$$h_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

El coeficiente de Joule-Thomson de un gas ideal es igual a cero. Para gases reales, es distinto de cero y depende de las condiciones de presión y temperatura. Puede ser positivo o negativo, y la temperatura en la que cambia de signo se denomina “punto de inversión”.

El efecto de enfriamiento por reducción de presión puede ser particularmente problemático al trabajar con CO_2 , dado su alto valor del coeficiente de Joule-Thomson. La Figura 3 muestra el valor de h_{J-T} para CO_2 puro en distintas condiciones de presión y temperatura, de acuerdo a la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST). Allí se puede ver por ejemplo que a 80 bar y 313 K, h_{J-T} es igual a 0.8 K/bar, aproximadamente. Haciendo un cálculo rápido, esto implica que una despresurización isoentálpica desde esas condiciones hasta la presión atmosférica puede producir un descenso de temperatura de 64 K.

Figura 3. Coeficiente de Joule – Thomson (h_{J-T}) de CO_2 puro en función de la temperatura para distintas presiones (bar)



Fuente: National Institute of Standards and Technology (NIST)

2.2.4. Densidad

La densidad de un fluido supercrítico tiene gran dependencia de la presión y la temperatura. La dependencia de la densidad con la presión para un fluido supercrítico a varias temperaturas (isotermas) constituye una relación típicamente no lineal.

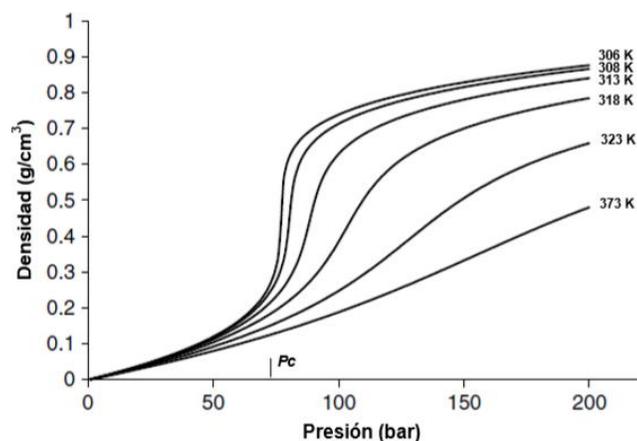
En la región supercrítica:

- Al incrementar la presión, manteniendo constante la temperatura, la densidad aumenta notablemente
- La densidad disminuye al aumentar la temperatura a presión constante.

Hay que destacar la pendiente tan pronunciada de las curvas en las cercanías del punto crítico. Un pequeño aumento en la presión produce un gran aumento en la densidad del disolvente.

La pendiente de las curvas disminuye bruscamente al alejarse del punto crítico. La zona inmediatamente por encima del punto crítico es en la que las variaciones de densidad son más bruscas y por tanto la más efectiva para provocar cambios de esta variable con menores variaciones de temperatura y/o presión.

Figura 4. Diagrama bidimensional densidad reducida/presión reducida que incluye diversas isotermas (a temperatura reducida). PC: punto crítico



Fuente: Extracción y Fraccionamiento de Biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos, Nicolás A. Gañan

2.2.5. Capacidad Solvente y Selectividad de los Fluidos Supercríticos

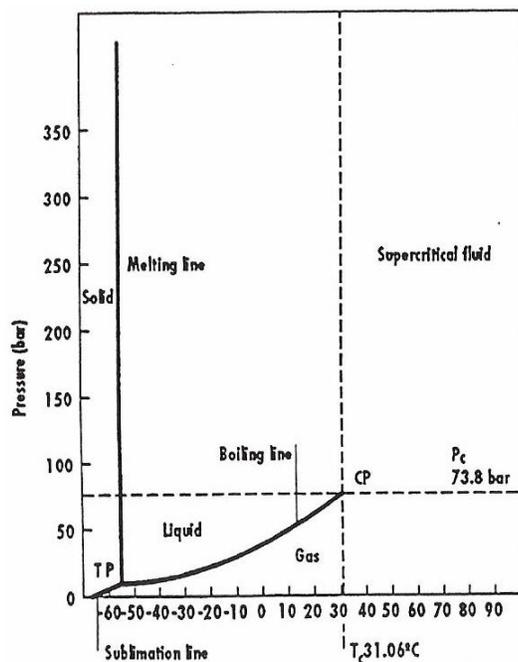
La capacidad solvente de un fluido supercrítico se refiere al poder que tiene ese solvente para disolver un soluto determinado bajo condiciones específicas. Esta capacidad depende de sus propiedades fisicoquímicas, tales como la polaridad, además de otras propiedades termodinámicas. Este poder solvente 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. Los fluidos supercríticos tienen capacidad solvente hacia las sustancias lipofílicas, que son sustancias no polares.

2.3. 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

Figura 5. Diagrama de Fases para el CO₂



Fuente: Extracción de Manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao* L.) utilizando CO₂ en condiciones supercríticas como solvente, Soledad O., Zuriday Y.

Entre las razones de la utilización del CO₂ como fluido supercrítico, se encuentran las siguientes:

- 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.
- No es inflamable, tóxico ni corrosivo.
- 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.
- El CO₂ comercial requerido para los procesos de extracción supercrítica está presente en el ambiente, obtenido como producto de procesos de las industrias. Por lo tanto, su uso como solvente no causa incrementos adicionales en la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera, 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. 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.

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

2.4. 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.

2.4.1. Cromatografía en capa fina

Es una técnica analítica que tiene por objeto identificar cuantos componentes hay en una mezcla de manera rápida y sencilla.

2.4.2. Transesterificación

Es el proceso por el cual se intercambia el grupo de un hidroxilo, mediante una reacción son de catalizadas con la adición de un ácido o una base

2.4.3. Radiación Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear de ¹³C es complementaria a la de ¹H. Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN de ¹³C determina el entorno magnético de los átomos de carbono (según el número de picos en el espectro indica el número de tipos de carbono presentes en la sustancia analizada).

2.4.4. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

La cromatografía de gases-masas es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. Esta combinación permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas con un alto grado de efectividad.

2.4.5. Cromatografía en columna

La cromatografía en columna puede cumplir dos funciones básicas que no se excluyen mutuamente:

- Separar los componentes de la mezcla, para obtenerlos más puros y que puedan ser usados posteriormente (etapa final de muchas síntesis).
- Medir la proporción de los componentes de la mezcla (finalidad analítica). En este caso, las cantidades de material empleadas suelen ser muy pequeñas.

2.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se trata de realizar experimentos eficientemente, es decir, realizar la menor cantidad de trabajo y obteniendo la mayor cantidad de información.

2.5.1. Coeficiente de Variación

Es una medida de la variabilidad relativa, para cuantificar en términos porcentuales la variabilidad de las unidades experimentales frente a la aplicación de un determinado tratamiento.

Tabla 9. Coeficientes de Variación

Rango	Calificación
5 – 10 %	Excelente
11 – 15 %	Muy Bueno
16 – 20 %	Bueno
21 – 25 %	Regular
26 – 31 %	Malo
> 31 %	Muy Malo

Fuente: Diseño de Experimentos, Raúl Ochoa, Pág. 20

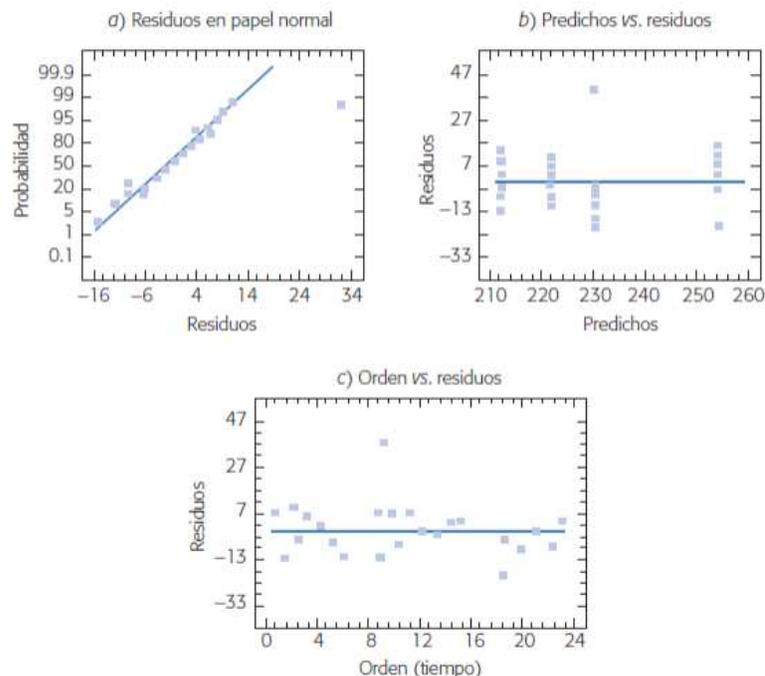
2.5.2. Diseños Factoriales

Tabla 10. Réplicas o corridas en la familia de diseños 2^k

Diseño	Réplicas recomendadas	Número de corridas
2^2	3 o 4	12, 16
2^3	2	16
2^4	1 o 2	16, 32
2^5	fracción 2^{5-1} o 1	16, 32
2^6	fracción 2^{6-2} o fracción 2^{6-1}	16, 32
2^7	fracción 2^{7-3} o fracción 2^{7-2}	16, 32

Fuente: Design and Analysis of Experiments, Montgomery

Figura 6. Verificación de Supuestos: a) Normalidad; b) Varianza Constante; c) Independencia



Fuente: Design and Analysis of Experiments, Montgomery

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza (ANOVA) queda supeditado a que los supuestos del modelo se cumplan:

a) Normalidad

Los datos tienden a quedar alineados en una línea recta, si no se alinean no se cumple el supuesto.

b) Varianza Constante

Si ningún patrón claro y contundente existe en las gráficas entonces se cumple el supuesto.

c) Independencia

Refleja la forma en que se colecto los datos (aleatorio), no debe existir algún patrón definido.

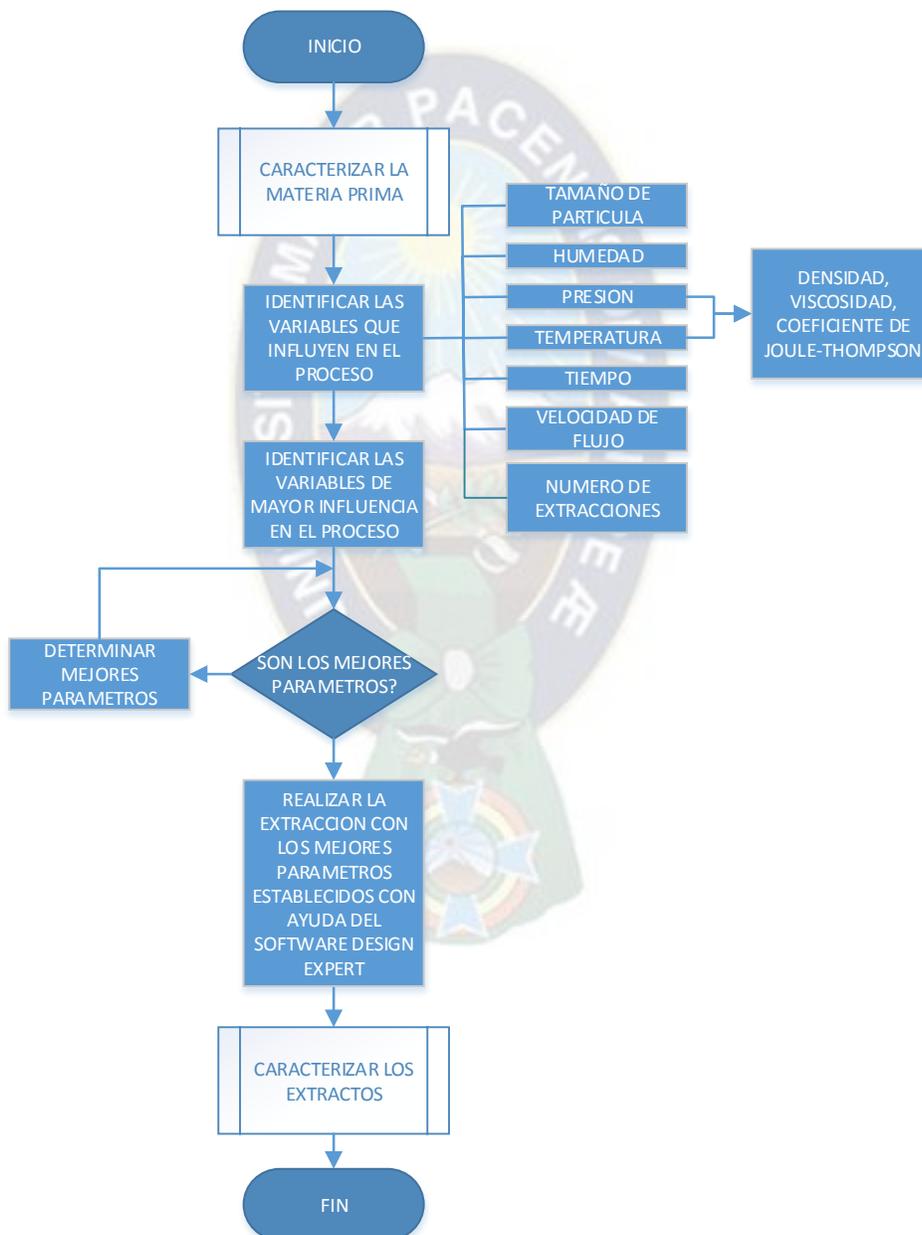
Estos supuestos sobre la variable respuesta se traducen en supuestos sobre el término error en el modelo (ver gráfico). En caso de existir una interacción doble de los factores se debe observar si entre los mismos hay alguno que influya de manera significativa, en caso de no ser así tampoco tendría porque influir sobre otros factores, siendo así que el factor presentara una variable respuesta cuando dicho factor se encuentre en su mínimo o máximo valor, haciendo este análisis por cada factor para obtener la mejor variable respuesta.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático sobre cómo afectan las variables tanto independientes como dependientes, sobre el proceso de Extracción Supercrítica de la manteca a partir del Chocolate y del Copulate (Chocolate de Copoazú).

