

Universidad Católica de Salta
Facultad de Ingeniería

**ESCALADO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN
SUPERCRÍTICA DE SEMILLAS DE CHÍA (*Salvia hispanica L.*)**

Rubén Emmanuel Cortez
Ingeniería Industrial

2016

*Dedicado a mis padres Marcela y Rubén y a mi
hermana Ayelén, quienes siempre me apoyaron y me
brindaron su amor, su comprensión y sus consejos,
fundamentales para esta etapa de mi vida.
A mis amigos por acompañarme cada día.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por bendecir siempre mi camino.

Al Ing. Gerardo Tita, mi director, mi amigo, quien me enseñó a ser Investigador e Ingeniero, brindándome todo su conocimiento, consejos y experiencias.

A la Universidad Católica de Salta y a la Facultad de Ingeniería por el conocimiento y la formación que me ha brindado.

Índice

ÍNDICE.....	4
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
RESUMEN	11
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	12
1.1. EL PROCESO DE ESCALADO	12
1.2. LA CHÍA	12
1.3. ÁCIDOS GRASOS	14
1.4. LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	16
1.4.1. EL DIÓXIDO DE CARBONO EN LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	17
1.4.2. LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	17
PRIMERA PARTE: LA CHÍA: SEMILLA Y ACEITE	19
2. LA CHÍA	20
2.1. ORIGEN Y ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	20
2.3. DESCRIPCIÓN BOTÁNICA	23
2.4. COMPOSICIÓN Y ASPECTOS NUTRICIONALES DE LA SEMILLA DE CHÍA.....	26
2.4.1. ÁCIDOS GRASOS.....	26
2.4.2. PROTEÍNAS Y AMINOÁCIDOS.....	27
2.4.3. VITAMINAS Y MINERALES	27
2.4.4. ANTIOXIDANTES.....	27
3. LA CHÍA, UNA PRODUCCIÓN EN CRECIMIENTO	28
3.1. DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA Y PRODUCCIÓN.....	28
3.2. INTRODUCCIÓN DE LA CHÍA EN ARGENTINA	29
3.3. PRODUCCIÓN DE CHÍA EN LA PROVINCIA DE SALTA	30
3.3. PRODUCCIÓN MUNDIAL.....	32
3.4. ANÁLISIS DEL MERCADO	33
3.4.1. OFERTA	33
3.4.2. DEMANDA.....	34
3.5. COMERCIALIZACIÓN Y CONSUMO	35
3.5.1. REQUERIMIENTOS LEGALES DE LAS SEMILLAS DE CHÍA	35
3.5.2. USOS.....	35
4. EL ACEITE DE CHÍA.....	37
4.1. CARACTERÍSTICAS.....	37
4.2. REQUERIMIENTOS LEGALES DEL ACEITE	37
4.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN.....	38
4.3.1. EXTRACCIÓN POR SOLVENTE	38
4.3.2. EXTRACCIÓN POR PRENSADO	39
4.3.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	40
4.3.4. COMPARACIÓN.....	41
SEGUNDA PARTE: EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO DE MATRICES SÓLIDAS.....	43
5. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	44
6. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE EXTRACCIÓN	49
6.1 INTRODUCCIÓN.....	49
6.2 EL PROCESO DE EXTRACCIÓN	49

6.2.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN	49
6.2.2 LOS MECANISMOS DE TRANSPORTE EN FASE SÓLIDA	50
6.2.3. EXTRACCIÓN DE SUSTANCIAS DE SÓLIDOS CON SOLVENTES SUPERCRÍTICOS	55
6.2.3.1 TOTAL DE EXTRACTO	55
6.2.3.2 TASA DE EXTRACCIÓN.....	58
6.2.3.3 CANTIDAD RESTANTE DEL EXTRACTO EN EL SÓLIDO	59
6.2.3.4 CONCENTRACIÓN DEL EXTRACTO EN EL SOLVENTE SUPERCRÍTICO	60
7. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA EXTRACCIÓN	62
7.1. INTRODUCCIÓN.....	62
7.2. PARÁMETROS DE LA EXTRACCIÓN	62
7.2.1. PRESIÓN.....	62
7.2.2. TEMPERATURA	62
7.2.3. DENSIDAD	64
7.2.4. RELACIÓN DE SOLVENTE	64
7.2.5. TIEMPO DE EXTRACCIÓN	67
7.2.6. USO DE COSOLVENTES.....	67
7.3. PARÁMETROS QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN.....	67
7.3.1. SOLUBILIDAD.....	68
7.3.2. TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS	68
7.3.3. CONTENIDO DE HUMEDAD.....	70
8. PLANTA PILOTO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.....	72
8.1. INTRODUCCIÓN.....	72
8.2. ESQUEMA DE LA PLANTA PILOTO	72
8.3. DESCRIPCIÓN ACTUAL DE LA PLANTA PILOTO	72
8.3.1. CIRCUITO PRINCIPAL: TRAMO DE ALTA PRESIÓN.....	73
8.3.2. CIRCUITO PRINCIPAL: TRAMO DE BAJA PRESIÓN.....	77
8.4. INSTALACIÓN DE LA BOMBA MAXIMATOR.....	80
8.4.1. DESCRIPCIÓN	80
8.4.2. FUNCIONAMIENTO	80
8.5. TIPOS DE UNIONES.	83
8.5.1. UNIONES HIP.....	83
8.5.2. UNIONES ABALOK.....	84
8.6. INSTALACIÓN DE MEDIDOR DEL CAUDAL MÁSSICO DEL CO ₂	84
8.7. SISTEMA DE INSTRUMENTACIÓN, CONTROL Y AUTOMATIZACIÓN	87
8.7.1. OBJETIVOS DE CONTROL DE LOS SISTEMAS.....	87
8.7.2. IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO ASIGNADO	87
8.7.3. ELECCIÓN DE LAS ESTRATEGIAS DE CONTROL	88
8.7.4. TIPOS DE VARIABLES	89
8.7.5. IDENTIFICACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO ASIGNADO.....	90
8.7.5. ESTRATEGIAS DE CONTROL EN LA PLANTA PILOTO.....	93
9. EXTRACCIÓN DE ACEITE DE CHÍA (<i>SALVIA HISPÁNICA L.</i>) CON CO₂ SUPERCRÍTICO	94
9.1. INTRODUCCIÓN.....	94
9.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	95
9.2.1. MATERIAL VEGETAL.....	95
9.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS SEMILLAS.....	95
9.2.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	95
9.2.4. MODELADO MATEMÁTICO	95
9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	96
9.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	96
9.3.2. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	96
9.3.3. CURVAS Y CINÉTICA DE EXTRACCIÓN.....	97

9.3.4. MODELADO MATEMÁTICO	100
9.3.5. ANÁLISIS ENERGÉTICO	102
9.3.5. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS ACEITES EXTRAÍDOS	104
TERCERA PARTE: ESCALADO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE SEMILLAS DE CHÍA	106
10. INTRODUCCIÓN AL ESCALADO	107
10.1. CASO DE ANÁLISIS: PRIMERA PLANTA COMERCIAL DE TRATAMIENTO SUPERCRÍTICO DE MADERA EN EL MUNDO.	107
10.1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	107
10.1.3. EXPERIENCIA EN PLANTA PILOTO.....	109
10.1.4. PLANTA DE TRATAMIENTO SUPERCRÍTICO DE MADERA A ESCALA INDUSTRIAL	109
11. TEORÍA DEL ESCALADO.....	111
11.1. SEGURIDAD EN LAS OPERACIONES CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	111
11.1.2. RIESGOS TERMODINÁMICOS	112
11.1.3. RIEGOS QUÍMICOS.....	112
11.2. PLANTA DE EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (SCF) A GRAN ESCALA: DISEÑO Y OPERACIÓN.....	113
12. ESCALADO DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE SEMILLAS DE CHÍA	115
12.1. INTRODUCCIÓN	115
12.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	116
12.2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	116
12.2.2. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	116
12.2.3. EXPERIMENTOS CINÉTICOS	116
12.2.4. EXPERIMENTOS DE SCALE-UP.....	117
12.3. MODELO MATEMÁTICO	118
12.3.1. CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL LECHO	118
12.3.2. CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL EXTRACTOR	118
12.3.3. CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DE UN NUEVO EXTRACTOR.....	118
13. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS FUTURAS	120
ANEXO I. DIAGRAMA P&ID	121
ANEXO II. PLANO DEL EXTRACTOR	123
ANEXO III. ENSAMBLAJE MEDIDOR DE FLUJO	125
ANEXO IV. INFORME DE CONTENIDO DE LÍPIDOS Y HUMEDAD EN CHÍA	127
ANEXO V. PLANILLAS DE EXTRACCIÓN 1 A 6	129
ANEXO VI. ANÁLISIS DE CONTENIDO DE ACEITE.....	136
BIBLIOGRAFÍA	138

Lista de Tablas

TABLA 1.1. VALORES CRÍTICOS DE ALGUNOS COMPONENTES PUROS USADOS EN FSC	17
TABLA 2.1. CLASIFICACIÓN BOTÁNICA DE LA SALVIA HISPANICA L	23
TABLA 2.2.COMPOSICIÓN DE SEMILLAS DE CHÍA Y OTROS CEREALES DE IMPORTANCIA A NIVEL MUNDIAL	26
TABLA 2.3. CONTENIDO DE ACEITE Y COMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS ESENCIALES DE LAS SEMILLAS DE CHÍA, LINAZA y SACHA INCHI	27
TABLA 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LA LOCALIZACIÓN DE LOS SITIOS DE CULTIVO DE LA CHÍA ⁴	28
TABLA 3.2. LUGARES EN LOS QUE LOS NUEVOS CULTIVOS INDUSTRIALES HAN SIDO EVALUADOS O CULTIVADOS	29
TABLA 3.3. DISTRIBUCIÓN DEPARTAMENTAL EN HECTÁREAS	31
TABLA 3.4. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE CHÍA	32
TABLA 4.1. EXIGENCIAS DEL ACEITE DE CHÍA SEGÚN EL CÓDIGO ALIMENTARIO ARGENTINO	38
TABLA 4.2. COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES VEGETALES	42
TABLA 8.1. VARIABLES DEL SISTEMA	88
TABLA 8.2. SISTEMAS DE CONTROL DE LA PLANTA PILOTO	93
TABLA 9.1. RESULTADOS ANÁLISIS DE CONTENIDO DE HUMEDAD Y ACEITE	96
TABLA 9.2. RESULTADOS DE LAS EXTRACCIONES DE ACEITE DE CHÍA	96
TABLA 9.3. RENDIMIENTO Y CAUDAL ACUMULADO EN LAS EXTRACCIONES DE ACEITE DE CHÍA	96
TABLA 9.4. VALORES DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL CO ₂ A LO LARGO DEL CICLO DE EXTRACCIÓN	103
TABLA 9.5. TIPO DE PROCESO TERMODINÁMICO DENTRO DEL CICLO, COMPONENTE QUE REALIZA EL TRABAJO Y CAMBIOS DE ENERGÍA	103
TABLA 9.6. ANÁLISIS DE ACIDEZ E ÍNDICE DE PERÓXIDOS	105
TABLA 9.7. COMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LOS ACEITES DE CHÍA	105
TABLA 10.1. DATOS CLAVE DE LA PRIMERA PLANTA DE TRATAMIENTO SUPERCRÍTICO DE LA MADERA SUPERCRÍTICO EN COMPARACIÓN CON EL DE ESCALA PILOTO	109
TABLA 12.1. RESULTADOS Y COMPARACIÓN ESCALADO	119

Lista de Figuras

FIGURA 1.1. ESCALADO ASCENDENTE (<i>SCALE-UP</i>) Y DESCENDENTE (<i>SCALE-DOWN</i>)	13
FIGURA 1.2. SEMILLAS DE CHÍA BLANCAS Y NEGRAS	13
FIGURA 1.3. SERIES O FAMILIAS DE ÁCIDOS GRASOS	15
FIGURA 1.4. DIAGRAMA PRESIÓN – TEMPERATURA PARA UNA SUSTANCIA PURA.....	16
FIGURA 2.1. IMAGEN ORIGINAL DEL LIBRO “HISTORIA GENERAL DE LAS COSAS DE NUEVA ESPAÑA” DONDE SE HACE MENCIÓN A LA CHÍA.....	21
FIGURA 2.2. IMAGEN ORIGINAL DEL LIBRO “HISTORIA GENERAL DE LAS COSAS DE NUEVA ESPAÑA” DONDE SE ILUSTR LA PLANTA DE CHÍA.....	21
FIGURA 2.3. PINTURA DE LA PLANTA DE <i>SALVIA HISPANICA L.</i>	24
FIGURA 2.4. FLORES DE LA PLANTA DE CHÍA.....	25
FIGURA 2.5. SEMILLAS DE CHÍA.....	25
FIGURA 3.1. ZONAS DE MAYOR PRODUCCIÓN DE CHÍA EN EL NOA	30
FIGURA 3.2. VENTA DE PRODUCTOS CON ADVERTENCIAS SOBRE SALUD Y NUTRICIÓN (HNR) CONTRA VENTAS DE NUEVOS ALIMENTOS, INTRODUCIDOS AL MERCADO EN 2009 Y 2010.....	35
FIGURA 2.6. USOS DE LA CHÍA.....	36
FIGURA 4.1. ACEITE DE CHÍA CÁPSULAS.....	37
FIGURA 4.2. PRENSA DE TORNILLO HELICOIDAL PARA EXTRACCIÓN DE ACEITE	40
FIGURA 4.3. PARTES DE PRENSA DE TORNILLO HELICOIDAL.....	40
FIGURA 5.1. EXTRACTOR USADO EN LA PLANTA DE DESCAFEINADO CON DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO DE <i>MAXWELL HOUSE COFFEE COMPANY</i> , HOUSTON, TEXAS	45
FIGURA 5.2. PRIMER PROCESO DE DESCAFEINADO SEMICONTINUO MEDIANTE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS DESARROLLADO Y COMERCIALIZADO.	46
FIGURA 5.3. IMAGEN DE LA PORTADA DE LAS PATENTES ZOSEL, KATZ Y O'BRIEN	47
FIGURA 5.4. PLANTA DE DESCAFEINADO DE TÉ.....	48
FIGURA 6.1. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA EXTRACCIÓN DE GAS DE MATERIAL SÓLIDO.....	50
FIGURA 6.2. ALGUNOS EJEMPLOS DE MATERIALES SÓLIDOS TRABAJADOS	51
FIGURA 6.3. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE UN SUSTRATO SÓLIDO EN UN LECHO FIJO	52
FIGURA 6.4. SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA CÉLULA VEGETAL	53
FIGURA 6.5. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE UNA MEMBRANA PRIMARIA	54
FIGURA 6.6. SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA CÉLULA VEGETAL	54
FIGURA 6.7. CURVA DE EXTRACCIÓN INTEGRAL	56
FIGURA 6.8. CURSO DE UNA EXTRACCIÓN A PARTIR DE MATERIAL SÓLIDO QUE SE ILUSTR EN SECUENCIAS LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN PARA EL SUSTRATO SÓLIDO Y EL SOLVENTE SUPERCRÍTICO	57
FIGURA 6.9. CURVA DE TASA EXTRACCIÓN. CANTIDAD DE EXTRACTO EN CIERTO INTERVALO DE TIEMPO, EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE EXTRACCIÓN, CANTIDAD DE SOLVENTE, O DEL CONTENIDO DE EXTRACTO QUE QUEDA EN EL SÓLIDO O LA FRACCIÓN DE LA CANTIDAD DE SUSTANCIAS EXTRAÍBLES.....	58
FIGURA 6.10. CANTIDAD RESTANTE DE EXTRACTO EN EL SÓLIDO.....	60
FIGURA 6.11. CONCENTRACIÓN DE EXTRACTO EN EL SOLVENTE SUPERCRÍTICO	61
FIGURA 7.1. DEPENDENCIA DE LA CANTIDAD DE EXTRACTO DE PRESIÓN. EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE LOS GRANOS DE CAFÉ CRUDOS CON ÓXIDO NITROSO SUPERCRÍTICO	63
FIGURA 7.2. DEPENDENCIA DE LA CANTIDAD DE TASA DE EXTRACCIÓN EN LA TEMPERATURA. EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE LOS GRANOS DE CAFÉ CRUDOS CON ÓXIDO NITROSO SUPERCRÍTICO (N_2O)	63
FIGURA 7.3. DEPENDENCIA DE LA EXTRACCIÓN SOBRE LA DENSIDAD. EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE LOS GRANOS DE CAFÉ CRUDOS CON ÓXIDO NITROSO SUPERCRÍTICO (N_2O)	64
FIGURA 7.4. DEPENDENCIA DE LA CANTIDAD DE EXTRACTO EN LA PROPORCIÓN DE SOLVENTE. EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE LOS GRANOS DE CAFÉ CRUDOS CON ÓXIDO NITROSO SUPERCRÍTICO (N_2O)	65
FIGURA 7.5. DEPENDENCIA DE LA TASA DE EXTRACCIÓN DE SOLVENTE. EN PROPORCIONES ELEVADAS DE SOLVENTES SE OBTIENE UN MÁXIMO.....	66
FIGURA 7.6. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE EXTRACCIÓN DEL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DEL SUSTRATO SÓLIDO.....	69
FIGURA 7.7. LÍMITE DE TRANSFERENCIA DE MASA POR PEQUEÑAS PARTÍCULAS SÓLIDAS. EXTRACCIÓN DE TEOBROMINA DE CÁSCARAS DE SEMILLAS DE CACAO.....	69
FIGURA 7.8. ROMERO POST EXTRACCIÓN CON ASPECTO APELMAZADO	70
FIGURA 7.9. CHÍA POST EXTRACCIÓN CON ASPECTO NORMAL	71
FIGURA 8.1. ESQUEMA GENERAL DE LA PLANTA PILOTO	73

FIGURA 8.2. TRAMO DE ALTA PRESIÓN	74
FIGURA 8.3. IZQ: VÁLVULA DE ASIENTO BLANDO INSTALADA EN LA PLANTA PILOTO. DER: VISTA EN CORTE	74
FIGURA 8.4. EXTRACTOR. 1. CUERPO. 2. TAPA.....	75
FIGURA 8.5. CARTUCHO. IZQ: CUERPO CILÍNDRICO. CENTRO: TAPA. DER: ARMADO DE TAPA Y CONTRATAPA..	76
FIGURA 8.6. IZQ: RESISTENCIAS CALEFACTORES INSTALADAS	76
FIGURA 8.7. TRAMO DE BAJA PRESIÓN	77
FIGURA 8.8. SEPARADOR.....	78
FIGURA 8.9. IZQ: BUFFER. DER: UNIDAD CONDENSADORA	79
FIGURA 8.10. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LA BOMBA DE ALTA PRESIÓN MAXIMATOR.....	81
FIGURA 8.11. MONTAJE DE BOMBA DE ALTA PRESIÓN MAXIMATOR	82
FIGURA 8.12. COMPONENTES DE LA UNIÓN TUERCA Y VIROLA DE HIP	83
FIGURA 8.13. UNIÓN ENSAMBLADA.....	83
FIGURA 8.14. UNIÓN ABALOK. IZQ: PRE-ENSAMBLADO A MANO. DER: UNIÓN ARMADA	84
FIGURA 8.15. TRANSMISOR REHONIK RHE 08. PARTE FRONTAL.	85
FIGURA 8.16. SENSOR REHONIK RHM 03. PARTE FRONTAL Y TRASERA.	86
FIGURA 8.17. MUESTRA DE CONEXIONES	86
FIGURA 8.18. DIAGRAMA DE BLOQUE CON LAZO CERRADO	89
FIGURA 8.19. ESQUEMA GENERAL DE DISTRIBUCIÓN DE VARIABLES.....	90
FIGURA 8.20. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN LA BOMBA	90
FIGURA 8.21. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL EXTRACTOR	91
FIGURA 8.22. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL LA VÁLVULA REGULADORA	91
FIGURA 8.23. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL SEPARADOR.....	92
FIGURA 8.24. VARIABLES QUE INTERVIENEN EN BUFFER	92
FIGURA 9.1. CURVA DE EXTRACCIÓN 1	97
FIGURA 9.2. CURVA DE EXTRACCIÓN 2	97
FIGURA 9.3. CURVA DE EXTRACCIÓN 3	98
FIGURA 9.4. CURVA DE EXTRACCIÓN 4	98
FIGURA 9.5. CURVA DE EXTRACCIÓN 5	99
FIGURA 9.6. CURVA DE EXTRACCIÓN 6	99
FIGURA 9.7. RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN VS TIEMPO	100
FIGURA 9.8. CONCENTRACIÓN DE LÍQUIDO VS TIEMPO	101
FIGURA 9.9. CONCENTRACIÓN DE LÍQUIDO VS LONGITUD DE LA COLUMNA	101
FIGURA 9.10. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDO VS LONGITUD DE LA COLUMNA	102
FIGURA 9.1. DIAGRAMA TS – CICLO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	103
FIGURA 10.1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA VISUALIZACIÓN DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DE LA MADERA SUPERCRÍTICO	108
FIGURA 10.2. VISTA PANORÁMICA DE PLANTA SUPERWOOD. HAMPEN, DINAMARCA ⁸¹	110
FIGURA 11.1. CURVAS TÍPICAS DE EXTRACCIÓN	116

*"El conocimiento no es una vasija que se llena, sino un
fuego que se enciende"*

Plutarco
(46 - 120 a.C.)

RESUMEN

El presente proyecto se plantea como continuación del trabajo desarrollado por el Ingeniero Gerardo Tita, en su Trabajo Final “*Diseño y Construcción de una planta piloto multipropósito de CO₂ supercrítico*”, fruto de la labor realizada en el Laboratorio de Fluidos Supercríticos de la Universidad Católica de Salta desde el año 2013.

En consideración con las muestras y los resultados obtenidos de alto valor añadido utilizando como materias primas pimentón, tabaco, ají cayena y ají criollo, propios de los valles calchaquíes de la provincia de Salta, se propone la extracción supercrítica de semillas de chía, un sustrato revalorizado con tendencia al crecimiento en la región con el objeto de realizar el proceso de escalado de la planta piloto a una escala comercial.

El trabajo está dividido en tres partes. La primera parte se refiere al origen e historia de la semilla de chía, su descripción botánica, propiedades físicas, aspectos nutricionales y características fisicoquímicas. Se hace hincapié en la distribución geográfica y producción a nivel mundial y nacional para centrarse en la región del noroeste argentino y más específicamente en la provincia de Salta. Además se da conocimiento de los métodos de obtención del aceite para establecer comparaciones entre ellos.

En la segunda parte se expone el proceso de extracción supercrítica empleando CO₂, acompañado de la descripción de la Planta Piloto en su estado actual, analizando sus componentes y funciones. Se realiza una comparación con el estado anterior de la planta, mostrando la instalación realizada de los componentes durante el tiempo de trabajo. Luego se desarrolla la parte experimental del proceso de extracción de las muestras de semilla de chía, el análisis de las curvas de extracción, utilizando la metodología aplicable a la extracción de cualquier otra matriz vegetal.

La tercera parte presenta los fundamentos teóricos necesarios para determinar los parámetros del escalado (*scale-up*) del proceso de extracción supercrítica de semillas de chía para luego aplicarlos mostrando el desarrollo del producto desde la escala de laboratorio a escala industrial.

Finalmente se exponen las conclusiones generales obtenidas a partir de este trabajo, y en base a ellas las perspectivas futuras.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

En el escenario de la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías, está presente siempre la problemática de cómo convertir en una estructura económica de producción los conocimientos logrados en el laboratorio, concatenándolos con otros conocimientos ya establecidos para poder llegar, de esa forma, a una escala comercial de producción¹.

Planteado este escenario se presenta este proyecto como un trabajo de Ingeniería, con el propósito de llevar a cabo el proceso de escalado de una planta de escala piloto a una planta de escala comercial, incluyendo los parámetros y procedimientos necesarios y adecuados; su finalidad es determinar un método adecuado para el escalado, de allí que su alcance se centra en la investigación científica y no en aspectos relacionados a los costos.

Para el escalado se utilizará como materia prima la semilla de chía, de la que se obtendrá su aceite a partir del proceso de extracción con dióxido de carbono en estado supercrítico.

La elección del proceso y el producto se justifica porque la producción de semillas de chía se encuentra en pleno crecimiento en la provincia de Salta, sumado a que se cuenta con la Planta Piloto de Extracción Supercrítica del Laboratorio de Fluidos Supercríticos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Salta.

1.1. El proceso de escalado

González Castellanos¹ define al escalado como el proceso mediante el cual se logra la exitosa puesta en marcha y la operación económica de una unidad a escala comercial basándose, al menos en parte, en resultados de investigaciones realizadas a una escala más pequeña.

Así también expone que al proceso de Investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) se lo puede considerar dividido en 5 etapas, niveles o escalas; a saber, son: Laboratorio, Banco, Piloto, Semi-industrial, Industrial. Esta división es la básica, utilizándose también otras denominaciones para cada una. Cada etapa se realiza generalmente en secuencia; además, para procesos que son conocidos se puede obviar alguna etapa y así pasar, por ejemplo, de la escala de laboratorio a la escala industrial.

Sabiendo que el escalado consiste en pasar de una escala a otra para el desarrollo de un nuevo producto, es posible determinar que al pasar de escala en forma ascendente, por ejemplo de laboratorio a banco, se está realizando un *scale-up* o escalado ascendente, y el proceso inverso será el *scale-down* o escalado descendente; esto se muestra en la Figura 1.1. Entonces se puede definir al *scale-up* como el proceso de desarrollo de un nuevo producto o tecnología, que va desde la escala de laboratorio hasta la escala industrial.

1.2. La Chía

El término chía (*Salvia hispanica L.*) se refiere a un pequeño grupo de plantas anuales pertenecientes a la familia *Lamiaceae* o *Labiatae*². Las semillas de chía son interesantes en varios aspectos. Originarias del sur de México y Guatemala; pertenecen al grupo de las plantas utilizadas para la obtención de aceites esenciales, como la menta, el orégano, el romero, entre otras. Además, son la fuente vegetal más rica de ácidos grasos omega-3 conocidos, y contienen antioxidantes naturales.

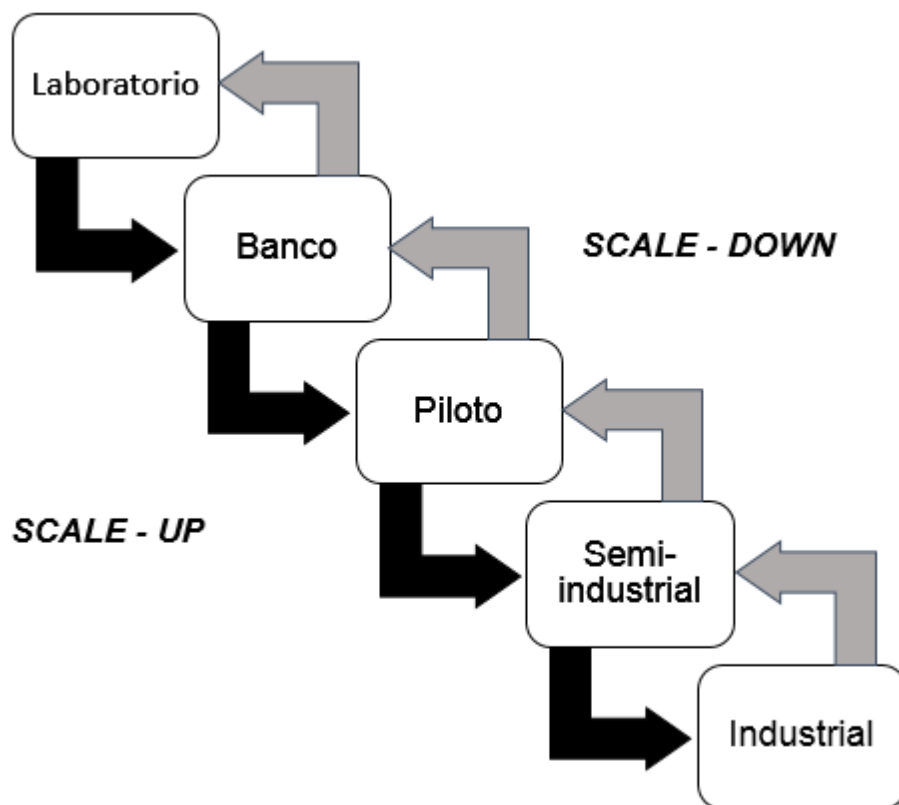


Figura 5.1. Escalado ascendente (*scale-up*) y descendente (*scale-down*)



Figura 1.6. Semillas de chía blancas y negras

Las semillas de chía eran un importante alimento básico para los mesoamericanos en tiempos precolombinos³. Han sido cultivadas en México durante miles de años, y la reciente evaluación de sus propiedades y los posibles usos han demostrado que tienen un alto valor nutricional con alto contenido de ácido linolénico, fibra dietética, y proteína⁴. Las semillas de chía son pequeñas, con tres semiejes desiguales (mayor promedio eje 2-2,25 mm)⁵.

A pesar de que la gente comúnmente se refiere a ella como la chía, a lo que realmente se están refiriendo es a la semilla de la planta. Más específicamente, a una semilla oleaginosa que contiene más de un 32% de aceite.

Hay dos colores de semillas, blanco y negro (Figura 1.2.). Algunos afirman que las semillas blancas son más potentes, pero éste no es el caso ya que las semillas negras tienen valores más altos en antioxidantes. Ambas semillas contienen esencialmente la misma cantidad de omega-3, proteínas, fibra, etc⁶.

La chía ha sido objeto de atención, entre varios cultivos alternativos, para la producción industrial en el Noroeste de Argentina, a través de *Northwestern Argentina Regional Project* (Proyecto Regional del Noroeste de Argentina)⁷.

1.3. Ácidos Grasos

Existen básicamente tres series o familias de ácidos grasos que se originan de la posición del enlace o de los dobles enlaces en la estructura hidrocarbonada de los ácidos grasos. La nomenclatura química estándar, según la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), enumera a los ácidos grasos considerando al carbono que posee la función ácida o carboxílica como carbono 1, y así, sucesivamente, enumera los carbonos hasta alcanzar el grupo metilo terminal. Esta nomenclatura es difícil de identificar, por eso el investigador Holman, plantea enumerar los ácidos grasos desde su extremo metilo terminal, es decir, al revés de la notación de la IUPAC. De acuerdo con esta nueva notación, la β -oxidación de un ácido graso no produce un cambio en la enumeración de sus carbonos. Como el metilo terminal es, en realidad, el extremo de la molécula, Holman propone designarlo como carbono omega (ω) (o n , como notación alternativa pero menos utilizada), correspondiente a la última letra del alfabeto griego. Al observar la estructura de los ácidos grasos insaturados, según esta nomenclatura, se concluye que existen tres grandes grupos de ácidos grasos, según la posición de su o sus dobles enlaces⁸.

El primer grupo, cuyo primer doble enlace está entre los carbonos 9 y 10, se identifica como perteneciente a la serie o familia omega-9 (ω -9 o n -9) y su principal componente es el ácido oleico, un ácido graso abundante tanto para el mundo vegetal como animal. El segundo grupo de ácidos grasos posee su primer doble enlace entre los carbonos 6 y 7 y se identifica como perteneciente a la serie o familia omega-6 (ω -6 o n -6). El principal componente de esta serie es el ácido linoleico (omega-6). Este ácido graso es particularmente abundante en los aceites vegetales terrestres. Finalmente, el tercer grupo de ácidos grasos posee su primer doble enlace entre los carbonos 3 y 4 y se lo identifica como perteneciente a la serie o familia omega-3 (ω -3 o n -3)⁸.

Las familias omega-9, omega-6 y omega-3 no son las únicas, ya que en la naturaleza se encuentran los ácidos grasos omega-7 y omega-11, pero son minoritarios. La Figura 1.3

recoge la enumeración y la posición de los dobles enlaces de las tres familias o series de ácidos grasos omega-9, omega-6 y omega-3, más importantes⁸.

Los Ácidos Grasos Esenciales (AGE) son aquellos ácidos grasos que el organismo no puede sintetizar, por lo que tiene que ser obtenidos a través de la dieta. Hay dos familias de ácidos grasos esenciales: los omega-3 (ω -3) y los omega-6 (ω -6). Dado que estos ácidos grasos no están saturados de átomos de hidrógeno (H) (y tienen más de un enlace doble entre los átomos), se denominan ‘ácidos grasos poliinsaturados’ (PUFAs por sus siglas en inglés). La mayoría de los PUFAs provienen de las plantas y los pescados grasos⁹.

Existen tres tipos principales de ácidos grasos omega-3 que se ingieren a través de los alimentos y que el organismo utiliza: el ácido alfa-linolénico (ALA) y los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga, el ácido eicosapentaenoico (EPA) y el ácido docosahexaenoico (DHA). Una vez ingeridos, el cuerpo convierte los ALA en EPA y DHA, los dos tipos de ácidos grasos omega-3 más fácilmente asimilables por el organismo. La mayoría de los ácidos grasos omega-6 se consumen en la dieta a partir de aceites vegetales como el ácido linoleico (LA). El organismo convierte el ácido linoleico en los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga: gamma-linolénico (GLA) y ácido araquidónico (AA). El AA también se puede consumir directamente de la carne, y el GLA se ingiere a partir de varios aceites de origen vegetal⁹.

El cuerpo humano utiliza estas sustancias para multitud de procesos biológicos, jugando un papel relevante en cuestión de rendimiento en el entrenamiento y mejorando la composición corporal junto a una dieta adecuada. La ingesta suficiente de ácidos grasos poliinsaturados (omega-3 y omega-6) es importante por el papel crucial que desempeñan en el desarrollo y mantenimiento de una correcta función cerebral, de la visión, de las respuestas inmunitarias e inflamatorias y de la producción de moléculas semejantes a las hormonas⁹.

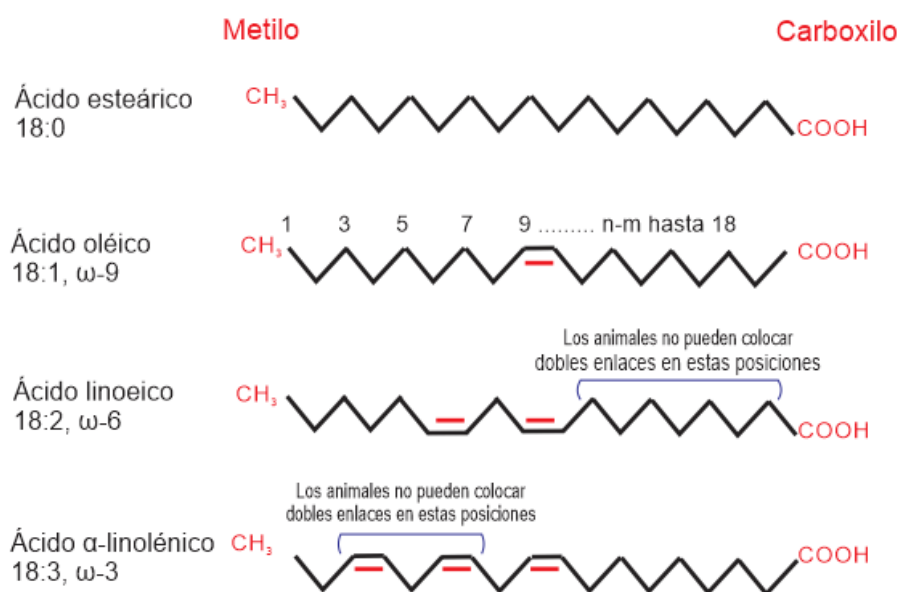


Figura 1.7. Series o familias de ácidos grasos: ácido esteárico, oleico, linoleico y α -linolénico y su nomenclatura omega (ω)

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), que presta asesoramiento científico a los responsables políticos, ha confirmado que la ingesta de ácidos omega-3 poliinsaturados en la dieta muestra claros beneficios para la salud, ya que contribuyen al mantenimiento de presión arterial normal y al mantenimiento de la concentración normal de triglicéridos⁹.

Además, aunque no están considerados como AGE porque el organismo puede sintetizarlos, cabe hacer mención a los ácidos omega-9. Estos ácidos grasos monoinsaturados merecen una atención especial, sobre todo por sus propiedades beneficiosas para la salud y porque, a diferencia de los omega-6, su ingesta no interfiere con la asimilación de los omega-3, lo que es un factor a tener en cuenta.

Los ácidos grasos omega-9 contienen ácido oleico, un tipo de grasa monoinsaturada. Estos ácidos están relacionados con la buena salud cardiovascular; además aumentan los niveles de colesterol HDL (colesterol bueno), esencial para mantener el equilibrio lipídico en el organismo¹⁰.

1.4. Los Fluidos Supercríticos

Un Fluido Supercrítico (FSC) es cualquier sustancia (oxígeno, nitrógeno, CO₂, agua o aceites) a una presión y temperatura de trabajo superior a la de su punto crítico. Se define como una mezcla homogénea de un líquido y un gas. En realidad, es una mezcla de propiedades: la densidad de un FSC es parecida a la de un líquido y, por lo tanto, se pueden disolver sustancias; la viscosidad es parecida a la de un gas; y la difusibilidad se encuentra entre la de un líquido y la de un gas, por lo cual la resistencia a la transferencia de materia es mucho menor en un fluido supercrítico que en un líquido¹¹. En la Figura 1.4 se puede ver el diagrama Presión-Temperatura para una sustancia pura.

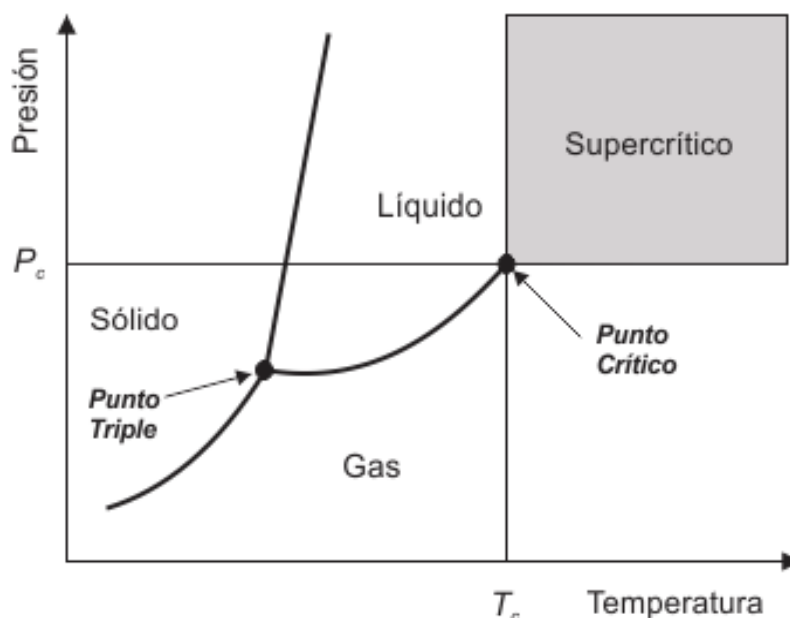


Figura 1.8. Diagrama Presión – Temperatura para una sustancia pura. T_c = Temperatura crítica, P_c = Presión crítica

Tabla 1.1. Valores críticos de algunos componentes puros usados en FSC¹².

Sustancia	Fórmula molecular	T_c (°K)	P_c (MPa)	V_c (cm ³ /mol)
Agua	H ₂ O	647,14	22,06	56
Amoníaco	NH ₃	405,5	113,5	72
Dióxido de Carbono	CO ₂	304,13	7,375	94
Etileno	C ₂ H ₄	282,84	5,041	131
Propano	C ₃ H ₈	369,83	4,248	200
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	507,6	3,025	368
Óxido nitroso	N ₂ O	309,57	7,255	97

Los FSC más desarrollados en estos momentos son el dióxido de carbono (CO₂), agua y propano. El agua supercrítica presenta propiedades realmente sorprendentes: es muy oxidante. Tiene el problema de que hay que trabajar con reactores especiales y elaborar estrategias para que el agua supercrítica no toque las paredes. Sirve para tratar y oxidar sustancias residuales. El CO₂ y propano sirven básicamente para disolver sustancias¹¹.

La mayoría de trabajos son con CO₂ porque ofrece ventajas como: bajo costo, seguridad, no es tóxico, no es inflamable, su uso es relativamente fácil si se tienen los equipos necesarios, baja viscosidad y alta difusibilidad. Sin embargo presenta inconvenientes, el principal es tener una presión crítica y una presión de vapor altas¹¹.

El propano tiene presiones de trabajos menores y solubilidad mayor, pero tiene un problema: su seguridad no es muy alta. Es un gas explosivo, por lo que la alternativa es utilizar el CO₂¹¹.

1.4.1. El Dióxido de Carbono en la Extracción Supercrítica

El CO₂ es un gas a temperatura ambiente, incoloro, con débil olor picante, sabor ligeramente ácido, no corrosivo y químicamente inerte.

El CO₂ supercrítico es capaz de disolver sustancias orgánicas, productos naturales como la cafeína, aceites y grasas, medicamentos, colesterol y gran mayoría de sustancias no polares. Además, la solubilidad se puede ajustar con presión y temperatura, o añadiendo cosolventes.

Los valores para la temperatura y presión críticas (T_c y P_c) del CO₂ son 304,13°K (31,13°C) y 7,375 MPa respectivamente. En la Tabla 1.1 se pueden identificar estos valores críticos para el CO₂ y otros componentes puros usados en FSC.

1.4.2. La Extracción Supercrítica

La producción mundial de grasas vegetales y animales se ha incrementado durante las últimas décadas, mientras que al mismo tiempo, el precio de los agentes clásicos de extracción como el hexano. La preocupación por los residuos tóxicos en los productos derivados de los aceites también ha promovido la búsqueda de procesos alternativos, entre ellos la extracción mediante fluidos supercríticos (EFSC).

Hay muchos ejemplos exitosos de aplicación comercial de la EFSC en las últimas tres décadas; estas aplicaciones utilizan el dióxido de carbono (CO₂) como disolvente,

principalmente porque el CO₂ no es inflamable, no corrosivo en presencia de agua, y no tóxico; se puede obtener a partir de recursos renovables en grandes cantidades, con alta pureza, y a bajo costo, y es fácilmente recuperable sin dañar el sustrato ni el extracto¹³.

En la Argentina, la tecnología de FSC aparece como una alternativa muy interesante para el aprovechamiento de los recursos naturales¹⁴.

De esta manera, el aceite de chía se presenta como una de las numerosas aplicaciones de este tipo de producción, es por esto que la semilla fue elegida porque su cultivo está en auge en la provincia de Salta¹⁵. Presenta ventajas desde el punto de vista agronómico ya que se trata de un cultivo muy noble y no requiere de grandes erogaciones en cuanto a su implantación¹⁶.

PRIMERA PARTE: LA CHÍA: SEMILLA Y ACEITE

2. LA CHÍA

2.1. Origen y antecedentes históricos

La chía tiene una larga historia; existen evidencias que demuestran que la semilla de chía fue utilizada como alimento hacia el año 3500 a.C., siendo cultivada en el Valle de México entre los años 2600 y 900 a.C. por las civilizaciones teotihuacanas y toltecas. Asimismo, fue uno de los principales componentes de la dieta de los Aztecas junto con la quinoa, el amaranto, el maíz y alguna variedad de porotos¹⁷. La importancia de estos cinco cultivos en la dieta azteca está bien fundamentada en el Codex Florentino escrito en tiempos de la conquista de América, entre 1548 y 1585 por Fray Bernardino de Sahagún, titulado “*Historia general de las cosas de Nueva España*”¹⁸, donde se describen algunos aspectos relacionados con la producción, comercialización y usos de la chía. En la Figura 2.1 se puede ver el extracto original del libro, del que se extrae el siguiente fragmento, según su traducción de 1830¹⁹:

“ [...] La semilla de la chian molida con un poco de cola animal que se llama tlaquatzin, en tanta cantidad como medio dedo, mezclado todo con agua, y bebiéndolo la mujer que no puede parir, al instante lo consigue: éste brebaje es mejor para esto [...] La raíz de esta yerba verde y cruda, con la del salce (o sáuce) que se llama quetzalvexotl todo molido, hácese con ello atole, y es provechoso para los que escupen sangre, y que tienen continua tós que sale del pecho. También con esto sana la tos vieja ó de muchos días: juntamente es bueno para los que tienen cámaras de materia bebiéndola dos o tres veces. La semilla de esta yerba cruda muélese, y sacándola el zumo y bebiéndolo en ayunas limpia el pecho, y mezclado con atul antes de comer hace lo mismo: este zumo de esta chian (o chía) es como el óleo de linaza de Castilla con que los pintores dan lustre [...]”

La chía era utilizada como materia prima para la elaboración de medicinas, alimentos y pinturas, así como en ofrendas a los dioses durante las ceremonias religiosas (Figura 2.2.)¹⁸. Tenochtitlán, la capital del Imperio Azteca, recibía entre 5000 y 15000 toneladas de chía anualmente como tributo de los pueblos conquistados²⁰. Con respecto a los Mayas, no existe evidencia de que la chía fuera cultivada en el apogeo de su civilización (800 a.C. a 900 d.C), aunque la existencia de un intenso comercio entre los centros Teotihuacanos y Mayas durante varios siglos hacen suponer que también era conocida por este pueblo precolombino, que ocupó una gran parte de México, Guatemala, Honduras y El Salvador⁴.

Cuando los conquistadores invadieron América, las tradiciones de los nativos fueron aniquiladas y la mayor parte de su agricultura intensiva y de su sistema de comercialización destruidos, hasta casi su extinción. Muchos cultivos que habían tenido la mayor preponderancia en las dietas precolombinas fueron prohibidos por los españoles debido a su estrecha asociación con los cultos religiosos y reemplazados por especies exóticas (trigo, cebada, arroz, entre otras) demandadas por los conquistadores^{21 22}. Así, de los cinco cultivos básicos de la dieta azteca, la chía y el amaranto perdieron sus lugares privilegiados y casi desaparecieron, siendo mayores los efectos de la persecución española sobre la chía.



Figura 2.1. Imagen original del libro “Historia general de las cosas de Nueva España” donde se hace mención a la chía¹⁸.



Figura 2.2. Imagen original del libro “Historia general de las cosas de Nueva España” donde se ilustra la planta de chía¹⁸.

Sin embargo, esta especie logró sobrevivir gracias a la conservación de algunas tradiciones precolombinas, por parte de pequeños grupos de descendientes de las naciones Nahuatl. Así, estos pueblos lograron vencer a los conquistadores y las presiones de la cultura impuesta permaneciendo aislados en el sudoeste de México y las zonas montañosas de Guatemala. Actualmente, los descendientes de los Nahuatl y de los Mayas utilizan este grano ancestral en una popular bebida denominada “agua fresca de chía”, aunque su preparación difiere de la realizada por los antiguos Mexicanos, la que era consumida por razones étnicas o religiosas⁴.

Dos referencias posteriores acerca de la chía datan de 1780 y 1787. La primera, un censo la muestra entre los cultivos de San Antonio Palopó, departamento de Sololá. En la segunda, el Arzobispo de Guatemala don Pedro Cortés y Larraz describe una cosecha de chía en San Pedro de la Laguna, en las riberas de la laguna de Atitlán.

En 1874, la Nueva Farmacopea de México informó que la chía como cultivo se encontraba en el altiplano central, como así también en otras localidades de México. En 1920, Charles Saunders describió la venta de chía en varios mercados de México²³. De acuerdo con Rulfo²⁴, el gobierno de México sólo comenzó a registrar su producción en 1932, aunque su cultivo data de varios años antes.

En 1965, la chía comenzó a estar disponible en comercios dietéticos del sudeste de California y Arizona²⁵ y hacia finales de la década de 1980 se empezó a comercializar en los Estados Unidos un alimento para mascotas (*Chía Pets*), incrementándose la demanda de las semillas y posibilitando la venta mayoritaria de su producción.

La chía sobrevivió más de quinientos años por hallarse alejada de los centros de poder. Por tal motivo, perdió más de lo que ganó. Entre las pérdidas se encuentran las de las variedades y los usos. La posición marginal impidió a los agricultores mecanizar la producción, y evitó que se mantuvieran los procesos manuales que se usaban previamente²³.

La ciencia moderna ha llegado a la conclusión de que las dietas precolombinas eran superiores a las que actualmente se consumen en la misma región; y la chía, que sobrevivió sólo en pequeñas parcelas en áreas montañosas escarpadas del sur de México, Guatemala y Nicaragua, vuelve, quinientos años más tarde, a recobrar su papel protagonista en la nutrición humana³.

La cantidad de trabajos científicos que informan sobre las ventajas nutricionales de la chía con respecto a las otras fuentes de omega-3 y la comercialización de productos que la incluyen están creciendo rápidamente alrededor del mundo. Se la utiliza como ingrediente para hacer pan, barras energéticas, suplementos dietéticos para personas, alimentos para caballos, cerdos, gatos y perros, en dietas de aves para producción de huevos y carne, y en dietas de vacas lecheras para producción de leche, entre otros. A su vez, la información tecnológica disponible brinda una excelente oportunidad para el desarrollo de una industria agrícola, capaz de ofrecer al mundo un “cultivo nuevo y antiguo a la vez”⁴.

2.3. Descripción botánica

La chía, *Salvia hispanica* L., es una especie que pertenece a la familia de aromáticas como la menta, el tomillo, el romero y el orégano. En la Tabla 2.1 se muestra la información sobre la jerarquía taxonómica de la chía²⁶.

La familia Lamiaceae cuenta con 170 géneros y más de 3000 especies de amplia distribución en regiones tropicales y templadas, de las cuales en Argentina existen alrededor de 26 géneros²⁷. Son hierbas anuales o arbustos perennes, que contienen aceites esenciales en los pelos glandulares de sus hojas y tallos, motivo por lo cual han sido domesticadas para ser utilizadas como condimentos y en la elaboración de perfumes.

El género *Salvia* incluye unas 900 especies y se distribuye extensamente en varias regiones del mundo, tales como Sudáfrica, América Central, América del Norte, Sudamérica y Asia Sur-Oriental. Las plantas pueden ser herbáceas o leñosas, y sus flores muy atractivas y de varios colores. La Figura 2.3 muestra una pintura de la planta de *Salvia hispanica* cultivada en Fulham, con semillas procedentes del jardín botánico de Madrid, en el siglo XVII²⁸.

Salvia hispanica es una planta herbácea anual, que se desarrolla desde 1 a 1,5 m de altura según la fecha de siembra, con tallos ramificados de sección cuadrangular con pubescencias cortas y blancas. Se entiende por pubescencias a las superficies vellosas, cubiertas de pelos finos y suaves. Además, presenta hojas opuestas con bordes aserrados de 8-10 cm de longitud y 4-6 cm de ancho. La descripción de la morfología floral de *Salvia hispanica* fue abordada por Martínez²⁹ y Ramamoorthy³⁰. Las flores son hermafroditas, púrpuras o blancas, pedunculadas y se encuentran reunidas en grupos de seis o más en ramilletes terminales (Figura 2.4).

El fruto, al igual que otras especies de la familia *Lamiaceae*, es típicamente un esquizocarpo consistente en lóculos indehiscentes que se separan para formar 4 mericarpios parciales denominados núculas, comúnmente conocidos como semillas, los cuales son ovales, suaves y brillantes, de color pardo grisáceo con manchas irregulares marrones en su mayoría y algunos blancos (Figura 2.5)⁴. Las características morfológicas y fenológicas que diferencian a las variedades domésticas de las silvestres de *Salvia hispanica* son cálices cerrados, semillas de mayor tamaño, inflorescencias más compactas, flores más grandes y uniformidad en los periodos de floración y maduración³¹.

Tabla 2.1. Clasificación botánica de la *Salvia hispanica* L

Reino	<i>Plantae</i>
Subreino	<i>Tracheobionta – Planta vascular</i>
Superdivisión	<i>Spermatophyta – Planta de semillas</i>
División	<i>Magnoliophyta – Planta con flores</i>
Clase	<i>Magnoliopsida – Dicotiledónea</i>
Subclase	<i>Asteridae</i>
Orden	<i>Lamiales</i>
Familia	<i>Lamiaceae (Familia de la menta)</i>
Género	<i>Salvia</i>
Especie	<i>Hispanica</i>



Figura 2.3. Pintura de la planta de *Salvia hispánica* L. extraída del libro “*Thebotanicalregister: Consisting of coloured figures of exoticplantscultivated in British gardens*”²⁸.



Figura 2.4. Flores de la planta de chía³²



Figura 2.5. Semillas de chía

2.4. Composición y aspectos nutricionales de la semilla de chía

La chía es una semilla oleaginosa que además de su alto contenido de omega-3 presenta en su composición otros componentes de gran interés para la nutrición humana, como la fibra, las proteínas, los antioxidantes, las vitaminas y algunos minerales. En la Tabla 2.2 se muestran la composición de las semillas de chía y las correspondientes a los cinco cereales de mayor importancia a nivel mundial (arroz, cebada, avena, trigo, maíz). Se puede apreciar que los valores del contenido de proteínas, lípidos y fibras y energía son mejores, comparados con los demás cultivos.

2.4.1. Ácidos grasos

La semilla de chía, como se expresó, contiene cantidades de aceite que varían entre un 32-39% y presenta un alto porcentaje de ácido α linolénico (ω -3).

Pero además de la chía, existen otras fuentes con alto contenido de ácidos grasos esenciales (AGE), tanto de origen animal como de origen vegetal. Las dos más importantes en cuanto al volumen de producción son las asociadas al pez menhaden (*Brevoortia tyrannus*) y la semilla de lino (*Linum usitatissimum L.*)³³, mientras que las fuentes minoritarias son la semilla de chía, las algas marinas y sachá inchi, una planta muy prometedora de Perú.

Las fuentes de origen marino, contienen DHA y EPA, ambos ácidos grasos ω -3. Las fuentes de origen vegetal a nivel terrestre presentan un contenido de estos compuestos mucho mayor, así como un menor tenor de ácidos grasos saturados con respecto a las fuentes marinas³³.

En la Tabla 2.3 se puede ver un análisis comparativo entre la chía, el lino y el sachá inchi, fuentes vegetales con mayor contenido de ácidos grasos esenciales. Los valores de sachá inchi superan a los de chía y lino, presentándose esto como una ventaja para esta planta distribuida en la Amazonia Peruana y en otras zonas de Perú cuya producción está en crecimiento. Pero, como ya se dijo en este trabajo, la chía es cultivada en gran cantidad en la zona del NOA, lo que representa una ventaja con respecto a la planta de sachá inchi.

Tabla 2.2. Composición de las semillas de chía y otros cereales de mayor importancia a nivel mundial.

Grano	Energía	Proteínas	Lípidos	Carbohidratos	Fibra	Cenizas
	Kcal/100g					
Arroz ^a	358	6,5	0,5	79,1	2,8	0,5
Cebada ^a	354	12,5	2,3	73,5	17,3	2,3
Avena ^a	389	16,9	6,9	66,3	10,6	1,7
Trigo ^a	339	13,7	2,5	71,1	12,2	1,8
Maíz ^a	365	9,4	4,7	74,3	3,3	1,2
Chía ^{b,c}	550	19-23	30-35	9-41	18,30	4-6

^aUnited States Department of Agriculture (2002)³⁴; ^bAyerza y Coates (2004)³⁵; ^cDiario oficial de la Unión Europea (2009)³⁶

Tabla 2.3. Contenido de aceite y composición de los ácidos grasos esenciales de las semillas de chía, linaza y sachá inchi

Semillas	Contenido de aceite	Ácidos Grasos (g/100 g) ^a		
		α – linolénico	Linoleico	Oleico
Chía ^b	32,8	63,8	19,0	6,6
Linaza ^c	43,3	57,5	15,0	19,5
Sachá Inchi ^d	35-60	50,80	33,40	9,1

^a Por 100 g de semilla. Fuentes ^b Ayerza y Coates ^{4,37}; ^c Bhatti, ³⁸; ^d Gutierrez y otros ³⁹

2.4.2. Proteínas y aminoácidos

La chía contiene aproximadamente un 20% de proteína, nivel que resulta más alto que el que contienen algunos cereales tradicionales como el trigo (13,7%), el maíz (9,4%), el arroz (6,5%), la avena (16,9%) y la cebada (12,5%)⁴⁰.

Las semillas de chía, además de tener un alto contenido de proteínas, adquieren relevancia comparadas con otras semillas como el trigo, la avena, la cebada y el centeno por no tener gluten⁴⁰.

Si se hace un análisis del contenido de sus aminoácidos, se puede encontrar que el aporte de lisina es relativamente alto y la cisteína y metionina se pueden comparar favorablemente con otras semillas oleaginosas. Los aminoácidos de la chía no tienen factores limitantes en una dieta para adultos, lo que significa que ésta puede ser incorporada en la dieta humana y mezclarse con otros granos, a fin de producir una fuente equilibrada en proteínas⁴⁰.

2.4.3. Vitaminas y minerales

La semilla de chía se ha caracterizado por ser una fuente de vitaminas y minerales del complejo B como la Niacina, tiamina y ácido fólico, así como Vitamina A. Además, es una fuente excelente de calcio, fósforo, magnesio, potasio, hierro, zinc y cobre. Otra de las ventajas de esta semilla es su bajo contenido en sodio⁴⁰.

2.4.4. Antioxidantes

La semilla de chía ha demostrado que posee una fuerte actividad antioxidante. Estos antioxidantes hacen que la chía sea una fuente de ácidos grasos Omega-3 estable.

El ácido clorogénico y el ácido cafeico son los antioxidantes más importantes en la semilla chía, aunque también se ha encontrado que contiene miricetina, quercetina y kaempferolflavonoles. Estos compuestos son tanto primaria y sinérgicos antioxidantes, y contribuyen a la fuerte actividad antioxidante de la chía.

La chía, cuya oxidación es mínima o no existe, ofrece un significativo potencial dentro de la industria alimentaria, dado que las otras fuentes de EPA y DHA como los productos marinos y de ácido alfa linolénico como el lino, exhiben una descomposición rápida debido a la ausencia de antioxidantes adecuados⁴⁰.

3. LA CHÍA, UNA PRODUCCIÓN EN CRECIMIENTO

3.1. Distribución geográfica y producción

La chía, *Salvia hispanica* L. históricamente ha sido cultivada tanto en ambientes tropicales como subtropicales, en áreas libres de heladas y en regiones con heladas anuales, desde el nivel del mar hasta los 2500 msnm⁴. Como se dijo anteriormente, es originaria de Guatemala y del sur de México. Actualmente se cultiva en Australia, Argentina, Bolivia, Perú, Colombia, Guatemala, México, Paraguay y en el sur de Brasil. La Tabla 3.1 muestra las características de algunas localidades donde la chía ha sido y es aún cultivada, junto con las características geográficas y climáticas de cada lugar.

Debido a que es una planta sensible al fotoperiodo (longitud del día), la estación de crecimiento depende de la latitud a la que se realice el cultivo. En Argentina es un cultivo estival, cuya zona de cultivo se circunscribe a las provincias del noroeste (NOA).

Los suelos areno-limosos favorecen su crecimiento aunque también puede desarrollarse en suelos arcillo-limosos con buen drenaje. Las observaciones de campo indican un buen crecimiento de este cultivo en suelos con un amplio nivel de variación de nutrientes. Sin embargo, un bajo contenido de nitrógeno puede ser un factor limitante para obtener buen rendimiento⁴. La densidad de siembra es de 6-8 kg/ha, con una distancia entre surcos de 70 a 80 cm. Es necesario que la cama de siembra esté bien preparada, con buen drenaje y nivelada a fin de evitar que las lluvias arrastren las pequeñas semillas, que deben sembrarse a una profundidad de siembra menor a 1 cm. Si bien la semilla de chía necesita suelos húmedos para germinar, una vez que se han establecido las plántulas, se comporta bien con cantidades limitadas de agua siendo capaz de crecer bajo un amplio rango de precipitaciones⁴.

Los primeros 45 días de cultivo son críticos debido al lento crecimiento inicial, lo que dificulta la competencia con las malezas por la luz, los nutrientes y el agua. Debido a que no ha sido aprobado hasta el momento ningún herbicida para la chía, el control de malezas previo a la siembra es de vital importancia. En cuanto a lo que se refiere a la presencia de enfermedades y de insectos no se dispone de documentación, siendo necesaria la realización de mayores investigaciones al respecto, si bien no parece constituir un problema para el cultivo⁴.

Tabla 3.1. Características de la localización de los sitios de cultivo de la chía⁴

País	Localidad	Latitud	Elevación (msnm)	T° anual / estación ² (°C)	Precipitaciones Anuales/ estación (mm)	Ciclode Cultivo (días)
Argentina	El Carril	25° 05'S	1170	17,3/16,6	560/390	150
Bolivia	Santa Cruz	17° 43'S	437	24,6/22,8	1141/566	150
Colombia	La Unión	4° 32'N	920	24/23,8	1118/341	90
México ¹	México	19° 00'N	2259	15,5/16,3	579/470	150
México	Acatic	20° 55'N	1680	18,5/-----	700/553	150
Perú ¹	Ica	14° 05'S	396	21,1/20,4	3/1	150

¹ Discontinuo ² Promedio de la estación de cultivo de la chía

3.2. Introducción de la chía en Argentina

En Argentina, la Chía es cultivada principalmente en las provincias del Noroeste del país, iniciándose la producción en Salta, para luego difundirse a las otras provincias de esta región.

La falta de una fuente confiable de chía motivó a un grupo de productores e investigadores para unirse y trabajar juntos bajo los auspicios de *Northwestern Argentina Regional Project* (Proyecto Regional del Noroeste Argentina)⁷, iniciando un programa de investigación y desarrollo de chía. Este esfuerzo incluyó la selección de nuevas áreas de producción y el desarrollo de prácticas encaminadas a lograr que la chía sea un nuevo alimento disponible en el mercado. La producción de la cosecha en diferentes áreas distintas disminuye los riesgos climáticos y políticos, y evita la concentración de la temporada de cosecha⁴. Las pruebas se han realizado en las cuatro provincias: Catamarca, Jujuy, Salta y Tucumán (Tabla 3.2) y proporcionan exposición pública amplia al proyecto.

La semilla producida se ha exportado a los Estados Unidos; los contratos para su producción se firmaron entre los productores y las empresas comerciales de Argentina y EE.UU.

El éxito del programa quedó claramente demostrado por el creciente número de hectáreas de chía que se cultivan en el noroeste de Argentina, cuya tendencia de cultivo continua⁴.

Si bien los principales aceites comestibles producidos en Argentina provienen de la soja, el girasol y el maíz y son ricos en contenido de ω -6 y bajos en ácidos grasos ω -3, estudios médicos han demostrado que un desequilibrio en la relación de consumo de ácidos grasos ω -6: ω -3 es un factor de riesgo independiente asociado con enfermedades del corazón⁴¹. Como consecuencia de ello, muchos consumidores conscientes de la salud están buscando fuentes fácilmente disponibles de ácidos grasos ω -3. También, las investigaciones han demostrado que la composición de ácidos grasos de los aceites dietéticos puede aumentar o disminuir el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares. Por lo tanto, los cambios en la demanda de semillas oleaginosas afectarán a la economía en un 24% de sus exportaciones, impactando en la producción y el precio de las mismas⁴².

Tabla 3.2. Lugares en los que los nuevos cultivo industriales han sido evaluados o comercialmente cultivados⁷

Localización	Provincia	Latitud Sur	Altitud (m)	Precipitaciones (mm)
C. de Valle	Catamarca	28 ° 36 '	454	437
Sumalao	Catamarca	28 ° 28 '	546	394
Perico	Jujuy	24 ° 23 '	936	600
Yuto	Jujuy	23 ° 35 '	349	802
Chiocoana	Salta	25 ° 06 '	1270	715
El Carril	Salta	25 ° 03 '	1069	624
Metán	Salta	25 ° 30 '	858	841
Pichanal	Salta	23 ° 17 '	300	618
Pulares	Salta	25 ° 04 '	1240	825
Güemes	Salta	24 ° 40 '	734	507
Alberdi	Tucumán	27 ° 36 '	369	1092

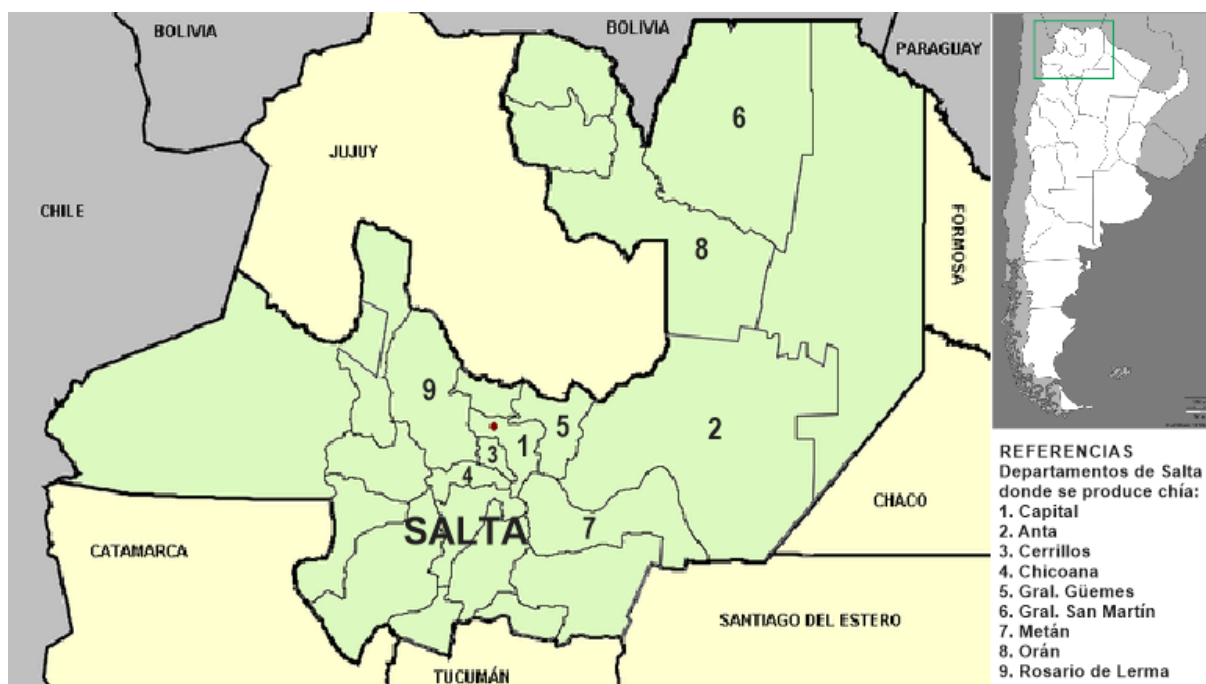


Figura 3.1. Zonas de mayor producción de chía en el NOA

3.3. Producción de chía en la provincia de Salta

Aunque la mayor parte de la producción de oleaginosas de Argentina proviene de la región central del país, los cultivos de estas semillas son cada vez más importantes para el desarrollo económico de otras áreas, como el noroeste argentino (NOA). Las mayores superficies de producción, con su impronta de cultivo extensivo, se ubican en el norte de Salta en los Departamentos Gral. José de San Martín, Orán, además hay cultivos en los Departamentos Capital, Anta, Cerrillos Chicoana, Gral. Güemes, Metán y Rosario de Lerma; también en el este de Jujuy y el oeste de Formosa⁴³, tal como muestra la Figura 3.1.

Actualmente, el mayor cultivo de semillas oleaginosas en las regiones tropicales y subtropicales del noroeste de Argentina es el de soja. Es importante no sólo en términos de producción, sino también por las instalaciones de extracción de aceite que operan en la región. De este modo, cualquier cambio en la demanda mundial de soja o en el precio afectará significativamente la economía regional. Si una nueva cosecha de semillas oleaginosas se puede encontrar, especialmente una que tenga un ácido graso saludable y esté adaptada para la región, sería una alternativa atractiva para cultivadores⁴⁴.

Ante este escenario, a partir de los estudios realizados, la producción de chía se presenta como la opción para obtener fuentes necesarias de ω -3. Ofrece ventajas desde el punto de vista agronómico ya que se trata de un cultivo muy noble y no requiere de grandes erogaciones en cuanto a su implantación. Al mismo tiempo manifiesta características de fácil manejo de cultivo, por esto es relevante la posibilidad de implementarla en el noroeste argentino como una alternativa interesante de producción¹⁵.

Con el aporte del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) muchos productores del NOA optaron por esta actividad alternativa con agregado de valor en origen y grandes perspectivas económicas. Para José Luis Giménez Monge, jefe de la división legumbres y

Rubén Emmanuel Cortez

30

cultivos extensivos del INTA Salta, “hay una tendencia mundial hacia una alimentación más saludable” por lo que los consumidores demandan cada vez más productos naturales y funcionales. Este contexto mundial ubica a la chía en un lugar preferencial. De este modo, técnicos del INTA Salta impulsaron y acompañaron a los productores del NOA para que opten por esta “alternativa productiva complementaria” demandada principalmente por Estados Unidos, Japón y Europa.

Según informes de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC) de Tucumán, sostienen que la producción de chía en esta provincia sigue siendo atractiva para los productores a la hora de diversificar los cultivos. Este hecho se traduce en que la superficie cultivada con la oleaginosa, en 2014, es de alrededor de 7.000 Ha, mientras que la del 2013 se ubicó en 1.700 Ha. La expansión de la superficie sembrada se dio también muy fuertemente no sólo en la provincia de Salta, sino también en las provincias de Jujuy, Santiago del Estero, Chaco, Formosa y en menor escala en Entre Ríos, llegando a las 170.000 Ha, en todo el país⁴⁵. La Tabla 3.3. Muestra la estimación de la superficie sembrada de chía en la provincia de Salta durante el año 2014⁴³.

La fecha de siembra ha influenciado en la producción en el noroeste argentino. La época de siembra comprende desde mediados de enero hasta principios de marzo, siendo óptima la primera quincena de febrero. La temperatura, la luz, el tipo de suelo y la nutrición de las plantas afectan tanto la cantidad como la calidad del aceite contenido en la semilla de chía.

Ayerza y Coates⁴⁴ plantaron semillas en la ciudad de Orán para determinar el potencial de producción en términos de rendimiento de semillas, contenido de aceite y composición de ácidos grasos, obteniendo para la *Salvia hispánica L.* un contenido de aceite del 29,9%. También se han logrado buenas producciones en el Valle de Lerma, por ser un valle de altura que cuenta con un régimen hídrico diferente al llano; a su vez, esta zona presenta el clima ideal para lograr excelente calidad de semillas y aceptables rendimientos, con un manejo adecuado y una trilla bien realizada⁴⁶.

El norte argentino es la zona más apta en el país para este cultivo, al tener menos probabilidades de heladas. Es un cultivo que debe escaparle al frío durante los meses de mayo y gran parte de junio. Gran parte de la producción de chía se exporta; una proporción importante se vende en las herboristerías; y otra, para aceite⁴⁷.

Tabla 3.3. Distribución departamental en hectáreas⁴³

	Departamento	Provincia	Ha
1	Capital	Salta	157.292,43
2	Anta	Salta	2.218.250,13
3	Cerrillos	Salta	50.245,49
4	Chicoana	Salta	97.837,91
5	General Güemes	Salta	231.54,68
6	General José de San Martín	Salta	1.593.533,12
7	Metán	Salta	547.568,98
8	Orán	Salta	1.186.957,10
9	Rosario de Lerma	Salta	528.689,26

Tabla 3.4. Producción mundial de chía⁴³

Principales países productores	2011		2012		2013		2014	
	Ha	Tn	Ha	Tn	Ha	Tn	Ha	Tn
Argentina	10.000	5.000	50.000	28.000	70.000	17.520	67.120	47.000
Paraguay	3.000	1.200	3.000	1.400	80.000	25.000	100.000	32.000
Bolivia	4.000	1.600	3.000	1.460	29.000	14.500	55.000	27.500
México	2.750	3.449	5.097	2.060	17.915	8.430	20.000	11.000
Nicaragua	400	201	350	215	550	440	12.400	8.165
Australia	3.000	3.600	2.700	1.485	4.000	2.200	5.500	3.055
Perú	100	127	400	520	1.000	1.600	1.800	2.880
Ecuador	500	300	1400	700	1.500	1.010	2.200	1.400
Resto	250	73	553	160	6.035	1.800	9.000	3.000
Total Mundial	24.000	15.550	66.500	36.000	210.000	72.500	273.020	136.000

3.3. Producción mundial

Según datos publicados por el Ministerio de Agroindustria de la Nación⁴³, en los últimos cuatro años, la producción mundial (en términos físicos) de chía experimentó una tasa de crecimiento promedio anual del 106%, lo que se reflejó en un aumento de los precios internacionales hasta 2013, año que comenzaron a ceder debido a una mayor oferta.

Hay que tener en cuenta que no existe información de organismos internacionales ni nacionales para la mayoría de los principales productores mundiales de chía, por lo que se ha tenido que acudir a diversas publicaciones y a expertos nacionales e internacionales.

En 2013 la producción mundial estimada totalizó 72.500 toneladas, concentrada en la zona andina de Sudamérica (casi 80%) y mesoamericana, aunque otros países como Bulgaria, Brasil, China, Egipto, India y Canadá han venido desarrollando el cultivo de este grano en los dos últimos años.

Como se puede observar en la Tabla 3.4, en 2014, Argentina, Paraguay y Bolivia reunían el 78% de la producción mundial de chía, seguidos por México, Nicaragua, Australia, Perú y Ecuador. Entre 2011 y 2014, Argentina y Paraguay se disputaron el puesto del mayor productor mundial de chía. En 2011 y 2012 Argentina fue el principal productor, mientras que en 2013 Paraguay ocupó el primer puesto (debido a las condiciones climáticas adversas en la región de mayor cosecha de la Argentina). Pero en 2014, Argentina retomó el primer lugar, concentrando algo más de un tercio de la producción mundial, seguida por Paraguay y Bolivia.

En 2014 y con mayor énfasis a partir de la cosecha, los precios internacionales han tenido una tendencia a la baja, después de haberse duplicado entre 2011 y 2013. En 2011 promediaron los 2.600 US\$/tn; en 2012, los 4.500 US\$/tn y en 2013 se incrementaron a casi 5.800 US\$/tn. Para 2014 se estimaron en 3.900 US\$/tn, aunque para algunos países como Argentina dicho precio rondó los 2.800-2.900 US\$/tn, especialmente considerando los despachos de exportación a partir de junio de 2014.

3.4. Análisis del mercado

De acuerdo a un artículo publicado en el ya mencionado *Northwestern Argentina Regional Project* (Proyecto Regional del Noroeste Argentina)⁷, el precio promedio de la chía alcanzaba en 1996 los 800 US\$/tn. En años recientes, el precio de la tonelada de chía ha superado ampliamente los 800 US\$, situada entre los 2.600 y 6.500 US\$/tn. Sin embargo, como se describirá a continuación, el incremento sostenido de la demanda no siempre alcanzó a sostener la expansión de la oferta, lo que produjo caídas muy fuertes en el nivel de precios por desajustes de expectativas entre los agentes económicos que generaron sobreoferta⁴³.

No obstante, el precio de la chía no ha vuelto a disminuir a los 800 US\$/tn de 1996, lo que indica que la señal de precio al incremento de la oferta se mantiene vigente⁴³.

3.4.1. Oferta

La evolución de las toneladas de chía producidas a escala mundial muestra una fuerte expansión desde 2011 (primer año con información disponible) hasta 2014 (con información estimada), que supera el 800% de incremento. Lo mismo ocurre con la cantidad de hectáreas dedicadas a su cultivo, cuya expansión en el mismo período supera el 1.000%. Si bien es preciso tener en cuenta que los valores son estimados a partir de las fuentes disponibles y que los porcentajes de incremento son excesivamente grandes dado que se parte de números muy pequeños, tanto los incrementos de producción como de hectáreas sembradas son dignos de atención⁴³.

En el mismo período (2011-2014), el aumento registrado en el precio internacional alcanza el 53%, aunque si se toma el período 2011-2013 dicho aumento asciende a 126% porque recoge los picos alcanzados en 2013 (precio promedio internacional de 5,795 US\$/tn con máximos de 6.500-7.000 US\$/tn). Entre los años 2011, 2012 y 2013 el incremento en la cantidad de toneladas ofrecidas viene acompañado de un fuerte incremento de precio. Sin embargo, en 2014 la tendencia en el precio se revierte (no así las toneladas producidas) y este último cae un 32%: pasa de un promedio anual por tonelada de US\$5.800 en 2013 a un valor de US\$3.930 (promedio internacional estimado), con mínimos de hasta 2.600 US\$/tn. La señal de precio a la reducción en las tasas de expansión de la oferta es inequívoca: la demanda no puede absorber la producción. Las expectativas de los productores fueron formadas a partir de proyecciones de demanda que no se verificaron en la realidad, o dicho de otro modo, las decisiones de producción impulsadas por el insólito crecimiento de los precios de 2013 no anticiparon correctamente la variación de la demanda en 2014⁴³.

Es interesante destacar que dado el impacto de Argentina en la producción mundial (casi 40% de participación en el mercado), la tasa de crecimiento de producción de chía a escala mundial muestra una alta correlación con el crecimiento de la producción en la Argentina, lo que se ve reflejado en una gran similitud en las tasas de crecimiento promedio anual de la producción. De allí que si Argentina mantiene su participación, es de suponer que continúe siendo formadora de precio en el futuro, al menos en el mediano plazo. Los elevados precios de las campañas 2012/2013 hicieron entrar nuevos jugadores de países cuya tradición en cultivo de chía es escasa (como China, Filipinas o Brasil) en busca de beneficio extraordinario, pero por el momento los países rectores de la producción mundial se encuentran en Latinoamérica⁴³.

3.4.2. Demanda

La demanda de chía se concentra principalmente en Estados Unidos y la Unión Europea, países que representan aproximadamente el 70% (53% y 17% respectivamente) del mercado consumidor. El interés por la alimentación saludable, la reducción de la obesidad y la lucha contra enfermedades altamente correlacionadas con la alimentación inapropiada despiertan en estos países interés por alimentos como la chía.

Dado que no son países productores, las importaciones de chía son un buen estimador del comportamiento de la demanda de este producto, que muestra fuertes incrementos en el período 2011-2014.

A luz de estos valores, es entendible la expansión de la oferta de chía que tuvo lugar en los últimos años. No obstante, también se observa una disminución en la tasa de crecimiento de la demanda para 2014 (respecto de 2013), lo que pudo haber contribuido al exceso de oferta que deprimió los precios. Dado que el incremento de la demanda no proviene únicamente de elecciones de vida discrecionales (como la alimentación vegetariana o vegana), sino que es reforzada por políticas ejercidas por parte de los Estados del primer mundo en orden de reducir los costos de la salud devenidos del tratamiento de enfermedades como la diabetes, la hipertensión, la obesidad mórbida, se espera que más allá de las posibles variaciones de corto plazo esta tendencia al incremento de la demanda provoque cambios culturales que sostengan los nuevos patrones de consumo en el tiempo.

Al respecto es interesante destacar el trabajo de investigación llevado a cabo por *el United States Department of Agriculture (USDA)*⁴⁸ sobre la evolución de la demanda de aquellos productos alimenticios que contenían información relativa a sus propiedades nutricionales.

Como conclusión del estudio se encontró que aquellos alimentos que proveían información respecto de propiedades deseables en cuanto a la salud y la apropiada nutrición (por ejemplo “contiene omega 3”) poseían una demanda mayor que aquellos que no la presentaban, lo que indica que los consumidores privilegiaban los productos cuyo consumo beneficiaba su salud.

En la Figura 3.2 se presenta un gráfico que ilustra las preferencias de los consumidores por alimentos saludables, tomando como variable de análisis las ventas (en US\$) de productos que no brindan información sobre contenido nutricional (“Nuevos alimentos introducidos al mercado”) y los que sí poseen al menos una de las advertencias de salud de entre las diez más importantes (“Top 10 productos con advertencias sobre nutrición y salud”).

Puede observarse en el gráfico que las ventas correspondientes a nuevos productos con advertencias sobre salud y nutrición superan a lo largo de todo el período (2009-2010) a las ventas de nuevos productos sin ellas.

En virtud de lo expuesto, se puede suponer que la demanda de productos como la chía pueda encontrar en Estados Unidos y los países de la Unión Europea un mercado potencial interesante de mediano y largo plazo. El desafío es, entonces, hallar aquel nivel de producción (de expansión de la oferta) consistente con el nivel de demanda, a un precio de equilibrio que, por lo que se está vislumbrando a fines de 2014, se ubicará muy por debajo del atractivo nivel que se observaba en 2013.

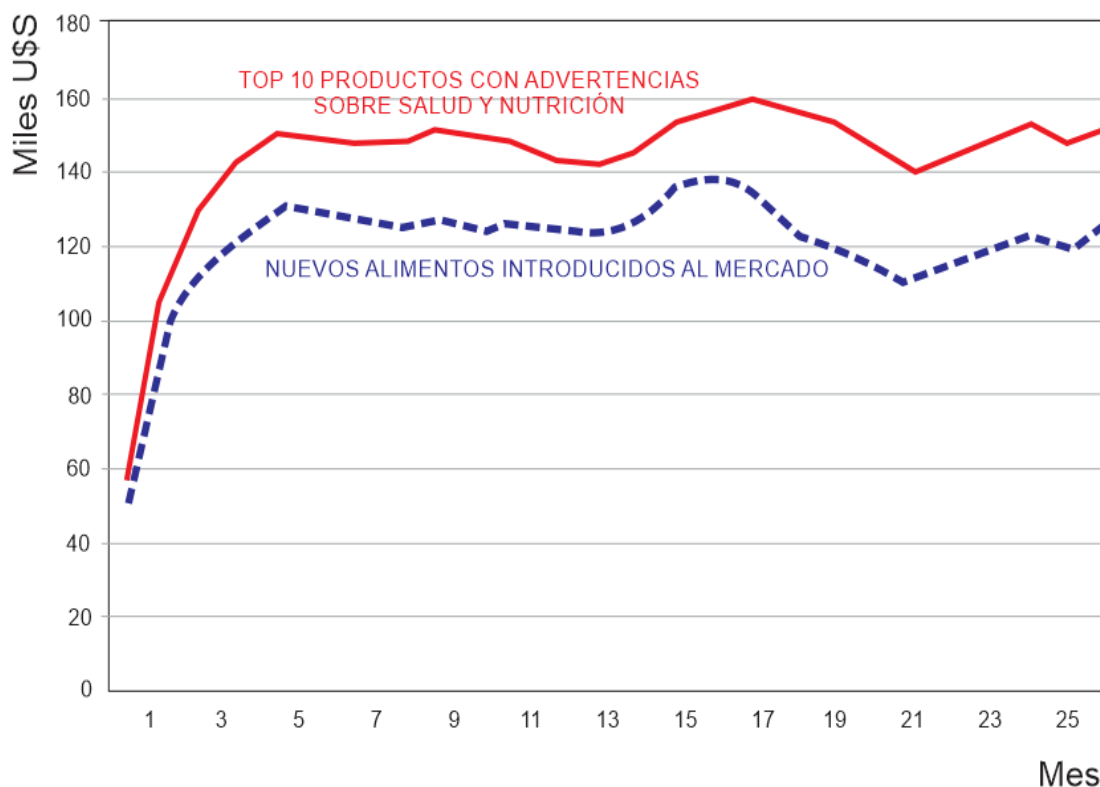


Figura 3.2. Venta de productos con advertencias sobre salud y nutrición (HNR) contra ventas de nuevos alimentos, introducidos al mercado en 2009 y 2010⁴³

3.5. Comercialización y consumo

3.5.1. Requerimientos legales de las semillas de chía

Existe reglamentación para la comercialización de las semillas según el artículo 918 del Código Alimentario Argentino⁴⁹:

“Con la denominación de Semillas de Chía se entienden las semillas sanas, limpias y bien conservadas de Salvia hispánica L., las que deben cumplir con las siguientes especificaciones:

- *Las semillas de “chía” que respondan a la especie mencionada, serán de color marrón oscuro, de tamaño muy pequeño y de buena fluidez.*
- *No deberán contener más de 0,5% de semillas dañadas.*
- *Estarán libres de insectos vivos.*
- *No deberán contener más de 1% de materias extrañas, de las cuales no más de 0,25% será de material mineral y no más de 0,10% de insectos muertos, fragmentos o restos de insectos y/u otras impurezas de origen animal”.*

3.5.2. Usos

Para el consumo de las semillas de chía en la actualidad se presentan distintas opciones (Figura 2.6). La más común es consumir las semillas enteras, agregándolas a la leche, yogurt,



Figura 2.6. Usos de la chía. a) Semillas enteras agregadas en yogurt. b) Harina.
c) Recetas de cocina (budín). d) Cápsulas

ensaladas, frutas, salsas, etc. Se puede consumir la harina de chía parcialmente desgrasada o desgrasada, cuyos requerimientos también son especificados en el Capítulo XIX del Código Alimentario⁵⁰. Además está en auge el uso de la chía en las recetas de cocina para elaboración de postres, panes y galletas. Otras opciones son en barras y bebidas energéticas y en aceite o cápsulas como suplementos dietarios. Este trabajo hace hincapié en lo que respecta a las características del aceite de chía.