Figura 7. Diseño del proceso de Extracción Supercrítica

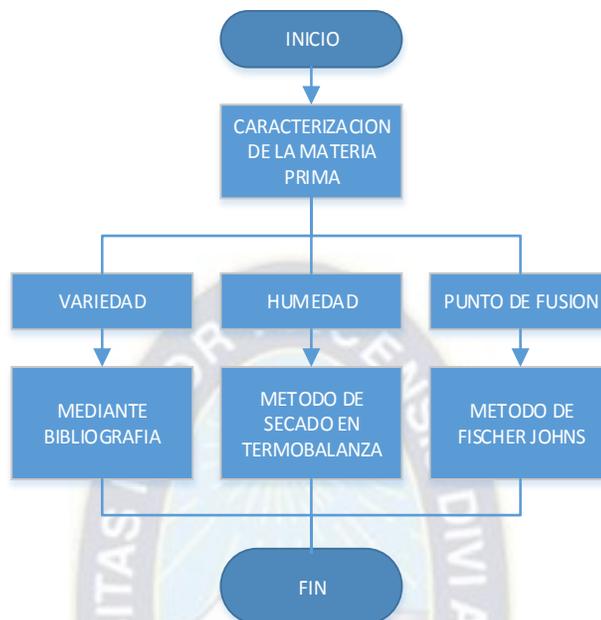


Fuente: Elaboración propia

La Metodología empleada para el cumplimiento de los objetivos planteados será entonces:

3.1. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

Figura 8. Caracterización de la Materia Prima



Fuente: Elaboración Propia

3.1.1. Determinación de La Variedad

Se identifica la misma, según la norma para el chocolate y los productos del chocolate (CODEX STAN 87-1981), que se encuentra en el Anexo B. A continuación el proceso describe cómo se va a determinar:

Figura 9. Determinación de la Variedad



Fuente: Elaboración Propia

3.1.2. Determinación de la Humedad

Se utiliza una balanza de humedad electrónica que opera mediante método directo, termogravimetría (TGA). A continuación se describe el proceso:

Figura 10. Determinación de la Humedad



Fuente: Elaboración Propia

3.1.3. Determinación de los Puntos de Fusión

Se utiliza un fusiómetro que opera mediante el método directo de Fisher Johns. A continuación se describe el método:

Figura 11. Determinación de los puntos de fusión



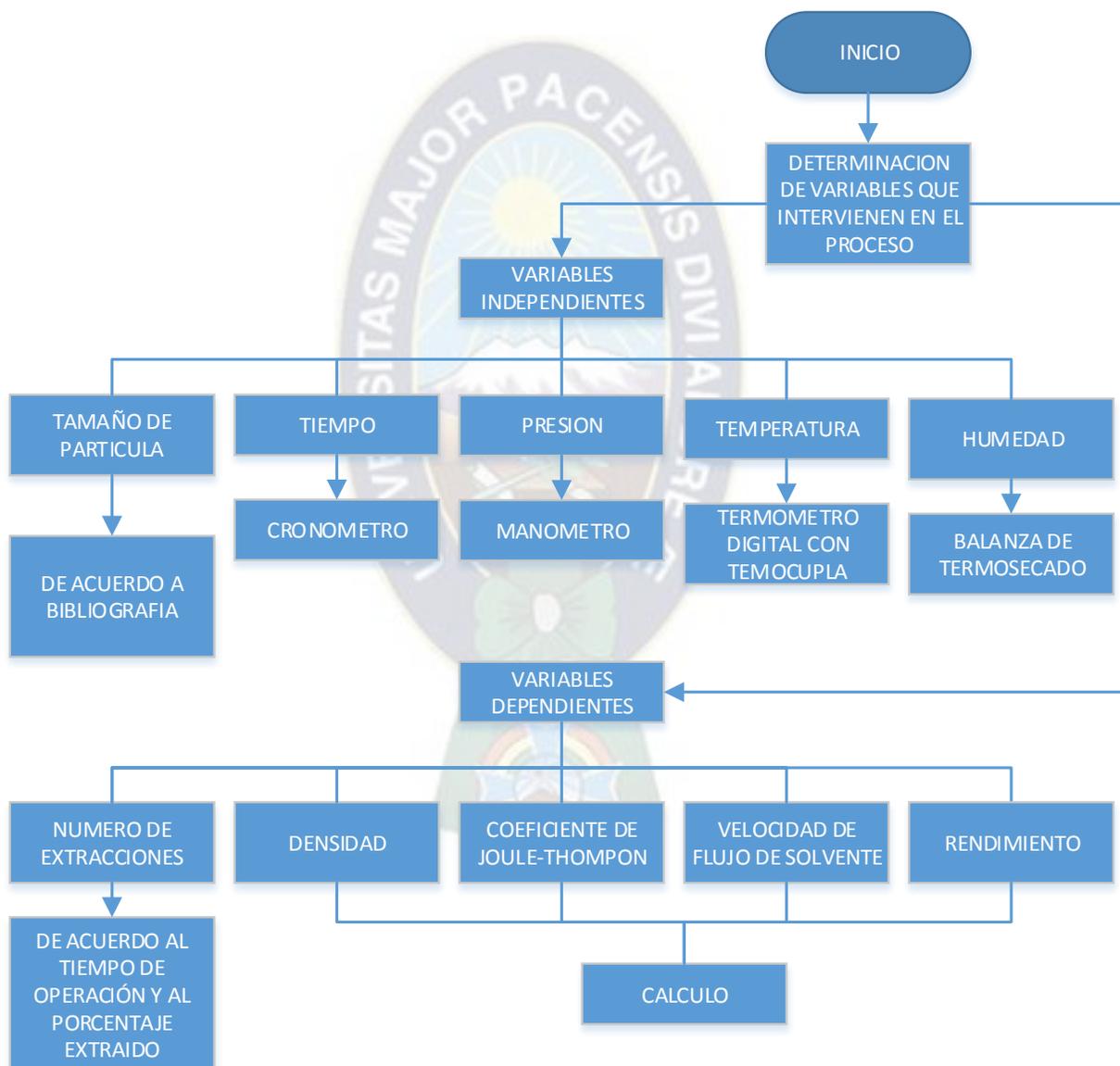
Fuente: Elaboración propia

3.2. IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN EL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA

3.2.1. Variables que intervienen en el proceso de Extracción Supercrítica

Se estudia las variables independientes y las variables dependientes que fueron identificadas a continuación:

Figura 12. Determinación de Variables que intervienen en el proceso de Extracción Supercrítica



Fuente: Elaboración Propia

3.2.2. Variables de Mayor Influencia

Se realiza pruebas preliminares para ver la influencia y de esta manera se identifica cómo influye cada una de estas variables sobre el Rendimiento.

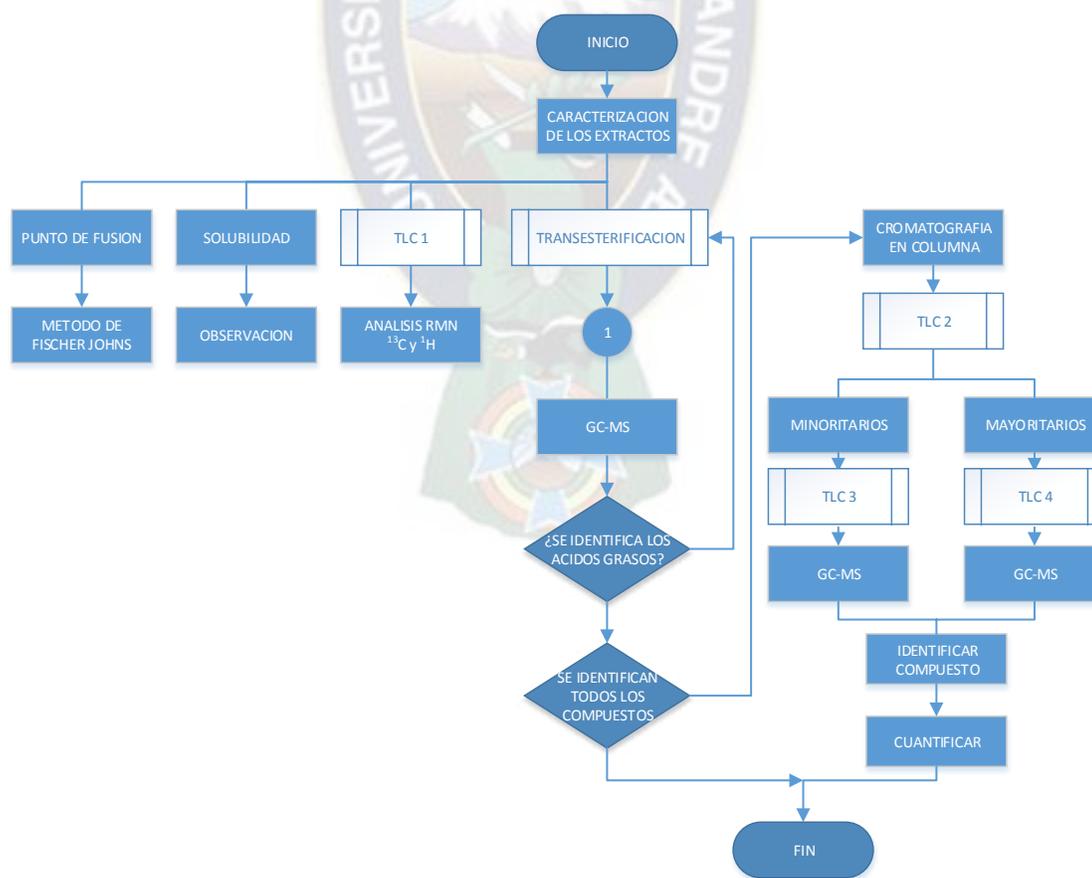
3.3. IDENTIFICACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCION SUPERCRITICA APLICANDO DESIGN EXPERT

3.3.1. Diseño Experimental

Se identifica las mejores condiciones de operación a través del Diseño Experimental con el Software Design Expert 7.0.0. Se utilizara el diseño factorial 2^k (donde k representa el número de factores y 2 indica el número de niveles que toman dichos factores), con n réplicas de acuerdo a Gutiérrez y De la Vara, ya que este se recomienda para etapas iniciales de trabajo experimental cuando se están investigando muchos factores, proporcionando el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores en un Diseño Experimental completo, y considerando el supuesto de linealidad de los efectos de los factores.

3.4. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS

Figura 13. Caracterización de los Extractos



Fuente: Elaboración Propia

3.4.1. Determinación de los Puntos de Fusión

Se desarrolla bajo el mismo proceso del punto 3.1.3.

3.4.2. Solubilidad

A continuación se describe el procedimiento para determinar la solubilidad del extracto:

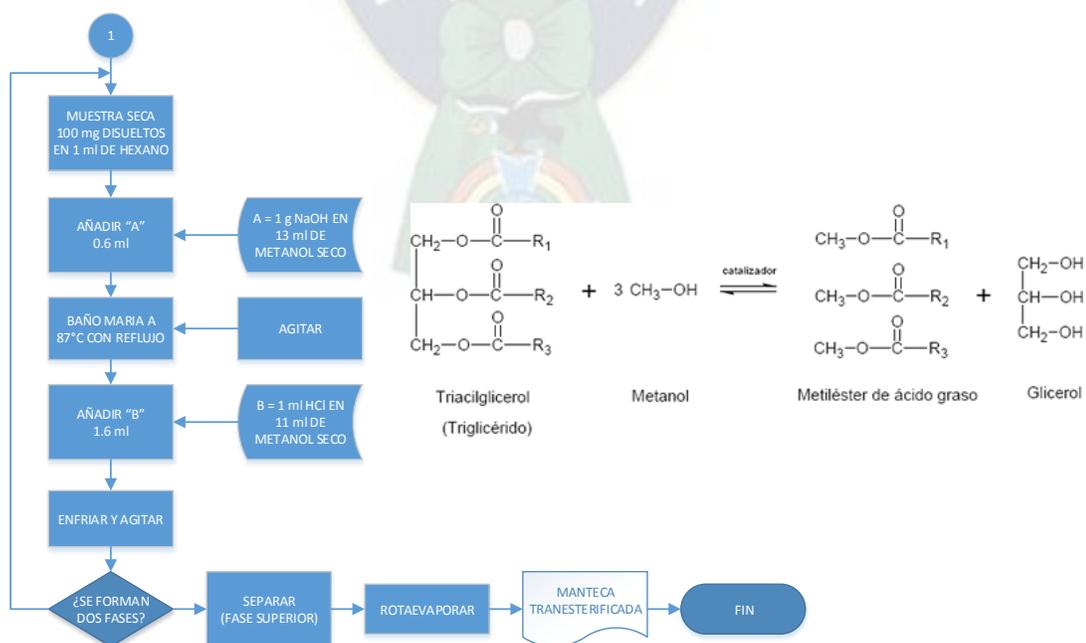
Figura 14. Determinación de la Solubilidad



Fuente: Elaboración Propia

3.4.3. Transesterificación

Figura 15. Proceso de Transesterificación



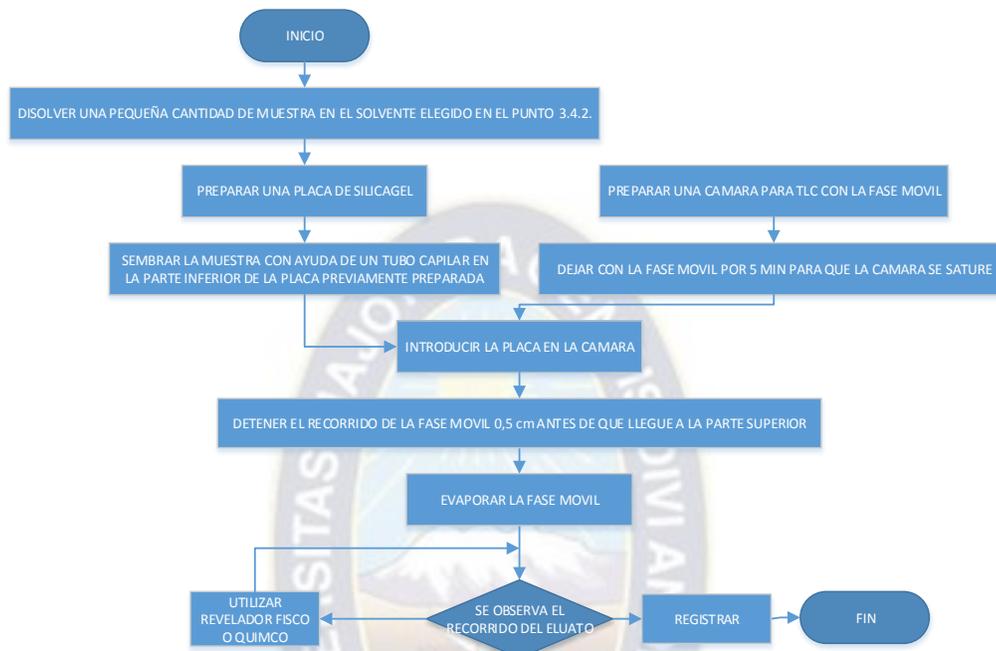
Fuente: Elaboración propia

3.4.4. Cromatografía

Se lleva a cabo las cromatografías descritas a continuación:

3.4.4.1. Cromatografía en Capa Fina (TLC)

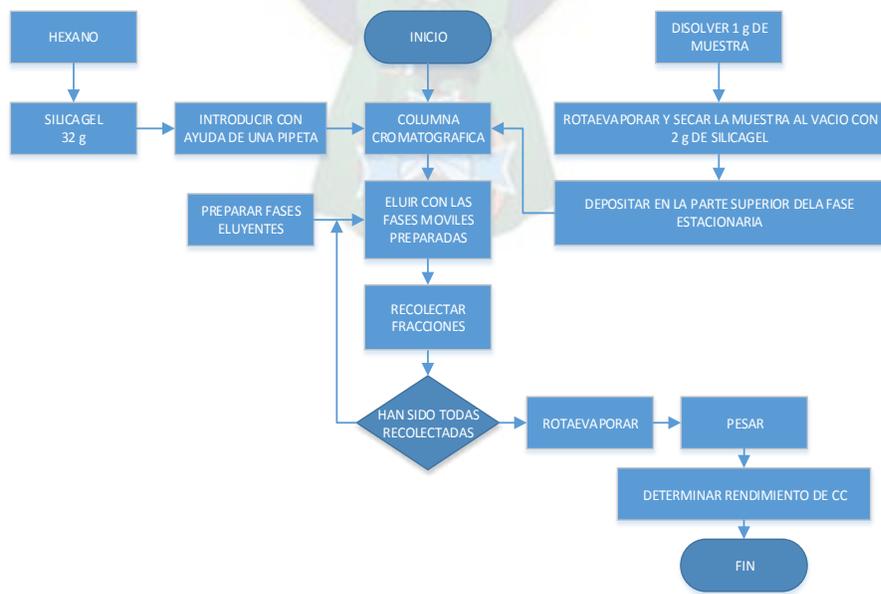
Figura 16. Procedimiento de Cromatografía en Capa Fina



Fuente: Elaboración Propia

3.4.4.2. Cromatografía en Columna (CC)

Figura 17. Procedimiento para Cromatografía en Columna



Fuente: Elaboración Propia

3.4.5. Análisis RMN y GC-MS

Se realiza por la facultad de Ciencias Puras.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACION DE MATERIA PRIMA

4.1.1. Determinación de la Variedad

El porcentaje de grasa declarado por EL CEIBO es:

Tabla 11. Contenido graso en Chocolate Ceibo

CHOCOLATE	PORCENTAJE DE GRASA
CEIBO	27%

Fuente: El Ceibo Ltda.

El porcentaje de manteca presente en los demás chocolates se determinó por una extracción total del contenido graso, según la norma CODEX STAN 87-1981.

Tabla 12. Contenido graso de los Chocolates

CHOCOLATE REGION	PORCENTAJE DE GRASA
RURRENABAQUE (Tamarindo)	31%
RURRENABAQUE 1	30%
RURRENABAQUE 2	32%
COPULATE	33%

Fuente: Elaboración Propia

4.1.2. Determinación de la Humedad

La humedad es característica de cada producto, siendo estas según el método termo-gravimétrico las siguientes:

Tabla 13. Contenido de Humedad en los Chocolates

CHOCOLATE REGION	HUMEDAD %
CEIBO	4.03
RURRENABAQUE (Tamarindo)	3.00
RURRENABAQUE 1	2.41
RURRENABAQUE 2	6.17
COPULATE	3.27

Fuente: Elaboración Propia

4.1.3. Determinación del punto de fusión

A continuación se muestra el punto de fusión de cada uno de los chocolates:

Tabla 14. Punto de Fusión de los Chocolates

	TEMPERATURA DE FUSION EN °C				
CHOCOLATE REGION	CEIBO	RURRENABAQUE (Tamarindo)	RURRENABAQUE 1	RURRENABAQUE 2	COPULATE
PASTA PURA	33-35	35-37	35-37	36-38	36-38

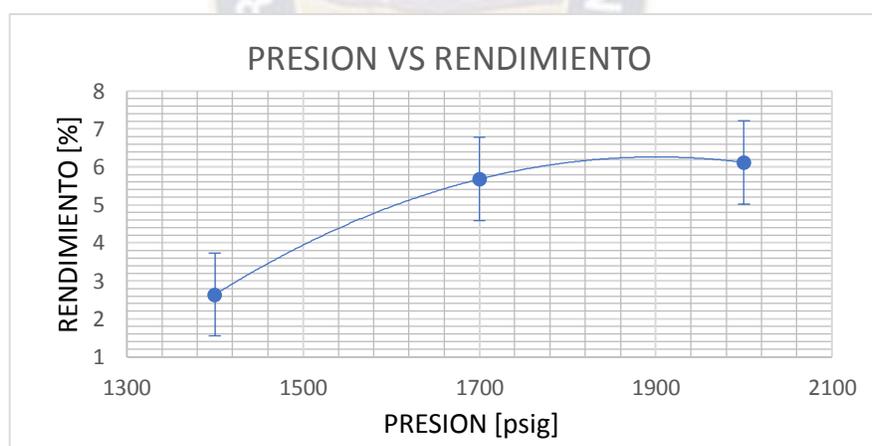
Fuente: Elaboración Propia

4.2. IDENTIFICACION DE LAS VARIABLES DE MAYOR INFLUENCIA EN EL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA

4.2.1. Presión

En esta sección se presenta los resultados que corresponden a la influencia que ejerce la presión sobre el rendimiento de los extractos. Los detalles del cálculo del rendimiento se encuentran reportados en el Anexo A.

Gráfico 1. Influencia de la presión sobre el Rendimiento del Extracto



Fuente. Elaboración Propia

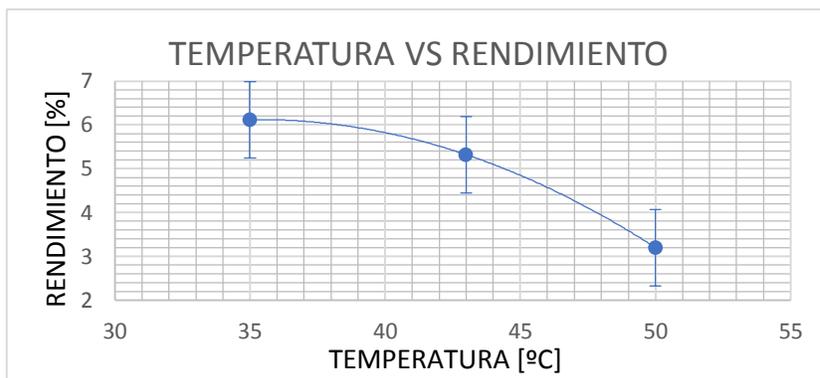
INTERPRETACION

En la gráfica 1 se puede observar la tendencia a aumentar del rendimiento a medida que se incrementa la Presión desde un mínimo donde se obtiene algo del extracto necesario para realizar los respectivos análisis, el punto donde se obtiene el mayor rendimiento es a la presión de 1900 psig.

4.2.2. Temperatura

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la influencia que ejerce la temperatura sobre los rendimientos del extracto. Los cálculos de los rendimientos están reportados en el Anexo A.

Gráfico 2. Influencia de la temperatura sobre el Rendimiento del Extracto



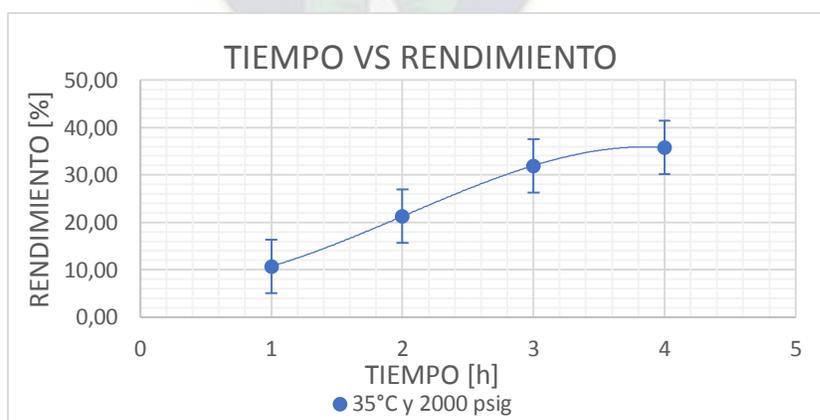
Fuente: Elaboración Propia

INTERPRETACION

En la gráfica 2 se aprecia la tendencia del rendimiento de los extractos a medida que se incrementa la temperatura, observando claramente un decaimiento. En este caso se obtiene un mayor rendimiento a 35°C.

4.2.3. Tiempo

Gráfico 3. Influencia del tiempo sobre el Rendimiento del Extracto obtenido



Fuente: Elaboración Propia

INTERPRETACION

Es evidente que mientras la materia prima que contiene el soluto deseado esta por mucho más tiempo en contacto con el solvente, obtendremos un mayor rendimiento manteniendo constantes los parámetros. Lo mismo se pude constatar observando la gráfica 3.

4.2.4. Rendimiento

Mediante todos los anteriores análisis se ha visto que esta variable está en función de la Presión, la Temperatura y el tiempo.

4.3. IDENTIFICACION DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCION SUPERCRITICA APLICANDO DESIGN EXPERT

En este caso se realiza utilizando el programa Design Expert 7.0 tomando en cuenta los principios básicos que este requiere como es la identificación de factores, niveles, repeticiones y variable respuesta en un sistema.

Los factores más influyentes obtenidos de las pruebas preliminares son:

Presión: 1400 a 2000 psig

Temperatura: 35 a 50 °C

Tiempo de extracción: 6 a 10 horas

La humedad y el tamaño de partícula no son factores que influyen en gran manera, la densidad del solvente y la velocidad de flujo del solvente permanecen constante porque depende de las variables Presión y Temperatura, el número de extracciones depende del factor tiempo.

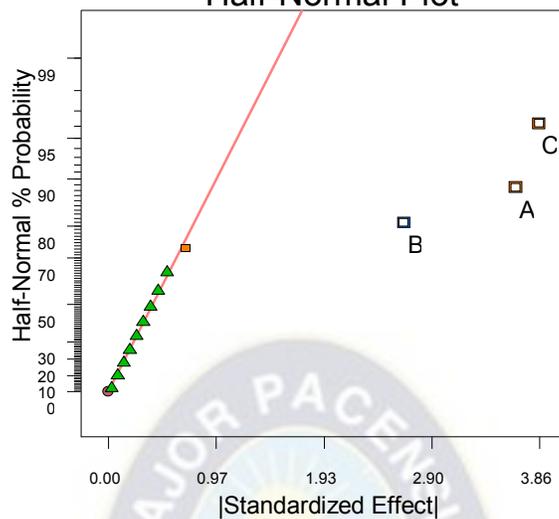
Como se verá a continuación se realizó un Diseño Factorial 2³.

Tabla 15. Datos Obtenidos Experimentalmente

Std	Run	Block	Factor 1 A:Presion psig	Factor 2 B:Temperatura °C	Factor 3 C:tiempo h	Response 1 Rendimiento %
1	5	Block 1	1400.00	35.00	6.00	2.64
2	3	Block 1	2000.00	35.00	10.00	8.96
3	1	Block 1	1700.00	35.00	6.00	5.68
4	8	Block 1	2000.00	50.00	6.00	3.2
5	6	Block 1	2000.00	35.00	6.00	6.12
6	2	Block 1	2000.00	35.00	10.00	10.72
7	9	Block 1	1400.00	42.50	6.00	0.56
8	7	Block 1	2000.00	42.50	6.00	5.32
9	10	Block 1	2000.00	35.00	8.00	7.56
10	11	Block 1	2000.00	35.00	6.00	6.52
11	12	Block 1	2000.00	35.00	6.00	6.88
12	13	Block 1	2000.00	35.00	10.00	9.6
13	14	Block 1	2000.00	35.00	8.00	8.2
14	15	Block 1	2000.00	35.00	8.00	8.96
15	16	Block 1	2000.00	35.00	6.00	5.36
16	17	Block 1	2000.00	35.00	8.00	7.8
17	18	Block 1	2000.00	35.00	6.00	5.08
18	4	Block 1	1700.00	42.50	6.00	2.48

Fuente: Elaboracion Propia

Gráfico 4. Grafica Normal de Daniel
Half-Normal Plot

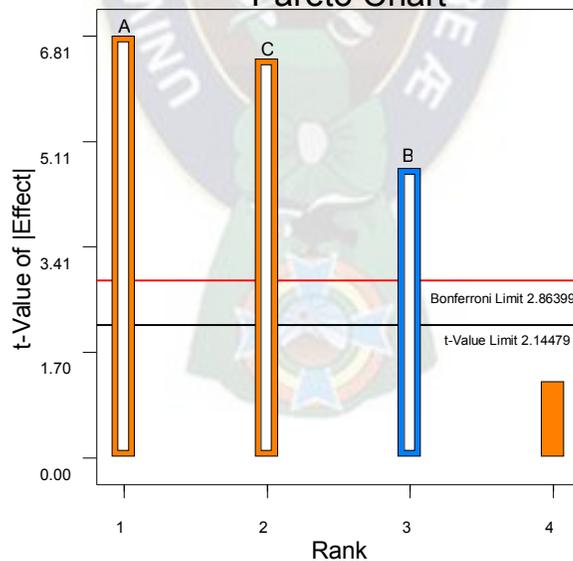


Fuente: Elaboración Propia

INTERPRETACION

La grafica 4 muestra la gráfica de Daniel la cual muestra las variables que tienen mayor influencia en el proceso, A, B y C correspondientes a la Presión, Temperatura y tiempo.