4. EL ACEITE DE CHÍA

4.1. Características

En consideración con lo desarrollado en el punto anterior, la chía es la más rica fuente vegetal de omega-3 en el mundo; puede utilizarse a través del aceite de sus semillas, cultivadas en forma orgánica (Figura 4.1.).

El aceite a temperatura ambiente es líquido y tiene un olor característico, propio del omega-3 que contienen las semillas. Es importante tener en cuenta para su conservación que el aceite al estar en contacto con el aire y la temperatura se oxida rápidamente por un proceso de deterioro de origen químico llamado oxidación lipídica.

Dado su alto contenido de omega-3 bastaría con ingerir apenas unos gramos de aceite en crudo, a fin de cubrir las necesidades diarias de ácido linoléico. Son aceites para consumir en frío y sin proceso alguno de cocción, a fin de preservar sus delicados principios nutricionales⁵¹.

4.2. Requerimientos legales del aceite

El Código Alimentario Argentino, en el año 2009, incorporó en el Artículo 1381 bis (mediante Resolución Conjunta N° 76/2009 y N° 391/2009)⁵² el uso del aceite como un suplemento dietario, es decir un producto destinado a incrementar la ingesta diaria habitual suplementando la incorporación de nutrientes en la dieta de las personas sanas que, no encontrándose en condiciones patológicas, presenten necesidades básicas dietarias no satisfechas o mayores a las habituales. El producto debe responder a las exigencias de la Tabla 4.1; su administración debe ser por vía oral, contenido en envase que garantice la calidad y estabilidad del mismo.



Figura 4.1. Aceite de chía

Tabla 4.1. Exigencias del aceite de chía según el Código Alimentario Argentino

Aceite de chía	
Aspecto	Color amarillo claro, brillante, libre de materiales extraños e inmiscibles con el agua
Sabor y aroma	Característico del aceite, sabor y olor suave, sin indicios de rancidez y otra anormalidad en los ensayos organolépticos
Acidez libre	Menos del 1%
Índice de iodo	205 – 215
Composición de ácidos grasos determinada por cromatografía en fase gaseosa	Ácido mirístico (C 14:0): 0.04
	Ácido palmítico (C16:0): 6.7
	Ácido palmitoleico (C16:1): 0.1
	Ácido esteárico (C18:0): 3.0
	Ácido oleico (C 18:1): 7.0
	Ácido linoleico (C18:2): 21.0
	Ácido linolénico (C 18:3): 60
	Relación n-6/n-3: 0.35

4.3. Métodos de obtención

Uno de los principales objetivos para la producción del aceite radica en encontrar el método de extracción adecuado. Los rendimientos de extracción y la calidad del aceite obtenido son importantes para determinar la viabilidad de su producción comercial.

La extracción de aceites vegetales a nivel industrial es posible mediante la utilización de los siguientes métodos: extracción por solvente, prensado mecánico, extracción supercrítica con CO₂.

4.3.1. Extracción por solvente

La extracción por solvente, principalmente hexano, es uno de los métodos más tradicionales para la obtención de aceites de semillas oleaginosas. Se basa en el hecho de que un componente (solute) se distribuye entre dos fases según la relación de equilibrio determinada por la naturaleza del componente y las dos fases⁵³.

La extracción permite separar los componentes de una solución debido a la distribución desigual de los componentes entre dos líquidos inmiscibles. En general, la sustancia que se va a tratar se pone en contacto íntimo con un líquido completamente inmiscible capaz de extraer por solubilidad uno o más componentes. Es usual que el aceite obtenido por esta técnica sea utilizado para uso cosmético y farmacéutico.

Para facilitar el proceso de extracción es necesario reducir el tamaño de la semilla o grano mediante el quebrado e inclusive el laminado. La aplicación de un tratamiento térmico antes o durante la extracción produce la rotura de la emulsión celular, reduce la viscosidad del aceite, facilitando su fluidez y desplazamiento, y disminuye su tensión superficial, pero puede afectar negativamente la calidad química del mismo, incrementando los parámetros de oxidación.

Por último, este proceso requiere de una posterior purificación para retirar las impurezas solubles e insolubles presentes; esta etapa en general se conoce como refinación, aunque incluye los procesos de refinación, blanqueo y desodorización⁵⁴.

4.3.2. Extracción por prensado

En los últimos años, se ha intensificado el interés por la obtención de aceites a través de tecnologías de prensado. En el caso de la obtención de aceites vegetales no tradicionales, el prensado, tanto mediante prensa hidráulica como de tornillo, provee un método sencillo para obtener aceites de pequeños lotes de semillas. A pesar que los rendimientos en aceite obtenidos mediante esta tecnología son menores que en la extracción por solvente, resulta apropiado para materiales con alto contenido en aceite, requiere instalaciones menos costosas e implica operaciones más seguras y de menor riesgo para el ambiente⁵⁴.

Una prensa, Figura 4.2, consta de una jaula que posee un diámetro constante desde el comienzo al final, la cual aloja a un tornillo sinfín cuyo eje aumenta en esta dirección (Figura 4.3 a) , con el fin de mantener la presión como compensación de la reducción de volumen causada por la pérdida de aceite extraído. El material se suministra a la prensa desde una tolva por gravedad (Figura 4.3 b) y sale por una boquilla que puede tener una salida de aceite optimizada (Figura 4.3 c). El diámetro de salida de la torta, y el diseño del tornillo determina la presión dentro de la prensa. Se pueden alcanzar presiones de hasta 3000 bar provocando temperaturas de hasta 170°C, dependiendo del tipo de prensa⁵³.

El principio de extracción por prensado se basa en que cada partícula retiene el aceite en su interior y el objetivo del prensado es lograr que el mismo salga del sistema hacia el exterior. El aceite, en la estructura celular, se encuentra dentro de pequeños orgánulos de forma esférica (esferosomas), rodeados por una fina membrana. La aplicación de una fuerza externa durante el prensado, produce una serie de alteraciones (deformaciones) tanto a nivel microscópico (células) como macroscópico. Se comprime cada partícula y se acomodan en el conjunto. Las membranas que limitan a cada esferosoma se destruyen, al igual que las paredes celulares, permitiendo al aceite salir de la partícula y luego, a través del sistema macroscópico, hacia el exterior. Estos dos últimos efectos resultan de la deformación producida por la fuerza y la consecuente reducción del espacio físico disponible⁵⁵.

El rendimiento en la extracción por prensa de tornillo depende de varios factores⁵⁶:

- **Limpieza de las semillas:** Tras la cosecha y antes del almacenamiento, la semilla se está limpiando. Las impurezas, como piezas de metal, arena o piedras deben eliminarse por razones de calidad del producto, así como para evitar daños a la prensa de tornillo sin fin.
- **Humedad de las semillas:** La humedad de la semilla tiene que ser reducida a aprox. 6-8%. Esta humedad final es la condición previa para el almacenamiento de la semilla durante varios meses y especialmente para el posterior prensado óptimo de la semilla.
- **Almacenamiento de las semillas:** Las condiciones previas para un óptimo almacenamiento de la semilla son un alto grado de madurez y grados bajos de humedad e impurezas. Temperaturas de almacenaje fresco con aire suficiente y el intercambio de calor son esenciales.

Una alternativa al proceso convencional es el proceso de prensado en frío, cual no requiere maquinaria complicada. Las características de este proceso son requisito de bajo consumo de energía sin uso de agentes químicos de extracción. El aceite extraído en un proceso de prensado en frío conserva sus ingredientes saludables – enzimas, lecitina, vitaminas, oligoelementos⁵⁶.

4.3.3. Extracción supercrítica

La extracción de aceites con solventes bajo condiciones supercríticas se ha propuesto como un método alternativo para reemplazar los métodos convencionales (prensado, extracción con solvente).

Este método asegura la ausencia de trazas de solvente en el aceite extraído y puede preservar de manera más eficiente las cualidades químicas y organolépticas del mismo. Dentro de los solventes utilizados en este método extractivo se pueden mencionar al etileno, dióxido de carbono, etano, propano, n-hexano, acetona, metanol, etanol, acetato de etilo, agua, entre otros⁵⁸.



Figura 4.2. Prensa de tornillo helicoidal para extracción de aceite⁵⁷

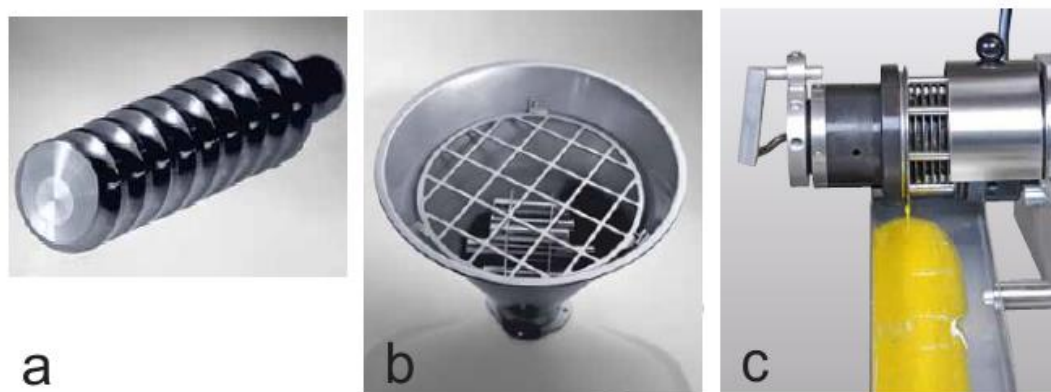


Figura 4.3. Partes de prensa de tornillo helicoidal. a) tornillo helicoidal b) tolva con rejilla de seguridad c) cilindro de presión con salida de aire optimizada⁵⁷

El más utilizado comúnmente para la extracción de productos alimenticios es el dióxido de carbono¹³, ya que presenta ciertas ventajas en relación a los otros solventes: es de bajo costo, se comercializa en un grado de alta pureza, no contamina al ambiente, no es tóxico ni inflamable, es fácilmente removible del producto de interés (a través de una simple despresurización una vez finalizada la extracción) y resulta ideal para extraer compuestos termosensibles (su temperatura y presión crítica son 31.1°C y 73.8 bar, respectivamente). Además, el dióxido de carbono en estado supercrítico (SC - CO₂) presenta alta densidad y baja viscosidad, lo cual aumenta su capacidad para solubilizar compuestos y permite una mejor penetración hacia el interior de los sólidos.

La manipulación de la temperatura y presión por encima del punto crítico modifica las propiedades del fluido y mejora su habilidad para penetrar en las estructuras y extraer determinadas moléculas de diferentes tipos de materiales⁵⁴.

El principio de extracción se basa en que el fluido es llevado a un estado supercrítico específico para extraer un soluto determinado: el material a extraer es expuesto al fluido bajo condiciones de tiempo, temperatura y presión controladas, lo que permite la disolución de los solutos de interés en el fluido supercrítico. El soluto disuelto es separado posteriormente del fluido supercrítico mediante la disminución de la presión de la solución⁵⁴.

La utilización de dióxido de carbono supercrítico para la extracción de aceites ha sido estudiada en almendras, maní, avellanas, pistachos, nuez, etc. En este tipo de semillas, con alto contenido de aceite, la extracción del mismo se encuentra limitada por la solubilidad en el dióxido de carbono en estado supercrítico⁵⁴.

Para semillas con alto contenido lipídico, se puede utilizar el prensado como pretratamiento con el objeto de reducir el contenido de aceite y, a su vez, romper estructuras celulares y facilitar el flujo de solvente a través del lecho, lo que mejora la velocidad y el rendimiento del proceso extractivo. La combinación del prensado seguida de extracción con dióxido de carbono supercrítico ha sido realizada a escala experimental y comercial. A una presión de 300 bar se ha observado una importante reducción en la cantidad de dióxido de carbono requerido para extraer el aceite residual de la torta obtenida del prensado, y a presiones superiores la extracción es rápidamente completada⁵⁴.

En la segunda parte del trabajo se va a desarrollar detalladamente este proceso de extracción.

4.3.4. Comparación

Como se dijo anteriormente, este trabajo está centrado en la extracción supercrítica por lo que se va a comparar este método con los otros métodos mencionados. Las ventajas que la extracción con fluidos supercríticos puede aportar a la extracción de aceites vegetales, frente a los procesos clásicos de extracción o de separación con arrastre de vapor, han hecho que las investigaciones en este campo hayan cobrado creciente interés en los últimos quince años, especialmente usando CO₂ como disolvente. Tal y como se muestra en la Tabla 4.2, el uso de técnicas distintas de la extracción líquida clásica permite obtener productos más valiosos a costa de encarecer el coste de la producción. Este hecho conduce la aplicación de la extracción supercrítica a productos de alto valor agregado y/o aquellos cuya extracción tradicional o mediante arrastre de vapor se vea limitada por los inconvenientes que implica.

Tabla 4.2. Comparación de los distintos procesos de extracción de aceites vegetales

Método	Costos Totales		Operación	Ventaja	Desventaja
	Capital	Operación			
Extracción líquida	Bajo	Bajo	Continua	- Fácil operación	- Solventes tóxicos
Arrastre por vapor	Bajo	Medio	Discontinua	- Solventes tóxicos	- Altas temperaturas y requerimientos energéticos
Prensado en frío	Medio	Medio	Continua	- Apropiado para materiales con alto contenido de aceite - Alta calidad extractos	- Bajos rendimientos de aceite - Precauciones a alta presión
Extracción supercrítica	Elevado	Elevado	Discontinua	- Disolventes tóxicos - Rapidez extracción	- Elevados costos de capital

Otro aspecto a destacar sobre el uso de los fluidos supercríticos en la obtención de aceites es la buena calidad de los extractos. Los aceites producidos mediante los procesos clásicos de extracción sólo son aptos para el consumo humano tras un proceso de refinado en el que se eliminan las sustancias indeseables que les confieren olor, sabor y gusto desagradables como: fosfolípidos polisacáridos, ácidos grasos libres, etc⁵⁹.

SEGUNDA PARTE: EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO DE MATRICES SÓLIDAS

5. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Mc Hugh y Mark⁶⁰ han investigado sobre los antecedentes de los fluidos supercríticos que datan de la década de 1970 y principios de 1980, donde la promoción, el mito, la magia, y el misterio de fluidos supercríticos (FSC) fue epidémico, sobre todo en artículos suscritos, en revistas técnicas y de negocios. El comercio de la literatura mostraba a la tecnología de los FSC como un remedio para los productos químicos, el petróleo e industrias de productos de alimentación; ésto iba a solucionar todo tipo de problemas en la reducción de energía, el tratamiento de residuos, la separación de productos químicos y la biotecnología.

Desafortunadamente, el término "magia" se ha generalizado a través de los artículos. La mayoría de los procesos a gran escala que se prometieron en estos escritos no llegaron a lograrse durante el período comprendido entre 1978 y 1984, y los fluidos supercríticos perdieron ventaja. Tal vez no es de extrañar que apareció un artículo de Ingeniería Química (Febrero de 1985) con un título que podría haber sido un mal presagio: *"Los fluidos supercríticos: Todavía Buscando Aceptación"*. Durante este tiempo Europa estaba muy tranquila construyendo plantas de extracción de fluidos supercríticos capaces de procesar decenas de millones de libras de material por año. Una planta de descafeinar granos de café fue construida en Bremen, Alemania, y varias plantas para la extracción de lúpulo y especias fueron construidas en Alemania, Francia y el Reino Unido. Es evidente que algunas de las afirmaciones anteriores fueron groseramente exageradas, en particular las que se relacionaban con el "hecho" de que la extracción con fluidos supercríticos se había estudiado sólo en el laboratorio, debido a la falta de información de escalado.

A mediados de 1985, algunos desarrollos a gran escala en los Estados Unidos se estaban convirtiendo en conocidos dentro de la comunidad de fluidos supercríticos. Estos fluidos fueron, por lo tanto, ya no una curiosidad de laboratorio, no más "promesas" y se vieron en la literatura comercial a principios de 1986. A partir de esto, fue posible pensar que la comunidad de los fluidos supercríticos había madurado.

Alrededor de 1987, se volvió a hablar de los fluidos supercríticos pero esta vez en relación con otro tema que se estaba discutiendo de manera entusiasta: el colesterol. *"Bajo en colesterol o sin colesterol"* se convirtió en un eslogan de marketing acerca del aceite de maíz. El colesterol libre y la margarina, aparecieron en los estantes de los supermercados. La ironía es que estos aceites vegetales nunca contuvieron colesterol, pero *"libre de colesterol"* era atractivo para el consumidor potencial.

Debido a todos los desarrollos frustrados y mal asesorados y negativos de la década de 1980, y a los intentos de diversos grupos de investigación para obtener publicidad en sus aplicaciones de fluidos supercríticos para desarrollar leche baja en colesterol, la carne y los huevos líquidos, los fluidos supercríticos son aún hoy, frecuentemente, recibidos con escepticismo cada vez que se sugieren como una solución a un problema real, incluso a pesar del conocimiento general de los éxitos industriales a gran escala en el café, té, especias y lúpulo.

Los fluidos supercríticos pueden haber sido mal aplicados en el pasado, pero eso no es una razón para despedirse de ellos en el futuro. Cada aplicación debe evaluarse caso por caso para poder determinar su viabilidad potencial. Varias plantas de gran escala están en funcionamiento en Estados Unidos y Europa; sin embargo hay diferencias entre unas y otras. Las plantas en Alemania, Francia y el Reino Unido fueron comisionadas para el café, el té, el

lúpulo, las especias, y la extracción de sabor; mientras que en Estados Unidos se estaban discutiendo las dificultades de escala y las propiedades “mágicas” de los FSC.

No obstante, a mediados de 1985 Pfizer comenzó la operación de una planta de extracción de lúpulo en Sidney, Nebraska, considerándosela la planta de extracción de dióxido de carbono más grande en el mundo. Alimentos Generales Kraft (*Maxwell House Coffee Division*) comenzó la construcción de una planta de descafeinado de café en Houston, Texas, y se utilizó la información sobre esa planta para corroborar que la extracción con fluidos supercríticos ha dejado de ser una curiosidad de laboratorio.

La Figura 5.1 muestra parte de la planta de descafeinado de café en una fase muy temprana de la construcción. Un extractor de 7 pies (2,13 m) de diámetro y de 70 pies (21,33 m) de altura se pone en posición por una grúa; en ese momento. La Figura 5.2 corresponde a un diagrama del proceso de descafeinado de café Maxwell House que se describe en la patente de café Kraft General Foods “*Recuperación de la cafeína del dióxido de carbono supercrítico*”⁶¹, sustentada en patentes anteriores, siendo la Zosel⁶² y la Katz⁶³ las más conocidas. En la Figura 5.3 se pueden ver las portadas de las patentes mencionadas.

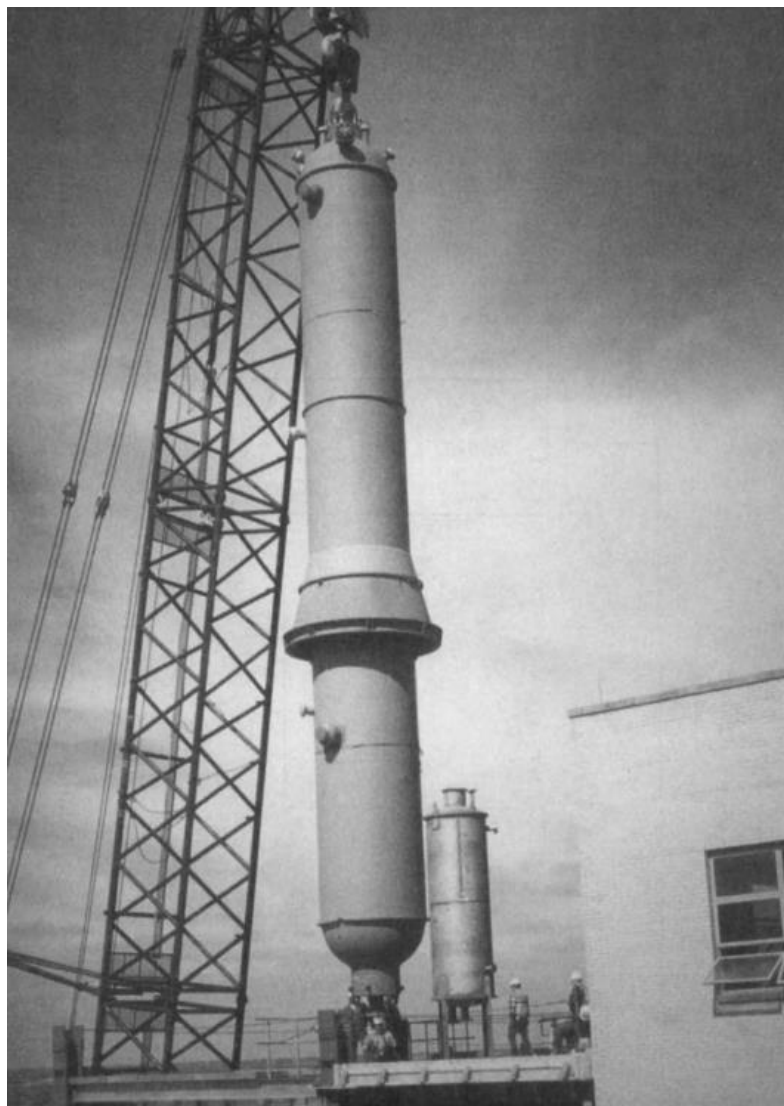


Figura 5.1. Extractor usado en la planta de descafeinado con dióxido de carbono supercrítico de *Maxwell House Coffee Company*, Houston, Texas⁶⁰.

El proceso representado en la Figura 5.2 se explica en los siguientes ítems:

- Los granos de café cargados al extractor (10) por el conducto (18) son descafeinados con dióxido de carbono supercrítico.
- El flujo de CO₂ cargado de cafeína abandona el extractor y pasa a la parte inferior de una columna de agua de lavado, donde se extrae la cafeína del CO₂.
- El CO₂ libre de cafeína se recicla en la columna de granos de café y los granos de café descafeinado dejan el extractor a través de la línea 20.
- Siguiendo la corriente de agua (32), ésta sale del fondo de la torre de lavado de CO₂ y se envía hacia un proceso de ósmosis inversa de separación (52), la cafeína se concentró, y "purificó" (54).
- El agua corriente (56) se devuelve a la columna de agua de lavado. La corriente de agua de alta concentración de cafeína, que sale del separador 52, se recrystaliza para recuperar la cafeína.
- Los productos netos son descafeinados (verde), los granos de café se envían a las torres de asar, y la cafeína se vende para productos farmacéuticos y empresas de cola.

Aunque *Kraft General Foods* nunca ha anunciado el rendimiento de la planta, la "inteligencia" en la comunidad de fluidos supercríticos coloca el volumen de producción a aproximadamente 50 millones de libras por año.

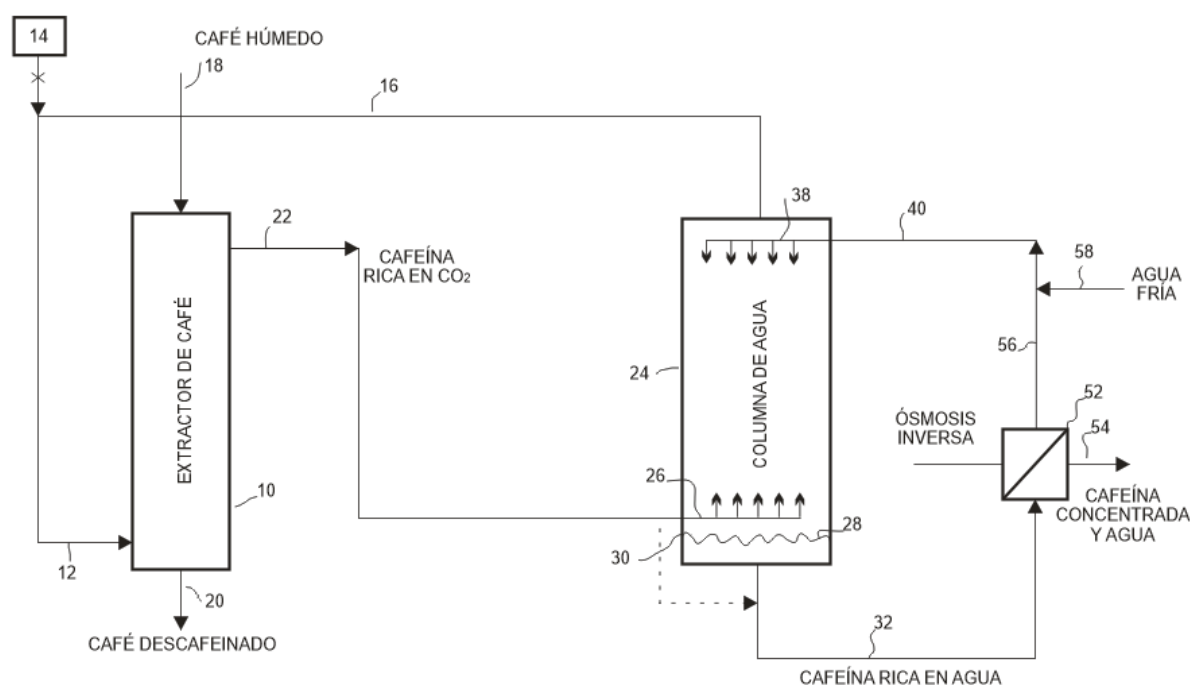


Figura 5.2. Primer proceso de descafeinado semicontinuo mediante fluidos supercríticos desarrollado y comercializado.

United States Patent [19] **4,348,422**
Zosel [45] **Sep. 7, 1982**

[54] **PROCESS FOR THE DIRECT DECAFFEINATION OF AQUEOUS COFFEE EXTRACT SOLUTIONS**

[75] Inventor: **Kurt Zosel**, Oberhausen, Fed. Rep. of Germany

[73] Assignee: **Studiengesellschaft Kohle m.b.H.**, Kaiser-Wilhelm-Platz, Fed. Rep. of Germany

[21] Appl. No.: **906,882**

[22] Filed: **May 17, 1978**

Related U.S. Application Data

[63] Continuation-in-part of Ser. No. 877,535, Feb. 13, 1978, abandoned.

[51] Int. Cl.³ **A23F 5/22**

[52] U.S. Cl. **426/475; 426/427; 426/478**

[58] Field of Search **426/427, 475, 478, 481**

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,806,619 4/1974 Zosel 426/427 X
3,843,824 10/1974 Rosellus et al. 426/427 X
3,879,569 4/1975 Vetzum 426/427
3,969,196 7/1976 Zosel 203/49

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

2005293 11/1972 Fed. Rep. of Germany .
1057911 2/1967 United Kingdom .

OTHER PUBLICATIONS

Swetz, Coffee Processing Technology, 1963, vol. II, The Avi Publ. Co.; Westport, Conn., p. 214.

Primary Examiner—Joseph M. Golian
Attorney, Agent, or Firm—Sprung, Horn, Kramer & Woods

ABSTRACT

A process for the direct decaffeination of aqueous coffee extract solutions by contacting the surface of a thin film of an aqueous coffee extract solution with carbon dioxide under supercritical conditions of temperature and pressure to thereby remove the caffeine into the CO₂ and directly recover the aqueous coffee extract solution substantially free from caffeine. The contacting of the aqueous coffee extract solution and the CO₂ is preferably effected by passing the aqueous coffee extract solution downwardly through a packed column, while passing the CO₂ upwardly in countercurrent contact therewith.

16 Claims, 1 Drawing Figure

United States Patent [19] **Patent Number: 4,548,827**
Katz et al. [45] **Date of Patent: Oct. 22, 1985**

[54] **SEPARATE RECOVERY OF CAFFEINE AND COFFEE SOLIDS ADSORBED ON ACTIVATED CARBON**

[75] Inventors: **Saul N. Katz**, Monsey; **George E. Proscia**, West Sayville, both of N.Y.; **George L. Clisura**, Weehawken, N.J.

[73] Assignee: **General Foods Corporation**, White Plains, N.Y.

[21] Appl. No.: **363,714**

[22] Filed: **Mar. 30, 1982**

[51] Int. Cl.³ **A23F 5/22**

[52] U.S. Cl. **426/427; 426/422; 544/274**

[58] Field of Search **544/274, 275; 426/422, 426/423, 427**

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,508,545 5/1950 Shuman 544/274
4,160,042 7/1979 Farr et al. 544/274 X
4,298,736 11/1981 Katz et al. 544/274

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

78586 12/1970 German Democratic Rep. 544/275

Primary Examiner—Joseph Golian
Attorney, Agent, or Firm—Basam E. Nabulsi; Thomas A. Marcoux; Daniel J. Donovan

ABSTRACT

The present invention relates to a method of separately recovering caffeine and non-caffeine solids adsorbed on activated carbon. Activated carbon containing the adsorbed solids is contacted with an aqueous basic solution to elute the non-caffeine coffee solids. The two components are separated. The activated carbon is subsequently contacted with a concentrated aqueous acidic solution to elute the relatively pure caffeine. The two components are separated. The non-caffeine solids in the basic solution may be re-adsorbed onto the activated carbon. Essentially pure caffeine may be refined from the aqueous acidic solution.

10 Claims, No Drawings

United States Patent [19] **Patent Number: 4,996,317**
O'Brien et al. [45] **Date of Patent: Feb. 26, 1991**

[54] **CAFFEINE RECOVERY FROM SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

[75] Inventors: **Michael J. O'Brien**, Port Monmouth; **Jean E. Spence**, Bogota; **Ronald H. Skiff**, Edison, all of N.J.; **Gerald J. Vogel**, Carrollton, Tex.; **Ravi Prasad**, Midlothian, Va.

[73] Assignee: **Kraft General Foods, Inc.**, Glenview, Ill.

[21] Appl. No.: **229,369**

[22] Filed: **Aug. 5, 1988**

[51] Int. Cl.³ **A23F 5/18**

[52] U.S. Cl. **544/274; 210/511**

[58] Field of Search **544/274, 275**

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,896,740 7/1959 Drummond .
3,640,054 2/1972 Katz .
4,246,291 1/1981 Prasad et al. 426/387
4,251,559 2/1981 Margolis et al. 426/490
4,312,646 11/1982 Fattinger .

4,341,804 7/1982 Prasad et al. 426/387
4,348,422 9/1982 Zosel 426/478
4,472,442 9/1984 Katz 544/275
4,820,537 4/1989 Katz 426/481

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0010636A 5/1980 European Pat. Off. .

Primary Examiner—Nicholas S. Rizzo
Attorney, Agent, or Firm—Thomas A. Marcoux; Thomas R. Savoie; Daniel J. Donovan

ABSTRACT

A process and apparatus for caffeine recovery from supercritical carbon dioxide is disclosed. The process involves countercurrent extraction of caffeine from supercritical carbon dioxide with water at pressures in excess of 1,000 p.s.i. in an unpacked extraction column. The apparatus includes an unpacked extraction vessel having a distributor therein for distributing water throughout substantially the entire cross-sectional area of the vessel.

8 Claims, 3 Drawing Sheets

Figura 5.3. Imagen de la portada de las patentes Zosel, Katz y O'Brien.



Figura 5.4. Planta de descafeinado de té⁶⁰.

Aún hay muchas plantas de extracción de lúpulo, de descafeinado de café y de extracción de especias en Estados Unidos y Europa; varias de ellas operan a 30 y 60 millones de libras / año, promoviendo rendimiento y mostrando, una vez más, que la extracción de CF no es sólo una curiosidad de laboratorio.

Otro ejemplo pictórico que la extracción de SCF se está operando a gran escala lo muestra la Figura 5.4; es una fotografía de la planta de descafeinado de té construida y operada por *SKW/Trosstberg* en Meunschmeunster, Alemania. El té descafeinado de *Lipton* es procesado en esta planta, siendo el volumen de producción de unas 15.000.000 libras/año.

6. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE EXTRACCIÓN

6.1 Introducción

La extracción de valiosos materiales de sustratos sólidos por medio de fluidos supercríticos se realiza a escala comercial desde hace tiempo. Los procesos de gran escala están relacionados con la industria de alimentos como los granos de café descafeinado y las hojas de té negro, así como también los extractos de la producción de lúpulo. Procesos de escala menor que se realizan son las extracciones de especias, aromatizantes compuestos y otros compuestos altamente valorados. La extracción de aceites comestibles de alta calidad está bajo investigación. Sería un proceso a gran escala, pero en cuanto a los productos, el valor agregado no es alto, por lo que la economía del proceso es el problema principal⁵¹.

La extracción de gases de los sólidos se lleva a cabo continuamente en contacto con el sustrato sólido con el solvente supercrítico. El sustrato sólido, en la mayoría de los casos, forma un lecho fijo. El gas supercrítico fluye a través del lecho fijo y extrae los componentes del producto hasta que el sustrato se agota⁵¹.

Es interesante saber qué componentes pueden ser extraídos con solventes supercríticos. El modelado de la extracción permite determinar el tiempo de extracción, que es importante para una óptima utilización de la planta y para influir en el curso de la extracción mediante el ajuste de parámetros, de acuerdo a los resultados del proceso de modelado. Para lograr esto, los mecanismos de transporte de masa en el proceso de extracción tienen que ser considerados y evaluados con respecto a su aplicabilidad⁵¹.

Normalmente, las extracciones se realizan primero en plantas a escala laboratorio. Por lo tanto, algunas instalaciones se presentan y se discuten el modo de funcionamiento y la evaluación de los resultados. El objetivo final es la operación a gran escala comercial de extracción de gases.

Si bien son varios los autores que se refieren a la cinética de extracción supercrítica, en esta oportunidad se seguirán los lineamientos aportados por Gerd Brunner^{13 58}, debido a la relevancia y menciones de sus publicaciones.

6.2 El proceso de extracción

6.2.1 Descripción general del proceso de extracción

La extracción con gas de sólidos consiste en dos fases del proceso: 1) la extracción y 2) la separación del extracto del solvente (Figura 6.1).

En la extracción, el solvente supercrítico fluye a través de un lecho fijo de partículas sólidas y disuelve los componentes extraíbles del sólido. El solvente es alimentado al extractor y distribuido a la entrada del lecho fijo. El solvente cargado es extraído del extractor y alimenta al precipitador. La dirección del flujo del solvente supercrítico, a través del lecho fijo, puede ser hacia arriba o hacia abajo.

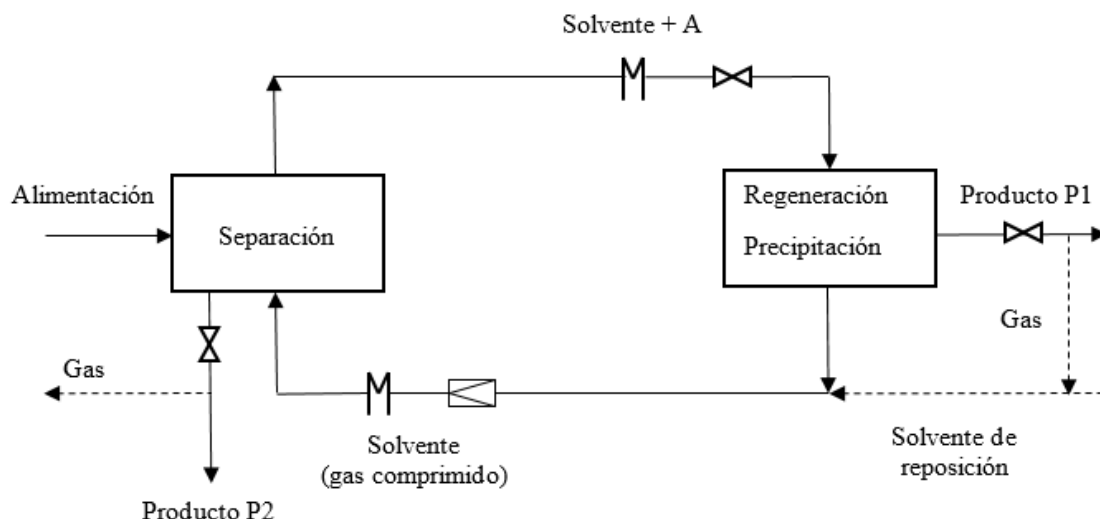


Figura 6.1. Diagrama de flujo de la extracción de gas de material sólido

En proporciones elevadas de solventes la influencia de la gravedad es insignificante. La forma del lecho fijo también puede ser una cuestión de consideración de diseño. La altura, el diámetro de los lechos fijos cilíndricos, capas con forma cilíndrica de material sólido y la combinación de extractor y precipitador son algunas posibles variaciones.

El material sólido se agotará del material extraíble en la dirección del flujo. La concentración de los componentes del extracto aumenta en la dirección ese flujo en el material sólido y el solvente supercrítico. La forma de la curva de concentración depende de condiciones de operación; y las propiedades de la cinética de extracción de material sólido y el poder disolvente, del solvente supercrítico.

6.2.2 Los mecanismos de transporte en fase sólida

El transporte de sustancias puede ocurrir dentro de un sólido y a través de las fronteras de una estructura de material vegetal. Incluso el material de un mismo tipo de planta es diferente de período a período, según las condiciones, según su edad y tratamiento antes y después de la cosecha. Estas influencias se refieren sólo a la estructura primaria. Además, el material sólido puede consistir en partículas de diversos tamaños y formas y la distribución de tamaño de las partículas pueden variar, como se muestra en la Figura 6.2. El lecho de partículas puede formar geometrías diversas e incluso cambiar su geometría durante el proceso. El sólido puede formar de un lecho fijo geometrías diferentes, puede ser removido del mineral incluso fluidizado. Una amplia variedad de parámetros pueden ser relevantes para el modelo de transporte masivo de sustancias en sustratos sólidos.

Otra cuestión es la distribución inicial de las sustancias del extracto en el sustrato sólido. Las sustancias pueden ser adsorbidas en la superficie externa, en la superficie de los poros, uniformemente distribuidos en el sólido dentro de las células del plan. Cada una de estas distribuciones diferentes tiene cierta influencia sobre el curso de la extracción. Por otro lado, la curva de extracción integral es de forma sencilla relativa (ver Figura 6.7). No es posible calcular muchos parámetros con significación de tal curva.



Figura 6.2. Algunos ejemplos de materiales sólidos trabajados. a) Pimentón. b) Chía. c) Ají criollo. d) Tabaco. e) Orégano. f) Nuez (triturada). g) Ají cayena. h) Romero. i) Lino.

La extracción de compuestos solubles de la planta de materiales sólidos resulta de varios pasos paralelos y consecutivos:

- 1) La matriz de la planta absorbe el solvente supercrítico y otros fluidos se agregan deliberadamente para que influyan en el proceso de extracción. La estructura de la célula se hincha, es decir, se ensanchan los canales intercelulares y las membranas celulares. La resistencia de transporte de masa disminuye por estas medidas.
- 2) En paralelo, los compuestos del extracto están disueltos por el solvente. Una reacción química puede ocurrir antes de la solvatación.
- 3) Los compuestos disueltos son transportados a la superficie externa del sólido. La difusión es el mecanismo más importante de transporte.
- 4) Los compuestos disueltos pasan a través de la superficie externa. Un cambio de fase puede ocurrir en ese lugar.
- 5) Los compuestos se transportan desde la capa superficial de la mayor parte del solvente supercrítico y se eliminan posteriormente con el solvente de la mayor parte del material sólido.

Un sustrato sólido se muestra esquemáticamente en la Figura 6.3. Una célula de la planta es parte de una estructura celular que, a su vez, es parte de una partícula y un agregado de partículas en un lecho fijo del material vegetal, en un recipiente de extracción. Una célula de la planta se muestra en la Figura 6.4. Las subestructuras de la célula, como el citoplasma y las vacuolas, la pared celular, las cavidades intercelulares y la membrana plasmática, el tonoplasto y los hoyos, están determinando la transferencia de masa en el proceso de extracción, si el extracto de las sustancias es parte de la célula. El extracto de las sustancias se disuelve en el citoplasma o en las vacuolas.

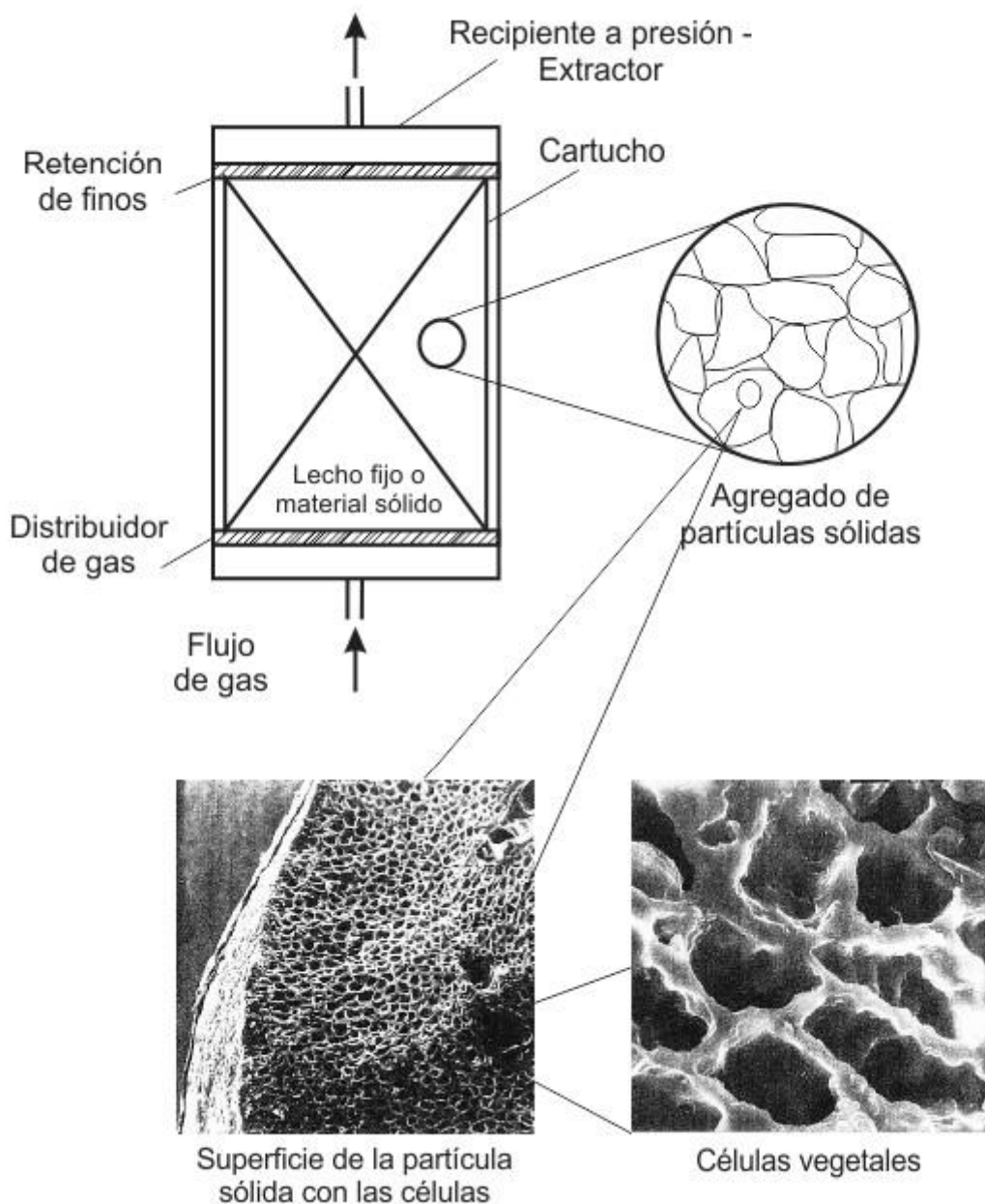


Figura 6.3. Dibujo esquemático de un sustrato sólido en un lecho fijo.

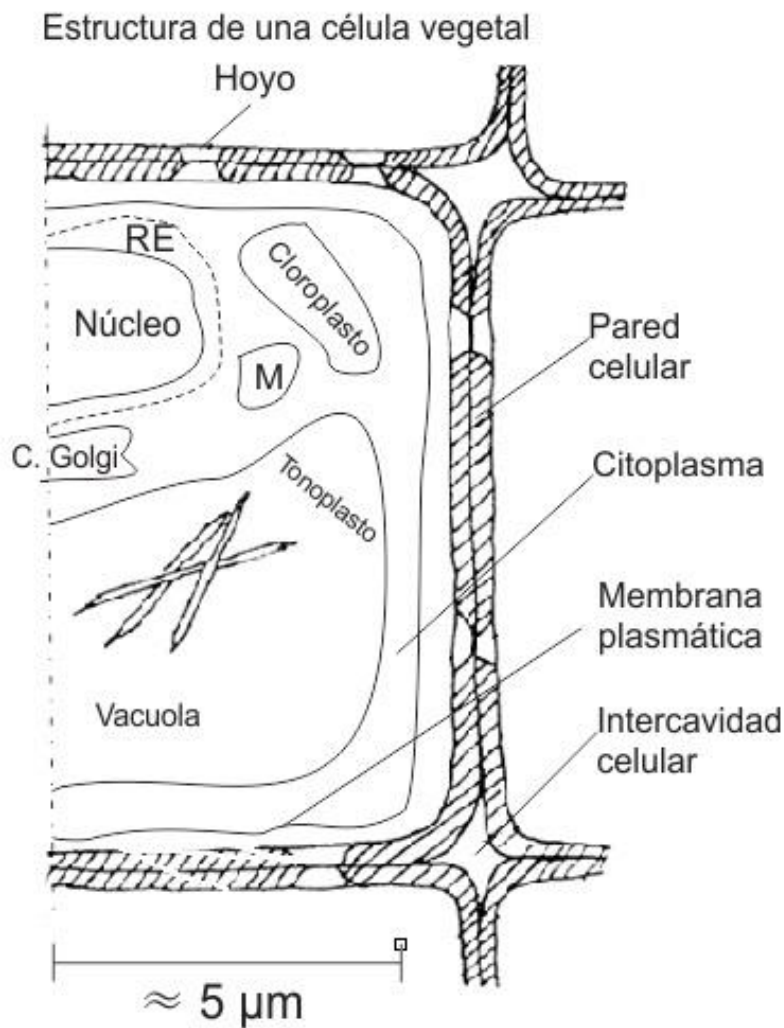


Figura 6.4. Sección transversal de una célula vegetal.

En la savia celular las sustancias cristalizadas como la cafeína son sales presentes, al lado de hidratos de carbono, grasas y proteínas. El transporte de estas sustancias puede darse a través de los diversos sistemas de membrana. Parte de estos sistemas de membrana son las membranas elementales. Una membrana primaria, Figura 6.5, consta de tres capas de lipoides de las proteínas. Un modelo de una membrana primaria se representa en la Figura 6.6. Las laminillas están hechas de una capa de lípidos biomoleculares. En esta capa los extremos hidrofóbicos de las moléculas toman posiciones adyacentes, mientras que los extremos hidrofílicos señalan a las proteínas hidratadas.

La membrana primaria tiene poros que pueden ser pasados por agua y lípidos. Un modelo dinámico de una membrana tan elemental puede explicar el papel del agua en un proceso de extracción con materiales vegetales. Según Kavanau, los pilares de lípidos de una membrana primaria cambian con el contenido de agua. Si no hay suficiente agua en el sistema, los pilares cierran la membrana, haciéndolo impermeable. Si se dispone de suficiente agua, la membrana se vuelve permeable.

La membrana primaria de una célula viva es semipermeable. Puede pasarse por el solvente, pero no por el soluto. La pared celular consiste en varias capas, proporcionando la estabilidad estructural necesaria. En ciertos puntos, los hoyos, la pared celular se reduce a la capa media, principalmente las membranas elementales, a través de la cual puede ocurrir el transporte de masa. Las cavidades intercelulares están formadas por células adyacentes. La laminilla media de las piezas de la pared celular y cavidades emergen forman estructuras largas huecas adecuadas para el transporte de la materia. Las células forman el tejido, que es el lugar de almacenamiento de almidón, proteínas, azúcares y grasas.

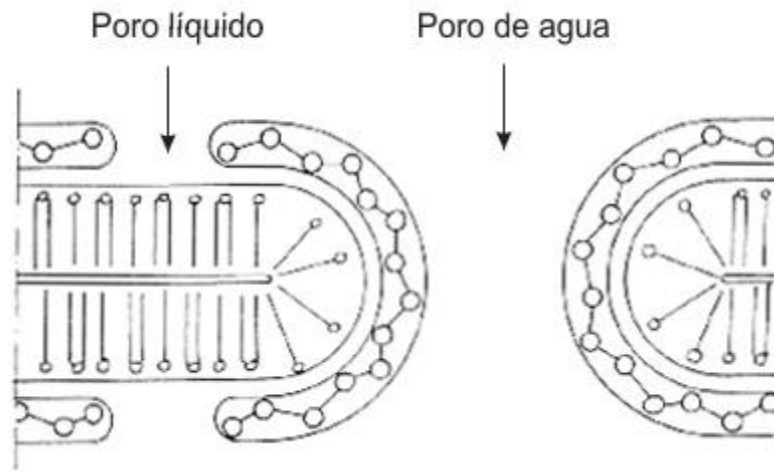


Figura 6.5. Dibujo esquemático de una membrana primaria.

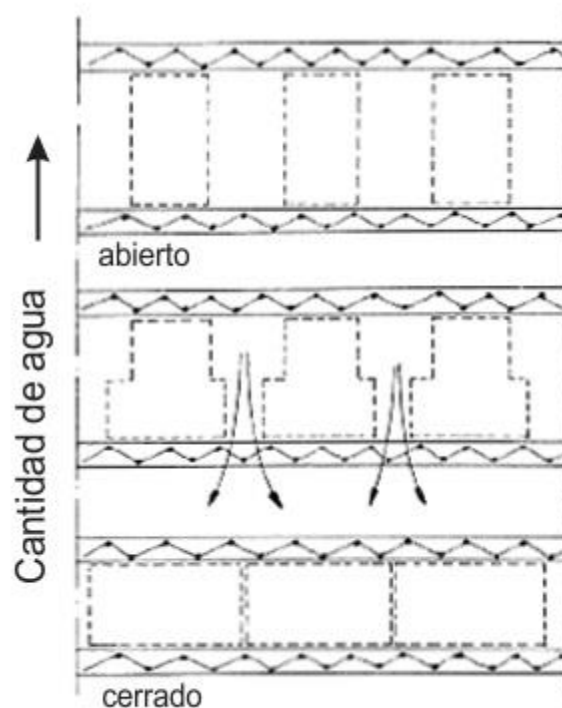


Figura 6.6. Sección transversal de una célula vegetal.

En casos especiales puede ser necesario que la estructura celular y las células permanezcan intactas durante el proceso de extracción. Este es el caso de la eliminación de la cafeína de los granos de café verdes. Se tuestan después de la extracción de la cafeína. Durante el proceso de tueste, se forman las sustancias típicas para el aroma del café. Las reacciones dependen de la presión, que se puede alcanzar en las células durante el proceso mencionado, que pueden ser del rango de 1 a 1,5 MPa. En las células dañadas y en las estructuras celulares la presión resultante es probablemente mucho menor, siendo por lo tanto perjudicial para el aroma del café.

Por otro lado, es evidente que son más cortas las rutas de transporte y transferencia de masa; es mayor si el material de planta se machaca y se destruyen las células y estructuras celulares. Entonces, la resistencia a través de membranas de transporte será de menor importancia. Otros mecanismos de transporte como la difusión en los sólidos, desorción de una superficie sólida, y difusión de una capa de flujo laminar de solvente prevalecen.

6.2.3. Extracción de sustancias de sólidos con solventes supercríticos

La extracción de componentes de material sólido se lleva a cabo poniendo en contacto el sustrato sólido con un flujo continuo de solvente supercrítico. El sustrato sólido en la mayoría de los casos forma un lecho fijo, a través del cual el gas supercrítico fluye, y extrae los componentes del producto hasta que el sustrato se agota. Para el sólido así como para el solvente, este es un proceso inestable. El curso del proceso de extracción puede ser seguido determinando la cantidad de extracto contra reloj de extracción.

6.2.3.1 Total de extracto

La cantidad de extracto acumulado durante el transcurso de la extracción en principio seguirá la curva esquemática como se muestra en la Figura 6.7. La primera parte de la curva puede ser una línea recta, correspondiente a una tasa de extracción constante (curva de tasa de extracción tipo 1, ver Figura 6.9). La segunda parte forma el gráfico acercándose a un valor límite, que está dado por la cantidad total de sustancias extraíble (curva de extracción tipo 2, Figura 6.9).

La pendiente de la primera parte del gráfico puede venir dada por la solubilidad de equilibrio. Entonces, de este gradiente puede determinarse la solubilidad de equilibrio. Por otro lado, una línea recta puede ser causada por la resistencia de transferencia de masa constante y no hay prueba de que la solubilidad de equilibrio se obtiene durante la extracción.

La curva de la cantidad total de extracto es una curva de respuesta al flujo de solvente supercrítico en el extractor. La curva de respuesta depende de los parámetros del proceso y todos los fenómenos que ocurren durante la extracción en el lecho fijo. Algunos de estos fenómenos son: distribución radial del solvente en la entrada, retromezcla del solvente supercrítico durante el flujo a través del lecho fijo causado por el desigual tamaño, superficie y distribución de los sólidos, autodifusión y distribución radial del solvente.

Debido a la cinética de transferencia de masa, la concentración de sustancias extraídas en el solvente supercrítico tiene un perfil de concentración axial. Este perfil en la fase gaseosa corresponde a un perfil de concentración axial en el sólido.

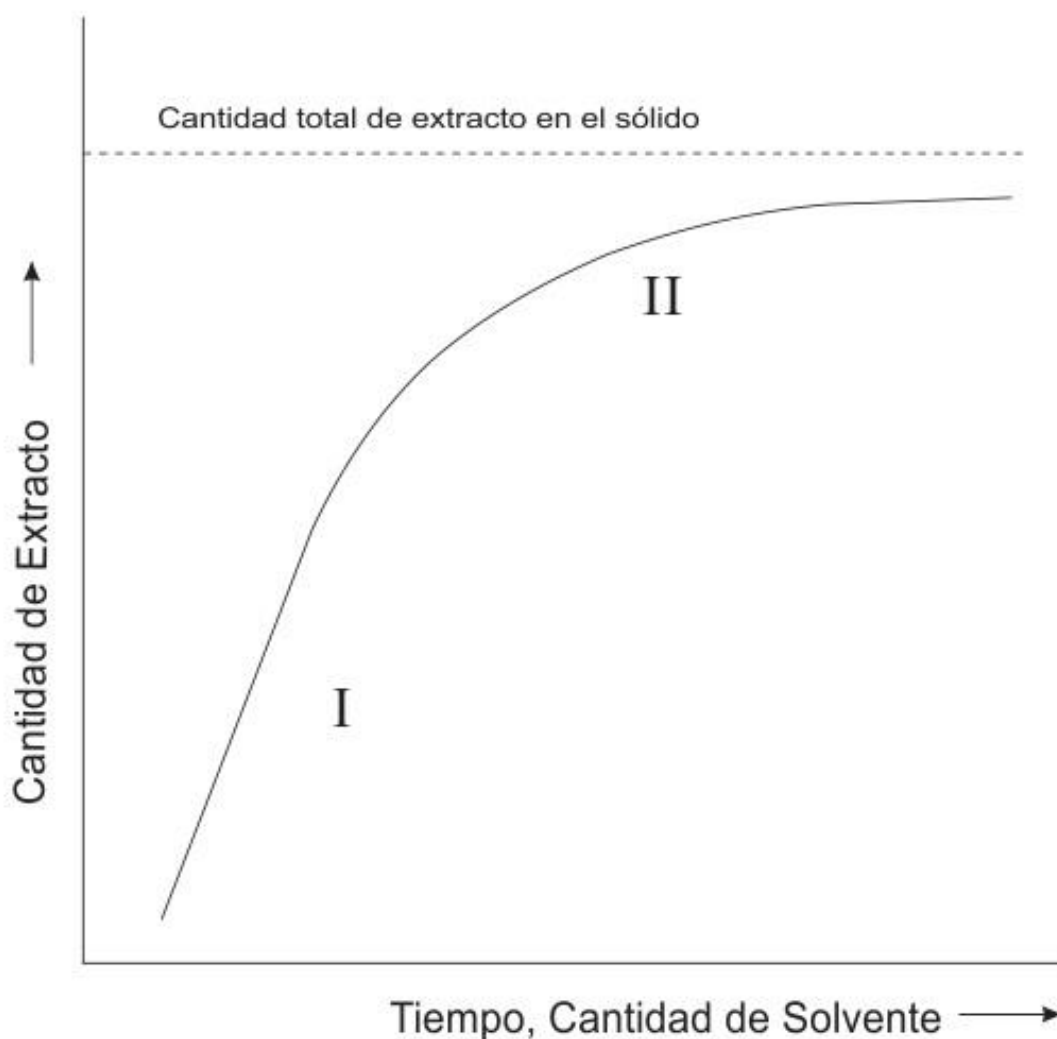


Figura 6.7. Curva de extracción integral. Cantidad total de extracto en función del tiempo de extracción. La Parte I es lineal; Parte II es no lineal y puede acercarse a un valor límite, determinado por la cantidad de sustancias extraíbles.

Un perfil de concentración radial en el sólido y en la fase gaseosa cubre el perfil de concentración axial. En la Figura 6.8, el curso de una extracción de material sólido es esquemáticamente representado por una secuencia de perfiles de concentración.

Debido a la influencia en la curva de la cantidad total de extracto, el significado de esta curva, para comparar extracciones en diversos materiales y en diferentes extractores, es muy limitado. Pero la información de esta curva y la información que se puede derivar de la misma es útil para comparar resultados de extracción dentro de una serie de experimentos, en el mismo sustrato y en el mismo equipo de extracción.

El proceso de extracción se puede ver desde el punto de una sola partícula, desde el punto de lecho fijo y del solvente.

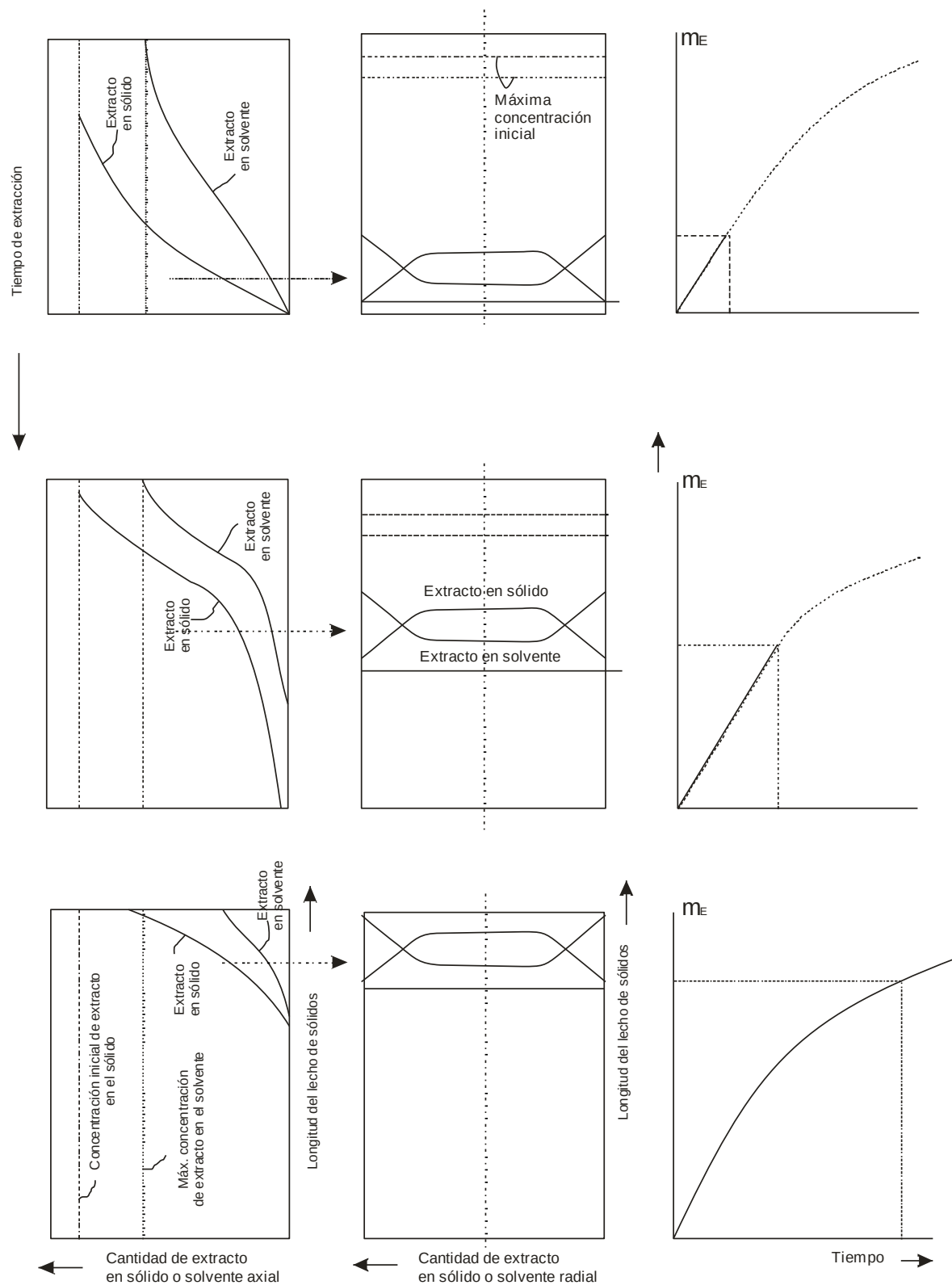


Figura 6.8.Curso de una extracción a partir de material sólido que se ilustra en secuencias los perfiles de concentración para el sustrato sólido y el solvente supercrítico.

6.2.3.2 Tasa de extracción

El curso de la extracción de los sustratos sólidos sigue dos tipos de curvas de extracción para la tasa de extracción, como se muestra en la Figura 6.9. La curva 1 representa la cantidad extraída por unidad de tiempo, la tasa de extracción, en el caso de una alta concentración inicial del extracto en el sustrato sólido y de un extracto que es fácilmente accesible para el solvente. Durante la primera parte de la extracción, la transferencia de masa es constante (en condiciones de operaciones constantes) y determinada por la transición en la interfase entre el sólido y el líquido. La parte de lecho fijo de sólidos, para que una transferencia de masa constante se pueda suponer, viaja con el aumento del tiempo de extracción a través del lecho fijo.

En la segunda parte de la extracción, dos efectos pueden añadir y causar una disminución de concentración media de extracto en el solvente de salida:

1) El extracto en el sustrato sólido cerca de la interfaz sólido/gas se agota durante la mayor parte del sustrato sólido. El transporte del extracto dentro del sólido a la interfaz añade una resistencia adicional para el transporte.

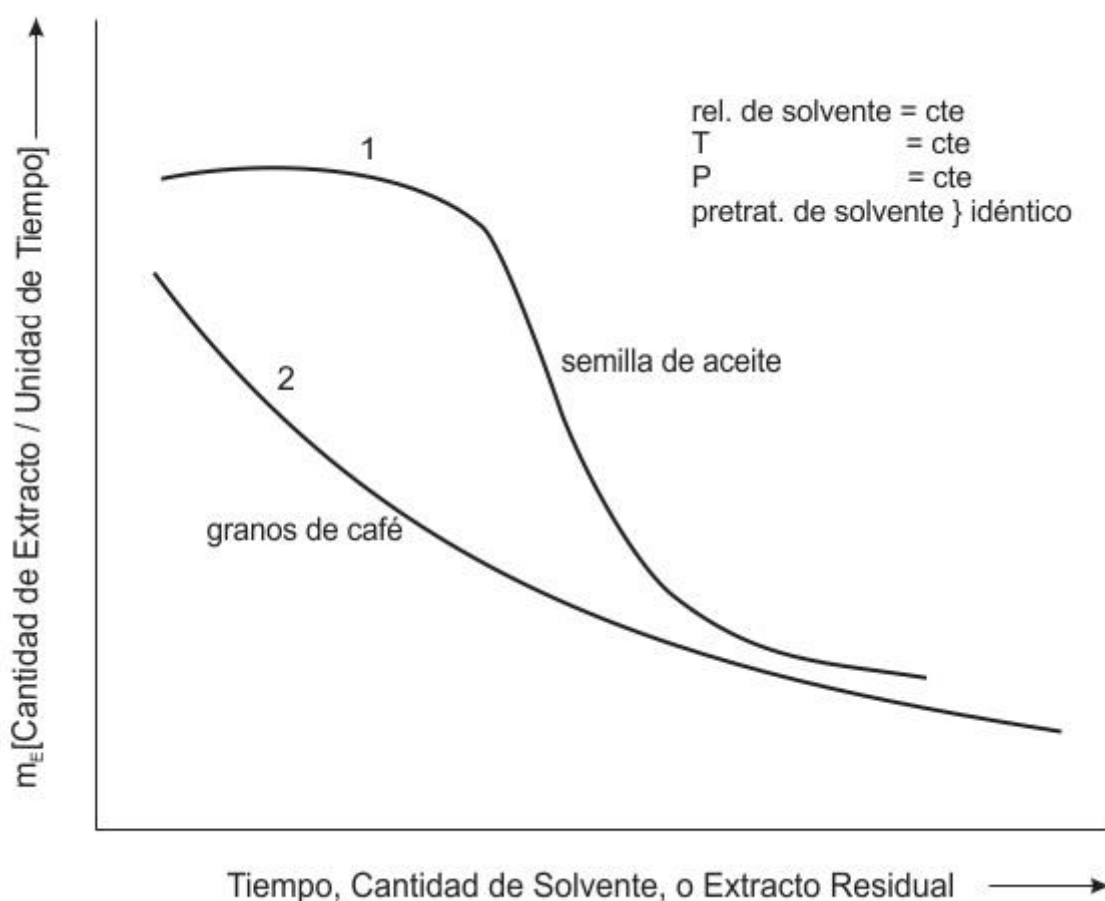


Figura 6.9. Curva de tasa extracción. Cantidad de extracto en cierto intervalo de tiempo, en función del tiempo de extracción, cantidad de solvente, o del contenido de extracto que queda en el sólido o la fracción de la cantidad de sustancias extraíbles.

2) La longitud del lecho fijo que contiene el contenido inicial del extracto no es suficientemente largo para permitir el cargamento máximo del solvente.

La curva 2 representa la tasa de extracción en los casos de una baja concentración inicial de extracto en el sustrato sólido, o un extracto no fácilmente disponible para el solvente, de modo que el transporte dentro del sólido al solvente interface sustrato sólido-solvente fluido domine el transporte de masa desde el principio.

La curva 2 corresponde también a la segunda parte de la curva 1, puesto que un agotamiento hace que siempre se siga a la primera fase de extracción de concentración constante a la salida del solvente supercrítico.

Además, las curvas de extracción pueden exhibir una región inicial, donde la tasa de extracción se incrementa con el tiempo. Esto es debido a la puesta en marcha del equipo de extracción. El proceso comienza con un solvente libre de extracto. Esto se enriquece con el extracto durante la parte inicial de la extracción. Por lo tanto, a la salida del recipiente, se observa un aumento de la concentración de extracto o de una cantidad creciente de extracto por unidad de tiempo. La extensión de esta parte inicial depende del tiempo de residencia del solvente en el recipiente de extracción. Para los cocientes de solvente, pertinentes para los propósitos técnicos y de pequeño volumen vacío en el recipiente de extracción, la parte inicial es pequeña, no insignificante. Pero para bajas tasas de solvente, la parte inicial puede extenderse sobre una parte sustancial de la extracción. Entonces, un análisis de los resultados tiene que tener en cuenta el tiempo de residencia del solvente en el recipiente de extracción. La parte inicial de una extracción de los sólidos no se puede evitar, ya que para el sustrato sólido el proceso siempre es inestable.

6.2.3.3 Cantidad restante del extracto en el sólido

El curso de la extracción puede seguirse también por la cantidad restante de componentes extraíble en el sólido. El gráfico resultante se muestra en la Figura 6.10. El extracto se agota monótonamente en el sustrato sólido con el aumento del tiempo de extracción o de la cantidad de solvente. La gráfica es una línea recta, en el caso de la primera parte de una curva de velocidad de extracción tipo 1. La resistencia de transferencia de masa puede atribuirse a la fase líquida solamente. El gradiente de la gráfica representa la tasa de extracción.

En el caso de una curva de extracción tipo 2, el curso de la extracción sigue una función exponencial. Puede haber un agotamiento total del sustrato de componentes extraíble, si la concentración de estos compuestos en el solvente es cero y no hay reacciones irreversibles de los compuestos extraíble con el sustrato. De lo contrario, la curva de extracción se acerca a una asíntota, dada por el coeficiente de distribución correspondiente a la concentración inicial del extracto en el solvente.

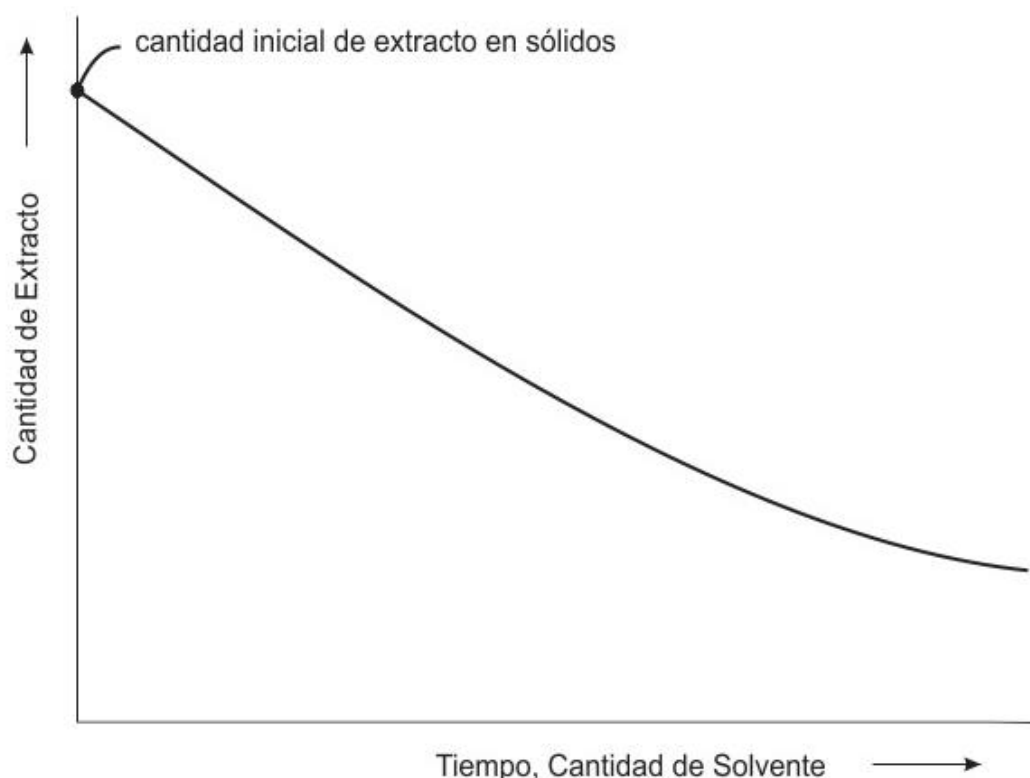


Figura 6.10. Cantidad restante de extracto en el sólido.

6.2.3.4 Concentración del extracto en el solvente supercrítico

Otro parámetro que caracteriza el curso de la extracción es la concentración del extracto en el solvente supercrítico. En la Figura 6.11 las curvas ideales y reales, para el contenido de extracto en el solvente supercrítico, se muestran para los casos de tipos de curvas de tasa de extracción 1 y 2. La curva ideal para el tipo 1 es constante para la primera parte de la extracción. En la segunda parte de la extracción, la concentración disminuye con la extracción permanente. En la primera parte domina la resistencia de transferencia de masa en la fase fluida. Los compuestos del extracto están disponibles en la interfaz sólido/fluido. Por lo tanto, supone condiciones de proceso constante; una constante cantidad de extracto se transfiere a la mayor parte de la fase solvente supercrítico, dando por resultado la concentración constante en el flujo de solvente constante. El valor de esta concentración depende de la transferencia de masa y la proporción solvente (número de Reynolds).

El valor máximo de concentración del extracto en el solvente supercrítico está dado por la solubilidad de equilibrio de componentes extraíbles en el solvente supercrítico. Debido a las resistencias de transporte y coeficientes de distribución computables para los diferentes compuestos, estos pueden extraerse sucesivamente a diferentes tasas. La máxima concentración del extracto en el solvente supercrítico puede ser entonces una función del tiempo de extracción.

Llevar a cabo la extracción en una concentración del extracto en equilibrio, en el solvente supercrítico, resulta en la cantidad mínima de solvente necesario para una extracción

específica. Pero esto no es equivalente al tiempo mínimo de extracción. Una mayor tasa de solvente y una concentración algo menor en el solvente pueden aumentar la cantidad extraída por unidad de tiempo a valores mucho más altos que se pueden lograr con equilibrio de carga.

En la segunda parte de la extracción que continúa según una extracción de tipo 1, debido a resistencias de transferencia crecientes de masas y agotamiento de extracto en la fase sólida. El nivel de la concentración es inferior que la concentración de equilibrio.

En muchos casos, la concentración de componentes del extracto será, aún, mucho menor que la solubilidad de equilibrio del extracto aislado, dentro del sustrato sólido fuerzas adicionales interactivas influyen en el valor de equilibrio. Estos equilibrios son ahora conocidos. Por lo tanto, es práctica común referirse a la solubilidad de equilibrio de los componentes aislados en el solvente supercrítico.

Los valores de equilibrio, incluyendo el sustrato sólido (equilibrio de adsorción), dependen también de la concentración de los compuestos extraíbles en el sustrato sólido. Puede ser más fácil y suficiente el equilibrio de componentes puros para modelar el proceso de extracción, ya que las concentraciones durante una extracción distan mucho de los valores de equilibrio.

Un ejemplo es la extracción de cafeína de los granos de café. La solubilidad de equilibrio de cafeína pura, en dióxido de carbono para las condiciones de la extracción es 0,4 wt.-% (4000 ppm) en 350K y 30 MPa. La concentración de equilibrio de cafeína en los granos de café en dióxido de carbono es alrededor de 200 ppm en las mismas condiciones y depende del contenido residual de la cafeína en el café. La concentración de cafeína en el solvente supercrítico durante la mayor parte del tiempo de la extracción es inferior a 100 ppm.

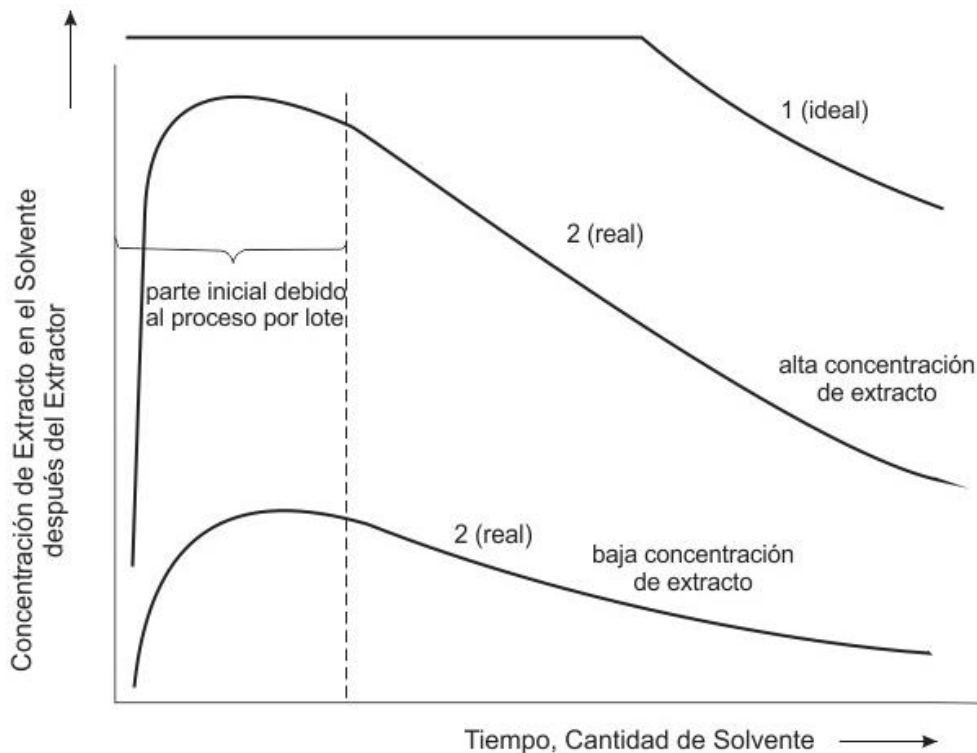


Figura 6.11.Concentración de extracto en el solvente supercrítico.

7. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA EXTRACCIÓN

7.1. Introducción

La extracción supercrítica con CO₂ ha mostrado el gran potencial en la separación de aceites vegetales, así como en la eliminación de residuos de aceites no deseados de productos naturales. La influencia de parámetros del proceso, entre los que se destacan la presión, la temperatura, el flujo de masas y el tamaño de partículas, sobre la cinética de transferencia de masas de productos naturales diferentes ha sido estudiada por muchos autores⁶⁴.

Es por esto que antes de realizar la extracción se deben tener en cuenta ciertos factores o variables. Estas variables pueden afectar el rendimiento de la extracción como a la extracción misma, por lo que se deben analizar detenidamente.

7.2. Parámetros de la extracción

La productividad del proceso depende de los parámetros de la extracción. Por otro lado, estos son necesarios para determinar si el equipo puede trabajar o no en esas condiciones y tomar las decisiones correspondientes en cada caso.

7.2.1. Presión

En condiciones de proceso de extracción de gases, la capacidad solvente en general aumenta con la presión a temperatura constante. Por lo tanto, el contenido restante del extracto en el sustrato sólido, después de cierto tiempo de extracción, disminuye con la presión, como se ilustra en la Figura 7.1 para la eliminación de la cafeína de los granos de café. En este caso, la cantidad de cafeína extraída de los granos de café se incrementa con la presión.

Para caracterizar el resultado de la extracción, el contenido restante del extracto, el tiempo de extracción o la cantidad de solvente necesaria, para cierto grado de extracción, se pueden utilizar y trazar en la ordenada.

En general, la capacidad de solvatación del CO₂ aumenta con la presión, como también aumenta considerablemente la solubilidad de los extractos vegetales a medida que aumenta la presión. En este sentido, el límite lo pone la tecnología: la mayoría de los equipos trabajan como máximo entre los 30 MPa y 50 MPa. En algunos casos, cuando los extractores son de volúmenes pequeños ($\leq 0,5$ L), se llega a los 70 MPa.

7.2.2. Temperatura

Una temperatura más alta causa a menudo una mayor tasa de extracción, si la presión no es baja. Una razón es la dependencia del poder del solvente con la temperatura. A presiones relativamente bajas, prevalece la disminución de la densidad y el poder del solvente con el aumento de temperatura; mientras que a presiones relativamente altas, prevalece el aumento de la presión de vapor con la temperatura. La otra razón de una mayor cantidad de extracto por unidad de tiempo es aumentar las tasas de transferencia de masa con la temperatura.

Por lo tanto, las temperaturas de extracción con dióxido de carbono supercrítico pueden ser cercanas a la temperatura crítica, pero un aumento de la temperatura a aproximadamente 100° C (si es posible en relación con el extracto) puede mejorar la tasa de extracción. Un ejemplo se muestra en la Figura 7.2 para la extracción de cafeína de los granos de café con N₂O. Al igual que los parámetros que afectan al rendimiento de la extracción, estos valores dependen de las características del soluto con el que se trabaje.

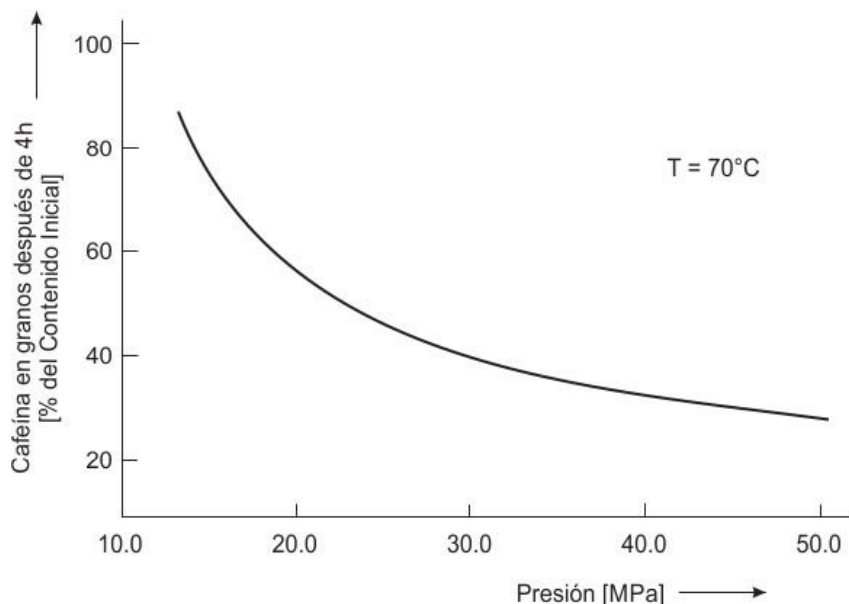


Figura 7.1. Dependencia de la cantidad de extracto de presión. Extracción de cafeína de los granos de café crudos con óxido nitroso supercrítico.