Gráfico 5. Grafica de Pareto
Pareto Chart

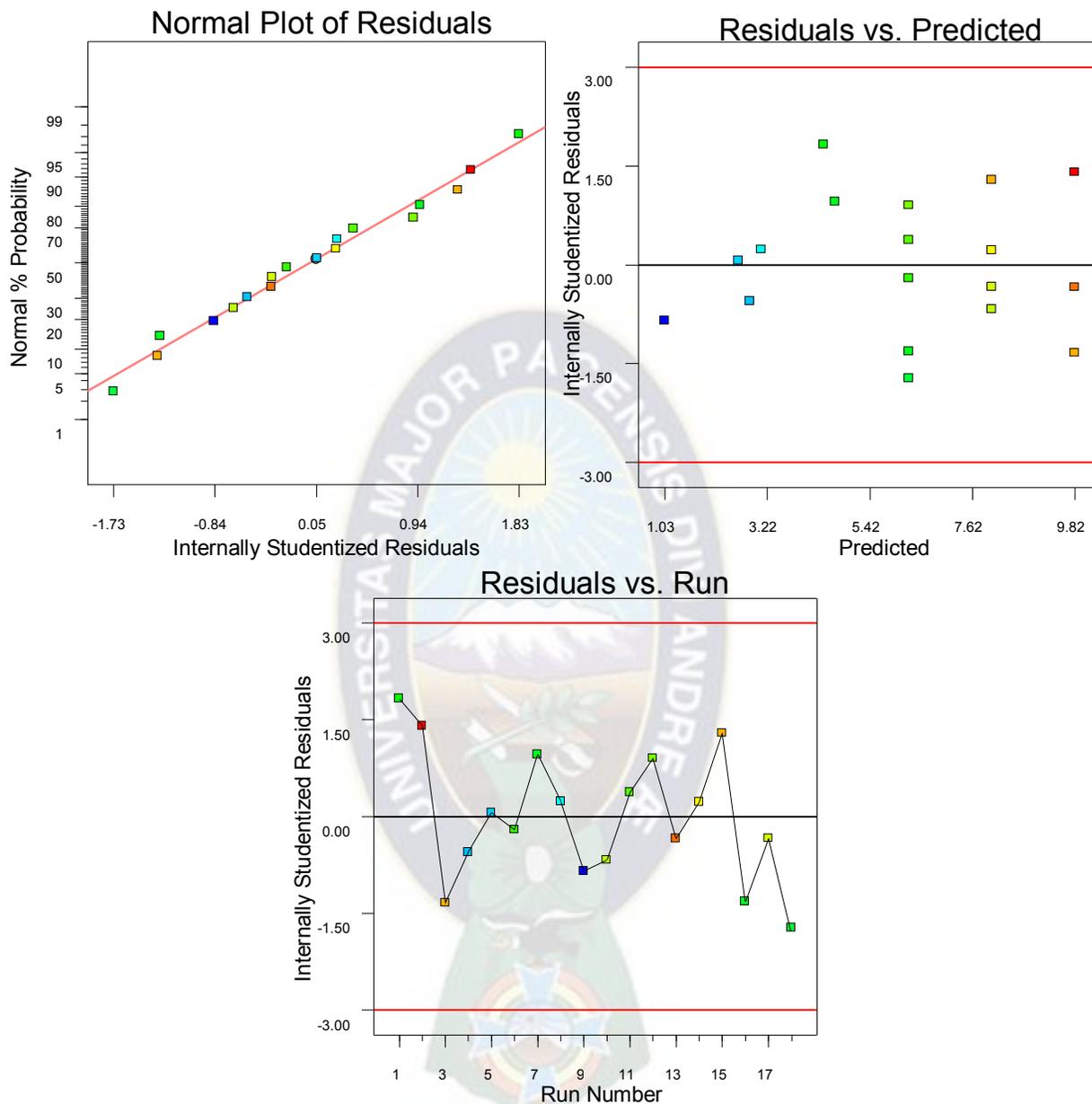


Fuente: Elaboracion Propia

INTERPRETACION

La grafica 5 muestra la gráfica de Pareto en la cual también se muestran las variables más influyentes, las cuales están por encima de los límites del t-Value y de Bonferroni, quedando por analizar las interacciones entre variables, que más adelante se verán.

Gráfico 6. Graficas de Supuestos en la Experimentación



Fuente: Elaboracion Propia

INTERPRETACION

En la grafica 6 puede observarse los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia, en los cuales se verifica que los datos siguen los principios basicos del diseño de experimentos.

Se realiza un análisis de varianza (ANOVA) de la variable de estudio Rendimiento como función de la presión, temperatura y tiempo durante la extracción con CO₂ supercrítico. Adicionalmente, la viabilidad del modelo se comprobó con el coeficiente de determinación (Adj R-Squared).

Tabla 16. ANOVA

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	118.77	3	39.59	71.39	< 0.0001	significant
A-Presion	23.02	1	23.02	41.50	< 0.0001	
B-Temperatura	12.12	1	12.12	21.85	0.0004	
C-tiempo	25.74	1	25.74	46.42	< 0.0001	
Residual	7.76	14	0.55			
Lack of Fit	2.73	5	0.55	0.98	0.4801	not significant
Pure Error	5.03	9	0.56			
Cor Total	126.53	17				

Fuente: Design Expert 7.0

Tabla 17. Coeficientes de Variación y de correlatividad

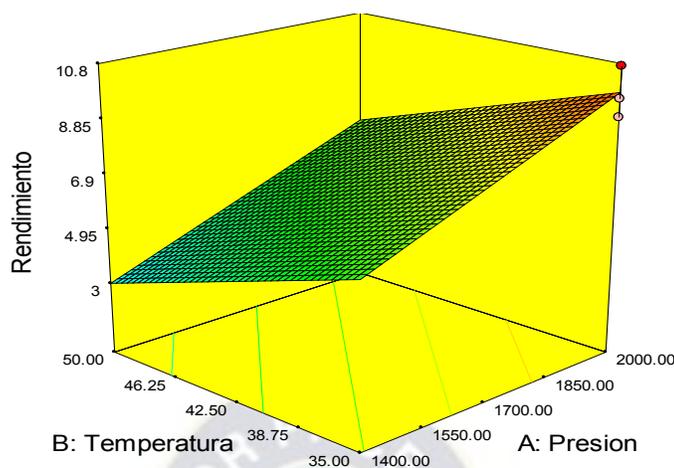
Std. Dev.	0.74	R-Squared	0.9386
Mean	6.20	Adj R-Squared	0.9255
C.V. %	12.01	Pred R-Squared	0.9058
PRESS	11.92	Adeq Precision	25.046

Fuente: Design Expert 7.0

INTERPRETACION

La tabla 16 muestra que las variables presión, Temperatura y tiempo son significativos, con efectos de forma lineal y no lineal por causa de interacción entre los mismos. Observando la tabla 17 se puede apreciar que el coeficiente de variación obtenido es igual a 12,01%, es decir, esta evaluado como bueno, y el R² ajustado que presenta un valor de 0,9255 indica que los datos se ajustan apropiadamente al modelo.

Gráfico 7. Superficie de Respuesta



$$\text{RENDIMIENTO} = 4,63 + 1,83 * A - 1,58 * B + 1,78 * C$$

INTERPRETACION

En el gráfico 7 se observa la superficie de respuesta sobre las mejores condiciones de operación en el Equipo, a una presión de 2000 psig, una temperatura de 35°C y 10 h.

4.4. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS

4.4.1. Determinación de los puntos de fusión

Tabla 18. Punto de Fusión de las Mantecas

	TEMPERATURA DE FUSION EN °C				
CHOCOLATE REGION	CEIBO	RURRENABAQUE (Tamarindo)	RURRENABAQUE 1	RURRENABAQUE 2	COPULATE
PASTA PURA	25-26,5	24-25,5	23-24	24,5-25,5	25-26,5

Fuente: Elaboración Propia

4.4.2. Determinación de la Solubilidad

Tabla 19. Solubilidad de la Manteca

Solvente	Hexano	Diclorometano	Éter de Petróleo	Acetato de Etilo	Acetona	Cloroformo
Manteca	✓✓	✓✓	✓	✓	✓	✓✓

Fuente: Elaboración Propia

Dónde: ✓✓ muy soluble

INTERPRETACION

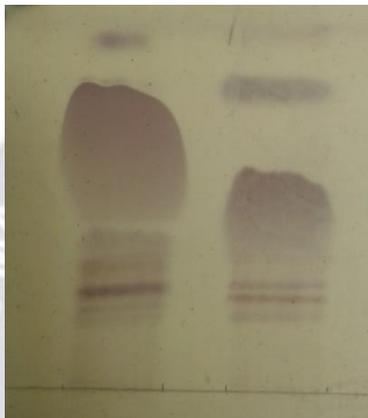
Los extractos son prácticamente solubles en todos los solventes enlistados, con la diferencia que en éter de petróleo y acetato de etilo se requiere de mayor cantidad y con acetona se presenta un precipitado blanco y una solución amarilla después de cierto tiempo.

4.4.3. Cromatografía

4.4.3.1. Cromatografía en Capa Fina (TLC)

Fase móvil TLC1 = fase móvil TLC 2 = diclorometano 8:2 éter de petróleo + 3 gotas de ácido fórmico

Figura 18. Cromatografía después de 3 eluciones

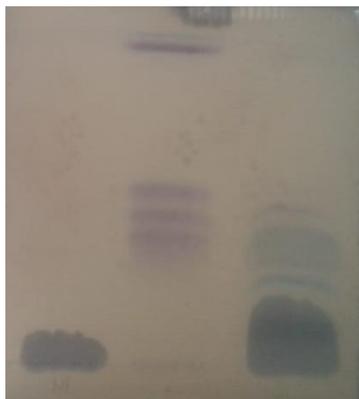


Fuente: Elaboración Propia

4.4.3.2. Cromatografía en Columna

Fase móvil TLC 3 = hexano 8:2 diclorometano Fase móvil TLC 4 = hexano 8:2 acetato de etilo

Figura 19. Cromatografía después de 3 eluciones



Fuente: Elaboración Propia

Figura 20. Cromatografía después de 3 eluciones

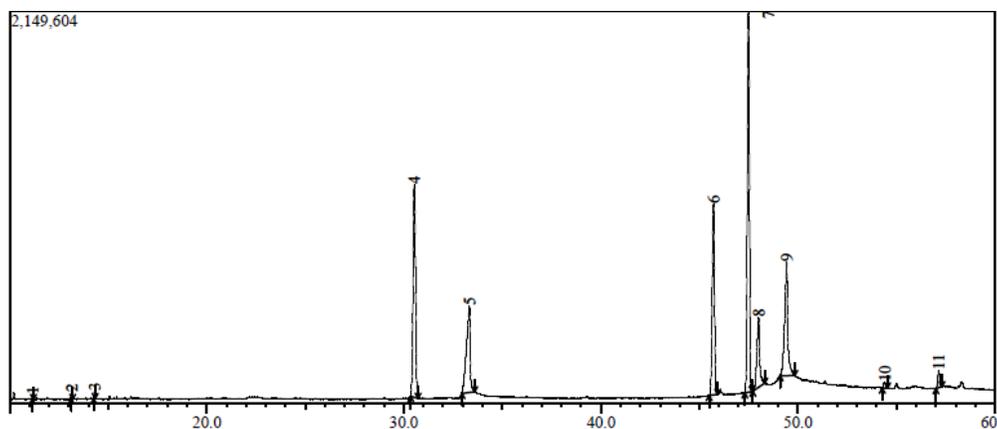


Fuente: Elaboración Propia

4.4.4. Cromatografía de Gases acoplado a Espectrómetro de Masas (GC-MS)

4.4.4.1. GC-MS Chocolate Ceibo Transesterificado

Figura 21. GC-MS Chocolate el Ceibo

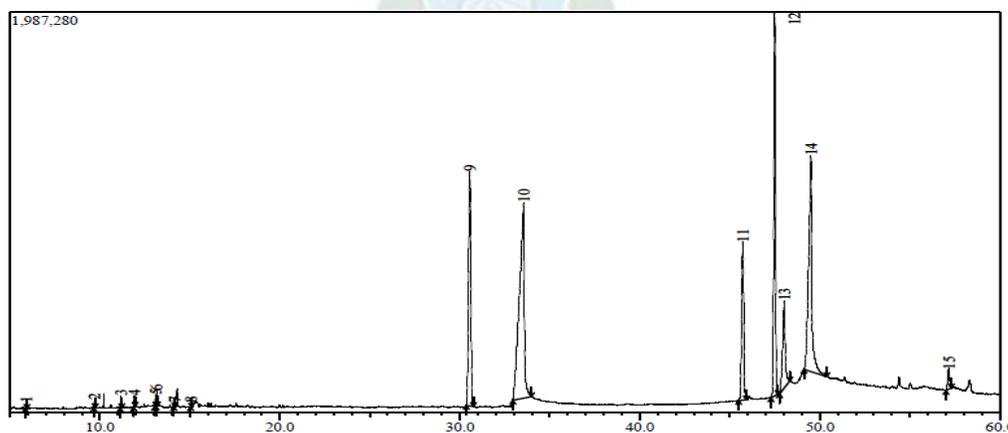


Fuente: Elaboración Propia

Peak#	R.Time	Area%	Height%	Mark	Name
1	11.173	0.08	0.39		Nonanal
2	13.155	0.12	0.61		2-Decenal, (E)-
3	14.304	0.14	0.68		2-Undecenal
4	30.539	19.29	19.43		Hexadecanoic acid, methyl ester
5	33.326	12.25	7.91		n-Hexadecanoic acid
6	45.722	16.35	17.43		9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
7	47.499	29.42	34.76		Methyl stearate
8	48.015	7.39	6.30		Oleic Acid
9	49.436	13.13	10.35		Octadecanoic acid
10	54.399	0.45	0.56		Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester,
11	57.149	1.37	1.58		Eicosanoic acid, methyl ester

4.4.4.2. GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 1 Transesterificado

Figura 22. GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 1

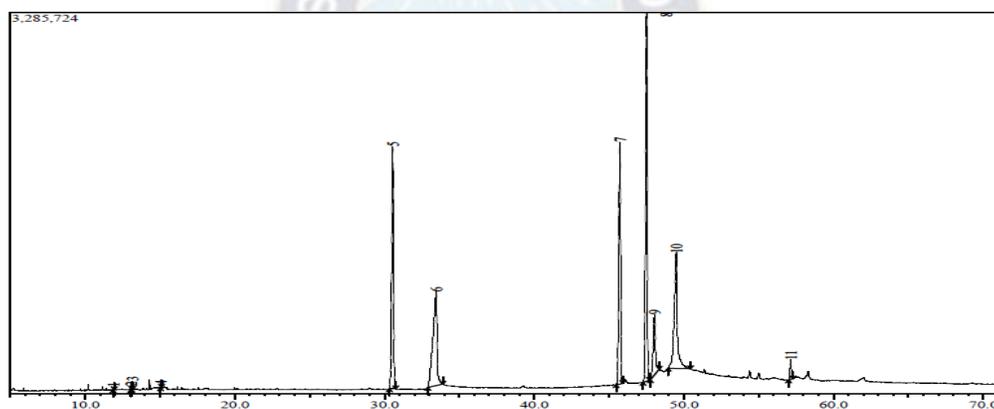


Fuente: Elaboración Propia

Peak#	R.Time	Area%	Height%	A/H Name
1	5.912	0.08	0.41	2.05 Hexane, 2,4-dimethyl-
2	9.698	0.10	0.54	1.82 Octanal
3	11.174	0.15	0.88	1.68 Nonanal
4	11.911	0.15	0.77	1.97 Octanoic acid
5	13.086	0.18	0.86	2.14 Nonanoic acid
6	13.156	0.22	1.14	1.88 2-Decenal, (E)-
7	14.134	0.04	0.27	1.54 2-Undecenal, E-
8	15.074	0.05	0.27	1.83 Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester
9	30.559	14.97	17.24	8.60 Hexadecanoic acid, methyl ester
10	33.546	27.49	14.34	18.99 n-Hexadecanoic acid
11	45.724	9.25	11.63	7.88 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
12	47.503	19.59	27.99	6.94 Methyl stearate
13	48.028	6.44	6.36	10.03 Oleic Acid
14	49.507	20.13	15.82	12.61 Octadecanoic acid
15	57.173	1.15	1.47	7.76 Methyl 18-methylnonadecanoate