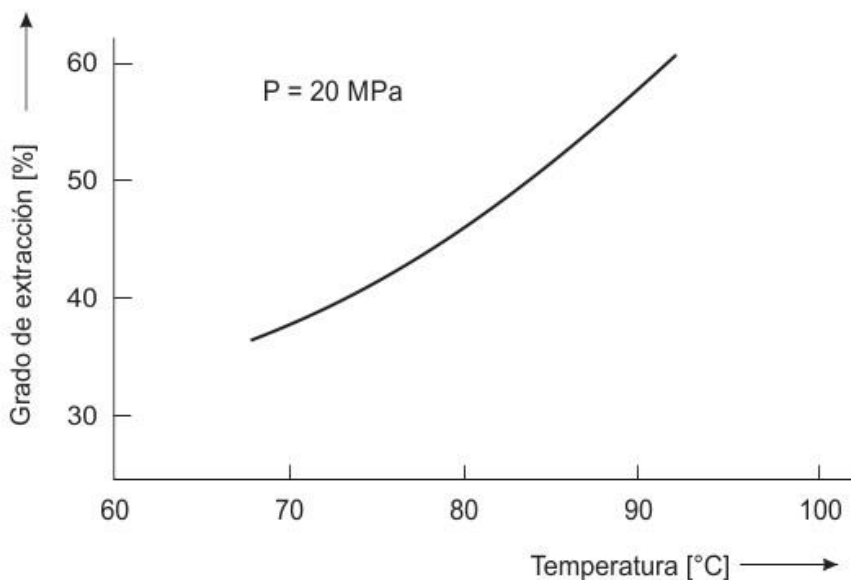


Figura 7.2. Dependencia de la cantidad de tasa de extracción en la temperatura. Extracción de cafeína de los granos de café crudos con óxido nitroso supercrítico (N₂O).

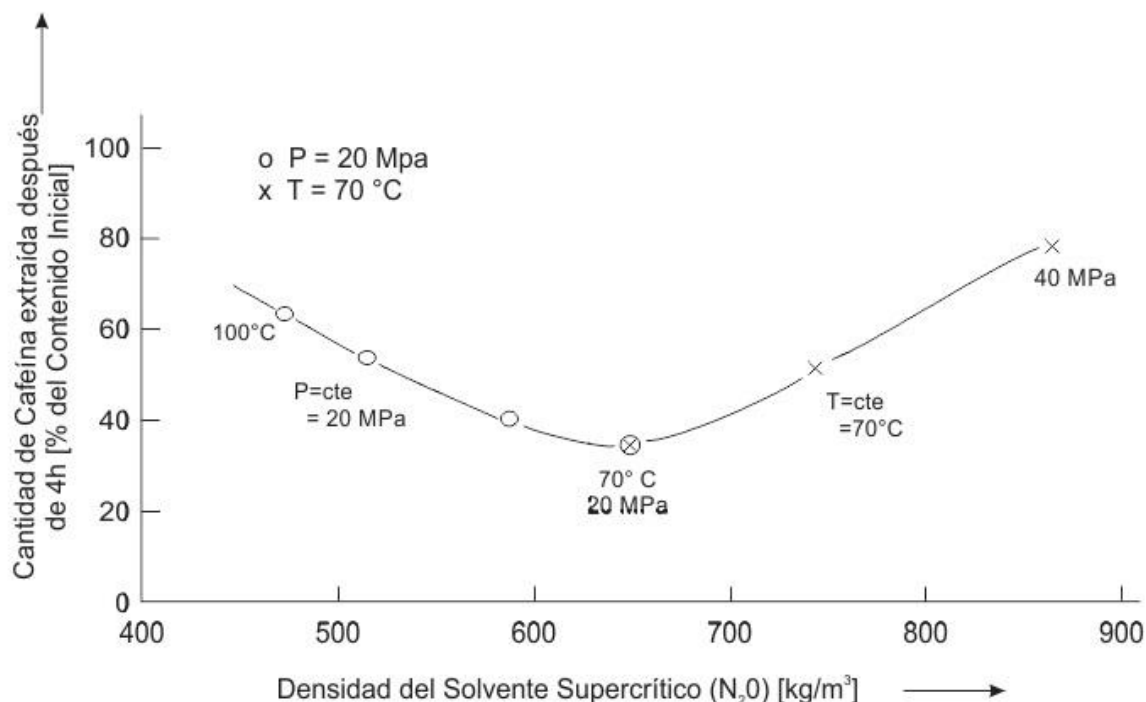


Figura 7.3. Dependencia de la extracción sobre la densidad. Extracción de cafeína de los granos de café crudos con óxido nitroso supercrítico (N₂O).

7.2.3. Densidad

Con el aumento de la densidad, la tasa de extracción aumenta a temperatura constante. La densidad es responsable de la capacidad de un solvente, ya que la solubilidad de un compuesto aumenta con el aumento de la densidad. En el proceso de extracción, la transferencia de masa es también importante. Por lo tanto, los resultados de la extracción serán diferentes para la misma densidad a diferentes temperaturas. Esto se ilustra en la Figura 7.3.

7.2.4. Relación de solvente

La relación de solvente es el parámetro más importante para la extracción de gas, una vez que se seleccionan valores aproximados de presión y temperatura. Con el aumento de la relación de solvente, la tasa de extracción puede ser mejorada sólo con cambiar los parámetros del proceso en un límite relativamente estrecho. Martínez⁶⁵ afirma que la relación de alimentación de solvente depende de muchos factores, como la concentración del soluto en el material sólido, la solubilidad del solvente supercrítico, el tipo de material de alimentación, y la distribución del compuesto en el material. Proporciones de solvente de alimentación bajas implican gastos de explotación inferiores y la capacidad de producción más alta. Generalmente, las proporciones de solvente de alimentación en procesos industriales son menores que 30. Sin embargo, los coeficientes más altos de solvente de alimentación se justifican para productos de alto valor agregado. En casos específicos, una proporción de solvente más alto que 100:1 ha sido alcanzada para usos comerciales.

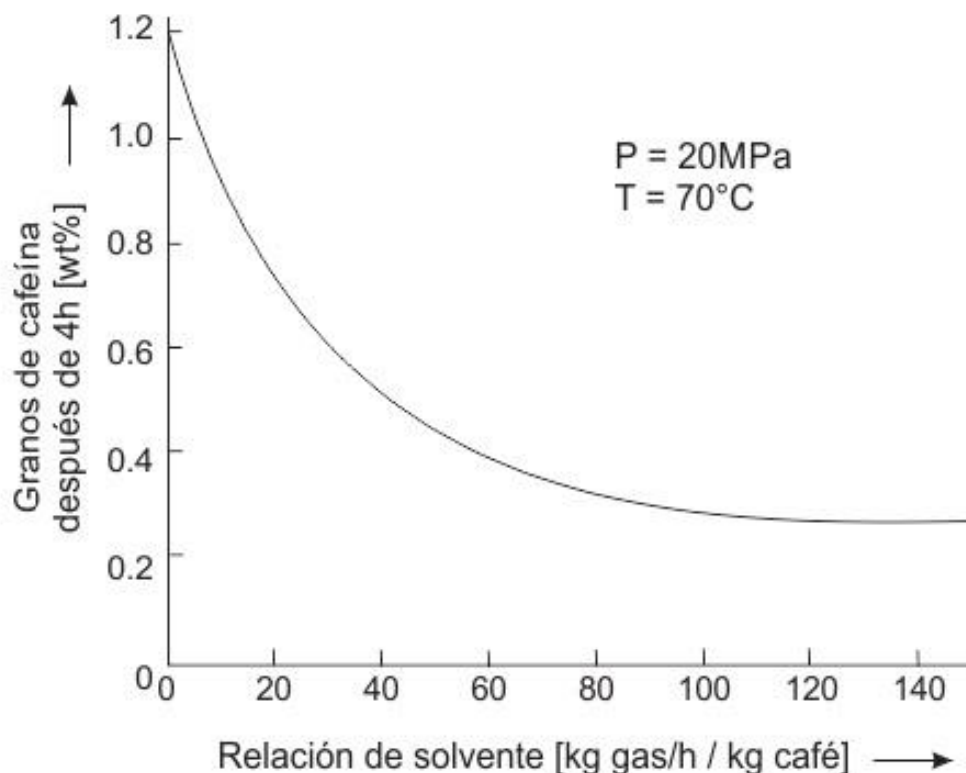


Figura 7.4. Dependencia de la cantidad de extracto en la proporción de solvente. Extracción de cafeína de los granos de café crudos con óxido nitroso supercrítico (N₂O).

En la Figura 7.4, la dependencia de la cantidad extraída en la relación de solvente se muestra para los parámetros de proceso para el ejemplo de la extracción de cafeína de los granos de café.

A bajas proporciones de solvente, la cantidad restante del extracto en el sustrato sólido es alta, después de cierto tiempo de extracción. En una gama media para la relación de solvente, su influencia en el resultado de la extracción es mayor. En muy alta proporción de solvente, el restante contenido de extracto parece acercarse a un límite más bajo.

La influencia de la relación de solvente no puede ser discutida sin tener en cuenta las consecuencias económicas. La relación de solvente influye en los costos de producción de dos maneras:

- 1) Una alta relación de solvente causa mejores costos de operación por unidad de producto, si la carga del solvente se disminuye, aumenta la relación del solvente. Además, los costos de inversión son más altos para altas proporciones de solventes, porque el equipo para el ciclo del solvente supercrítico es más caro debido a su mayor tamaño.
- 2) Una alta relación del solvente, por otro lado, aumenta la cantidad de extracto y del rendimiento de material sólido, disminuyendo costos de producción por la cantidad de unidad de producto. Desde la extracción de gas es un proceso con altos costos monetarios, en general, este efecto es dominante, pero puede tener limitaciones, si el ciclo del solvente es costoso.

Si los costos monetarios son predominantes, la relación de solvente debe elegirse según la tasa de extracción máxima alcanzable. Con el aumento de la relación de solvente, la tasa de extracción aumenta. Pero la carga del solvente supercrítico disminuye en proporciones elevadas de solventes, debido a tiempos de residencia cortos del mismo. En alguna relación de solvente, la tasa de extracción puede ser máxima. En el ejemplo de la extracción de cafeína de los granos de café, esto se muestra en la figura 7.16. En relaciones elevadas de solvente, más allá de unos $150 \text{ kgN}_2\text{O}/(\text{kg}_{\text{solidh}})$, disminuye la cantidad total de extracto por unidad de tiempo.

Si los gastos para el ciclo del solvente supercrítico por cantidad de unidad de producto son dominantes, entonces la proporción de solvente será más determinada por la cantidad mínima de solvente.

La cantidad mínima de solvente corresponde a una velocidad de flujo del solvente con que sólo se consigue equilibrio del solvente en la salida del extractor. La actual relación de solvente óptima depende de las condiciones individuales y debe determinarse para cada proceso y localización. En este proceso de optimización, las posibilidades de regeneración del solvente deben ser incluidas, teniendo en cuenta la concentración residual aguas abajo a la regeneración. Además de consideraciones económicas, puede haber más restricciones, por ejemplo, una influencia negativa del tiempo de extracción sobre la calidad del producto.

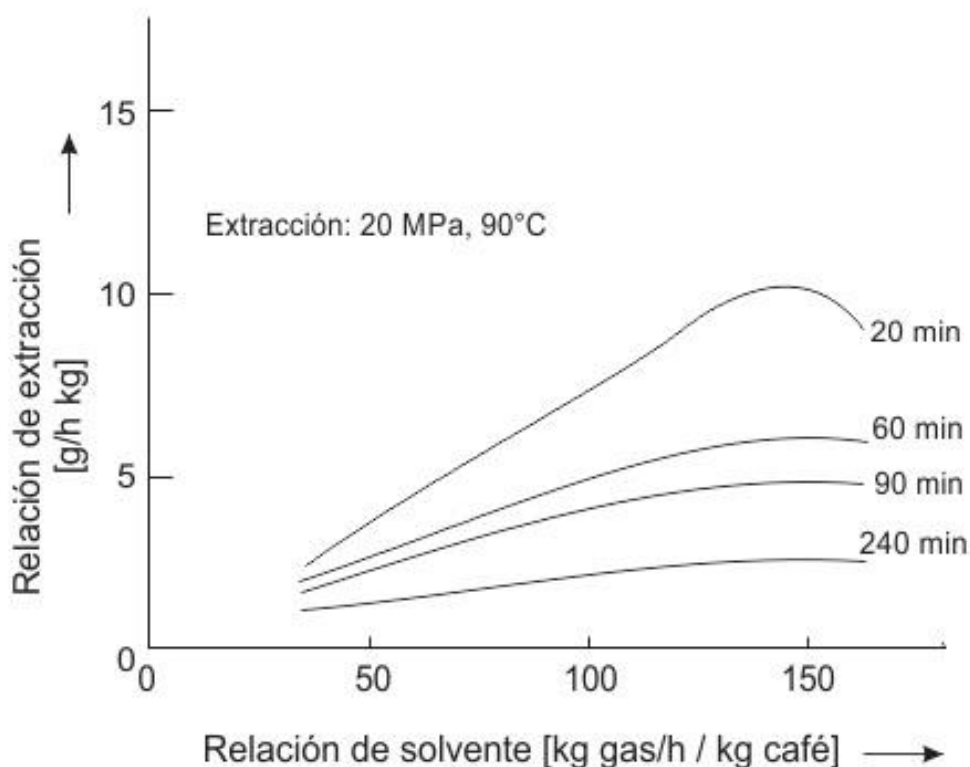


Figura 7.5. Dependencia de la tasa de extracción de solvente. En proporciones elevadas de solventes se obtiene un máximo.

7.2.5. Tiempo de extracción

Las tasas de flujo de solvente altas implican costos de operación y capital. Sin embargo, podría aumentar la capacidad de producción. Debe optimizarse el flujo de solvente o el tiempo de residencia del solvente en el recipiente de extracción. Un tiempo de residencia alto implica un tiempo de mucho lote. En cambio, un tiempo de residencia corto puede resultar un tiempo más corto de contacto entre el solvente y el soluto, resultando una carga del solvente mucho menor que la concentración de saturación en las condiciones de operación seleccionadas. Las velocidades lineales que van desde 1 a 5 mm / s se utilizan comúnmente en el proceso de extracción con fluidos supercríticos.

7.2.6. Uso de cosolventes

Cuando se utiliza un solvente supercrítico no polar, el proceso de separación no presenta selectividad específica; en este caso, la adición de un cosolvente apropiado puede mejorar la solubilidad y selectividad. Los cosolventes no polares aumentan la solubilidad de los compuestos aromáticos sólidos varias veces, mientras que los cosolventes polares mejoran la solubilidad de los solutos que presentan interacciones específicas con el cosolvente. La selección de un cosolvente sigue las normas generales que se aplican para la clásica selección de solvente en la extracción de sólidos o líquidos⁶⁵.

El cosolvente debe elegirse de forma que se produzca un efecto modificador mayor sobre la especie de interés que sobre otras especies, si se pretende aumentar la selectividad. La selectividad disminuirá en presencia de un cosolvente siempre que el efecto modificador para otros solutos sea mayor que para el soluto de interés, mientras que el rendimiento aumentará. Brunner^{13 58} ha estudiado los efectos de cosolventes en la extracción de líquidos de baja volatilidad y demostró que el uso de acetona o metanol, por ejemplo, mejora el poder de selectividad y del solvente en la extracción de hexadecanol-octadecano-CO₂.

La aplicación del cosolvente en el proceso de extracción puede ser dada de dos formas. La primera de ellas humedeciendo el lecho de manera directa, para esto se debe establecer la cantidad de cosolvente a agregar en relación a la cantidad de material sólido a extraer. La segunda forma de aplicación es mediante el uso de una bomba adicional que alimente al circuito con el cosolvente.

7.3. Parámetros que afectan al rendimiento de la extracción

Bart y Pilz⁶⁶ exponen que el rendimiento de la extracción y la calidad del producto dependen en gran medida de pasos de pretratamiento a los que se someten los materiales naturales antes de comenzar el proceso de extracción. Generalmente, las unidades de proceso de acondicionamiento del material sólido son clasificadas por métodos mecánicos, térmicos y biológicos de tratamiento. Estas unidades de proceso son razonables con el fin de homogeneizar la materia prima y, simultáneamente, mejorar las operaciones de transferencia de masa relacionadas con sustancias de la materia prima natural, componentes del producto deseado del proceso de extracción. En relación a lo mencionado, Martínez⁶⁵ tiene en cuenta como parámetros la solubilidad, el tamaño y distribución de las partículas y el contenido de humedad de las mismas.

7.3.1. Solubilidad

La solubilidad de compuestos aumenta al aumentar la presión de extracción a temperatura constante. En la presión cerca de la presión crítica, la solubilidad de los compuestos aumenta disminuyendo la temperatura. Sin embargo, en altas presiones, la solubilidad de los componentes aumenta al aumentar la temperatura. Este intercambio es debido a los efectos que compiten de la reducción en la densidad del solvente y el aumento de la presión de vapor. Este último ha marcado influencia a presiones más altas. La presión en que se produce el efecto de cruce depende del tipo de compuestos a extraer. La gama de crossover para la mayoría de los compuestos ocurre entre 20 y 35 MPa.

Las condiciones de separación dependen de la solubilidad de los compuestos en presiones y temperaturas diferentes así como si un fraccionamiento de extracto es realizado por pasos de despresurización secuenciales. Generalmente la presión de separación es realizada en 5-6 MPa. Para aceites esenciales o fracciones volátiles, la separación ocurre en 3 a 5 MPa y temperaturas bajas para maximizar la recuperación. Para los aceites, la separación puede ocurrir en 15 a 20 MPa debido a su solubilidad baja en el dióxido de carbono supercrítico (CO₂) en aquellas condiciones.

7.3.2. Tamaño y distribución de las partículas

El tamaño y la morfología de los materiales sólidos tienen un efecto directo sobre la tasa de transferencia de masa. En general, aumentando el área superficial aumenta la tasa de extracción. Por lo tanto, menor tamaño de partícula o geometría generalmente favorece la mayor transferencia de masa, disminuyendo el tiempo de lote así como la difusión controla el proceso. Si las sustancias solubles se encuentran en estructuras rígidas dentro de la matriz sólida, la reducción de tamaño rompe esta estructura por lo que será fácilmente accesible para el solvente. Sin embargo, las partículas muy pequeñas por efecto de la canalización, disminuyen la tasa de extracción⁶⁵.

Brunner⁵⁸ muestra, en la Figura 7.6, un ejemplo de eliminación de la cafeína de los granos de café que han sido molidos a diferentes granulometrías. En este caso, la cantidad de extracto en un tiempo de 4h aumenta con la disminución de tamaño de partícula.

Por otro lado, la transferencia de masa debe lograrse en la fase fluida. Si las partículas más pequeñas dificultan el flujo de fluido en el lecho fijo, entonces disminuye la tasa de transferencia de masa con partículas más pequeñas. Esto puede ser demostrado por los resultados de la extracción de teobromina de cáscaras de semillas de cacao, como se observa en la Figura 7.7. Para este sustrato sólido, la tasa de transferencia de masa es menor si se aplican las partículas más pequeñas para la extracción. La razón es la geometría de las partículas de la cáscara. Las partículas más grandes conservan la forma elipsoidal de una vaina, proporcionando espacio para el flujo de fluidos entre las diferentes capas de partículas.

Las partículas más pequeñas son hojas casi planas, formando capas densas donde no hay canales para flujo de fluidos. En otras palabras, las muestras sólidas deben ser molidas para homogeneizar el tamaño de las partículas y evitar la variabilidad originada por la frecuente diferencia en composición de las porciones que tienen distintos tamaños. Además, facilitará la disolución ya que aumentará la superficie específica.

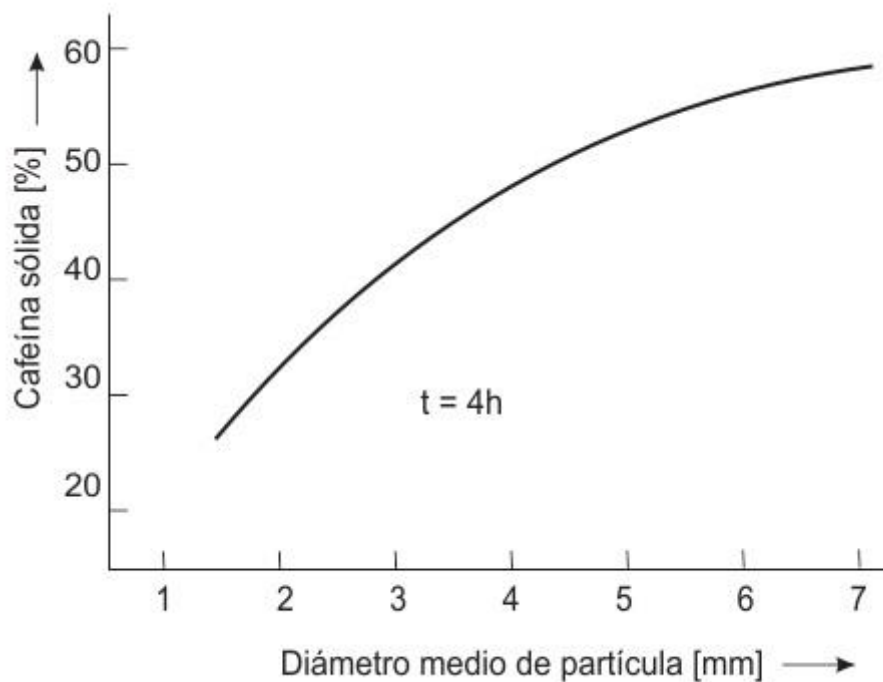


Figura 7.6. Dependencia de la velocidad de extracción del tamaño de las partículas del sustrato sólido.

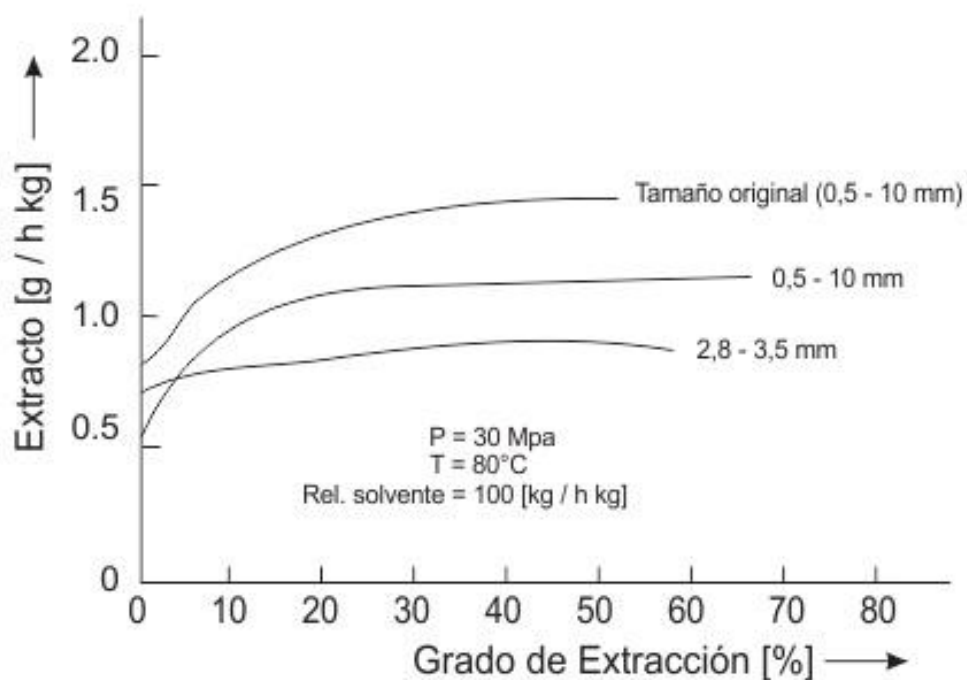


Figura 7.7. Límite de transferencia de masa por pequeñas partículas sólidas. Extracción de teobromina de cáscaras de semillas de cacao.

De cualquier manera, se puede plantear qué tamaño de partícula usar para cada tipo de material sólido, sean especias o semillas. Esto depende del material con el que se va a trabajar ya que según el tipo de aplicación existen tamaños óptimos. Para realizar este punto del tratamiento, se pueden utilizar tamices normalizados (ASTM, Tyler, EN, etc).

Otro aspecto importante a tener en cuenta para el molido y tamizado es el comportamiento de cada material ante el proceso de molienda. Por ejemplo, trabajar con pimentón, ají criollo o ají cayena, propios de los valles calchaquies, no presentó problemas al momento de moler; en cambio, al trabajar con materias primas con mayor contenido de aceite, como chía o nuez, al moler el material durante mucho tiempo se hace una masa, lo que puede perjudicar la extracción.

7.3.3. Contenido de Humedad

Al igual que el tamaño de partícula, el contenido de humedad debe ser evaluado caso por caso. Un alto contenido de humedad por lo general no es deseable, debido a que la humedad actúa como una barrera de transferencia de masa. Por otro lado, la humedad amplía la estructura de la célula facilitando la transferencia de masa del solvente y el soluto a través de la matriz sólida, por ejemplo, en semillas y granos.

La influencia de la humedad entre el 3% y el 10% no tiene generalmente ningún impacto significativo en la transferencia de masa de aceite comestible de las semillas. Por ejemplo, trabajando con romero se pudo comprobar cómo el lecho se compacta impidiendo el paso del dióxido de carbono. En la Figura 7.8 se puede ver esto, notándose que el romero molido queda con un aspecto apelmazado, duro, difícil de separar. En cambio, al trabajar con la chía (Figura 7.9) se puede ver que por estar dentro de los valores preferentes de humedad, el residuo del material no se apelmaza.



Figura 7.8. Romero post extracción con aspecto apelmazado



Figura 7.9. Chía post extracción con aspecto normal

8. PLANTA PILOTO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

8.1. Introducción

El armado y puesta en marcha de la Planta Piloto de extracción supercrítica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Salta se explica en el trabajo de referencia⁶⁷. Es por ello que en esta parte sólo se apunta a desarrollar una descripción actual de los elementos de la Planta Piloto, incluyendo aquellos que siguen instalados y las modificaciones realizadas a fin de mejorar el funcionamiento.

La descripción se realiza acompañada de diagramas para tener un mejor panorama del proceso y de la realidad, lo que posibilita detectar problemas y analizar posibles soluciones.

Del mismo modo que en el trabajo de referencia, se divide el esquema general en dos grupos: los elementos principales que componen la máquina y los circuitos de cañerías; un diagrama P&ID (*Piping and Instrumentation Diagram*) actualizado completa la parte gráfica de la descripción.

Luego de presentarse estos diagramas se realiza un análisis de cada componente principal y de su función; y a continuación se detallan los distintos tramos y circuitos separados por sus condiciones de operación.

8.2. Esquema de la Planta Piloto

Los cinco componentes principales de la planta piloto de extracción supercrítica son: Bomba, Extractor, Válvula reguladora, Separador y Buffer; estos elementos, junto con el circuito principal del fluido, se pueden visualizar en el esquema general (Figura 8.1).

Se denomina circuito principal al circuito cerrado por el que se transporta el CO₂ desde que sale del buffer para ser presurizado por la bomba hasta que retorna para completar la recirculación del proceso. El circuito está dividido en dos tramos como consecuencia de las dos presiones de trabajo diferentes: tramo de alta presión al de 50 MPa y tramo de baja presión al de 15 MPa.

Cada tramo tiene cañerías, accesorios y válvulas adecuadas para cada presión. En la Figura 8.1 se representa el circuito de alta presión en color rojo y el de baja presión en color azul.

En el Anexo I se puede ver el diagrama P&ID con la representación de los componentes principales que están en el esquema, los circuitos de alta y baja presión y dos circuitos auxiliares. Todos los circuitos son tratados en forma detallada más adelante.

8.3. Descripción actual de la Planta Piloto

Para iniciar el diagnóstico de la planta piloto se desarrollarán los aspectos más relevantes de los tramos de alta y baja presión, así como también de los circuitos auxiliares.

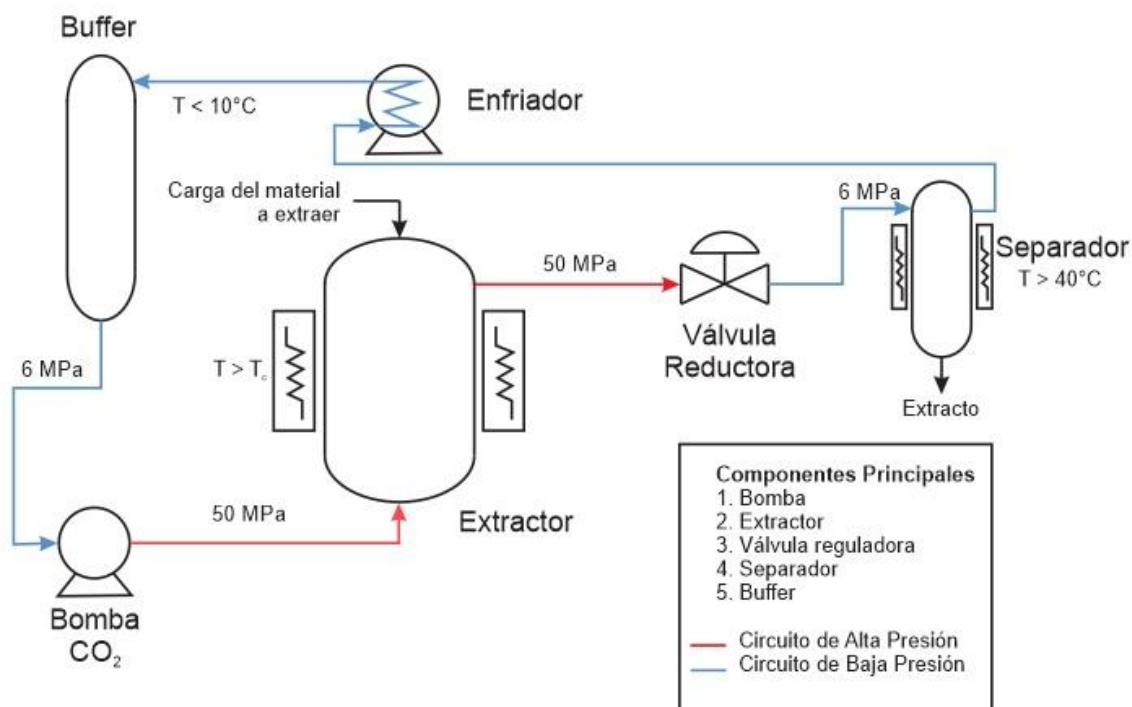


Figura 8.1. Esquema general de la planta piloto

8.3.1. Circuito principal: Tramo de alta presión

El tramo de alta presión tiene una presión de trabajo de 50 MPa (Figura 8.2) y va desde la salida de la bomba hasta la entrada de la válvula reguladora. En el esquema P&DI se observan los elementos que lo componen.

Estos elementos son: bomba, válvula de asiento blando, válvula de no retorno, extractor, válvula manifold con descarga a la atmósfera, manómetro 0-100 MPa, disco de ruptura, válvula tipo aguja y válvula reguladora. Como elemento auxiliar se encuentran las resistencias calefactoras.

La bomba instalada actualmente es una bomba Maximator, cuya instalación se describe en el punto 8.4. Esta bomba tiene una cámara de compresión más chica, a comparación de la bomba neumática Haskel, que es la que trabajaba anteriormente.

A la salida de la bomba se encuentra una Válvula de Asiento Blando (VAB) marca ABAC (Figura 8.3). Esta válvula utiliza un asiento blando reemplazable que proporciona un cierre confiable, aún en fluidos con impurezas. Permite cierta maniobra de regulación, y posee gran capacidad de pasaje bidireccional. La presión de trabajo de esta válvula es de 30 MPa. Las uniones a la válvula son del tipo tuerca y virola (descriptas en Figura 8.5).

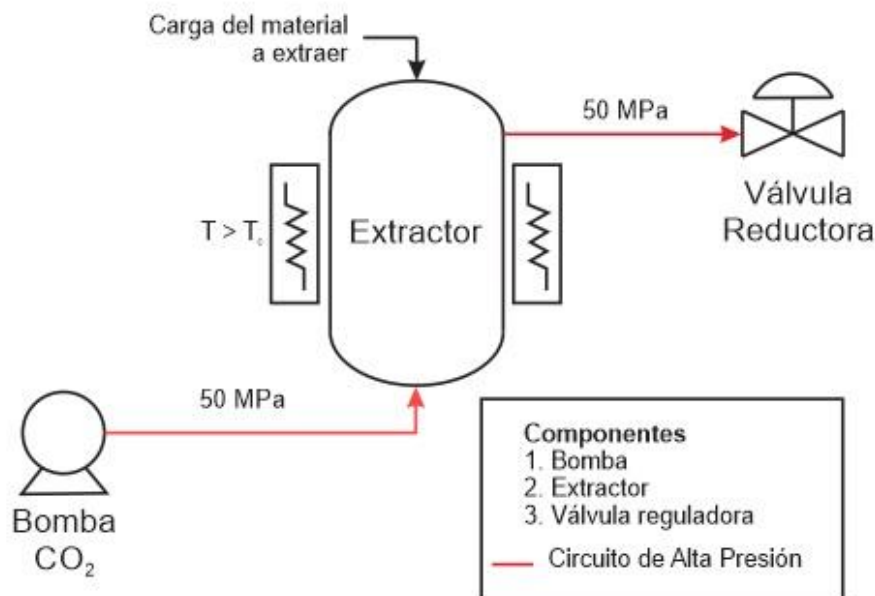


Figura 8.2. Tramo de alta presión.

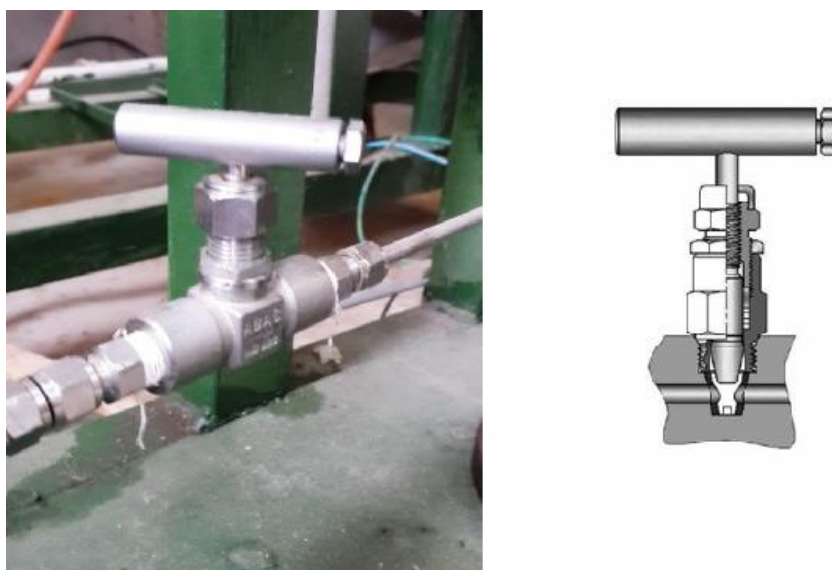


Figura 8.3. Izq: Válvula de asiento blando instalada en la planta piloto. Der: Vista en corte.

Ubicar esta válvula a la salida de la bomba tiene la función de aislar el sistema, pero a su vez le provoca una restricción ya que debido a su presión de trabajo, no se puede trabajar a una presión mayor. Durante la operación de la planta, la válvula ABAC que trabaja a una presión de 30 MPa, presenta una falla y al desarmarla se observa la rotura de la junta de grafito, por lo cual se la cambia por otra nueva, tomándose precauciones con respecto a la presión. Anteriormente estaba instalada una válvula tipo aguja marca *HiP* con asiento metálico, que tuvo mucha durabilidad. Se opta por instalar la válvula ABAC por ser la única disponible en el mercado, aunque actualmente existen otras que soportan mayores presiones.

A continuación está instalada una válvula de no retorno (*Check valve*) a la entrada del extractor. Tiene la función de permitir que el fluido circule en una sola dirección y de esa forma proteger la bomba y toda la cañería aguas abajo del extractor, ya que este recipiente alcanza presiones del orden de los 50 MPa y los accesorios colocados antes de la bomba son de una presión de trabajo menor.

El circuito continúa hacia el extractor, recipiente donde se coloca la materia prima para extraer el producto deseado. Está compuesto por dos partes: la primera, el extractor propiamente dicho, un cilindro con una tapa inferior soldada y una tapa superior roscada (Figura 8.4); la segunda, el cartucho o canasto, donde se alojada el material a extraer.

El extractor se ha modificado de acuerdo a lo planificado en el trabajo de referencia⁶⁷. La tapa inferior modificada permite que la entrada al extractor sea por la base del mismo, haciendo que el volumen interno efectivo sea de 3,55 Litros. La salida del extractor se mantiene hacia un lado del recipiente, sin modificaciones. La tapa superior de 19 kg, a pesar de que es incómoda para manipularla, no se considera su modificación porque su diseño es apropiado y no genera pérdidas. Es importante colocar el O-ring en el alojamiento de manera correcta para evitar las pérdidas. Además, las entradas están mecanizadas con roscas NPT Hembra ½”, permitiendo un sellado eficiente de la unión tuerca y virola, y evitando pérdidas tanto en la entrada como en la salida del extractor. En el Anexo II se muestran los planos del diseño actual del extractor.

El cartucho o canasto es el compartimento donde se aloja el material sólido para luego introducirlo en el cuerpo del extractor (Figura 8.5. izq.). Está compuesto por un cilindro de acero inoxidable de 34 cm de alto y 10 cm de diámetro interno, que tiene una tapa (Figura 8.5. centro) y contratapa roscadas por la parte interna del cilindro. Estas tapas están diseñadas de forma tal que pueda ponerse un papel filtro para que el CO₂ pase a través del mismo, y de esta manera el material no sea arrastrado hacia el resto del circuito. El armado de estas tapas debe ser realizado correctamente, en el orden que indica la Figura 8.5. (der.).

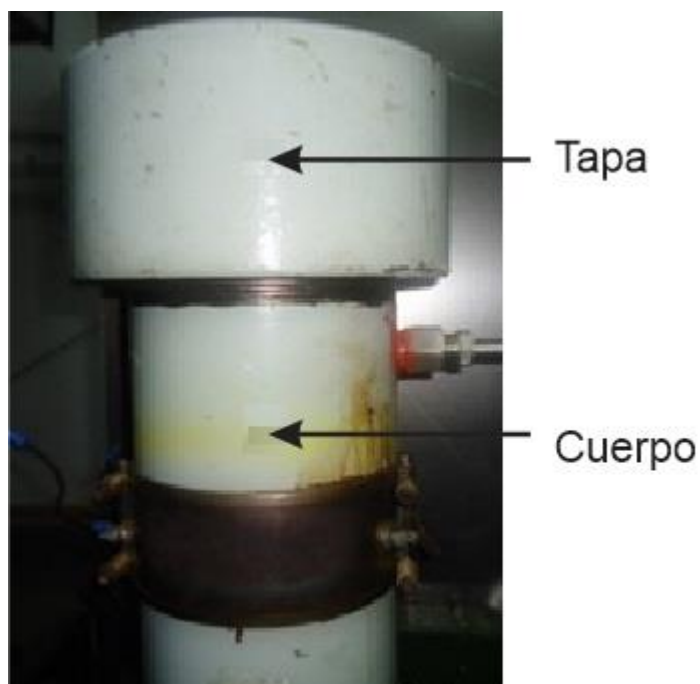


Figura 8.4. Extractor. 1. Cuerpo. 2. Tapa

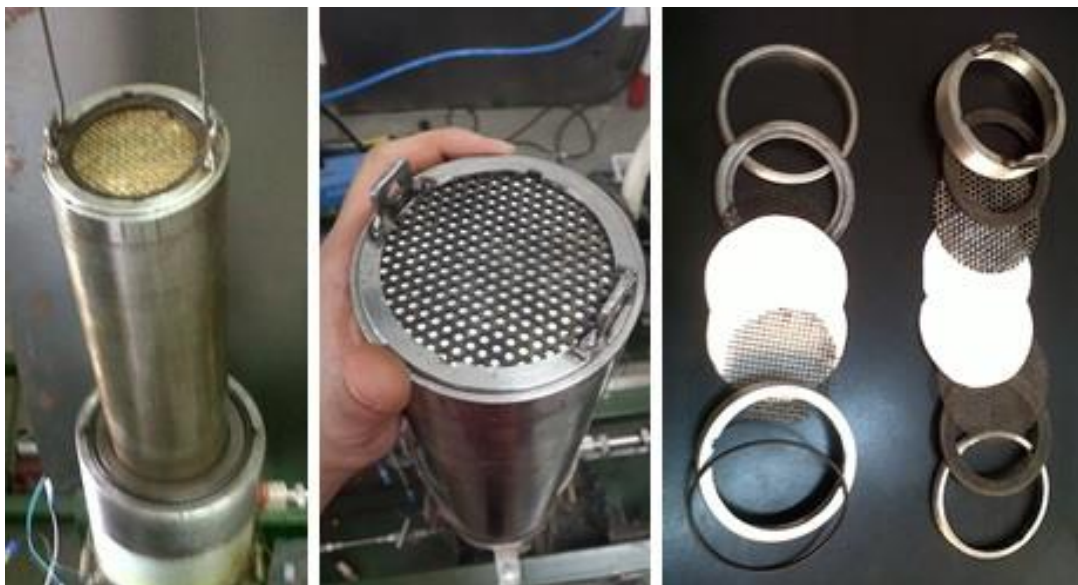


Figura 8.5. Cartucho. *Izq:* Cuerpo cilíndrico. *Centro:* Tapa. *Der:* Armado de tapa y contratapa



Figura 8.6. *Izq:* Resistencias calefactores instaladas en el cuerpo del extractor. *Der:* Resistencias calefactoras instaladas en el cuerpo del separador.

Como se dijo anteriormente, como elemento auxiliar están las resistencias calefactores, del tipo suncho o abrazadera. Son 2 resistencias conectadas en paralelo con una potencia de 1,1 Kw cada una. Tienen la función de alcanzar la temperatura de extracción. Por su diseño, cuando estas resistencias se calientan, el suncho se tensiona asegurando una buena adherencia y eliminando vacíos, aumentando también la conductividad térmica, bajando la temperatura interna del calefactor. En la Figura 8.6 se ven las resistencias instaladas en el cuerpo del extractor, y el sensor del termostático digital.