4.4.4.3. GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 2 Transesterificado

Figura 23. GC-MS Chocolate Región Rurrenabaque 2

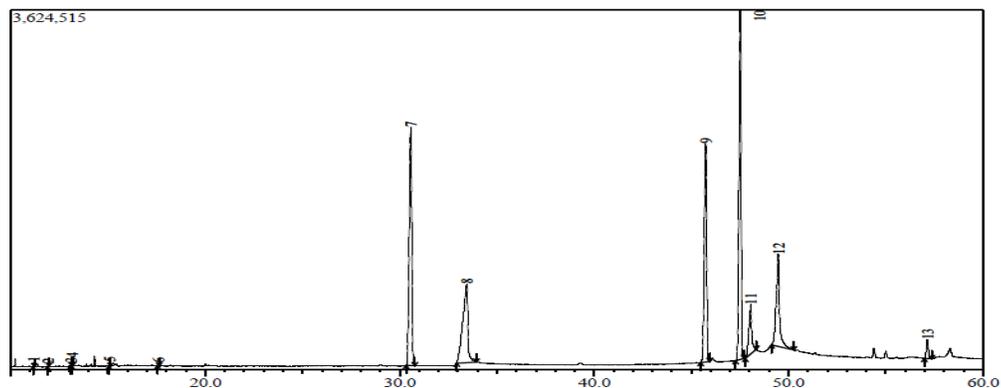


Fuente: Elaboración Propia

Peak#	R.Time	Area%	Height%	Name
1	11.900	0.05	0.24	Octanoic acid
2	13.077	0.05	0.25	Nonanoic acid
3	13.153	0.12	0.68	2-Decenal, (E)-
4	15.067	0.05	0.26	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester
5	30.548	19.11	20.99	Hexadecanoic acid, methyl ester
6	33.463	15.90	8.15	n-Hexadecanoic acid
7	45.729	17.73	20.95	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
8	47.514	24.65	31.80	Methyl stearate
9	48.059	5.95	5.19	Oleic Acid
10	49.504	15.18	9.85	Octadecanoic acid
11	57.148	1.21	1.65	Eicosanoic acid, methyl ester

4.4.4.4. GC-MS Chocolate Tamarindo Transesterificado

Figura 24. GC-MS Chocolate Tamarindo

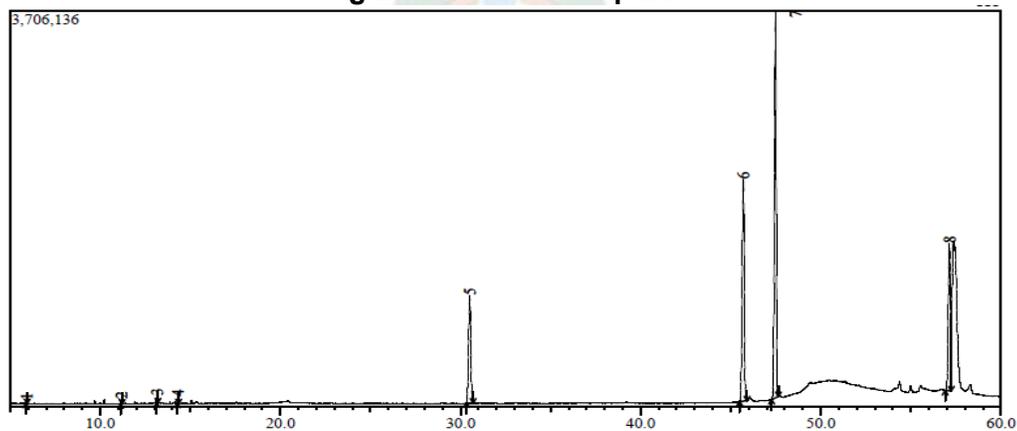


Fuente: Elaboración Propia

Peak#	R.Time	Area%	Height%	Name
1	11.172	0.08	0.41	Nonanal
2	11.908	0.05	0.25	Octanoic acid
3	13.083	0.06	0.26	Nonanoic acid
4	13.153	0.14	0.76	2-Decenal, (E)-
5	15.069	0.07	0.34	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester
6	17.571	0.07	0.22	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
7	30.567	21.75	22.34	Hexadecanoic acid, methyl ester
8	33.451	14.51	7.33	n-Hexadecanoic acid
9	45.747	18.45	20.38	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
10	47.523	27.19	32.71	Methyl stearate
11	48.058	5.22	4.62	Oleic Acid
12	49.479	11.02	8.64	Octadecanoic acid
13	57.154	1.39	1.74	Eicosanoic acid, methyl ester

4.4.4.5. GC-MC Copulate Transesterificado

Figura 25. GC-MS Copulate



Fuente: Elaboración Propia

Peak#	R. Time	Area%	Height%	Name
1	5.909	0.10	0.39	Hexane, 2,4-dimethyl-
2	11.171	0.13	0.57	Nonanal
3	13.152	0.21	0.85	2-Decenal, (E)-
4	14.300	0.19	0.77	2-Undecenal
5	30.509	13.34	12.13	Hexadecanoic acid, methyl ester
6	45.709	26.27	24.99	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
7	47.488	40.39	43.74	Methyl stearate
8	57.142	19.37	16.57	Methyl 18-methylnonadecanoate

Tabla 20. Cuadro Resumen de ácidos grasos presentes en cada uno de los chocolates

Acido	Oleico (18-1)	Esteárico (18-0)	Palmítico (16-0)	Araquídico (20-0)
Ceibo	23.73	45.11	27.34	1.58
Rurrenabaque 1	17.99	43.81	31.58	1.47
Rurrenabaque 2	26.14	41.65	29.14	1.65
Tamarindo	25.22	41.35	29.67	1.74
Copoazú	24.99	43.74	12.13	16.57

Fuente: Elaboración Propia

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

De la caracterización de la Materia Prima

- Se caracterizó la materia prima, el chocolate, que presenta 33% de grasa/ 250 g chocolate, valores que la califica como chocolate amargo para mesa según la norma CODEX STAN 87-1981.
- Se determinó la humedad y punto de fusión característico de cada chocolate de la región del norte de La Paz, que son:

CHOCOLATE REGION	HUMEDAD %	PUNTOS DE FUSION (°C)
CEIBO	4.03	33-35
RURRENABAQUE (Tamarindo)	3.00	35-37
RURRENABAQUE 1	2.41	35-37
RURRENABAQUE 2	6.17	35-38
COPULATE	3.27	35-38

De la identificación las variables de mayor influencia

Se determinó que las variables de mayor influencia son:

- Presión: (1400 – 2000) psig; el aumento de presión en la extracción supercrítica ejerce un efecto favorable sobre el rendimiento y la selectividad hacia los triglicéridos contenidos en la manteca de cacao.
- Temperatura (35 – 50) °C; El aumento de la temperatura en la extracción supercrítica ejerce un efecto desfavorable sobre el rendimiento, pero no ejerce un efecto muy determinante en la extracción de los triglicéridos característicos de la manteca de cacao.
- Tiempo (6 – 10) h; El tiempo tiene un efecto positivo sobre el rendimiento y la selectividad a extraer compuestos característicos de la manteca de cacao.

Las variables que no influyen en Rendimiento del proceso son:

- El tamaño de partícula; porque el equipo opera a la temperatura de fusión del chocolate (35°C); todo se vuelve líquido.
- La humedad; tan solo es arrastrada, y según los análisis no arrastra consigo compuesto polar alguno.

- Variables dependientes como velocidad de flujo de solvente, densidad y coeficiente de Joule Thompson permanecen invariables a las condiciones de operación.

De la determinación las mejores condiciones de Operación

- Se determinó las mejores condiciones de operación del equipo, con ayuda del software Design Expert, resultando ser estas:
Presión 2000 psig, temperatura: 35°C y tiempo de extracción de 10 horas (3 extracciones).
- El mejor Rendimiento y selectividad del extracto se obtuvo a dichas condiciones, dando como resultado 10,7 %.
- Se determinó mediante ANOVA la viabilidad del modelo obteniendo como resultado: C.V.: 12,01 % y Adj R-Squared: 0,9255; que nos indica que el modelo se ajusta adecuadamente mediante la siguiente ecuación:

$$\text{RENDIMIENTO} = 4,63 + 1,83 * \text{Presión} - 1,58 * \text{Temperatura} + 1,78 * \text{Tiempo}$$

De la caracterización del producto

- Los puntos de fusión de los triglicéridos que conforman las mantecas presentan:

CHOCOLATE REGION	PUNTOS DE FUSION (°C)
CEIBO	25 – 26,5
RURRENABAQUE (Tamarindo)	24 – 25,5
RURRENABAQUE 1	23,0 – 24,0
RURRENABAQUE 2	24,5 – 25,5
COPULATE	25,0 – 26,5

- Se realizó mediante cromatografía en columna el fraccionamiento los compuestos, y mediante el uso de espectrometría de masas la identificación de los ácidos grasos en la manteca de cacao y Copoazú:

Ácido Oleico (23.73 – 24.99%); Acido Esteárico (45.11 – 43.74%)

Acido Palmítico (27.34 – 12.13%) y Acido Araquidónico (1.58 – 16.57%).

5.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar estudios a través de proyectos de grado que investiguen:

- La utilización de otros solventes como el Etano.
- Utilizar algún tipo de co-solvente en caso de que el extracto deseado sea polar, pudiendo ser agua, alcohol etílico.
- Realizar el estudio fenomenológico del proceso.

CAPÍTULO VI

6.1. BIBLIOGRAFÍA

CLAVIJO ROA, Sabrina. Determinacion de Acidos Grasos y Trigiceridos en Manteca de Cacao por cromatografia de gases. 2006

CASANOVA A. *et al.* Obtencion de la Manteca de Cacao a partir de semillas de cacao (*Theobroma cacao* L.), usando Extraccion Supercritica y Extraccion convencional.

GAÑAN, Nicolas. Extraccion y Fraccionamiento de Biocidas de Origen natural mediante el uso de fluidos supercriticos. Universidad Nacional del Sur. Bahia Blanca, Argentina. 2014.

ESPINOZA Sophia, OLIVERA Manuel. Produccion del Cacao y del Chocolate en Bolivia. Bolivia. 2014.

BOURDON G., Jose Alejandro. Diseño y Construccion de un equipo para exatrccion con fluidos supercriticos (EFS) en flujo continuo, a nivel de laboratorio, destinado a la obtencion de extractos con actividad antioxidante procedentes de residuos agroindustriales. Universidad Nacional de Colombia. Bogota D.C., Colombia. 2017.

SOLEDAD O., Zuriday Y. Extraccion de Manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma Cacao* L) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercriticas como solvente. Universidad Centralde Venezuela. Caracas, Venezuela. 2007.

GONZALES Fanny, Barajas Juan, Garcia Pedro. Supercritical Fluid Extraction of Fat and Caffeine wth Theobromine Retention in the Cocoa Shell. Ciencia UAT. 31/01/2019.

B.A. ROJANO. Caracterizacion y extraccion lipidica de las semillas del cacao amazonico (*Theobroma Grandiflorum*). Revista Ciencia en Desarrollo, Vol.7 No 1. Enero - Junio de 2016. pp. 103-109.

MORENO, Liliana. Caracterizacion Fisicoquimica de las grasa de las semillas del fruto de Copoazu (*Theobroma Grandiflorum*, [Willd. ex Spreng]. Schum.). Vol. 22, Nro 30. Colombia. 01/01/2013.

BRUNNER G., Supercritical Fluids: Technology and application to food processing. Journal of Food Engineering67, 21-33.01/03/2005.

BRUNNER G., Gas Extraction an introduction to fundamentalsof Supercritical Fluids and The Application to Separation Processes, Topics in Phisical Chemistry, Edited by H. Baumgartel, E.U. Franck, W. Grunbein

CLAROS COCA, Oifer. Diseño y Construcción de un equipo de alta presión a nivel laboratorio para la extracción supercrítica de aceite esencial de eucalipto utilizando CO₂ como solvente. Universidad mayor de San Andrés. Bolivia. 2017.

LUQUE DE CASTRO. Extracción con fluidos supercríticos en el proceso analítico, Editorial Reverte, S.A. Universidad de Cordoba. 1993.

GRACIA FERNÁNDEZ, Ignacio. Obtención de aceite de orujo mediante extracción con fluidos supercríticos. Universidad Castilla La Mancha. 2001.

ESQUIVEL M. El uso de los fluidos supercríticos en la industria de aceites alimentarios. Lisboa, Portugal. Vol. 44 Fasc. 1. 02/1992.

VALVERDE GARCIA, Antonio. Extracción con Fluidos Supercríticos: Principios y Aplicaciones al análisis de Residuos de Plaguicidas. México: Universidad de Rioja, 1995.

VELASQUEZ VALDERRAMA, Ángela María. La tecnología de fluidos supercríticos, un proceso limpio para el Sector Industrial. 14/05/2014.

PRADA ALONSO, Fabián. Extracción con Fluidos Supercríticos: Realidad o Fantasía. En Química e Industria. Vol. 22, No I. 2015.

VALDERRAMA MENDEZ, José Omar. Procesos de Separación mediante Extracción Supercrítica: modelado del Equilibrio entre fases. En Ingeniería Química, N° 349 (2002).

GALLEGO, L. C. Y CARDONA, C. A. Aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos. En Ingeniería Química N° 413 (2004).

ESQUIVEL F. Angélica y VARGAS, Pedro. Uso de aceites esenciales extraídos por medio de fluidos supercríticos para la elaboración de alimentos funcionales. En Tecnología en marcha Vol. 20 N° 4, Octubre/Diciembre 2007.

SOTELO SANCHO, José Luis y OVEJERO ESCUDERO, Gabriel. Procesos con fluidos Supercríticos. Madrid: Universidad Complutense, 18/04/2008.

CASTAÑEDA, D. M.; GALLEGU, L. C. y MORA VARGAS M. Diseño conceptual de un sistema de extracción supercrítica con CO₂. En Ingeniería Química, N° 415 (2004)

PÉREZ ALFERES Pedro Joaquín, Comportamiento Reológico de la pulpa Tamizada de Copoazú (*Theobroma grandiflorum*). Perú: Facultad de Ingeniería, Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial), 2015.