Por último, termina el tramo de alta presión la válvula reguladora de presión, que sigue siendo la misma descrita en el trabajo anterior⁶⁷. Tiene la función de reducir la presión del CO₂ (desde 20-50 MPa a 6 MPa) que viene cargado con el soluto desde el extractor, y con esto, reducir el poder solvente del CO₂ provocando la precipitación del soluto de manera que el solvente se puede recuperar.

Cada tramo está unido con cañerías de acero inoxidable y las uniones son del tipo tuerca y virola, cuyo ensamblaje será especificado en el punto 8.5.

8.3.2. Circuito principal: Tramo de baja presión

El tramo de baja presión va desde la salida de la válvula reguladora hasta la entrada de la bomba. Las consideraciones sobre la cañería y el tipo de uniones son las mismas que para el tramo de alta presión. Lo que se diferencia en este circuito es la presencia de válvulas de alivio y válvulas esféricas. Un elemento importante instalado en este tramo del circuito es un medidor de flujo, colocado a la salida del separador.

Como se trató en el punto 8.3.1, el CO₂ sale de la válvula reguladora a 6 MPa hacia el separador, donde se recolecta el extracto y se separa el soluto del solvente. La medición de la presión se hace con un manómetro.

El separador está compuesto por un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable que contiene tapas superior e inferior roscadas y selladas con O-ring (Figura 8.8 izq.). La tapa superior cuenta con dos orificios; uno para la entrada del CO₂ y otro para la salida, todos con uniones roscadas. La tapa inferior cuenta con la válvula de recolección del extracto, que es una válvula esférica marca Hoke⁶⁷ (Figura 8.8 centro).

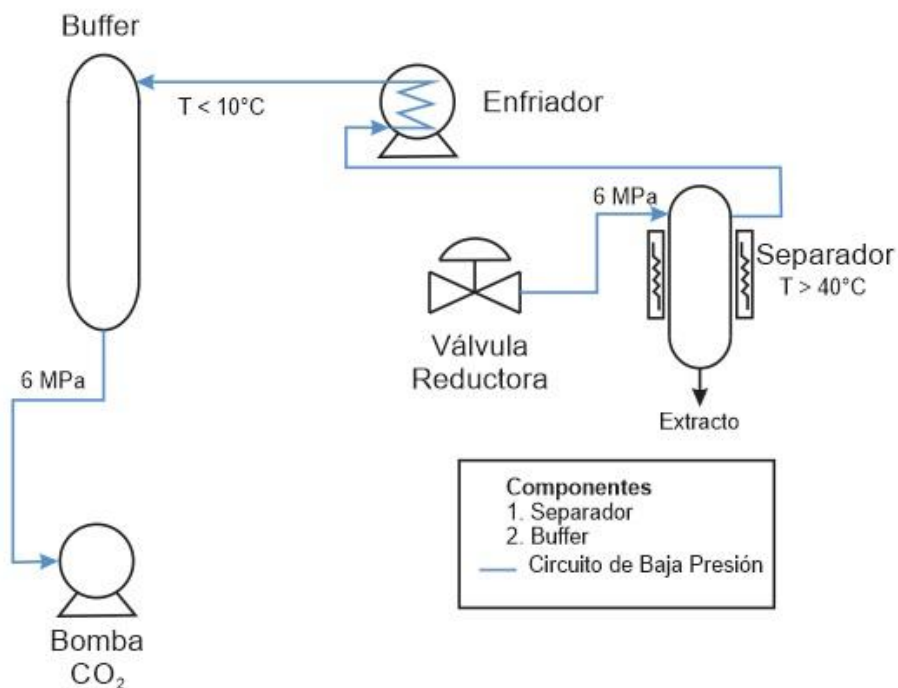


Figura 8.7.Tramo de Baja Presión



Figura 8.8. Separador. **Izq:** Cuerpo cilíndrico. **Centro:** Válvula de extracción Hoke. **Der:** Válvula extrayendo aceite

El orificio de entrada del separador está conectado a una serpentina por la que se conduce la mezcla de soluto y CO_2 . Al entrar al separador, el CO_2 se expande, y se reduce su poder solvente, debido a la caída de presión y al aumento simultáneo de la temperatura. Este aumento de la temperatura viene dado por las resistencias calefactoras instaladas en el cuerpo del mismo. Hay que tener en cuenta que si este aumento es lo suficientemente grande como para aumentar la presión de vapor del soluto, la fase de vapor del soluto no precipitará y continuará el recorrido junto con el CO_2 .

El extracto precipita en el separador ya que la serpentina provoca un efecto centrífugo en el mismo, favoreciendo la formación de gotas y aumentando el tiempo de residencia en el cuerpo del separador. El CO_2 escapa por el orificio superior de salida hacia el circuito de recirculación. El extracto es recolectado por la válvula colocada en la tapa inferior de dicho separador.

Cabe aclarar que como elemento de seguridad se coloca una válvula de alivio a la salida del separador. Si bien es más costosa que el disco de ruptura, se evita tener un repuesto en stock para continuar funcionando en caso de una apertura por sobrepresión. Las características y condiciones de instalación de estas válvulas pueden consultarse en el trabajo de referencia⁶⁷.

Una vez realizados los ensayos el funcionamiento del separador no es el óptimo ya que se siguen registrando pérdidas de aceite aguas arriba del mismo; además el diseño dificultó el trabajo con materiales más difíciles de extraer.

El CO_2 se conduce hacia un medidor de caudal másico, cuya instalación se detalla en el punto 8.4.4, que tiene la función de medir el caudal másico del CO_2 , permitiendo determinar la relación de solvente y así hacer más eficiente el ciclo. A la salida del medidor hay otra válvula de asiento blando ABAC, similar a la descrita en el punto 8.3.1.

El circuito cierra con el buffer, un recipiente que sirve de pulmón para alojar el CO_2 que se inyecta desde los cilindros. Para que se produzca el ciclo del solvente (CO_2), el buffer debe

ser enfriado; para ello se requiere de un circuito auxiliar de enfriamiento que se puede ver en el Anexo I; consta de una unidad condensadora y una camisa que envuelve el cilindro y está llena de agua. Tiene además un sensor de temperatura que está en contacto con la cara exterior del recipiente y un termostato electrónico para ajustar la temperatura, completa el circuito.

Enfriar el buffer tiene dos finalidades. La primera es lograr que el CO_2 se condense desde los 40°C a los 0°C aumentando la relación líquido/gas del mismo (y por lo tanto su densidad) y así poder alimentar correctamente la bomba. La segunda finalidad es provocar una caída de presión para que se logre un movimiento de la masa del fluido aguas abajo en el circuito. Sin esta caída de presión, el fluido tendería a aumentar indefinidamente su presión. En la Figura 8.9 se muestran el buffer y la unidad condensadora.

Completan los elementos del sistema un manómetro para medir la presión en el buffer, una válvula esférica Hoke, igual a la de la salida del separador, que sirve para regular el ingreso del CO_2 de los cilindros al circuito; como elemento de seguridad se dispone de una válvula de alivio a la salida y por último, para aislar el buffer se utilizan dos válvulas ABAC de $\frac{1}{4}$ de giro a la entrada y a la salida del mismo, completando el ciclo hasta llegar a la bomba.

Finalmente, un circuito auxiliar de aire comprimido alimenta con el caudal y presión adecuados a la bomba. Está compuesto por un compresor, cañerías, purgador, filtro, regulador y una válvula de bloqueo de asiento plano. El cálculo de dimensionamiento de este circuito está realizado en el trabajo de referencia⁶⁷.



Figura 8.9. Izq: Buffer. Der: Unidad condensadora

8.4. Instalación de la Bomba Maximator

8.4.1. Descripción

La bomba instalada en el año 2015 en la planta piloto es una bomba Maximator⁶⁸, fabricada en Alemania. Las bombas de alta presión de Maximator pueden utilizarse para un gran número de aplicaciones. Su propósito es generar altas presiones con aceite o agua. Son accionadas por aire comprimido en un rango de 1 a 10 bares. Trabajan de acuerdo al principio de intensificador de presión.

Grandes áreas son cargadas con baja presión (pistón de aire) y generan alta presión (émbolo buzo) sobre las superficies pequeñas. El bombeo continuo se logra mediante medios de pulsación sostenida. Las pulsaciones son generadas por una válvula direccional de control 4/2.

La válvula de control aplica alternativamente presión a la parte superior e inferior del pistón de aire. Está compuesta por dos válvulas de control direccional 2/2 (válvulas piloto), accionadas mecánicamente por el pistón de aire en sus posiciones de parada. Las válvulas piloto tienen la función de airear y ventilar el compartimento actuador de la válvula de control, siendo su fuerza de reacción proporcionada por el aire de transmisión. La válvula de control tiene un área efectiva mayor en el compartimento actuador que en el compartimento de control, a la que comprime aire se aplica continuamente. El pistón de émbolo utiliza válvulas de retención (válvula de admisión, válvula de presión) para generar el flujo volumétrico. La presión de salida resulta de la relación de presión entre el pistón de aire y el pistón del émbolo, multiplicado por la unidad de presión.

Al final, la presión hidráulica estática se puede configurar mediante la regulación de la presión de impulsión. La bomba se detiene cuando se alcanza la presión final, dejando de utilizar más aire. Sólo si hay una caída en la presión en el lado hidráulico o un aumento en la presión en el lado de accionamiento, la bomba realiza un re-inicio.

Todas las bombas son de simple efecto, tienen una parte de alta presión y un pistón de aire. Si la bomba realiza una carrera de admisión, ningún líquido se transporta. Se crea un caudal pulsante.

Estas bombas también pueden ser construidas con dos piezas de alta presión, en un diseño de doble efecto; esto aumenta la capacidad de salida y disminuye la de pulsaciones. Una serie de bombas de simple efecto también puede ser equipada con dos o tres pistones de aire, lo que duplica o triplica la presión nominal. Una presión hidráulica más alta se logra utilizando menos presión de transmisión.

8.4.2. Funcionamiento

La bomba Maximator de alta presión, conduce flujos de aire desde la entrada (8) a través de la válvula de control (10) a la parte inferior del pistón de aire (11). La bomba realiza una carrera de aspiración. (3) Se abre la válvula de admisión. El pistón de émbolo (4) aspira el líquido a través del orificio de admisión (2) a la parte de HP de la bomba. En la posición de parada superior, el pistón de aire (11) acciona la válvula piloto (12). El control de aire pasa desde la entrada (7) a la válvula de control (10) y lo empuja hacia la posición de intercambio.

El compartimiento debajo del pistón de aire (11) está conectado a través de la válvula de control (10) al silenciador (9). El aire de transmisión accede simultáneamente a la parte superior del pistón de aire (11). Se lleva a cabo la carrera de presión. La válvula de admisión (3) se cierra. La válvula de presión (5) se abre y el pistón de émbolo (4) empuja el medio de bombeo de la presión de salida (6). Durante la carrera de presión, las dos válvulas piloto (1) y (12) están cerradas. La válvula de control (10) se mantiene por la presión en su posición delantera. Si el pistón de aire (11) alcanza la posición de tope inferior, se acciona la válvula piloto (1). El área de la válvula de control se ventila a través de la entrada (Y). La válvula de control (10) es empujada hacia la posición de inicio por el aire de impulsión. Comienza una nueva carrera de aspiración.

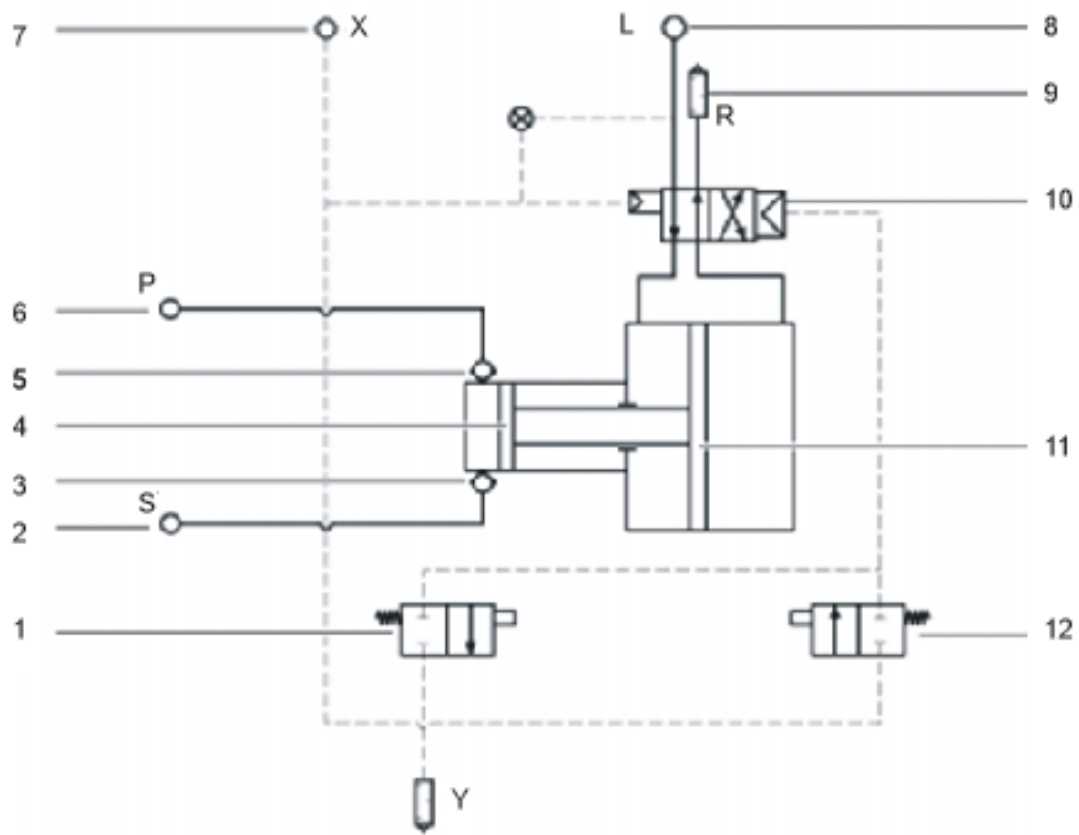


Figura 8.10. Principio de funcionamiento de la bomba de alta presión Maximator. 1. Válvula piloto 2. Orificio de admisión. 3. Válvula de entrada. 4. Presión de émbolo. 5. Válvula de salida. 6. Salida de presión. 7. Entrada de aire de control. 8. Entrada de aire. 9. Salida de aire. 10. Válvula de control. 11. Pistón de aire. 12. Válvula piloto.

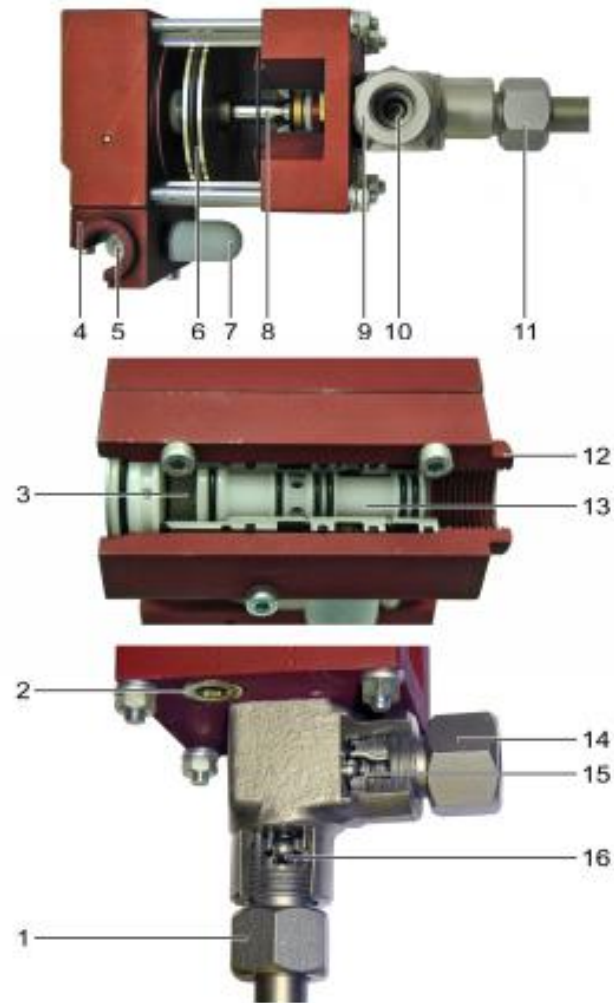


Figura 8.11. Arriba: Montaje de bomba de alta presión Maximator. 1. Orificio de admisión. 2. Válvula piloto. 3. Compartimiento actuador. 4. Entrada de aire. 5. Válvula de control. 6. Pistón de aire. 7. Salida de aire. 8. Pistón del émbolo. 9. Salida de presión. 10. Válvula de salida. 11. Orificio de admisión. 12. Entrada de aire. 13. Válvula de control. 14. Salida de presión. 15. Válvula de salida. 16. Válvula de entrada. Abajo: Foto de la bomba instalada en la planta

8.5. Tipos de uniones.

Las uniones son accesorios a presión que sirven para unir las cañerías con los elementos principales y demás accesorios de la máquina. Una característica importante de estos accesorios es el tipo de unión con la que trabajan: el sistema de tuerca y virola tiene una serie de ventajas contra las uniones roscadas. Si el ensamble se realiza de forma adecuada la unión es muy confiable y tiene un desempeño excelente. Los tipos de uniones utilizadas son marca HiP y ABALOK.

8.5.1. Uniones HiP

La conexión de tuberías de alta presión está disponible para caños de 1/8", 1/4", 3/8", 9/16" y 1"⁶⁹. Esta conexión se ha convertido en un elemento estándar para el uso a elevadas presiones y temperaturas, en aplicaciones de líquido y gas. Puede ser desmontada y ajustada indefinidamente. Los hilos de la tuerca son derechos, mientras que los hilos de rosca de la virola y tubería son izquierdos para evitar la rotación del cuello durante el montaje. En la Figura 8.12 se puede ver un detalle de los componentes de la unión con sus dimensiones; y en la Figura 8.13, un detalle de la unión ensamblada.

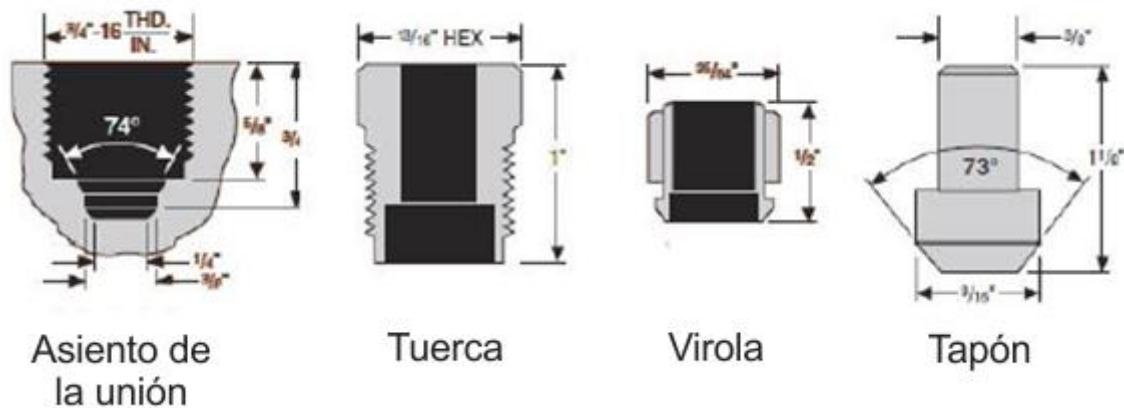


Figura 8.12. Componentes de la unión tuerca y virola de HiP

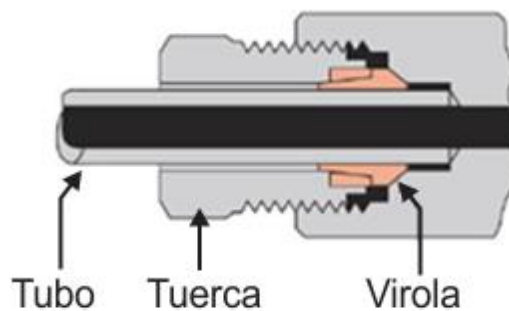


Figura 8.13. Unión ensamblada

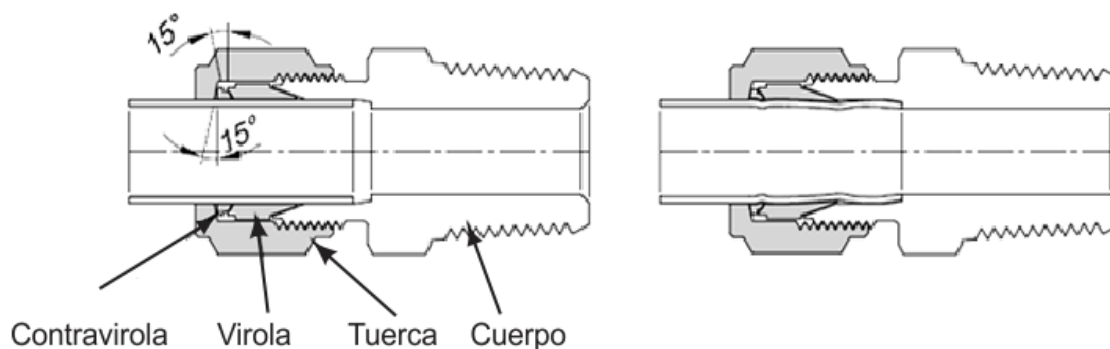


Figura 8.14. Unión ABALOK. Izq: Pre-ensamblado a mano. Der: Unión armada

8.5.2. Uniones ABALOK

Las uniones para tubos ABALOK⁷⁰ son del tipo doble virola: una virola frontal y una trasera o contravirola; el sistema se completa con el cuerpo y la correspondiente tuerca. Cuando la tuerca es ajustada, ambas virolas se mueven axialmente avanzando dentro del cuerpo. Este movimiento axial impide cualquier transferencia de torsión al tubo, el que mantiene de esta forma sus propiedades mecánicas. La contravirola constituye el sello primario de la unión, asegurando fundamentalmente la fijación mecánica del tubo. Durante el proceso de ensamblado, la contravirola se deforma de una manera controlada, con lo que se obtiene un correcto indentado del tubo, sin reducir excesivamente su diámetro interior. La virola frontal asegura la estanqueidad de la unión y con su resalto impide la expansión del cuerpo, permitiendo el desplazamiento libre de la tuerca en los sucesivos rearmados.

Las características de pre ensamblado y armado se muestran en la Figura 8.14

8.6. Instalación de Medidor del caudal másico del CO₂

En el punto 6.3.4 se ha mencionado la importancia de la medición del caudal másico del CO₂ para determinar la relación de solvente y así hacer más eficiente el ciclo. Para esta medición es necesario un caudalímetro del tipo Coriolis.

Un caudalímetro es un instrumento de medida para la medición de caudal o gasto volumétrico de un fluido o para la medición del gasto másico. Estos aparatos suelen colocarse en línea con la tubería que transporta el fluido. También suelen llamarse medidores de caudal, medidores de flujo o flujómetros.

El medidor de flujo utilizado en la planta es marca Rheonik fabricado en Alemania. La instalación se detalla en base a su manual de instrucciones⁷¹.

El medidor de flujo de masa Rheonik consta de un sensor de flujo en serie (Figura 8.15) y uno de RHM serie RHE transmisor (Figura 8.16). La unidad remota RHE es para la instalación en una zona no segura y está conectado al sensor a través de un solo cable de varios conductores (Figura 8.17). La unidad electrónica remota consta de dos bucles de medición dobladas en la forma de una letra omega.

En el Anexo III se encuentra el esquema de conexión general para un medidor de flujo Rheonik RHE 08 standard. La instalación del medidor de flujo se hizo en base a los ítems mencionados en el punto anterior.

El principal punto a tener en cuenta es dónde ubicar el sensor. Al ser un circuito cerrado, el caudal va a ser el mismo en todas las etapas del proceso, por lo que se ha decidido colocarlo a la salida del separador donde hay una presión de trabajo menor. Esta restricción se debe a que la máxima presión de trabajo del sensor es de 300 bar (dato obtenido de la chapa del sensor).

Los elementos se montan en la estructura de la planta atornillados, controlando que no se muevan para evitar las vibraciones.

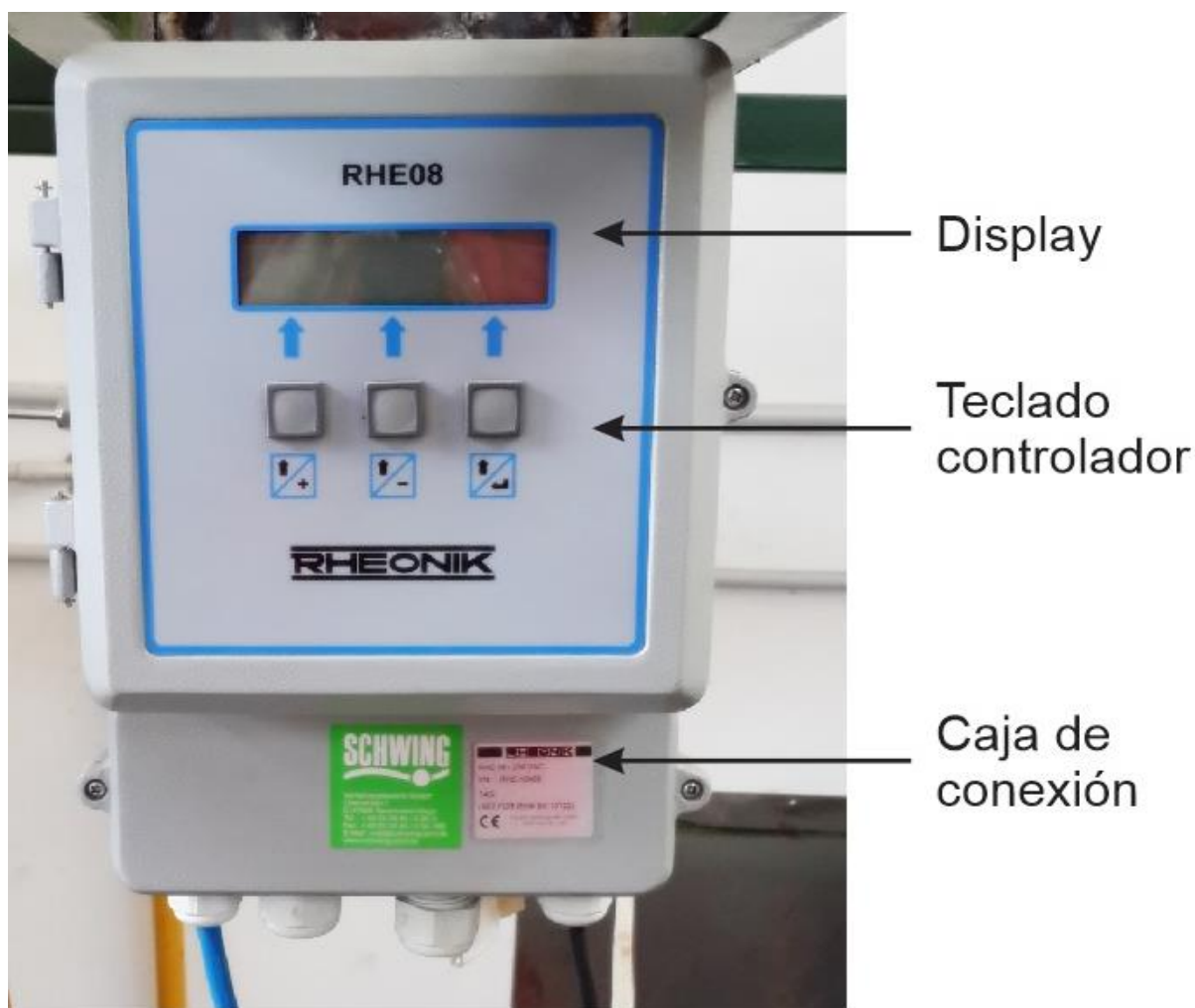


Figura 8.15. Transmisor Rehonik RHE 08. Parte frontal: display, teclado controlador, caja de conexión.

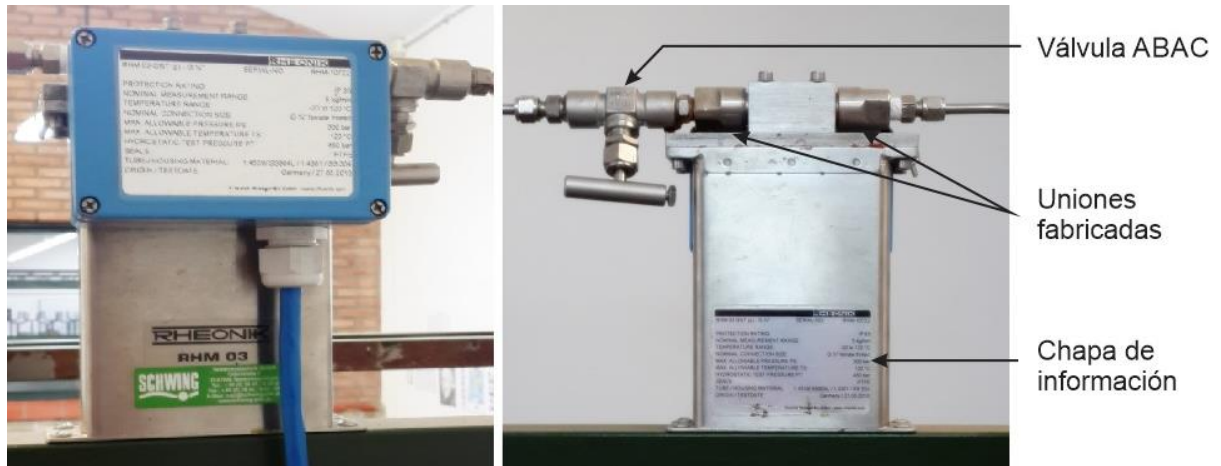


Figura 8.16. Sensor Rehonik RHM 03. Parte frontal y trasera. Chapa de información. Uniones fabricadas para empalme con tubería.



Figura 8.17. Muestra de conexiones. Los cables de colores (9) corresponden al cable de conexión entre los elementos con vaina protectora azul.

8.7. Sistema de Instrumentación, Control y Automatización

La Instrumentación y Control, como especialidad de Ingeniería, es aquella parte de la ingeniería responsable de definir el nivel de automatización de cualquier planta de proceso e instalación industrial, la instrumentación de campo y el sistema de control para un buen funcionamiento del proceso, dentro de la seguridad para los equipos y personas, de acuerdo a la planificación y dentro de los costos establecidos y manteniendo la calidad.

A partir de la definición de los objetivos de control, se va a proceder a identificar las variables, clasificarlas y definir las estrategias de control, para que mediante el uso de instrumentos determinados se pueda realizar la automatización del proceso.

8.7.1. Objetivos de control de los sistemas

En base a lo expuesto en la descripción del proceso de extracción y de la planta piloto se identifican los objetivos de los sistemas de control utilizados actualmente.

- **Bomba: Control del caudal de CO₂ a la salida de la bomba.**

Medir el caudal permite saber la cantidad de kilogramos de CO₂ que se utilizan en la extracción. Este dato sirve para determinar, a partir de la solubilidad del aceite, la cantidad de gramos de soluto (material sólido) que se disuelven en X kilogramos de solvente (CO₂).

- **Extractor: Control de la Temperatura del CO₂ a la salida del extractor.**

Actualmente se puede determinar la temperatura del extractor mediante el sensor ubicado fuera del cuerpo del mismo. Lo ideal sería poder determinar y controlar la temperatura en el seno del fluido para saber si el dióxido de carbono se encuentra en estado supercrítico. Conocer este valor permite saber si se está extrayendo aceite o no, y en caso de no efectivizarse, hacer los ajustes necesarios.

- **Válvula reguladora: Control de la presión de entrada al separador.**

Mantiene la reducción de presión en forma constante, actuando ante posibles variaciones.

- **Separador: Control de la temperatura del CO₂ a la salida del separador.**

Permite saber si la separación del CO₂ del aceite se ha realizado de manera efectiva, para evitar pérdidas de aceite y que el mismo se escape por el resto de la cañería.

- **Buffer: Control de la temperatura del CO₂ a la salida del buffer.**

Posibilita que el CO₂ salga del buffer en estado líquido para facilitar la compresión en la bomba.

8.7.2. Identificación de las variables del proceso asignado

A partir de los objetivos planteados anteriormente, se identificarán las variables en cada una de los sistemas del proceso asignado en la Tabla 8.1

Tabla 8.1. Variables del sistema

SISTEMA	VARIABLES
Bomba	Caudal de alimentación. Caudal másico de CO ₂ Presión del CO ₂ a la entrada Presión del CO ₂ a la salida Temperatura del CO ₂ a la entrada Temperatura del CO ₂ a la salida
Extractor	Cantidad de energía eléctrica Temperatura en el extractor Temperatura del CO ₂ a la entrada Caudal másico de CO ₂ Presión del CO ₂ a la salida Temperatura del CO ₂ a la salida
Válvula reguladora	Presión en el actuador Temperatura del CO ₂ a la entrada de la válvula Caudal másico de CO ₂ Temperatura del CO ₂ a la salida de la válvula Presión de entrada al separador
Separador	Cantidad de energía eléctrica Temperatura en el extractor Temperatura del CO ₂ a la entrada Presión del CO ₂ a la entrada Caudal másico de CO ₂ Presión del CO ₂ a la salida Temperatura del CO ₂ a la salida
Buffer	Alimentación eléctrica Temperatura del CO ₂ a la entrada Presión del CO ₂ a la entrada Caudal másico de CO ₂ Presión del CO ₂ a la salida Temperatura del agua a la salida

8.7.3. Elección de las estrategias de control

El sistema de control de la planta está separado en 5 sistemas distintos que se los denomina lazos, en este trabajo. Estos 5 “subsistemas” forman un solo sistema porque si alguno de ellos no funciona correctamente en conjunto con los otros, el proceso no se lleva a cabo satisfactoriamente por más que no estén conectados eléctricamente o por señales entre sí.

Los sistemas pueden tener 2 tipos de estrategias de control. La primera es llamada de lazo cerrado donde la variable controlada se mide constantemente y se compara con el valor de referencia. Si se produce desviación entre ambos valores se aplica una reacción correctiva al elemento final de control para retornar la variable controlada al valor deseado. Se dice que hay realimentación de la salida a la entrada. El lazo cerrado también se llama control feedback, como se ve en la figura siguiente. La segunda es llamada lazo abierto donde el sistema se activa sin tener en cuenta el estado de la salida.

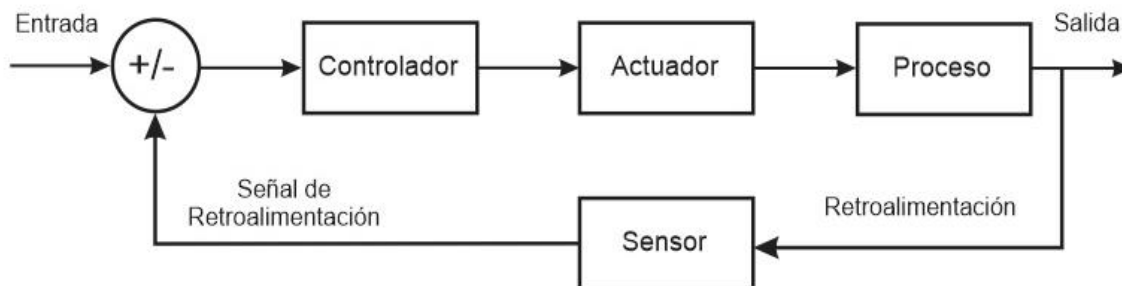


Figura 8.18. Diagrama de bloque con lazo cerrado

Ahora que se tiene una idea de los elementos que componen el sistema de control, con la ayuda del diagrama P&ID (*Piping or Process Instrumentation Diagram*), o Diagrama de Procesos e Instrumentación, podemos visualizar la ubicación de cada sistema de control en la planta piloto. En el diagrama se utiliza la nomenclatura y los códigos de las normas ANSI/ISA 5.1 1984 (R1992) e ISA 5.3 1984.

8.7.4. Tipos de variables

Una variable es cualquier elemento que posee características dinámicas, estáticas, químicas y físicas bajo ciertas condiciones, que constantemente se puede medir y es capaz de adoptar más de un valor o magnitud, entonces, se pueden definir como todo aquello que se va a medir, controlar o estudiar.

- **Variables de entrada:** Variables que afectan al proceso pero no dependen de él.
 - **Manipuladas:** Es la variable o condición de la planta que se modifica a fin de influir sobre la variable controlada para obtener un resultado esperado.
 - **Perturbación:** Variable de entrada que no se puede gobernar y tiende a afectar adversamente el valor de la salida del sistema.
- **Variables de salida:** Variables que cambian en su magnitud por culpa del proceso.
 - **Medidas:** Se pueden medir con un instrumento de medición.
 - **Controladas:** Es la cantidad o condición que se mide y controla. Normalmente es considerada la salida del sistema.
 - **No controladas:** Pueden medirse pero no se controlan directamente pero pueden influir en el resultado de la investigación.
 - **No medida:** No se pueden medir con un instrumento de medición.

Estas variables serán identificadas y definidas, teniendo en cuenta el esquema general de la Figura 8.19.

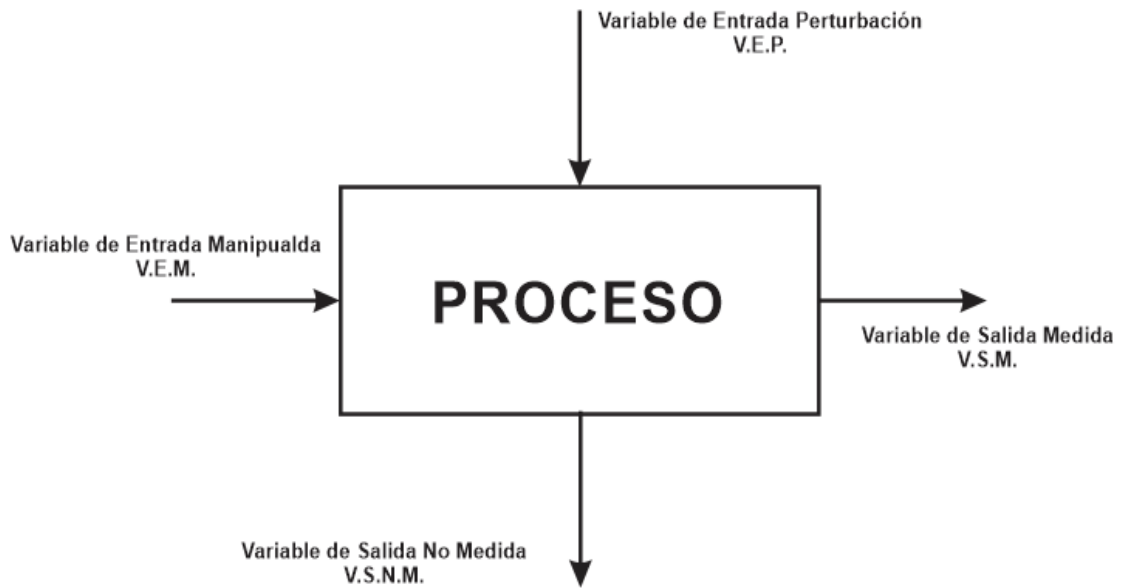


Figura 8.19. Esquema general de distribución de variables

8.7.5. Identificación y clasificación de las variables del proceso asignado

Siguiendo el esquema general del punto anterior se identifican y clasifican las variables en cada parte del proceso. Figuras 8.20, 8.21, 8.22, 8.23 y 8.24.