BIRD Byron, Fenómenos de Transporte, Segunda Edición. Limusa Wiley. 2006. pp. 11-37

ANEXO A

DATOS Y CALCULOS EXPERIMENTALES PRUEBAS PRELIMINARES

Masa inicial de muestra (chocolate Ceibo): 250 g

Tiempo de extracción: 6 horas

Tabla 21. Pruebas preliminares de operación

P (psig) – T (°C)	m extraída	Rendimiento
2000 – 35	15,3	6,12
1700 – 35	14,2	5,68
1400 – 35	6,6	2,64
2000 – 43	13,3	5,32
1700 – 43	6,2	2,48
1400 – 43	1,4	0,56
2000 – 50	8	3,2
1700 – 50	No se realizo	No se realizo
1400 – 50	No se realizo	No se realizo

Fuente: Elaboración Propia

Mediante las pruebas preliminares puede observarse que se trabajó con una masa de chocolate inicial constante igual a 250 gramos para cada una de las pruebas, y que el mejor Rendimiento se obtiene a 2000 psig y 35°C. Las pruebas que no se realizaron fue a que presentan un coeficiente de Joule-Thompson lo bastante alto, que se necesitaría de una gran variación de temperatura entre el extractor y los separadores, siendo esto imposible por condiciones de operación del equipo.

CALCULO DE LA DENSIDAD DEL SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

La densidad se calcula con la siguiente formula:

$$\rho = \frac{P \times M}{z \times R \times T}$$

Donde:

ρ = densidad del solvente (CO₂)

P = Presión absoluta de operación (P atm = 9,6 psig en LP)

M = peso molecular del Dióxido de Carbono

z = coeficiente de correlación de gases

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta de operación

Los datos calculados se muestran resumidos en la tabla que se ve a continuación:

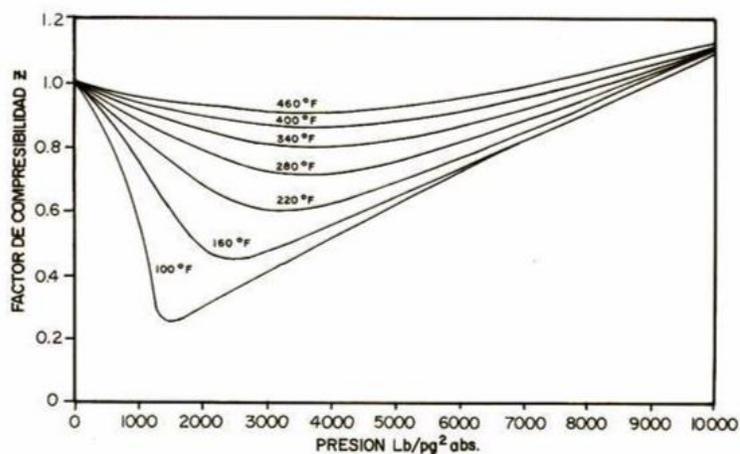
Tabla 22. Densidad del solvente las distintas condiciones de operación

P-T	z	DENSIDAD
2000-35	0,28	0,850
1700-35	0,26	0,778
1400-35	0,23	0,725
2000-50	0,34	0,670
2000-43	0,31	0,749
1700-43	0,30	0,658
1400-43	0,29	0,562
3000-40	0,41	0,853

Fuente: Elaboración Propia

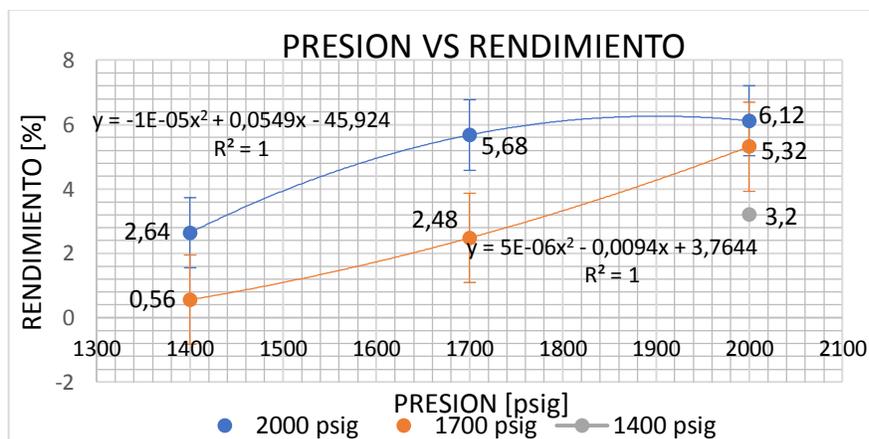
Ilustración 5

Figura 23. Factores de compresibilidad “z” para el Dióxido de Carbono (CO₂)



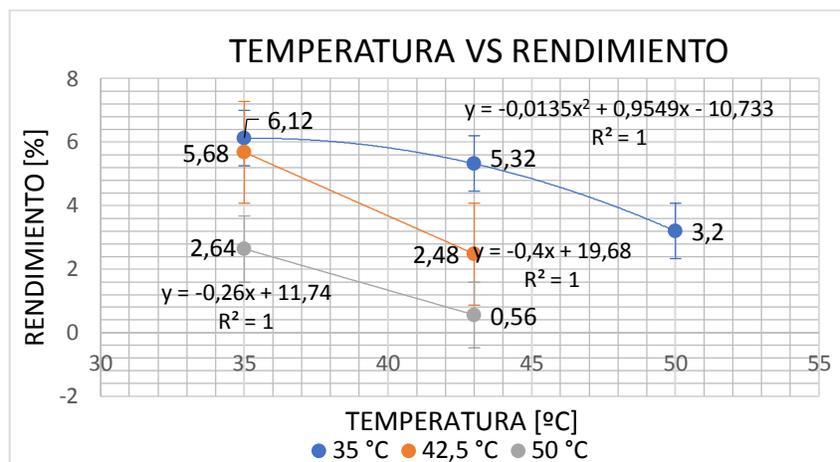
Fuente: Ingeniería de Producción – Capítulo III

Gráfico 8. Presión vs Rendimiento a las distintas condiciones de Operación



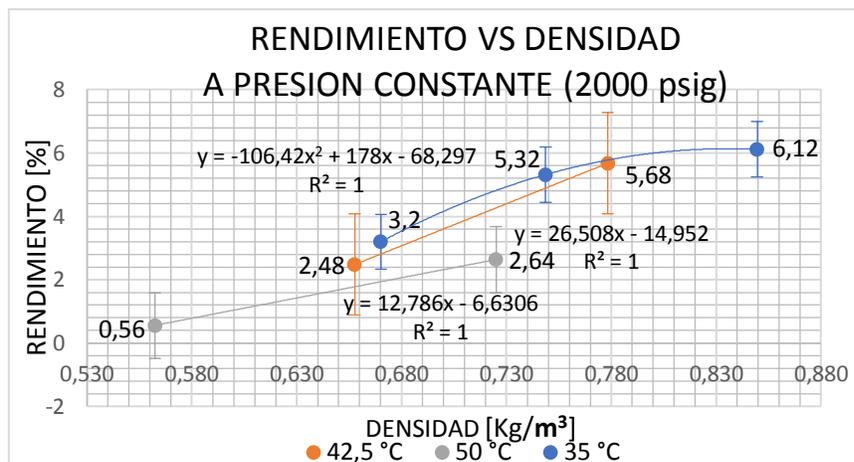
Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 9. Temperatura vs Rendimiento a las distintas condiciones de operación



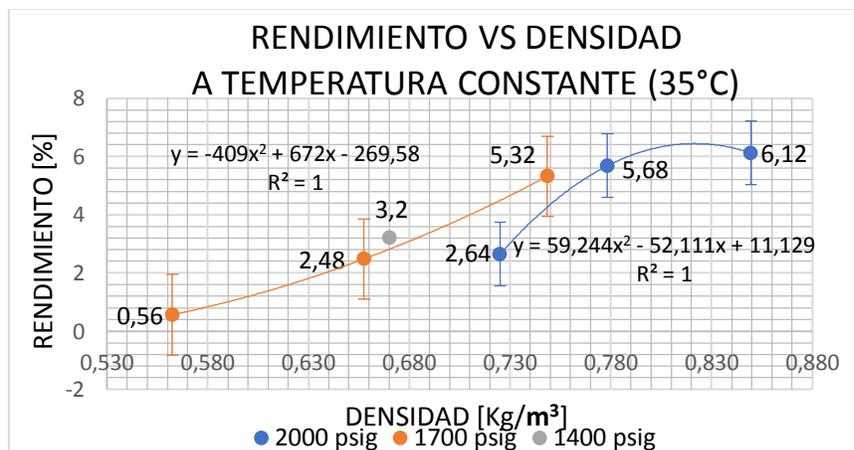
Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 10. Rendimiento vs Densidad manteniendo la presión constante



Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 11. Rendimiento vs Densidad manteniendo la presión constante



Fuente: Elaboración Propia

CALCULO DE LA VISCOSIDAD DEL SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

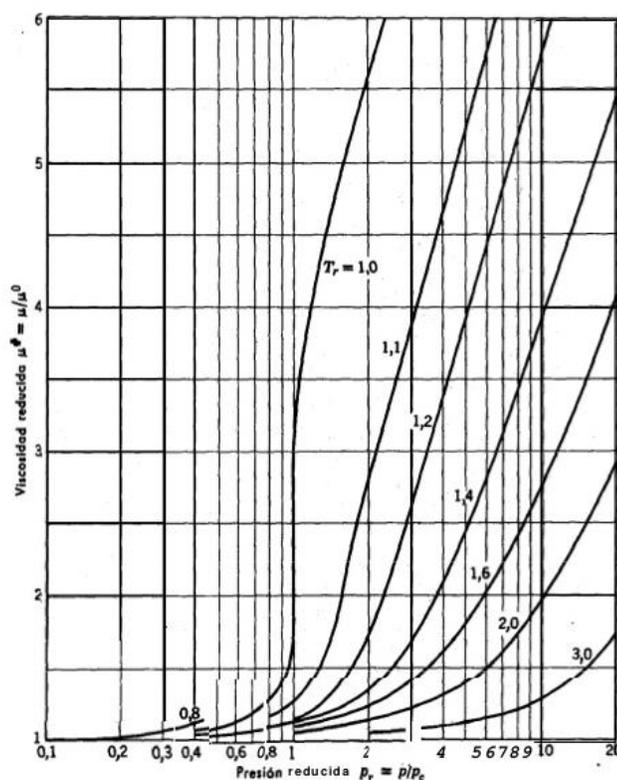
La viscosidad es calculada por el Método de Watson que consiste en:

Determinar la temperatura reducida y la Presión reducida con las siguientes relaciones:

$$Tr = \frac{T}{T_c} ; Pr = \frac{P}{P_c}$$

Utilizar el grafico que se presenta a continuación para determinar la viscosidad reducida

Figura 24 . Viscosidad reducida en función de la presión reducida y la temperatura reducida



Fuente: Fenómenos de Transporte, Byron Bird Cap. 1 Pág. 18

Calcular la viscosidad crítica mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_c = 7,70 * 10^{-7} * M^{1/2} * P_c^{2/3} * T_c^{-1/6}$$

Donde:

μ_c = viscosidad crítica [g/s*cm]

M = peso molecular [g/mol]

P_c = presión crítica [atm]

T_c = temperatura crítica [K]

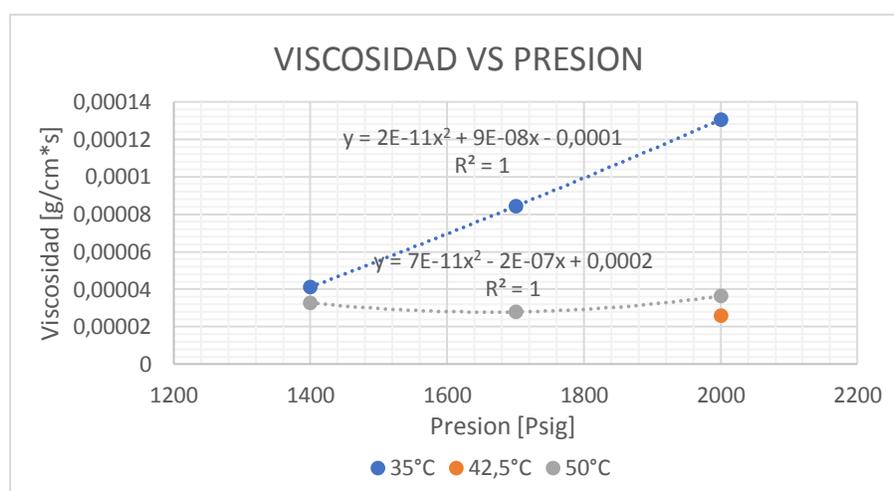
Los datos calculados se muestran resumidos en la tabla que se ve a continuación:

Tabla 23. Viscosidad del Solvente a las distintas Condiciones de Operación

P-T	Pr	Tr	μ_c	μ_r	μ
2000-35	1.9	1.1	5,21579E-05	2,5	0,00013
1700-35	1.6	1.1	4,68285E-05	1,8	8,43E-05
1400-35	1.3	1.1	4,1176E-05	1	4,12E-05
2000-50	1.9	1.6	5,17462E-05	0,5	2,59E-05
2000-43	1.9	1.4	5,19492E-05	0,7	3,64E-05
1700-43	1.6	1.4	4,66411E-05	0,6	2,8E-05
1400-43	1.3	1.4	4,10112E-05	0,8	3,28E-05

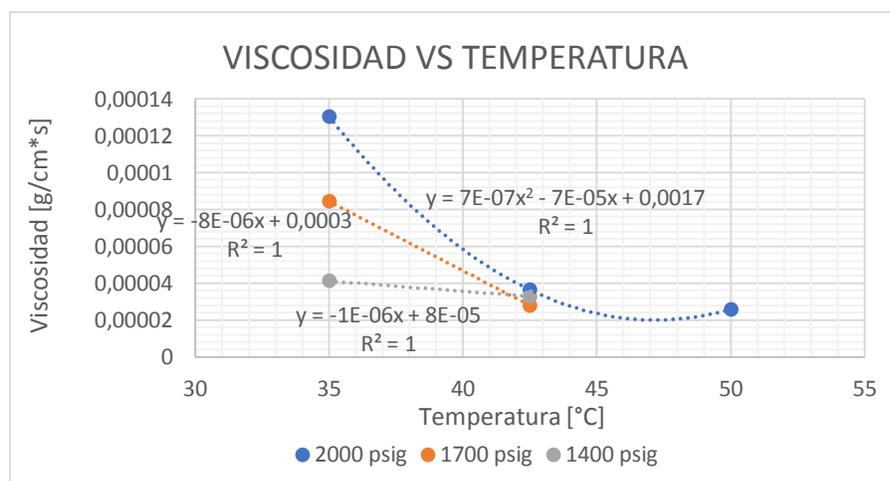
Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 12. Viscosidad vs Presión manteniendo constante la temperatura