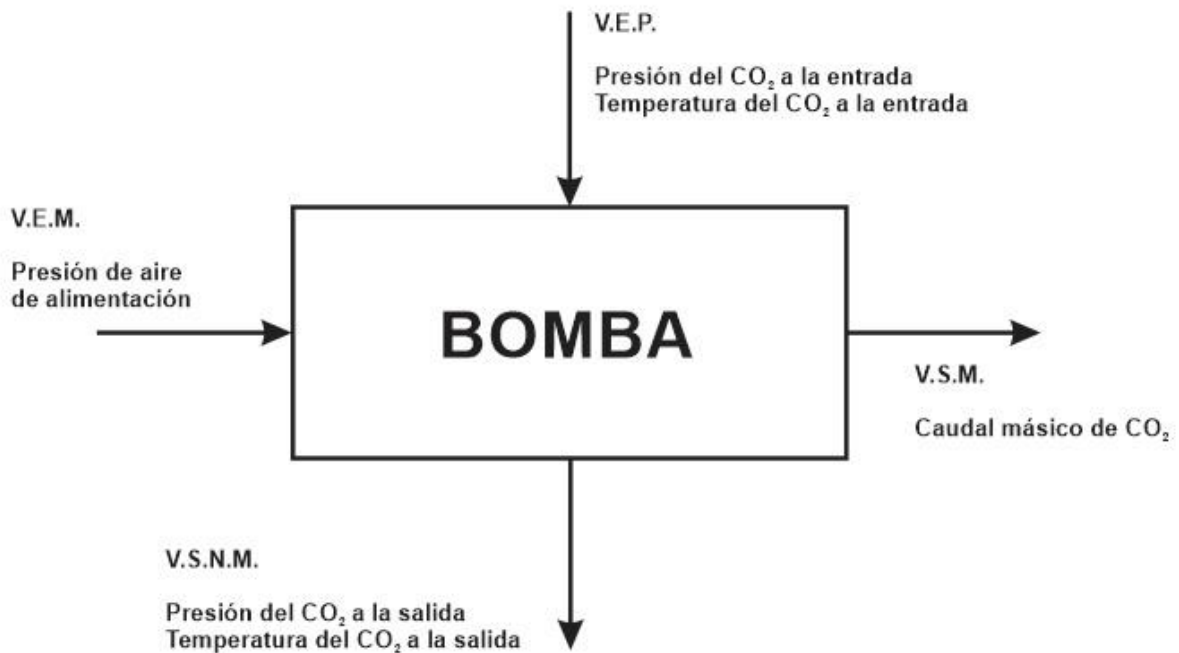


Figura 8.20. Variables que intervienen en la bomba

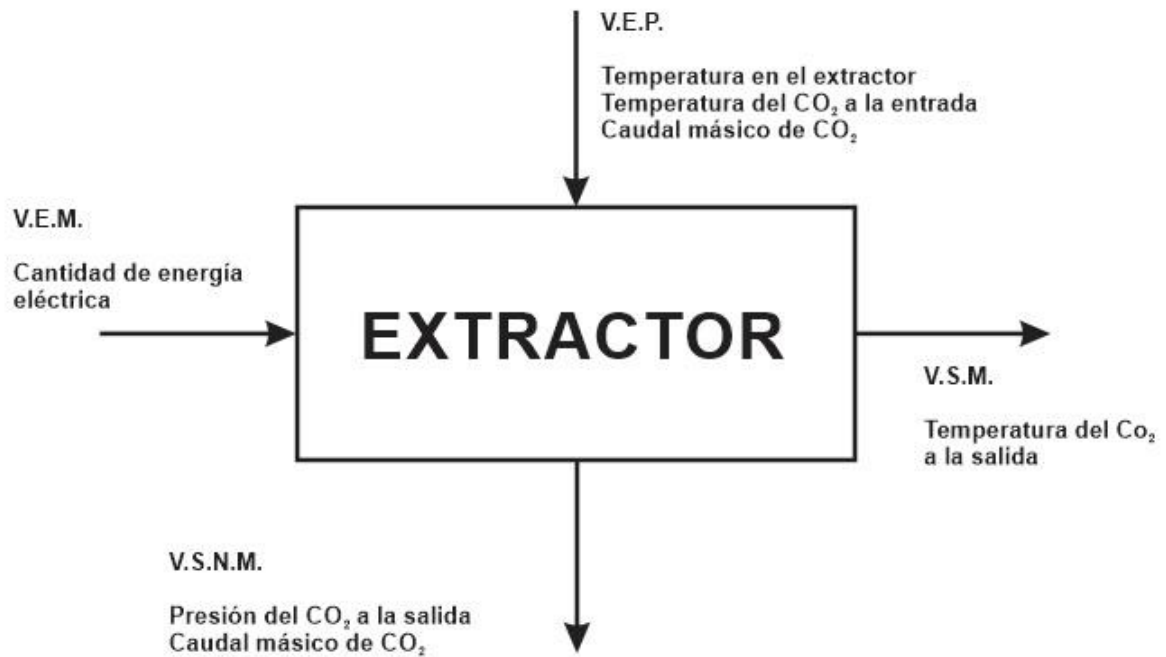


Figura 8.21. Variables que intervienen en el extractor

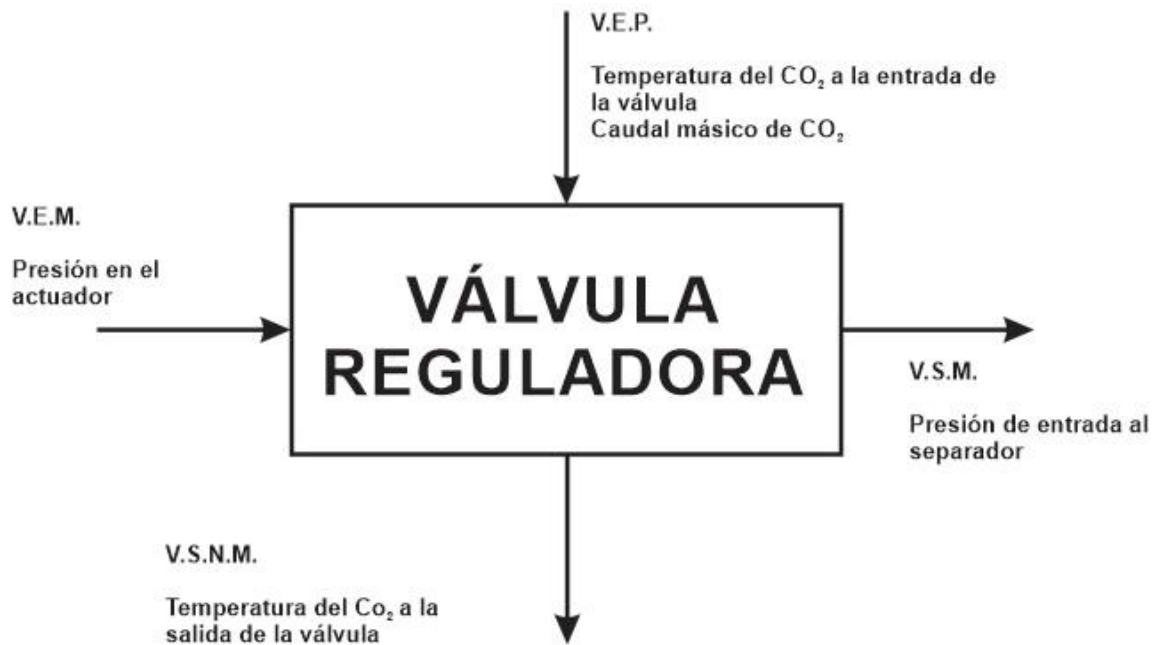


Figura 8.22. Variables que intervienen en el la válvula reguladora

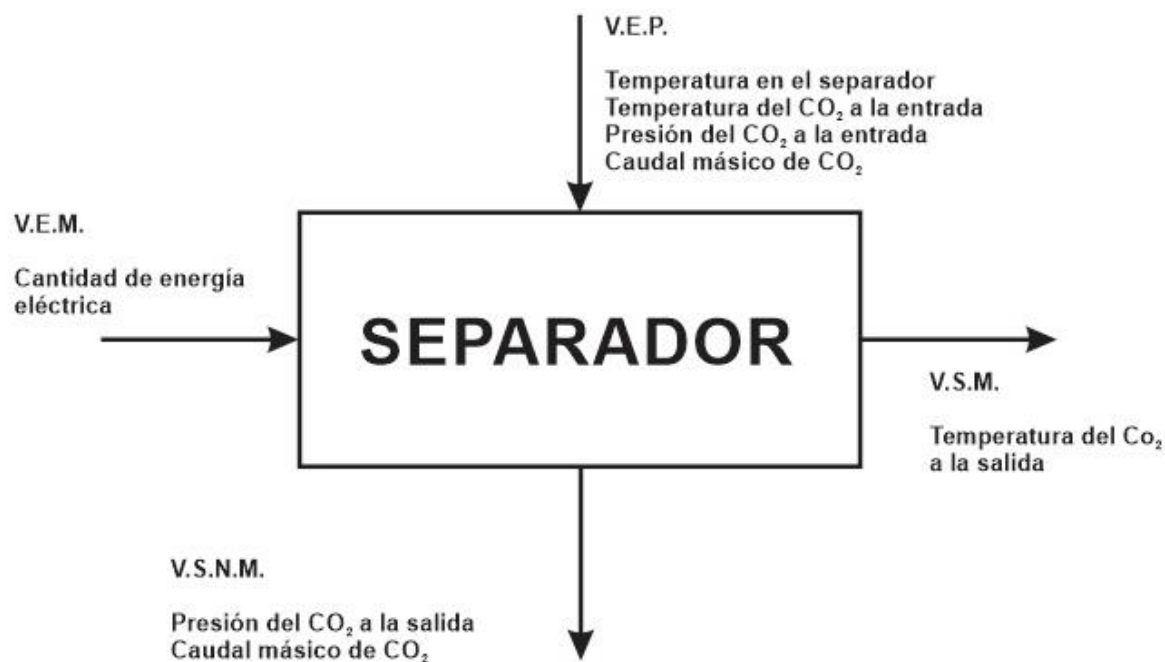


Figura 8.23. Variables que intervienen en el separador

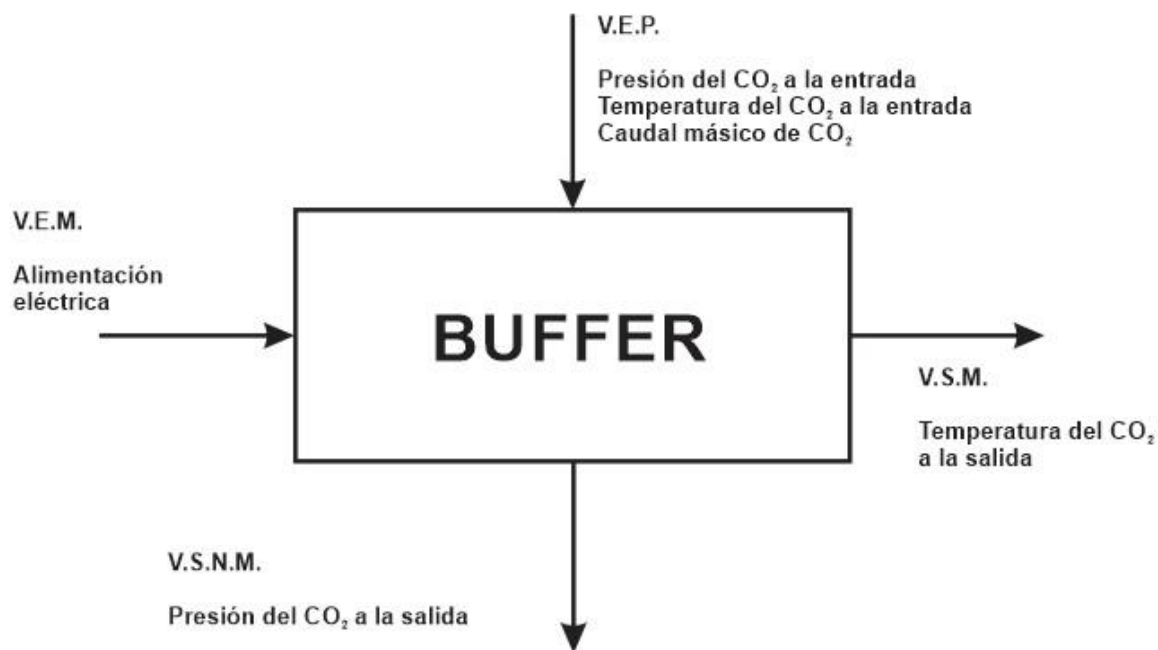


Figura 8.24. Variables que intervienen en buffer

8.7.5. Estrategias de control en la planta piloto

En la Tabla 8.2 se presenta un resumen de los sistemas de control, donde se relacionan las variables analizadas y los instrumentos necesarios para realizar el control.

Tabla 8.2. Sistemas de control de la planta piloto					
Lazo / Sistema de control	1	2	3	4	5
	Bomba	Extractor	Válvula reguladora	Separador	Buffer
Control	Caudal másico CO ₂	T° CO ₂ a la salida	P a la entrada del separador	T° CO ₂ a la salida	T agua a la salida
Tipo de estrategia	Feedback	Feedback	Feedback	Feedback	Feedback

9. EXTRACCIÓN DE ACEITE DE CHÍA (*Salvia hispánica L.*) CON CO₂ SUPERCRÍTICO

9.1. Introducción

En los últimos años, el uso de productos de origen natural ha crecido en el ámbito nacional e internacional, lo cual ha llevado a la investigación y desarrollo de distintos métodos de extracción de aceites esenciales y oleorresinas de materias primas sólidas.

La chía (*Salvia hispánica L.*) es una planta perteneciente a la familia de las *Lamiaceae* cuyo cultivo data de la época precolombina. Los lípidos, proteínas, fibra y contenido antioxidante de la chía son significativamente mayores que en muchos otros cultivos. Aunque la semilla de chía sirve principalmente como una fuente de los ácidos grasos omega-3 (ω -3), también contiene un número de otros componentes que son importantes para la nutrición humana. El contenido de aceite de la semilla de chía varía entre 30 y 34% y contiene uno de los porcentajes más altos de ácido α -linoleico conocido (62-64%)⁷². En estudios realizados en Argentina, se han publicado diferencias entre los contenidos de aceite y composición de las semillas⁹.

Uno de los principales objetivos de la producción de aceite de chía radica en la adecuada selección del método de extracción. El rendimiento de extracción y la calidad del aceite obtenido son de suma importancia para determinar la viabilidad de su producción comercial. El aceite se puede extraer por procesos convencionales, usando solventes orgánicos (el hexano es el más usado) o a través de prensado en frío; pero con el tiempo se ha propuesto como método alternativo a la extracción de aceites vegetales mediante fluidos supercríticos. En todos los casos el investigador tiene como objetivo acortar el tiempo de extracción, utilizar menos solvente, aumentar el rendimiento y mejorar la calidad del producto extraído⁷³.

En la extracción mediante fluidos supercríticos se pueden usar distintos solventes como propano, hexano, acetona y agua, pero el más utilizado es el dióxido de carbono, cuya principal característica es su propiedad de disolver sustancias a esas condiciones. El gas supercrítico fluye a través del lecho fijo y extrae los componentes del producto hasta que el sustrato se agota⁵⁸. La solubilidad es una fuerte función de la densidad del CO₂ supercrítico y las propiedades del soluto, como peso molecular, polaridad, presión de vapor. Todos los componentes de lípidos de interés en los aceites de especialidad son solubles en CO₂ supercrítico a diferentes grados, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión⁶⁵. Además el CO₂, presenta como ventajas que es de bajo costo, tiene bajo grado de contaminación del ambiente, es de fácil obtención y no es tóxico ni inflamable.

La extracción con CO₂ supercrítico puede dividirse en 3 períodos, cada uno de ellos controlados por diferentes mecanismos de transferencia de masa. Un primer período de velocidad constante de extracción (VCE), donde la superficie externa de las partículas es cubierta por el solvente y la convección es el mecanismo de transferencia de masa dominante. Un segundo período de velocidad decreciente (PVD), donde aparecen huecos en la capa de aceite superficial y empiezan los mecanismos de difusión, operando combinadamente con la convección. Un tercer período controlado por la difusión (PCD) que se da cuando la capa externa de aceite prácticamente desaparece, y la transferencia de masa ocurre principalmente por la difusión en el lecho y dentro de las partículas del sustrato sólido⁷⁴.

La Planta Piloto de Extracción Supercrítica de la Universidad Católica de Salta⁶⁷, cuenta con antecedentes de estudios preliminares de extracciones realizadas con semillas de chía⁷⁵, donde se afirma que hay que tener en cuenta las condiciones de pre tratamiento de la materia prima, las cuales tendrán más influencia que el equipo de extracción utilizado.

9.2. Materiales y métodos

9.2.1. Material vegetal

Se utilizaron semillas de chía limpias cultivadas en la provincia de Salta (Argentina) y provistas por la empresa Alquimia S.A. Las semillas se molieron usando un molino eléctrico convencional marca Molinex, unificándose el tamaño de partículas a través del pasaje de las mismas por un tamiz N° 20 (ASTM, 0,85 mm). Las extracciones se realizaron inmediatamente después de moler el material por cada extracción se utilizaron 100 gr. de material.

9.2.2. Caracterización de las semillas

La humedad y cantidad de aceite de las muestras se determinó según técnicas de AOAC (*Association of Official Agricultural Chemists*) (Ver Anexo IV).

9.2.3. Extracción supercrítica

Las extracciones se realizaron en la Planta Piloto construida y diseñada en la Universidad Católica de Salta⁶⁷, empleando CO₂ grado industrial, cuyo detalle se muestra en el Capítulo 8 de este trabajo. Se efectuaron 6 extracciones con muestras de 100 gr, de materia prima y una extracción con 1000 gr. Todas las extracciones se realizaron con los mismos valores de presión (*P*) y temperatura (*T*). La muestra de cada extracción se colocó en el cartucho de 34 x 9 cm de diámetro interno, controlando que quede bien firme en el fondo del mismo. Sobre ella se colocó papel filtro y luego una capa de bolillas de vidrio, intercalándolas con otro papel filtro hasta completar la altura del cilindro. Esta forma de armar el cartucho se realizó para evitar que el lecho se fluidice. En el Anexo V, se muestran las planillas de extracción de cada experiencia.

9.2.4. Modelado matemático

Para el modelado matemático se utilizó un modelo de desorción desarrollado por investigadores de la Universidad de Valladolid⁷⁶. La ejecución del modelo se realizó con una programación en Microsoft Excel por el Ing. Álvaro Cabezas Sastre, como parte de su Tesis Doctoral de la misma Universidad. Al momento de este Trabajo Final, este modelo no ha sido publicado ni presentado en un congreso, sin embargo fue proporcionado por el mismo autor para su uso en esta investigación.

9.3. Resultados y discusión

9.3.1. Caracterización de la materia prima

El contenido de humedad y de aceite de las semillas utilizadas se muestra en la Tabla 9.1. Los resultados se expresan como porcentajes, en base húmeda (b.h.).

Tabla 9.1. Resultados análisis de contenido de humedad y aceite.

Componente / Muestra	Chía	Residuo
Humedad (%)	3,47	3,69
Lípidos (%)	37,26	6,04

9.3.2. Extracción supercrítica

En la Tabla 9.2 se presentan los resultados de las extracciones. En la primera columna se muestran los tiempos a los cuales se tomaron muestras de la cantidad de aceite presente en el separador. Se fija arbitrariamente un tiempo total de extracción de 240 min para evaluar el comportamiento de la cinética de extracción. En las columnas Extracción 1 a Extracción 6 se presentan los valores acumulados de cantidad de extracto recuperado en el separador.

En la Tabla 9.3 se compara cada extracción y su rendimiento en porcentaje, así como también los caudales acumulados al final de cada una.

Tabla 9.2. Resultados de las extracciones de aceite de chía.

Tiempo [min]	Cantidad de aceite acumulado [gr]					
	Extracción 1	Extracción 2	Extracción 3	Extracción 4	Extracción 5	Extracción 6
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	3,00	5,15	1,75	0,47	2,24	2,18
60	5,00	11,57	4,26	3,17	7,38	5,58
90	9,00	16,04	6,95	5,55	11,01	6,01
120	11,00	20,04	9,48	8,26	14,60	8,05
150	12,71	24,62	11,88	10,64	18,31	10,20
180	13,62	27,60	14,63	13,49	22,16	10,61
210	14,34	29,22	16,37	16,05	26,94	12,16
240	15,08	30,96	18,68	17,90	0,00	0,00

Tabla 9.3. Rendimiento y caudal acumulado en las extracciones de aceite de chía.

	Extracción 1	Extracción 2	Extracción 3	Extracción 4	Extracción 5	Extracción 6
Rendimiento en %	40,47	83,09	50,14	48,03	72,29	32,63
Caudal acumulado [kg/hr]	26,9	22,2	23,7	20,6	22,8	20,8

9.3.3. Curvas y cinética de extracción

En las Figuras 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5 y 9.6 se muestran las curvas correspondientes a las extracciones realizadas. Las curvas están hechas teniendo en cuenta el rendimiento de la extracción [%] en función del caudal acumulado [kg/hr]. A partir del análisis de las curvas se puede determinar que:

- a) En las extracciones 1, 4 y 6, no se logró extraer el 50% del extracto.
- b) La extracción 2 fue la mejor, donde se obtuvo un 83% del total a extraer.
- c) Las curvas de las extracciones 3, 4 y 5 se aproximan a una función lineal.

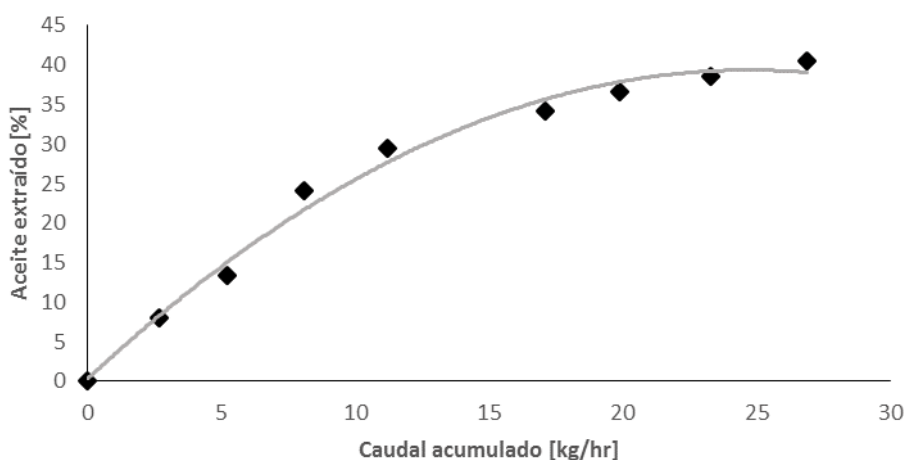


Figura 9.1. Curva de Extracción 1

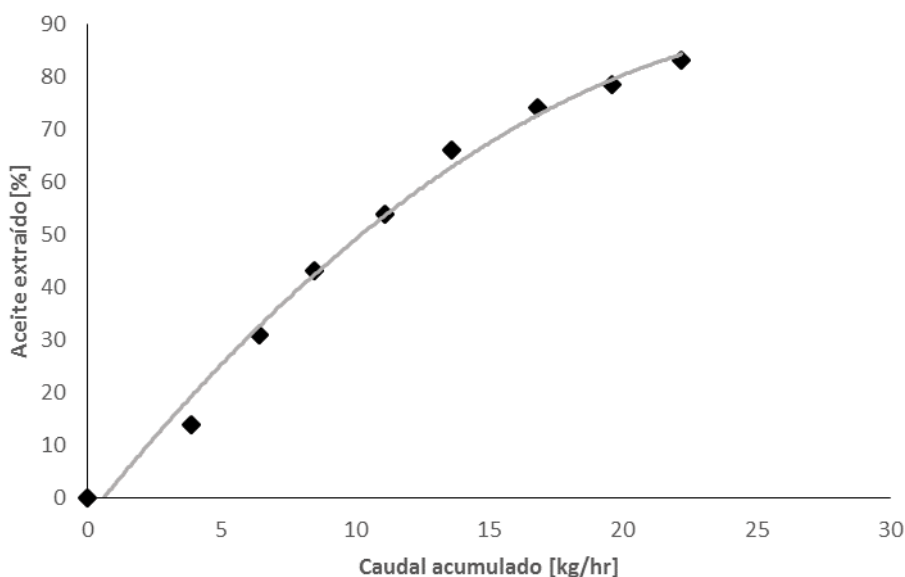


Figura 9.2. Curva de Extracción 2

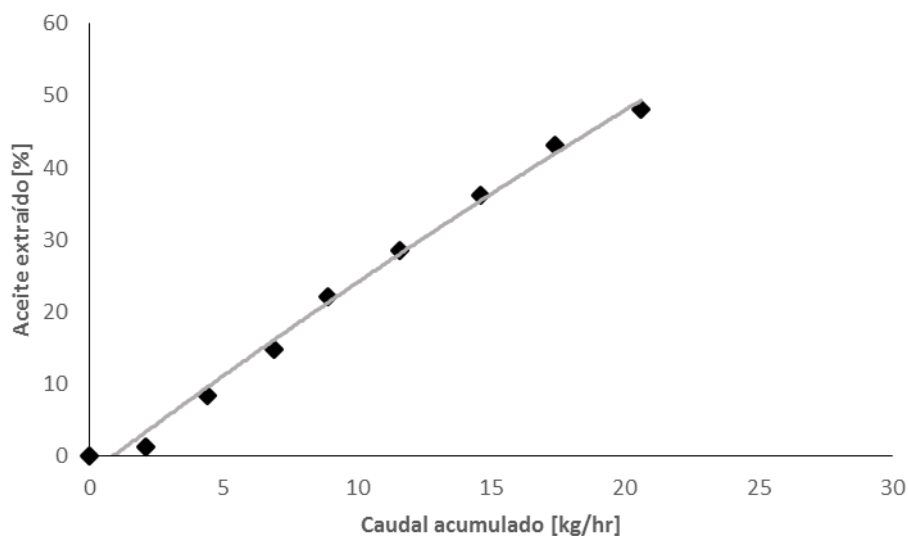


Figura 9.3. Curva de Extracción 3

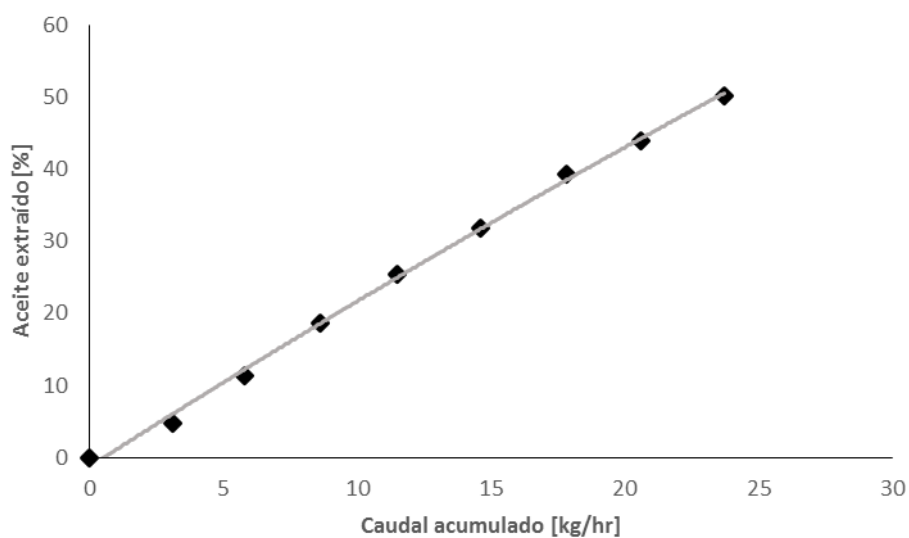


Figura 9.4. Curva de Extracción 4

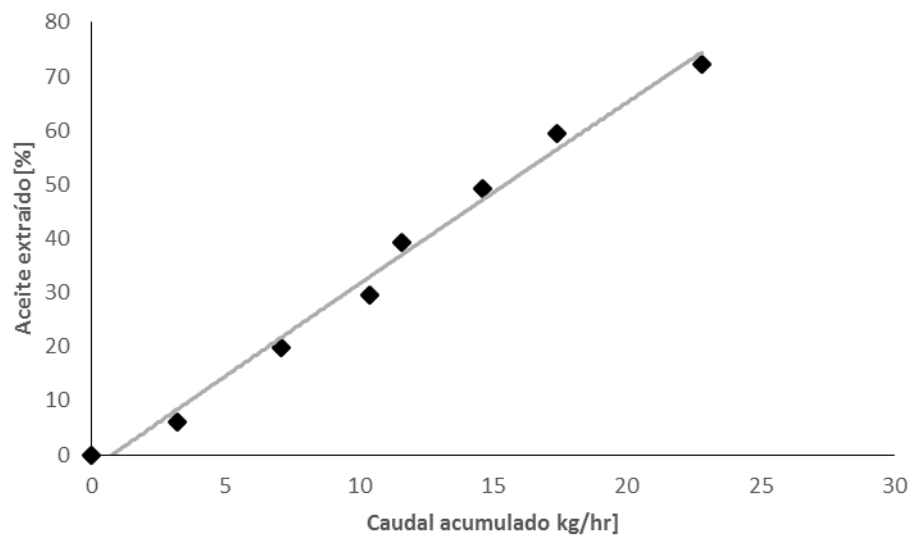


Figura 9.5. Curva de Extracción 5

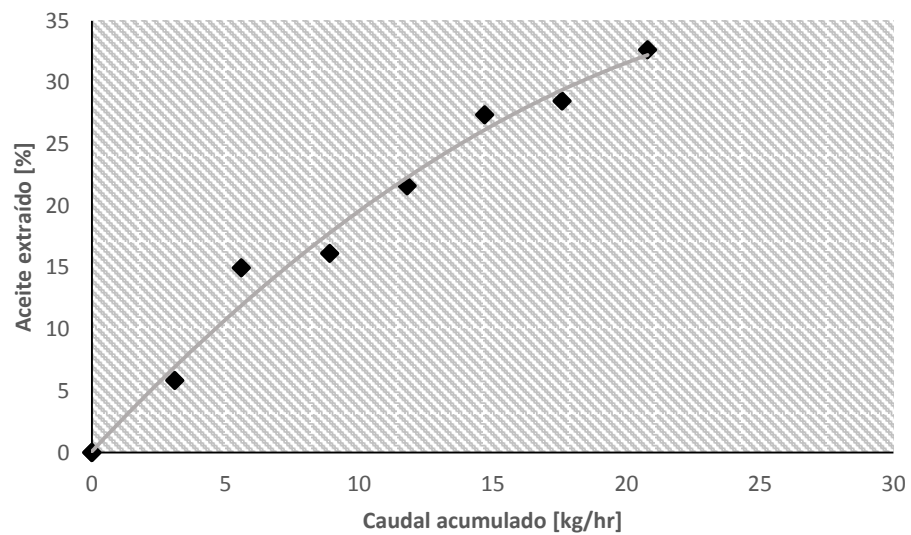


Figura 9.6. Curva de Extracción 6

9.3.4. Modelado matemático

Luego de cargar los datos en el simulador de Excel, se obtuvieron las curvas que se observan en las figuras a continuación.

La Figura 9.7 muestra la curva de extracción promedio, relacionando el rendimiento en función del tiempo. Para hacer esta curva se tomó un promedio de las 6 curvas anteriores. Generalmente se hace solamente con 3 curvas, pero hacer con 6 permite disminuir el margen de error.

La Figura 9.8 muestra las curvas de concentración de líquido en función del tiempo de extracción. La Figura 9.9 muestra la concentración de líquido en función de la longitud de la columna. La Figura 9.10 muestra la concentración de sólido en función de la longitud de la columna.

El análisis de estas curvas fue efectuado en punto 6.2.3 de este trabajo.

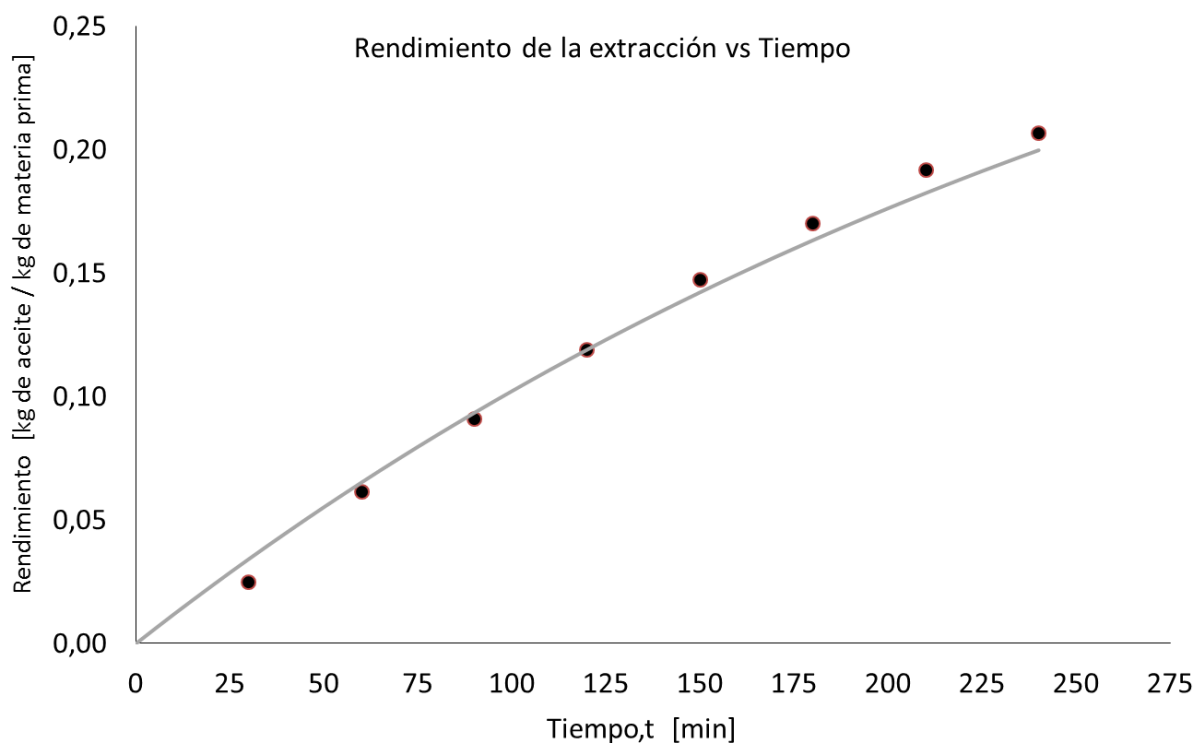


Figura 9.7. Rendimiento de la extracción vs Tiempo

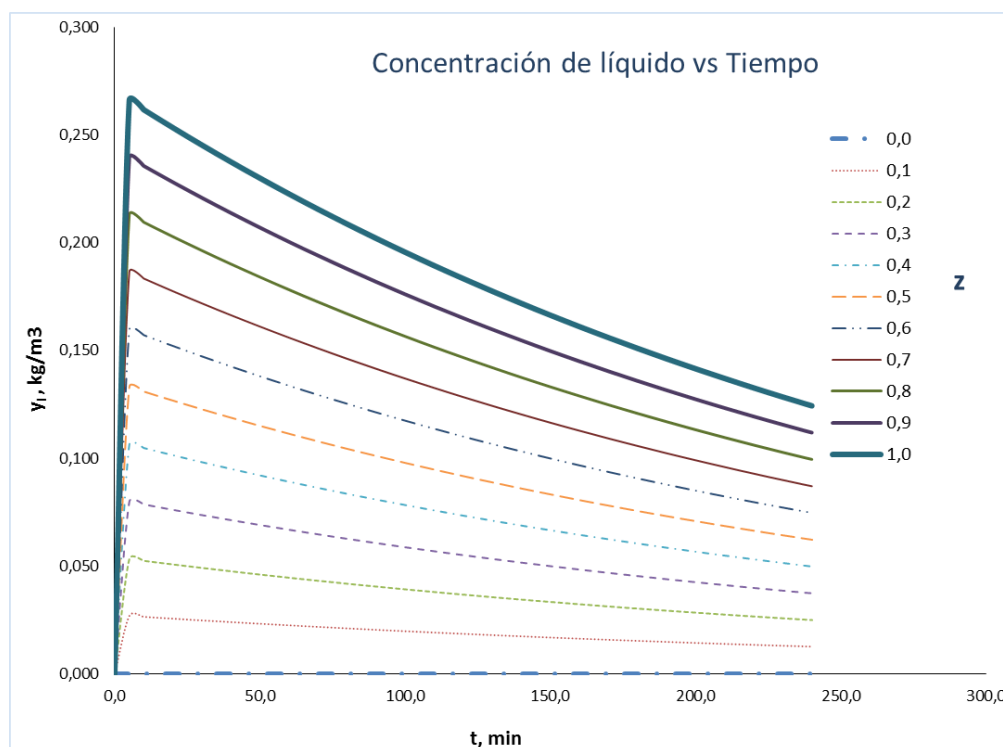


Figura 9.8. Concentración de líquido vs Tiempo

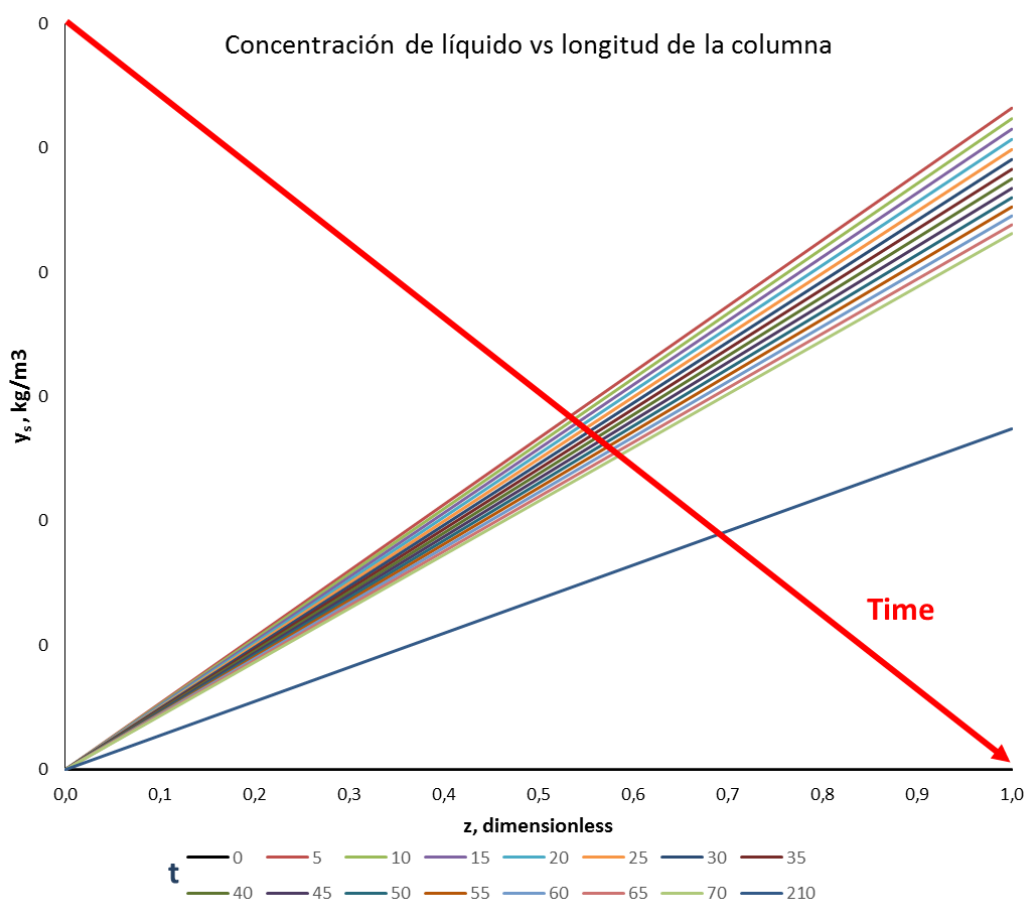


Figura 9.9. Concentración de líquido vs Longitud de la columna

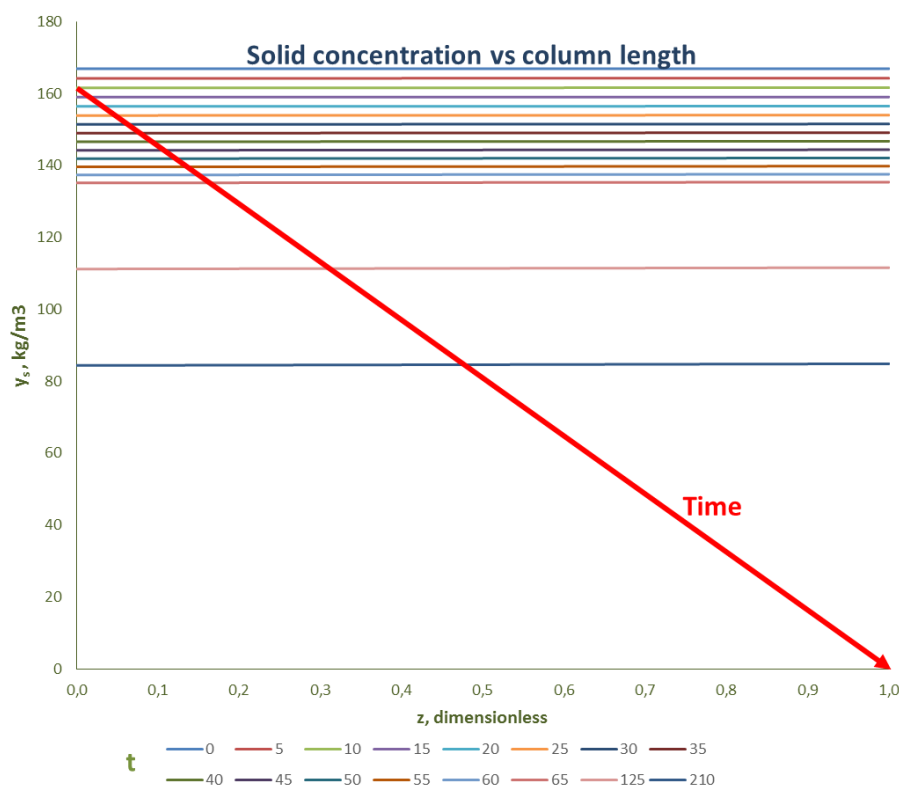


Figura 9.10. Concentración de sólido vs Longitud de la columna

9.3.5. Análisis energético

El análisis energético se hace en las condiciones normales de operación en la extracción de productos naturales, con los datos termodinámicos del NIST⁷⁷. En la Tabla 9.4 se presentan los valores de P , T , S , H y ρ para cada punto de la Figura 9.1.

El cambio de un punto al otro del ciclo se debe a la incorporación de energía por calentamiento, al trabajo realizado por una bomba o a la extracción de calor por parte de un enfriador. Para el cálculo de la energía que consumirá el ciclo es necesario determinar el cambio de entropía de un punto al otro: en la Tabla 9.5 se detalla el proceso dentro del ciclo, el cambio de la entropía y qué componente de la máquina es el que realiza el trabajo. El valor de ΔH se calcula tomando como valor final del proceso el que corresponde al sentido de circulación, es decir, en el proceso $D \rightarrow A$, el valor del cambio de entropía será $\Delta H = H_A - H_D$.