Fuente: Elaboración Propia

Gráfico 13. Viscosidad vs Temperatura manteniendo constante la temperatura



Fuente: Elaboración Propia

CALCULO DE LA VELOCIDAD DEL FLUJO DE SOLVENTE A LAS DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

La velocidad de flujo del solvente se calcula con la siguiente formula:

$$v = \frac{\phi 2}{\phi 1} \times \sqrt{\frac{2 \times P}{\rho}}$$

Donde:

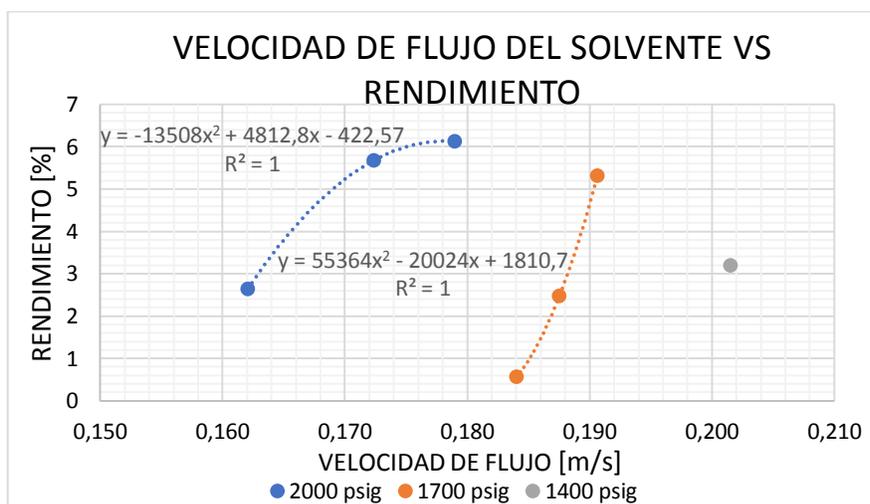
V = velocidad de flujo del solvente

$\phi 1$ y $\phi 2$ = diámetros internos del equipo

P = presión de operación

ρ = densidad del solvente

Gráfico 12. Velocidad de Flujo del Solvente vs Rendimiento



Fuente: Elaboración Propia

COEFICIENTE DE JOULE – THOMPSON

$$h_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

Se presentan despresurizaciones de 1300 psig, 1000 psig y 700 psig por la condición de presión que se presenta en los separadores (700 psig) y la presión de operación, por tanto, esto implicó un descenso de 8.1, 10.8 y 17.9°C respectivamente, con lo que la condición de temperatura en los separadores debería ser mayor a la del extractor para asegurarnos de que el solvente tanto como el soluto no precipiten en las líneas y válvulas y no se tenga interferencia en el proceso, así también asegurarnos de que el solvente este en estado gaseoso y continúe

con su ciclo. Después de los separadores el extracto es colectado a presión atmosférica (LP 9.6 psig), desde 700 psig, presentándose una nueva despresurización de 690.4 psig y por tanto una reducción de 29°C es por esta razón que los extractos se obtienen en estado sólido a pesar que los separadores se encuentren a una temperatura mayor a la del punto de fusión del extracto.

Tabla 24. Coeficientes de Joule Thompson y Diferencial de Temperaturas

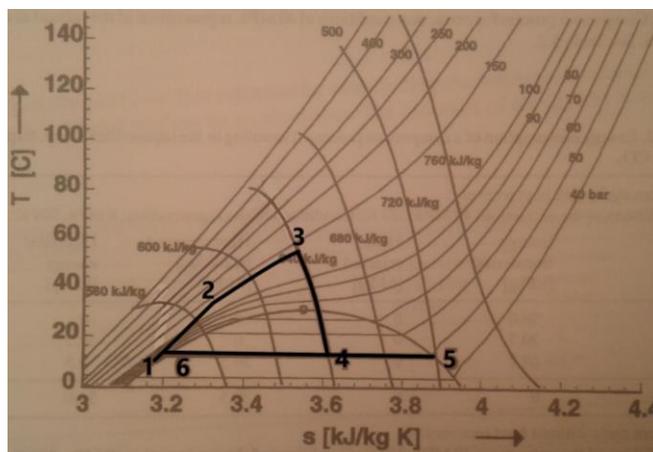
°C/PSI	1400	1700	2000	°C/PSI	1400	1700	2000
35	0.20	0.12	0.09	35	9.6	8.3	8.1
42	0.36	0.20	0.12	42	17.4	13.8	10.8
50	0.66	0.36	0.20	50	31.8	24.8	17.9

Fuente: Elaboración Propia

CICLO DEL SOLVENTE

El equipo opera a través de un circuito de bombeo del solvente al Extractor mediante aire comprimido; el solvente inicialmente se encuentra subenfriado a 5°C y 700 psig (1) contenido en el acumulador en estado líquido para luego ser bombeado al extractor que se encuentra a temperatura y presión de operación (estado crítico según corresponda (1 – 2)), continuando su ciclo hacia los separadores que se encuentran a 700 psig y 60°C (véase efecto Joule-Thompson (2 – 3)), además se produce la despresurización isoentálpica (3 – 4) para luego pasar al estado gaseoso desprendiendo el extracto (soluto) deseado, pasando luego este a un condensador (5 – 6) y pasa nuevamente a ser subenfriado.

Figura 24. Circuito de Bombeo del Solvente en un Proceso de extracción con gas en un diagrama T vs S



Fuente: Gas Extraction, G. Brunner, Pág. 170

PRUEBAS VARIANDO EL TIEMPO Y NUMERO DE EXTRACCIONES

CHOCOLATE: PASTA PURA DE CACAO – EL CEIBO

Nro. de Extracciones: 6

Tiempo de cada Extracción: 6 horas

Tiempo total de Extracción: 36 horas

Temperatura	35,2±0,4	34,3±0,8	35,3±0,6	35,1±0,5	34,3±0,4	34,4±0,4
Presión psig	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	57	54	51	60	48	54
Consumo CO ₂	12	13,5	13	13,5	13	14
masa inicial g	250	217,4	201,3	170,8	162	153,6
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción	4° extracción	5° extracción	6° extracción
1	1,9	1,1	1	1,8	0,2	0,1
2	2,7	1,9	3,5	1,2	1,8	0,3
3	2,9	2,3	1,8	1,1	1,2	1,4
4	2,8	2	2,6	1,2	1	0,4
5	3	2	2,2	1	1,2	0,7
6	2	3,1	2,2	1,1	1,1	1
Total	15,3	12,4	13,3	7,4	6,5	3,9

Nro. de Extracciones: 5

Tiempo de cada Extracción: 8 horas

Tiempo total de Extracción: 40 horas

Temperatura	34,5±0,3	34,6±0,9	34,4±1,4	34,5±1,1	34,9±0,9
Presión psig	2000	2000	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	64	66	63	64	60
Consumo CO ₂	12,5	11,5	13	13	13
masa inicial g	250	211,8	190,6	174,7	161,9
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción	4° extracción	5° extracción
1	1,7	1,3	1,3	0,8	0,6
2	2,1	2,1	3	1,4	1
3	2,4	2,5	1,8	1,9	0,7
4	2,9	1,7	2,4	1,8	1,6
5	2,3	2,8	2	1,7	0,9
6	2	2,1	1,2	1,5	0,7
7	3	2	1,4	1,9	0,7
8	2,5	1,7	1,4	1,3	0,9
Total	18,9	16,2	14,5	12,3	7,1

Nro. de Extracciones: 4

Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 40 horas

Temperatura	35±1,3	34,5±1,5	33,7±1,6	33,4±1,7
Presión psig	2000	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	80	80	81	81
Consumo CO ₂ lb	13	13,5	13	11
masa inicial g	250	159,4	141,1	126,2
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción	4° extracción
1	2,1	1,2	1,1	0,1
2	3,3	1,4	2,4	0,6
3	3,4	1,8	1,6	0,6
4	2,7	1,7	1,7	0,3
5	3,6	1,5	2,8	0,4
6	2,1	3	1,5	0,5
7	2,9	1,9	1,1	0,6
8	2,3	1,4	1,1	0,5
9	2,3	1,6	0,9	0,7
10	2,1	1,3	0,9	0,5
Total	26,8	16,8	15,1	4,8

Nro. de Extracciones: 3

Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 30 horas

Temperatura	34,4±0,7	34,2±1,0	34±0,7
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	79	77	76
Consumo CO ₂	12,5	14	13
masa inicial g	250	129	112,8
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	1,6	0,5	0,4
2	3	0,9	0,6
3	3,1	1,1	0,8
4	3	3,1	0,7
5	3,3	1,4	1,4
6	2,3	1,2	0,8
7	2,1	1,1	0,3
8	2,1	0,9	0,6
9	1,8	0,7	0,4
10	1,7	1,4	0,5
Total	24	12,3	6,5

Replica

Temperatura	33.5 ± 0.9	34.2 ± 1.2	33.9 ± 1.5
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	75	77	76
Consumo CO ₂	11,5	14,5	13
masa inicial g	250	200,5	173
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	1,7	2,8	0,2
2	2,4	3	0,3
3	2,2	2,7	1,2
4	2,1	2,6	0,7
5	2,4	2,8	0,4
6	1,9	1,6	0,6
7	3,5	2,3	0,6
8	3,3	2	0,4
9	1,4	1,8	1,2
10	1,5	1,6	0,5
Total	22,4	23,2	6,1

CHOCOLATE DE LA REGION DE RURRENABAQUE 1

Nro. de Extracciones: 3

Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 30 horas

Temperatura	33,9 ± 0,5	34,1±0,6	34,4±1,2
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	76	76	78
Consumo CO ₂	13,5	12,5	11
masa inicial g	250	223,5	194,6
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	1,3	1,8	0,5
2	2,1	3	1,2
3	1,7	3,3	1,1
4	2,8	3,3	1,6
5	2,6	3,5	1,3
6	2,7	2,6	0,7
7	2	2,4	1,1
8	2	2,6	1
9	1,8	1,9	0,9
10	2,2	2,1	0,8
Total	21,2	26,5	10,2

Replica

Temperatura	34.2 ± 0.8	34.5 ± 1.1	33.6 ± 1.8
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	77	79	77
Consumo CO ₂	12,5	13,5	12
masa inicial g	250	226,3	204,6
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	1,2	1,2	0,6
2	1,7	1,7	1,4
3	1,9	2	1,3
4	1,9	2	1,6
5	2	2,1	0,8
6	2	1,8	1,7
7	1,6	2	1,2
8	2	1,9	1,2
9	3,7	1,3	0,6
10	1,1	1,1	0,8
Total	19,1	17,1	11,2

CHOCOLATE DE LA REGION DE RURRENABAQUE 2

Nro. de Extracciones: 3

Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 30 horas

Temperatura	34,1±0,7	34,0±0,6	34,4±0,7
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	78	76	76
Consumo CO ₂	12,5	14	12,5
masa inicial g	250	215	187,6
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	2,8	2,6	0,4
2	3,2	3,3	0,9
3	3,2	2,9	0,9
4	3,2	3,4	1,1
5	2,9	2,7	1,9
6	2,8	2,3	2,1
7	2,7	2,5	1,2
8	2,5	2,2	1,4
9	2,3	2,1	1,1
10	2,6	2	1,1
Total	28,2	26	12,1

Replica

Temperatura	34.8 ± 0.5	34.6 ± 0.9	35.2 ± 0.5
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	82	81	78
Consumo CO ₂	13	12	12,5
masa inicial g	250	208	187,1
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	2,1	1,7	0,4
2	2,4	3	0,5
3	2,4	1,7	0,8
4	2,5	2,2	0,9
5	2,8	1,8	1,4
6	1,9	1,8	0,7
7	3,2	2,3	0,8
8	2,4	1,5	0,9
9	2,4	1,4	1,1
10	2,4	1,8	0,7
Total	24,5	19,2	8,2

CHOCOLATE DE LA REGION DE RURRENABAQUE Tamarindo

Nro. de Extracciones: 3

Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 30 horas

Temperatura	34,0±0,5	34,3±0,7	33,6±0,8
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	77	80	76
Consumo CO ₂	13	12	14
masa inicial g	250	218,3	200
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	2,3	1,5	0,5
2	3,4	2	1,2
3	2,6	2,2	0,9
4	2,7	2	1,5
5	2,7	1,9	1
6	2,2	3,1	1,5
7	2	1,6	0,6
8	2,1	1,9	1
9	2,1	1,4	0,7
10	0,8	1	1,2
Total	22,9	18,6	10,1

Replica

Temperatura	33.9 ± 1.4	34.3 ± 1.7	33.8 ± 1.6
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	77	76	76
Consumo CO ₂	12,5	10,5	13
masa inicial g	250	225,8	206
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	1,6	1,1	1,2
2	2,1	1,5	1,6
3	1,7	2,3	1
4	2	1,9	1,2
5	2,2	2	1,3
6	2	1,4	1,1
7	1,9	1,6	1,8
8	2,1	1,4	1,2
9	1,7	1,1	1,5
10	1,5	1	0,5
Total	18,8	15,3	12,4

CHOCOLATE DE LA REGION DE RURRENABAQUE Copulate

Nro. de Extracciones: 3

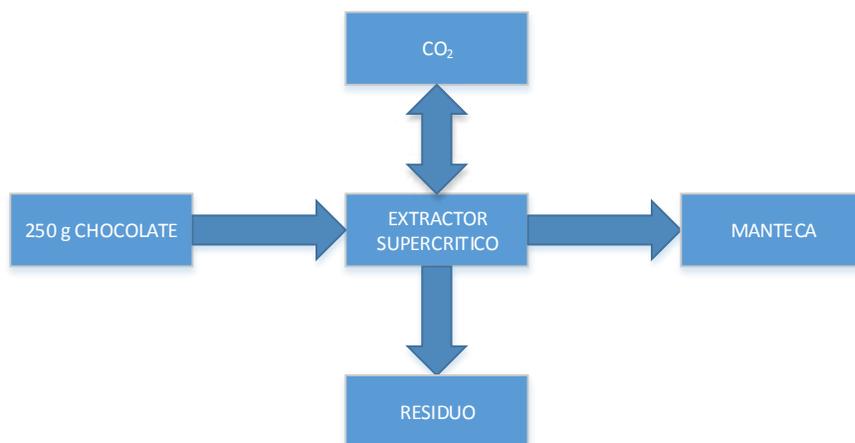
Tiempo de cada Extracción: 10 horas

Tiempo total de Extracción: 30 horas

Temperatura	34,2±1,4	33,7±0,6	34,1±0,6
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	77	78	76
Consumo CO ₂	13,5	12	12
masa inicial g	250	213,6	194
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	2	1	0,6
2	2	1,7	1,1
3	2,6	2,8	2,2
4	2,6	1,2	1,6
5	2,2	2,4	2
6	2	2,2	2,2
7	1,7	1,6	1,3
8	2,4	2,3	1,3
9	1,7	0,9	0,9
10	1,9	1,4	1
Total	21,1	17,5	14,2

Replica

Temperatura	33.7 ± 1.3	34.5 ± 0.9	34.7 ± 0.7
Presión psig	2000	2000	2000
Consumo Kw-h	78	76	78
Consumo CO ₂	14	11,5	13
masa inicial g	250	220,4	203,7
Horas	1° extracción	2° extracción	3° extracción
1	2,2	0,5	0,8
2	1,8	1,6	1,4
3	1,4	2,3	1,4
4	1,5	1,3	1
5	2,5	1,7	1,7
6	1,5	2	1,3
7	1,1	1,2	0,9
8	2	0,9	1
9	1,3	1,3	1,8
10	1,4	2	0,4
Total	16,7	14,8	11,7

BALANCE MASICO DEL PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA**PRUEBAS PRELIMINARES**

Primera Extracción

250,0g = 15,5g (Extracto) + 5,8g (Recuperado con solvente) + 204,5g (Residuo) + 24,2g (Perdidas)

Segunda Extracción

204,5g = 12,4g (Extracto) + 2,2g (Recuperado con solvente) + 189,1g (Residuo) + 0,80g (Perdidas)

Tercera Extracción

189,1g = 13,3g (Extracto) + 1,8g (Recuperado con solvente) + 173,2g (Residuo) + 0,80g (Perdidas)

Cuarta Extracción

173,2g = 7,40g (Extracto) + 1,4g (Recuperado con solvente) + 162,1g (Residuo) + 2,30g (Perdidas)

Quinta Extracción

162,1g = 6,50g (Extracto) + 1,0g (Recuperado con solvente) + 153,6g (Residuo) + 1,00g (Perdidas)

Sexta Extracción

153,6g = 3,90g (Extracto) + 1,8g (Recuperado con solvente) + 147,5g (Residuo) + 0,40g (Perdidas)

INTERPRETACION

Se puede observar en la primera extracción se tiene una pérdida significativa, resultado de la fusión que sufre el chocolate que se encuentra en el cartucho, y queda como parte de un residuo no extraído. Parte del extracto es recuperado utilizando Diclorometano como solvente, y posteriormente mediante la eliminación del solvente en un rota-evaporador.

RELACION MATERIA PRIMA – SOLVENTE

$$R = \frac{250 \text{ g}}{5896.8 \text{ g}} = 0.04 \frac{\text{g chocolate}}{\text{g solvente}}$$

COSTO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO

6 EXTRACCIONES DE 6 HORAS CADA UNA

PROMEDIO MASA DE CO₂ = 13 lb = 5 l

COSTO MATERIA PRIMA (250 g) = 20 bs

COSTO CO₂/lb= 13 bs * 6 días = 78 bs

PRECIO DEL CONSUMO DE ENERGIA = 54 KW-h * 0.5 bs / KW-h = 27 bs * 6 = 162 bs

TOTAL = 260 bs

5 EXTRACCIONES DE 8 HORAS CADA UNA

PROMEDIO MASA DE CO₂ = 13 lb = 5 l

COSTO MATERIA PRIMA (250 g) = 20 bs

COSTO CO₂/lb= 13 bs * 5 días = 65 bs

PRECIO DEL CONSUMO DE ENERGIA = 63 KW-h * 0.5 bs / KW-h = 31,5 bs * 5 = 157,5 bs

TOTAL = 242,5 bs

4 EXTRACCIONES DE 10 HORAS CADA UNA

PROMEDIO MASA DE CO₂ = 13 lb = 5 l

COSTO MATERIA PRIMA (250 g) = 20 bs

COSTO CO₂/lb= 13 bs * 4 días = 52 bs

PRECIO DEL CONSUMO DE ENERGIA = 80 KW-h * 0.5 bs / KW-h = 40 bs * 4 = 160 bs

TOTAL = 232 bs

3 EXTRACCIONES DE 10 HORAS CADA UNA

PROMEDIO MASA DE CO₂ = 13 lb = 5 l

COSTO MATERIA PRIMA (250 g) = 20 bs

COSTO CO₂/lb= 13 bs * 3 días = 39 bs

PRECIO DEL CONSUMO DE ENERGIA = 77 KW-h * 0.5 bs / KW-h = 38.5 bs * 3 = 115.5 bs

TOTAL = 174.5 bs

INTERPRETACION

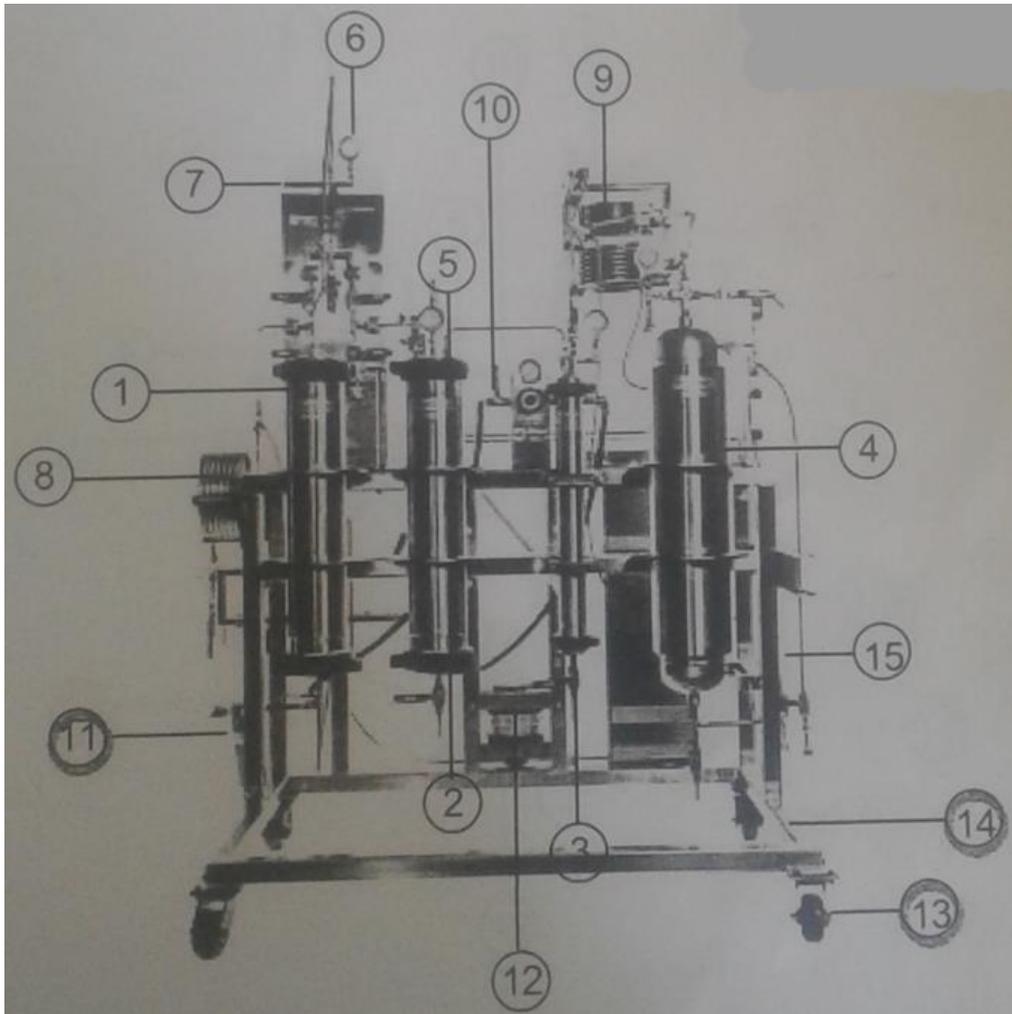
Claramente se trata de obtener una mayor utilidad a un menor costo operativo, sin embargo, puede apreciarse en este análisis de costos que sucede todo lo contrario por lo que:

- Se recomienda incrementar la relación materia prima – solvente, pues de esta manera se obtendría mayores resultados en cuanto a rendimiento, puesto que el equipo trabaja hasta con una capacidad de hasta 2000 g (R = 0.34), y sin variar la cantidad de CO₂ presente, dando un mayor aprovechamiento al equipo, ya que el equipo funciona a escala piloto, inicialmente se parte de 250 g para poder obtener una cantidad significativa de extracto y realizar los análisis necesarios para su caracterización correspondiente.
- El costo de CO₂ representa un costo significativo por lo que se recomienda generar un cilindro de almacenaje exclusivo para la materia prima utilizada, o en todo caso darle un funcionamiento continuo al equipo.

ANEXO B

DESCRIPCION DEL EQUIPO

Figura 25. Equipo de Extracción Supercrítica



Fuente: Eden Labs LLC

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Recipiente de Extracción | 9. Condensador |
| 2. Separador 1 | 10. Regulador |
| 3. Separador 2 | 11. Filtro de Aire |
| 4. Acumulador | 12. Bomba de CO ₂ (Maximizador) |
| 5. Montaje FAC | 13. Rueda de Mobiliario |
| 6. Manómetro | 14. Soporte |
| 7. Válvula de alivio de Presión | 15. Correas de Nylon |
| 8. Intercambiador de Calor | |

El Equipo utilizado para la realizar cada una de las experiencias, ya ha sido previamente instalado durante la ejecución de otros Trabajos anteriores.

Tabla 25. Rango de Operaciones del Equipo de Extracción Supercrítica

2000 PSI Operational Rangers				
Utility	Temperature Range		Hi-Flo	Pressure Range
Extraction Vessel Heater	80-140°F	31-60°C	Extraction Vessel	1200-2000 PSIG 83-138bar
Extraction Vessel Chiller	0-87°F	-20-31°C	Extraction Vessel	1200-2000 PSIG 83-138bar
Separator Heater	130-140°F	54-60°C	Separators	600-900 PSIG 41-62bar
Accumulator Chiller	41-48°F	5-9°C	Accumulator	600-900 PSIG 41-62bar

Fuente: Eden Labs LLC

Tabla 26. Valores de la presión máxima de las válvulas de alivio

Maximum Pressure Relief Valve Pressures	
Cylinder Manifold	1500
Pump Inlet Manifold	1500
Pump Outlet Manifold	2200
Extraction Vessel Manifold	2200
Separator 1	1100
Separator 2	1100
Accumulator	1500

Fuente: Eden Labs LLC

La preparación previa del Equipo incluye:

1. Encender los baños termostáticos tanto del Extractor como de los Separadores.
2. Encender la compresora de aire.
3. Colocar el cilindro que contiene CO₂ líquido, en caso de no estar instalada en el sistema, y su conexión a la línea.
4. Cargar el acumulador con el CO₂ de los cilindros (hasta que se estabilice el sistema aproximadamente 700 psig)
5. Cargar la materia prima en un cartucho elaborado de papel filtro.
6. Una vez cargado el extractor con materia prima, se procede a su cierre hermético y a colocarle las mangueras conectadas a los baños termostáticos.
7. Una vez conectadas todas las líneas, se deja circular cierta 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.

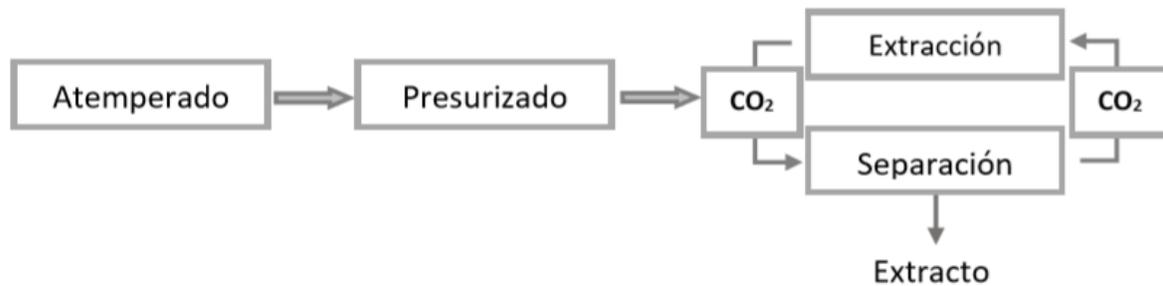
OPERACIÓN Y PARADA DEL EQUIPO

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

1. Verificar que el sistema no se encuentre presurizado, para ello se leen los manómetros, los cuales deben indicar 0 psig en condiciones despresurizadas.
2. Verificar que todas las válvulas del equipo estén cerradas.
3. Verificar que todas las conexiones estén debida y correctamente conectadas.
4. Encender las bombas de los baños termostáticos.
5. Abrir la válvula de la compresora que nos ayudara a presurizar el equipo.
6. Abrir la válvula del cilindro que contiene CO₂ líquido primeramente para cargar el acumulador (con ayuda de la bomba, llenado activo hasta 1000 psig).
7. Abrir las válvulas que permiten el paso del solvente al extractor para inicialmente cargar el mismo hasta una presión de 700 psig.
8. De la misma manera abrir las válvulas para permitir el paso del solvente a los separadores hasta que todo el sistema se estabilice (700 psig)
9. Cerrar nuevamente las válvulas de los separadores para empezar a cargar el Extractor hasta la presión con la cual se operara en el equipo.
10. Encender la bomba, esperar a que se estabilice la presión en el sistema, según sea el requerimiento de la experiencia a realizar, verificando la presión en el manómetro y ajustando manualmente la válvula de aguja.
11. Muestrear según lo requiera el experimento por el tiempo de extracción que así lo requiera la experiencia.
12. Una vez finalizado el experimento se apaga la bomba y se procede a equilibrar las presiones de los manómetros para iniciar la despresurización.
13. A fin de despresurizar las secciones de extracción y separación se debe abrir la válvula de purga hasta que el manómetro indique 0 psig
14. Desconectar los recipientes de extracción y descargar la materia prima agotada.

El proceso de extracción supercrítica consta generalmente de las etapas que se muestran en la Figura 26.

Figura 26. Etapas de una Extracción con Fluidos Supercríticos



Fuente: Mejora de una instalación de extracción con CO₂ supercrítico: Diseño del software de control e incorporación de una bomba de diafragma

- **Atemperado:** En esta etapa se aporta calor hasta llevar al fluido supercrítico a la temperatura de trabajo.
- **Presurizado:** Etapa que va desde la puesta en marcha de la bomba hasta que se alcanza la presión de trabajo.
- **Extracción:** Ya en condiciones estacionarias, el fluido supercrítico entra en contacto con la materia prima de la cual se quiere obtener el extracto, en el interior del extractor.
- **Separación:** Una vez superada la fase de extracción, el FSC pasa al separador, lugar donde se gasifica el FSC, lo que permite la separación del soluto.

RIESGOS Y MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DE 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, 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. 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.