Si bien ya se obtuvieron los valores de los cambios de entropía, hace falta interpretar qué significan los valores obtenidos, en algunos casos negativos. Para el proceso $D \rightarrow A$ el ΔH es negativo, como se observa en la misma tabla, el componente responsable del cambio en este proceso es el condensador; el condensador es un intercambiador de calor que tiene la función de absorber calor haciendo disminuir la temperatura desde $T_D = 295,13$ K hasta $T_A = 273,13$ K. Analizando el caso del proceso $D \rightarrow E$ que es el que se da para que el CO_2 se vuelva totalmente gaseoso y se separe del soluto, se observa que el ΔH es positivo y el cambio de temperatura es de $T_D = 295,13$ K hasta $T_E = 313,13$ K. Otra forma de analizar los signos de ΔH es con la forma de la ecuación de la entalpía en función de la capacidad calorífica a presión constante.

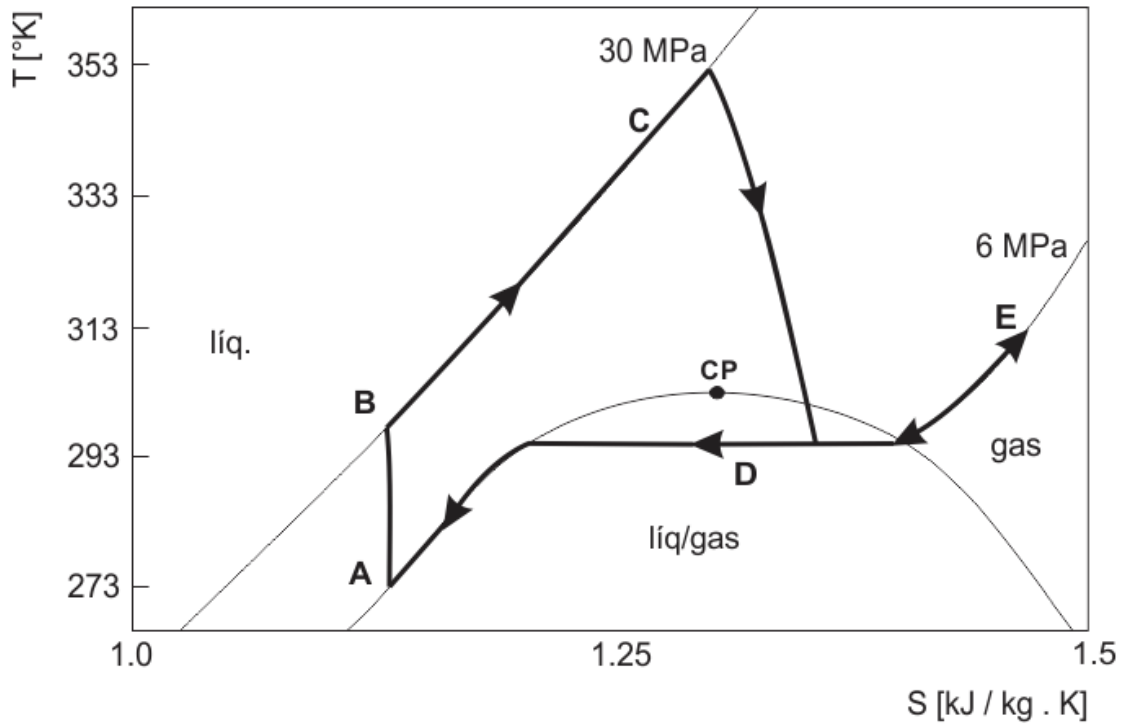


Figura 9.1. Diagrama TS – Ciclo de extracción supercrítica

Tabla 9.4. Valores de las propiedades termodinámicas del CO₂ a lo largo del ciclo de extracción

Estado	P [MPa]	T [K]	H [kJ/kg]	S [kJ/kg K]	ρ [kg/m ³]
D	6	295,13	403,33	1,6863	210,86
A	6	273,13	197,70	0,98176	948,32
B	30	298,04	240,94	1,0455	966,92
C	30	353,13	350,57	1,3827	745,69
E	6	313,13	451,69	1,8461	149,29

Tabla 9.5. Tipo de proceso termodinámico dentro del ciclo, componente que realiza el trabajo y cambios de energía

Proceso	Tipo	Componente	ΔH [kJ/kg]
D → A	Isobárico	Condensador	-205,63
A → B	Isoentrópico	Bomba	43,24
B → C	Isobárico	Calentador	109,63
C → D	Isoentálpico	Válv. Reguladora	0
D → E	Isobárico	Calentador	48,36

El cambio de entropía calculado es específico, es decir para una unidad de masa (kg). En el caso de la Planta Piloto de la UCASAL, a partir de los ensayos realizados se mide un caudal másico promedio de CO₂ de 6 kg/hr. Con este último dato se calcula la energía necesaria para enfriar el CO₂ y así dimensionar el equipo de frío, multiplicando ΔH por el caudal másico y un factor de conversión para obtener el resultado en kW.

$$Q = 6 \frac{kg}{hr} \times \frac{1 hr}{3600 seg} = 0,0016666667 \frac{kg}{seg}$$

$$\Delta H = 0,0016666667 \frac{kg}{seg} \times 205,63 \frac{kJ}{kg} = 0,3427 \frac{kJ}{seg} = 0,3427 kW$$

Así, para enfriar el CO₂ en las condiciones de este proceso es necesario un equipo de frío de 325 W, que equivalen a 0,4 HP.

9.3.5. Análisis comparativo de los aceites extraídos

Para determinar si la composición de los aceites extraídos de la planta piloto era buena, se hicieron análisis comparativos entre dos muestras de 50 ml; una de aceite de chía extraído por CO₂ supercrítico en la planta piloto (Chía 1) y una de aceite de chía comercial obtenido por prensado en frío (Chía 2). Los resultados de los análisis se muestran en las Tablas 9.6 y 9.7. El informe de los resultados se puede ver en el Anexo VI.

En el primer análisis de medición del índice de peróxidos, se puede ver que las muestras de aceite se encontraron en un avanzado proceso de oxidación, esto se debe al contacto de la muestra con el aire y la luz.

En el segundo análisis se muestra la composición de ácidos grasos, los cuales no presentan grandes diferencias, lo cual es bueno para saber que el proceso de extracción supercrítica en la planta piloto no le quita las propiedades al aceite.

Tabla 9.6. Análisis de Acidez e Índice de Peróxidos			
N° Ingreso	Código	Acidez	Índice de Peróxidos
		ISO 660:2009 <0,80°	ISO 3960:2007 <20,0°
02/16	Chía 1	-	29,9
03/16	Chía 2	-	45,0

Tabla 9.7. Composición de ácidos grasos de los aceites de chia													
Composición en ácidos grasos % m/m ésteres metílicos													
		Mirístico	Palmitico	Palmitoleico	Heptadecanoico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico	Araquídico	Gadoléico	Behénico	Lignocénico
Límites COI													
Nº Ingreso	Cód.	≤ 0,03 %	7,5-20,0%	0,3-3,5%	≤ 0,3%	0,5-5%	55,0-83,0%	2,5 – 21 %	≤ 1,0 %	≤0,6 %	≤0,4 %	≤0,2 %	≤0,2 %
02/16	Chia 1	0,04	6,8	0,06	0,04	2,8	6,2	18,8	64,8	0,3	0,1	0,06	-
03/16	Chia2	0,04	7,4	0,07	0,04	2,5	6,3	19,9	63,5	0,2	0,1	0,04	-

TERCERA PARTE: ESCALADO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE SEMILLAS DE CHÍA

10. Introducción al escalado

En el contexto actual, el proceso de extracción supercrítica constituye una tecnología con grandes posibilidades al ser una vía para la obtención de productos de origen natural; sin embargo un número muy limitado de plantas comerciales está operando o en construcción y sólo pocas empresas han adquirido algunos conocimientos en escalado de procesos, especialmente en formulación y diseño de partículas, en cumplimiento de las restricciones impuestas en esta industria⁷⁸.

Este capítulo, basado en la investigación y la experiencia, presenta tanto las normas generales de escalado (*scale-up*) aplicables al proceso de extracción supercrítica como a los conocimientos específicos de la escala relacionada con la semilla de chía.

Las Normas G.M.P. (Good Manufacturing Practices /Buenas Prácticas de Manufactura) permiten conseguir que los productos sean fabricados de manera consistente y acorde a ciertos estándares de calidad, evitar errores y garantizar la trazabilidad hacia adelante y hacia atrás en los procesos⁷⁸.

10.1. Caso de análisis: Primera Planta Comercial de Tratamiento Supercrítico de Madera en el Mundo.

Un proceso de tratamiento de la madera es aquel que se basa en el uso de dióxido de carbono supercrítico, protegido por completo por el uso de un fungicida orgánico inocuo. El tratamiento mediante fluidos supercríticos ofrece una penetración superior, permitiendo así la impregnación de la madera que normalmente no puede ser impregnada; esto añade durabilidad y facilidad de trabajo al producto, manteniendo el aspecto natural de la madera. Un ejemplo es la aplicación de este proceso en la Primera Planta Comercial de Tratamiento Supercrítico en el mundo⁷⁹.

Desde 1830 la forma de tratamiento de la madera poco ha cambiado y en la mayoría de las industrias aún se está trabajando la madera tratada color verde. Para muchos el mejor método de protección es el tratamiento con arseniato de cobre cromado (CCA); sin embargo ha sido cuestionado debido a los efectos negativos sobre el medio ambiente. Como consecuencia de ello, la legislación se ajustó a que el tratamiento de la madera con CCA se utilice para su uso en la mayoría de los consumidores residenciales y aplicaciones, no obstante, con el tiempo, se ha logrado un nuevo proceso supercrítico para tratamiento de la misma que alivia los problemas mencionados.

10.1.2. Descripción del proceso

El proceso de tratamiento de la madera desarrollado por FLS miljø⁸⁰ se basa en dióxido de carbono supercrítico como un portador para el fungicida orgánico, que después del tratamiento la protege contra la putrefacción y el deterioro. Al igual que otros gases, el CO₂ entra en un estado supercrítico y puede disolver el fungicida, y debido a la baja tensión superficial y la difusividad, el gas tiene la capacidad de penetrar en el micro capilar de la red de la madera. Estas propiedades combinadas con la capacidad de actuar como un disolvente fuerte permiten que el CO₂ supercrítico penetre en toda la matriz de la madera.

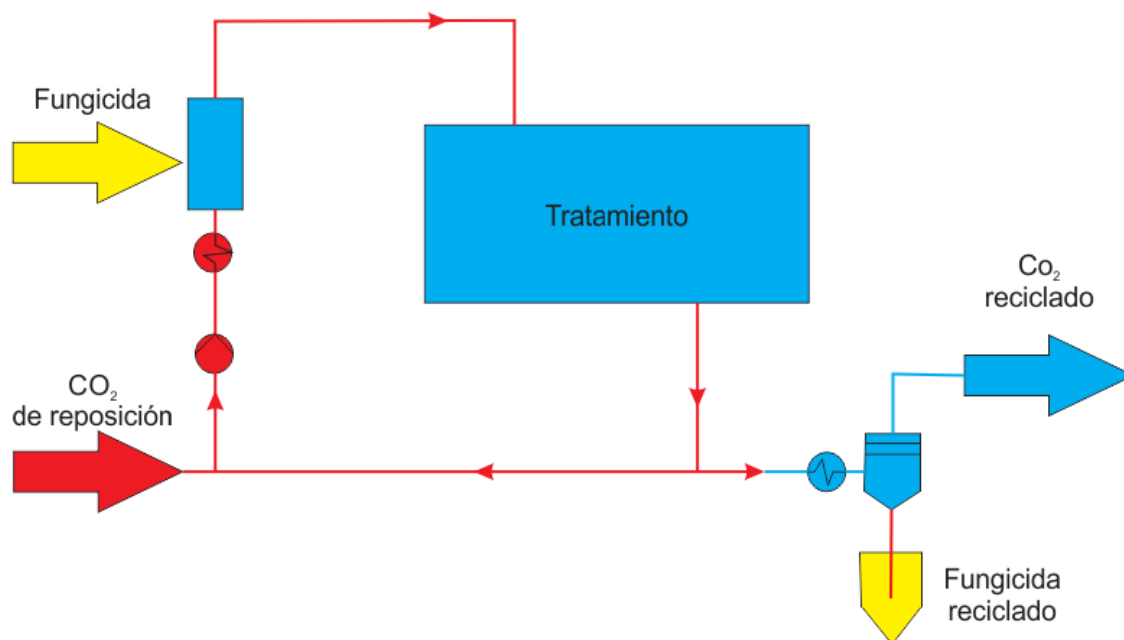


Figura 10.1. Representación esquemática de la visualización del proceso de tratamiento de la madera supercrítico.

En el proceso la madera a tratar se coloca en un recipiente a presión, se muestra esquemáticamente en la Figura 10.1.

La madera en paquetes se recibe desde un aserradero. Las dimensiones típicas son de 1,1 m de alto y ancho y de una longitud que puede variar de 2,4 a 6 m. El recipiente de tratamiento típico debe tener un longitud de 7 a 25 m y estar diseñado para el llenado óptimo de los paquetes de madera. Después, en el recipiente de tratamiento se colocan estos paquetes y se lo presuriza utilizando CO₂.

Luego de la presurización, el recipiente de tratamiento tiene una presión de aproximadamente de 150 bar y una temperatura de 40 a 60 ° C. El CO₂ se hace circular a través de un pequeño recipiente de mezcla al que se añade el fungicida. El fungicida se disuelve completamente en CO₂ supercrítico. A continuación el CO₂, que contiene fungicida, penetra completamente en todos los poros de la madera, proporcionando una impregnación muy eficiente. Posteriormente, el recipiente se despresuriza, durante este proceso; el fungicida se deposita en la estructura de la madera. El CO₂ queda en el recipiente durante la despresurización, se limpia el exceso de fungicida, y se recicla a un depósito de CO₂ para su reutilización.

El fungicida utilizado en el proceso de tratamiento de la madera supercrítica no es un producto peligroso, ni perjudicial sino respetuoso del medio ambiente. La compañía *Supertræ*⁸¹, operando la primera planta de funcionamiento a gran escala del proceso de tratamiento de la madera supercrítica, ha recibido un premio a nivel ambiental por el cuidado del medio ambiente, la excelencia y el desarrollo sostenible. *Superwood* es el nombre comercial de la madera y los productos de madera protegidos por el nuevo proceso de tratamiento de la madera supercrítica.

Otro aspecto importante es que en el proceso de tratamiento de la madera supercrítica, esta conserva su color natural y su fragancia, asimismo, el hecho de que tiene una apariencia natural es característica cultural y estética de preferencia.

La madera se seca y está lista para usarla inmediatamente después de este proceso. Debido a la penetración de primera calidad del fungicida, no se exponen las zonas no impregnadas. Además, la falta de los metales es menos duro con las herramientas.

La madera con tratamiento supercrítico no contiene cualquier metal traza peligroso y puede, después de su vida útil, ser quemada como residuo energéticos normales o desecharse en vertederos comunes.

10.1.3. Experiencia en Planta Piloto

Durante cuatro años, se llevó a cabo un programa piloto de desarrollo intensivo a escala de laboratorio antes de la construcción de la instalación comercial. El trabajo de desarrollo se ha centrado en la resina que contiene la madera de abetos y piceas (árbol conífero) en dimensiones de hasta 150 mm x 75 mm x 75 mm.

La madera es un producto natural con una amplia variación en sus propiedades, dependiendo de factores tales como: tipo de madera, las condiciones de crecimiento, las dimensiones y la forma de la sección transversal, el crecimiento posterior al tratamiento, etc. Todos estos factores juegan un papel importante para el ciclo de tratamiento supercrítico, y las condiciones del ciclo tienen que ser adaptadas a las características específicas de la madera.

El trabajo de desarrollo ha demostrado que el nivel de retención de fungicidas requerido se puede lograr y puede ser controlado con precisión. Por lo tanto, se han desarrollado métodos para controlar la distribución de fungicidas. La resistencia mecánica de la madera tratada se ha comparado con la madera no tratada a través de la observación y de métodos de medición físicos, poniéndose de manifiesto que las propiedades mecánicas permanecen sin cambios después del tratamiento.

10.1.4. Planta de tratamiento supercrítico de madera a escala industrial

La primera planta de tratamiento de la madera supercrítico del mundo con una capacidad anual de 40-60.000 m³ se sitúa en Hampen, Dinamarca; inició la operación en marzo de 2002. La planta está diseñada para una alta disponibilidad, alta flexibilidad, bajo consumo de energía y baja pérdida de CO₂. Los datos de la planta se comparan a la planta piloto en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1. Datos clave de la primera planta de tratamiento supercrítico de la madera supercrítico en comparación con el de escala piloto.

	Planta piloto	Hampen
Fecha en marcha	Nov. 1996	Marzo 2002
Tamaño del vaso, l	1 x 30	3 x 8000
Dimensiones máximas de la madera, mm.	150 x 75 x 75	6600 x 1100 x 1100
Recuperación de CO ₂ ,	NA	> 96 %
Tiempo de ciclo, hora	1,5-5,0	2,0 – 5,0
Capacidad anual, m ³	NA	40 – 60.000 m ³
Factor de escala	NA	260 - 800



Figura 10.2. Vista panorámica de Planta Superwood. Hampen, Dinamarca⁸¹

En la Figura 10.2 se puede apreciar una vista panorámica actual de la planta de *Superwood*. Esta planta consta de los siguiente sistemas: un sistema de recepción, manipulación y almacenamiento, tres vasos de impregnación, un sistema de control avanzado y un ciclo de CO₂ único, incluyendo sistemas para el almacenamiento de CO₂, el CO₂ acondicionado, y la separación de CO₂ y la recuperación.

La producción se inició en marzo de 2002 después de superar la prueba de rendimiento. Desde su inicio, los principales equipos, en general, tuvieron un buen desempeño, a excepción de algunos problemas identificados en el sistema de almacenamiento y transporte. Además, la deposición de fungicidas también ha sido demostrada. El nivel de impregnación era el mismo que se obtuvo previamente en la planta piloto, con una distribución uniforme a través de cada tablero en el paquete de madera. Sin embargo, luego de 3 meses de operación, el principal problema radicó en la integridad mecánica de la madera, lo que condujo al fracaso debido a las ranuras en algunas de las tablas. Estos problemas con las ranuras no se observaron a escala piloto. Se llevó a cabo un trabajo conjunto entre Supertræmiljø / FLS a fin de hallar una solución a este problema. Se necesitó un período de nueve meses con esfuerzos focalizados en la investigación a fin de lograr la optimización, y el desarrollo de la integridad mecánica se resolvió para toda la gama de productos.

Por lo expuesto, se afirma que esta avanzada tecnología de tratamiento de la madera puede ayudar a revitalizar la industria de protección de la misma, brindando nuevas oportunidades y como ya se expresó con una imagen ambientalmente aceptable.

11. Teoría del escalado

En este punto se determinan las reglas básicas para procesos de escalado de extracción supercrítica en cumplimiento del GMP. Antes de tratar las cuestiones específicas a las normas de escalado relacionadas a la extracción/fraccionamiento supercrítico y plantas de formulación de medicamentos, se presenta el fondo básico utilizado para construir y operar cualquier equipo de extracción supercrítica en cumplimiento de GMP y las normas de seguridad que deben ser impuestas en cualquier caso⁷⁸.

11.1. Seguridad en las operaciones con fluidos supercríticos

El manejo de fluidos supercríticos y gases licuados presenta riesgos importantes; la seguridad se debe tener en cuenta en cualquier paso de diseño de equipos, construcción, instalación, operación y mantenimiento, y se debe realizar un análisis detallado de riesgos potenciales de acuerdo cada caso. Se subraya el hecho de que una de las claves para una operación segura y confiable de equipo de extracción supercrítica consiste en la formación cautelosa de los operadores⁷⁸.

11.1.1. Riesgos mecánicos

Normas de diseño y pruebas oficiales que son ejecutadas por organismos del estado, en combinación con procedimientos de inspección estricta, limitan este peligro a casi cero, especialmente en las unidades a gran escala. No es necesario mencionar que el equipo nunca se modificará sin aplicar las mismas normas y obtener el consentimiento del fabricante. Sin embargo, algunas cuestiones se subestiman a menudo, especialmente en el equipo multipropósito de Investigación y Desarrollo.

Plugging. La mayoría del equipo sólido – líquido utiliza canastos cerrados por discos de filtro; en las unidades a gran escala se deben conectar discos de ruptura, pero en equipos pequeños el disco puede no romper la despresurización y los restos de CO₂ comprimidos en la cesta pueden ser expulsados brutalmente o explotar. Se recomienda prudencia cuando se procesa material que puede llevar a *plugging*, espuma o expansión y para abrir las válvulas en la tapa de la autoclave y parte inferior.

Tubbing Connection Rupture (Ruptura de la conexión de la tubería). Las conexiones de doble anillo, comúnmente usadas en la mayoría de los equipos en pequeña escala, son seguras y fiables cuando el procedimiento de atornillado es seguido estrictamente. De lo contrario, los anillos pueden deslizarse sobre presurización. Se recomienda siempre verificar el correcto sellado de los anillos, y para no utilizar accesorios de doble anillo en tubos más grandes que 1/4 de pulgada y para presiones de más de 300 bar, se deben preferir conexiones roscadas para alta presión..

Metal Fatigue and Fragilization (Fatiga del metal y fragilización). Recipientes a presión en gran escala comúnmente se construyen con acero al carbono recubierto por un revestimiento interno de acero inoxidable. La duración de vida de recipientes a alta presión está relacionada con el número de ciclos de presurización/despresurización, comúnmente de 10.000 a 20.000 ciclos, dependiendo de su diseño, que debe incluir un cálculo de fatiga y cualquier operación debe suspenderse cuando se alcanza el límite. Por otra parte, acero al carbono puede ser

objeto de transición de fase y puede quebrarse cuando la temperatura disminuye por debajo de -20°C .

Otro peligro puede aparecer también en caso de perforación de este revestimiento, porque el CO_2 (en presencia de agua) puede corroer el acero al carbono; por lo tanto, una estricta inspección debe hacerse con frecuencia para detectar cualquier revestimiento dañado⁷⁸.

11.1.2. Riesgos termodinámicos

Dry ice (hielo seco). El manejo de dióxido de carbono a menudo conduce a una disminución drástica de la temperatura y taponamiento de filtros y mangueras de agua solidificada, productos o hielo seco por sí mismo. Esta conexión puede ser peligrosa y debe ser dimensionada y construida cuidadosamente.

BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion). La explosión de vapor de líquido en ebullición expandido caracteriza la explosión física de un gas licuado /fluido supercrítico que brutalmente se despresuriza a presión atmosférica, en caso de rotura del recipiente de presión o apertura. Es por ello que se recomienda instalar detectores de incendio que podrían pedir una despresurización inmediata de toda la planta en caso de un siniestro⁷⁸.

11.1.3. Riesgos químicos

Líquidos inflamables, cosolventes, productos. Procedimientos, instalaciones y equipos de prueba de explosión deben aplicarse cuando los líquidos inflamables son manejados, especialmente hidrocarburos ligeros y dimetil-éter. Se deben conectar sensores de atmósfera explosiva a ventiladores de alta potencia y válvulas de cierre para los depósitos de líquido.

Corrosión. Este riesgo debe ser evaluado antes de procesar cualquier material. La oxidación en agua supercrítica conduce a velocidades de corrosión extrema y son necesarias aleaciones especiales⁷⁸.

11.1.4. Peligro biológicos

Asfixia. La acumulación de dióxido de carbono en habitaciones cerradas puede provocar asfixia en los seres humanos. Es por ello que las posibles emisiones de CO_2 deben ser recogidas en una línea de ventilación, asegurando una buena dispersión del gas en la atmósfera exterior. Por otra parte, se recomienda instalar detectores de CO_2 en el cuarto del equipo, también en cualquier sitio conectado (pasajes especialmente subterráneos y bodegas, donde se puede acumular CO_2 , que es más pesado que el aire).

Toxicidad química y bioquímica. El manejo de cualquier cosolvente, materia prima o fluido presenta peligro en términos de peligro químico o biológico, y debe llevar a la atención drástica. La fuga de fluidos a menudo conduce a la formación de aerosoles que pueden ser fácilmente inhalados. En casos particularmente peligrosos, es necesario aislar el equipo en una habitación cerrada o caja con control remoto, y el medio ambiente debe ser protegido con el tratamiento de efluentes⁷⁸.

11.2. Planta de Extracción con Fluidos Supercríticos (SCF) a gran escala: Diseño y operación

En la actualidad hay pocos datos disponibles para el cálculo de las piezas principales para ser montadas en grandes plantas de extracción supercrítica. Hay ciertos temas especiales relacionados con el cumplimiento de GMP a tener en cuenta en todas las etapas de diseño, construcción, operación y mantenimiento⁷⁸.

11.2.1. Generalidades de diseño

Con el fin de evitar la contaminación de los productos procesados, generalmente es necesario instalar el recipiente que debe ser llenado y vaciado en contacto con el ambiente en una habitación “limpia”, la clase depende del tipo de material a utilizar y, en algunos casos, se exige la esterilidad.

Debido al manejo de fluidos inflamables o solventes orgánicos o polvos potencialmente explosivos, las plantas a gran escala deben ser construidas bajo estándares de atmósfera explosiva; en este caso, los servicios públicos se deben ubicar fuera de la zona a prueba de explosiones y todo el automatismo se debe situar en una sala de control remoto. Por supuesto, el trabajador y la protección del medio ambiente se imponen en todas las habitaciones donde se manejan los líquidos de proceso, porque puede suceder una fuga y liberar sustancias activas⁷⁸.

11.2.2. Automatización

Todas las unidades a gran escala deben estar diseñadas con la automatización completa, permitiendo una fácil documentación de lo que se hace durante la vida de la planta: limpieza, producción y mantenimiento, con la edición de revistas de ejecuciones detalladas y registros de todas las sustancias procesadas, todos los incidentes y modificaciones⁷⁸.

11.2.3. Intercambiadores de calor

Actualmente se utilizan intercambiadores de calor a contracorriente de doble tubo en plantas piloto y domiciliarias; pero cuando el caudal de fluido es superior a 500 kg/h son necesarios los intercambiadores de casco y tubo para proporcionar un área de transferencia suficiente.

El diseñador también debe prestar atención al aislamiento de los materiales utilizados en tuberías conectadas a intercambiadores de calor y servicios públicos dentro de la habitación, pues estos materiales se pueden acumular o liberar de polvo y pueden ser difíciles de limpiar. Esto es especialmente difícil de resolver para equipos en pequeña escala, aunque soluciones clásicas usando envolturas de metal están disponibles para tuberías⁷⁸.

11.2.4. Autoclaves

Se presta más atención a sistemas de cierre que permiten un rápida y fácil apertura/cierre, ya que todo el procesamiento de sólidos se realiza en el modo por lotes y requiere un gran número de operaciones repetitivas al llenar y al retirar los cartuchos que contienen las materias primas. En primer lugar, estos sistemas de cierre deben ser muy seguros y confiables para evitar cualquier riesgo de movimiento cuando la autoclave esté presurizada. Los sistemas de cierre de la abrazadera se prefieren a menudo ya que son muy seguros y fáciles de mover automáticamente⁷⁸.

11.2.5. Separadores

La mayoría de las plantas de extracción supercríticas tienen separadores con diseños especiales que permiten incorporar cámaras ciclónicas de menor volumen, que son de especial interés cuando la diferencia de densidad entre el extracto y el líquido es baja⁷⁸.

11.2.6. Tratamiento de fluidos

La pureza del fluido en contacto con el sustrato es un parámetro clave para preservar el producto final de cualquier contaminante. Por lo tanto, debe prestarse mucha atención para el suministro de fluido y la entrega a la planta, y el reciclaje de líquidos con acumulación potencial de contaminantes.

Suministro de fluidos, almacenamiento y entrega. El dióxido de carbono está disponible en alta pureza (generalmente 99.5% menos) y la mayoría de las impurezas no son perjudiciales en absoluto (humedad y concentraciones muy bajas de nitrógeno, oxígeno, metano e hidrocarburos livianos). Sin embargo, los contaminantes orgánicos permanentes deben ser detectados y valorados antes de utilizar el líquido en una aplicación farmacéutica; esto puede indicar contaminación con lubricantes, durante el proceso de fabricación, aunque es altamente improbable la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos perjudiciales.

El depósito, que consiste en un recipiente criogénico (variando de 4 a 10 toneladas de capacidad) de dióxido de carbono se almacena en estado líquido, a unos 1,8 MPa, puede ser una fuente de contaminación si no es correctamente diseñado. Son preferibles tanques de acero inoxidable, en vez de recipientes de acero al carbono clásicos porque el CO₂ induce la formación de óxido en presencia de humedad.

Sin embargo, la fuente potencial de contaminación más importante es la bomba o compresor para bomba de CO₂ licuado a la planta. Debe utilizarse una bomba no lubricada en lugar de un compresor volumétrico lubricado. Por otra parte, se recomienda diseñar el sistema de compresor y la línea de suministro para que no se produzca contaminación alguna a cualquier otra planta y no haya flujo inverso que podría ocurrir de la planta hacia el almacenamiento.

Líquido de reciclaje. En todas las plantas a gran escala, el líquido es reciclado por razones económicas y ecológicas. Esto significa que la separación del soluto del fluido antes de su reciclaje debe ser tan perfecta como sea posible para evitar la deposición en el circuito de reciclaje, especialmente en las partes más frías (condensador, subenfriador, depósito de gas licuado) puesto que puede conducir a enchufar y derribar la unidad durante mucho tiempo. Además, pueden aparecer algunos problemas, desconocidos en el laboratorio y escala piloto, como algunas pequeñas impurezas que pueden acumularse en la fase de fluido (agua, gases inertes, contaminantes, etc.).

Eliminación de líquidos. Cuando se procesan las sustancias activas, el líquido es retenido y el gas despresurizado puede ser ventilado a la atmósfera sólo después del tratamiento. En la mayoría de los casos, la sustancia activa que puede llevarse a cabo por el efluente gaseoso es sólida y el filtrado es eficiente. En raros casos, cuando la sustancia activa está presente en forma de aerosol, se requiere agua de limpieza. Cualquier unidad de tratamiento de efluentes debe ser diseñada para un caudal de desbloqueo de emergencia y puede evitarse en caso de taponamiento⁷⁸.

12. Escalado de la Extracción Supercrítica de semillas de chía

12.1. Introducción

El análisis del proceso de escalado de la extracción supercrítica, está basado en una publicación de Mezzomo y otros⁷⁴. La extracción supercrítica es un proceso alternativo y tecnología innovadora, que continuamente aumenta sus campos de aplicación. El proceso se basa en el contacto entre una materia prima sólida y un solvente a presión, que elimina los compuestos de interés de la fase sólida.

El principal objetivo de la modelación de la extracción supercrítica es definir parámetros para el diseño de procesos, tales como dimensiones del equipo, flujo de solvente y tamaño de partícula. Estos parámetros son usados para predecir las curvas de extracción y para estimar la viabilidad del proceso en escala industrial. Varios modelos matemáticos se presentan en la literatura para describir el SFE. Un modelo debe ser un instrumento matemático que refleje el comportamiento físico de la estructura sólida y observaciones experimentales. Luego, puede utilizarse como una herramienta de simulación para las curvas de la SFE en la aplicación industrial de la tecnología supercrítica.

Los procesos de extracción con fluidos supercríticos pueden ser escalados de escala de laboratorio o piloto según un procedimiento simple: al principio, experimentos a pequeña escala conducen a las condiciones de extracción óptimas a través de un análisis de diferentes presiones, temperaturas, proporciones de solvente y composición. El método de escalado (*scale-up*) dependerá del mecanismo de control de la extracción:

- Algunas extracciones sólo están limitadas por la solubilidad del extracto en el líquido, como el solvente que sale del extractor está saturado en extracto. Por ejemplo, en caso de extracción de lípidos, el acceso al extracto de la matriz es fácil.
- Algunas extracciones están limitadas sólo por la difusión, especialmente la difusión interna (extracción de solventes residuales de partículas activas) o eliminación de pesticidas de materias naturales.

Muchas extracciones se encuentran limitadas por la solubilidad y difusión. Como se muestra en la Figura 12.1, la extracción en función del tiempo puede describirse como una primera fase donde la tasa de extracción es constante (el solvente que sale del extractor está saturado en extracto a una concentración igual a E_0/S_0) y una segunda fase durante la cual la tasa de extracción está disminuyendo debido a la limitación de la difusión (la tasa es mayor cuando la tasa de flujo del solvente es menor).

Dependiendo de la complejidad y las limitaciones de la cinética de la extracción, existen diferentes métodos para el diseño de la producción por unidad.

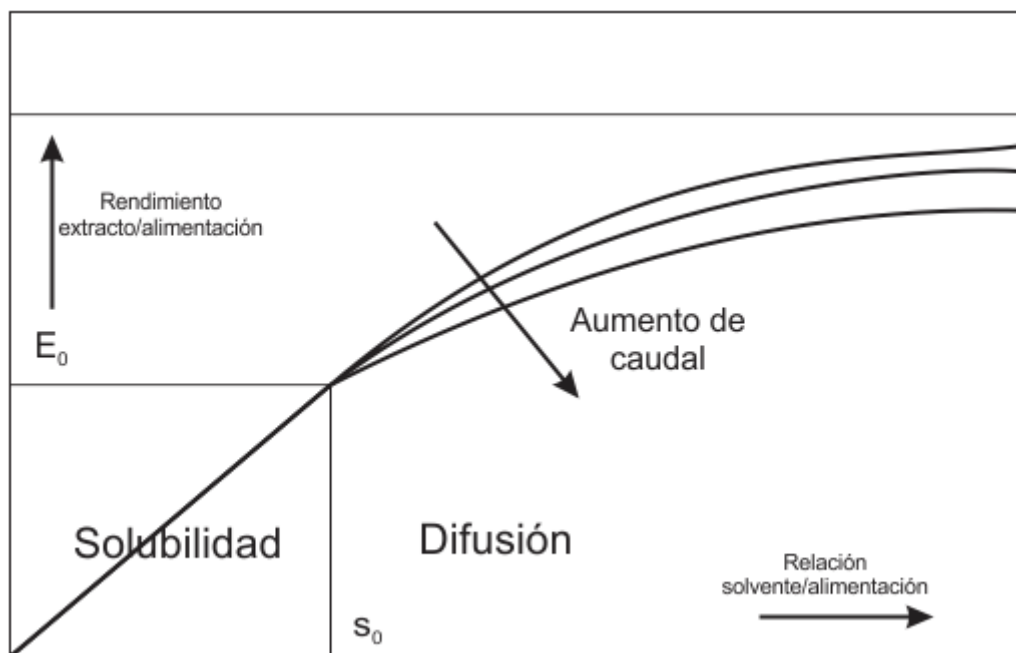


Figura 11.1. Curvas típicas de extracción

12.2. Materiales y métodos

12.2.1. Preparación de la muestra

Al igual que en el punto 9.2, se utilizaron semillas de chía limpias cultivadas en la provincia de Salta (Argentina) y provistas por la empresa Alquimia S.A. Las semillas se molieron usando un molino eléctrico convencional marca Molinex, unificándose el tamaño de partículas a través del pasaje de las mismas por un tamiz N° 20 (ASTM, 0,85 mm). Se realizó una extracción inmediatamente después de moler el material. Para la extracción se utilizaron 1000 gr. de material. Esta extracción fue necesaria para determinar las dimensiones del lecho.

12.2.2. Extracción supercrítica

Aunque las condiciones experimentales estudiadas en este trabajo difieren de los parámetros industriales, el principal objetivo del presente estudio es la definición de una metodología adecuada de scale-up para el aceite de chía.

12.2.3. Experimentos cinéticos

La extracción supercrítica de aceite de chía fue realizada en la planta piloto de la Universidad Católica de Salta⁶⁷, en condiciones de 250 bar de presión y 45°C de temperatura de extracción. El tiempo de extracción fue de 30 horas.

12.2.4. Experimentos de scale-up

Un procedimiento de escalado simple para procesos de extracción supercrítica consiste en: primero realizar ensayos a pequeña escala para definir las condiciones óptimas de extracción a través de un análisis de parámetros de funcionamiento. A continuación, se selecciona el método de escalado basado en la cinética de factores limitantes. El método más fácil consiste en mantener constante uno o ambos cocientes Q_{CO_2}/M y/o m_{solv}/M , entre grandes y pequeñas escalas, donde Q_{CO_2} es la tasa de flujo de solvente, M es la masa de la materia prima en el extractor y m_{solv} es la masa de solvente necesaria para la extracción. Otra posibilidad es mantener constantes los números adimensionales⁷⁴.

La relación Q_{CO_2}/M se conserva para la extracción por difusión interna, por lo que el tiempo de contacto de la alimentación con el solvente es el factor determinante. Por lo tanto, es necesario utilizar extractores muy grandes o utilizar varios extractores en serie para maximizar el tiempo de contacto, y es posible minimizar la tasa de flujo del solvente y el consumo de energía de la planta⁷⁸.

La relación m_{solv}/M es la relación solvente/alimentación que debe ser mantenida en caso de que la extracción esté limitada por la solubilidad del extracto. Así, para una capacidad dada de la planta y, por tanto, una cantidad determinada de solvente y consumo de energía, a menudo será posible reducir el volumen y el número de extractores tanto como sea posible. Sin embargo, el volumen y dimensiones (longitud L , sección d) del extractor tienen que diseñarse para que la velocidad espacial de solvente sea suficientemente baja como para limitar la caída de presión y sea posible canalizar a través de la alimentación⁷⁸.

Este método ofrece la ventaja definitiva de la simplicidad, pero deja de lado varios factores importantes (difusión interna, mezcla axial, etc.) y es incapaz de predecir el efecto de la utilización de una serie de extractores⁷⁸.

Un método refinado de integración de estos factores requiere una simulación numérica que puede estimar cualquier configuración y permitir la optimización de la planta industrial.

Para determinar la configuración óptima, se deben conocer los requerimientos de producción. Los principales factores a determinar son: Número de extractores; Volumen y número de turnos/día de los extractores; Bomba y capacidad de utilidades.

Las unidades de producción tradicionales se componen por lo menos de dos extractores. Uno es descargado/cargado mientras que el otro es operado en la extracción. A veces se prefieren tres o más configuraciones de extractores para reducir los tiempos muertos y aumentar la eficiencia de extracción. Estos extractores se conectan en serie. El último extractor de la serie es cargado con el nuevo material; el primer extractor es cargado con el material que ya ha estado en contacto el tiempo más largo con el solvente y es el siguiente en ser descargado. Esta implementación de carrusel permite la reducción de la cantidad de CO_2 necesaria para una determinada extracción, y por lo tanto, un aumento de productividad y reducción del consumo de energía. Para una capacidad de producción dada, aumentando el número de extractores se disminuye el consumo de energía y los costos de operación, pero aumentan los costos de inversión. El volumen del extractor también depende del número de turnos/día que puede ser operado. La valoración económica permite decidir cuál es la configuración óptima en cada caso⁷⁸.

12.3. Modelo matemático

Para esta propuesta de escalado se mantiene constante la relación Q_{CO_2}/M . Por lo que se procede a determinar las dimensiones de los extractores para una planta industrial. Se van a suponer arbitrariamente el uso de 3 extractores.

12.3.1. Cálculo de la densidad del lecho

Para determinar la densidad del lecho (ρ_{lecho}), es necesario conocer el volumen del cartucho que contiene el material a extraer. Para ello se sabe que las dimensiones son de 34 cm de largo y 9,7 cm de diámetro interno. Con lo cual se calcula la densidad según las siguientes ecuaciones:

$$Vol_{cartucho} = \frac{\pi d^2}{4} L = \frac{\pi (0,097 \text{ m})^2}{4} 0,34 \text{ m} = 0,00251 \text{ m}^3 = 2,5 \text{ L}$$
$$\rho_{lecho} = \frac{1}{0,00251} = 398 \text{ m}^3/\text{kg}$$

12.3.2. Cálculo de las dimensiones del extractor

Se necesita conocer las dimensiones del extractor de la planta piloto, sabiendo que su volumen interno efectivo es de 3,5 L (0,0035 m³) y que el diámetro interno del extractor es de 10 cm.

$$L = \frac{4 \times 0,0035 \text{ m}^3}{\pi (0,1 \text{ m})^2} = 0,446 \text{ m} = 44,6 \text{ cm}$$

Sabiendo las dimensiones $L = 44,6 \text{ cm}$ y $D = 10 \text{ cm}$, se obtiene la relación $L/D = 44,6/9,7 = 4,6$.

12.3.3. Cálculo de las dimensiones de un nuevo extractor

Con las dimensiones ya calculadas para la planta piloto, se procede a calcular las dimensiones de uno de los extractores proyectados para la planta industrial para la propuesta 1. Se va a suponer un diámetro interno de cada extractor $D = 20 \text{ cm}$, por lo que el cálculo de L se realiza de la siguiente manera:

$$L = \frac{4 \times 0,02 \text{ m}^3}{\pi (0,2 \text{ m})^2} = 0,64 \text{ m} = 64 \text{ cm}$$

12.4. Resultados y discusión

En la Tabla 12.1 se pueden ver los resultados de lo planteado, teniendo en cuenta que se mantuvo constante la relación m/Q_{CO_2} , siendo esta igual a 6.

A partir de estos parámetros se puede calcular y dimensionar el resto de la planta, lo cual va a depender de las condiciones de trabajo y de producción que se requieran.

Tabla 12.1. Resultados y comparación escalado		
Parámetro	Planta Piloto	Scale-up
Cantidad. De Extractores	1	3
Volumen de cada extractor [L]	3,55 L	20 L
Diámetro interno [m]	9,7	10
Largo [m]	44,6	64
Relación L/D	4,6	6,4
Q_{CO_2} [kg/hr]	6 kg	20 kg
Masa (M) [kg]	1 kg	3,33 kg
Relación m/ Q_{CO_2}	6	6

13. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En el mercado mundial se tiende a promover la tecnología del CO₂ supercrítico; sin embargo su uso no está muy generalizado y mucho menos en Argentina.

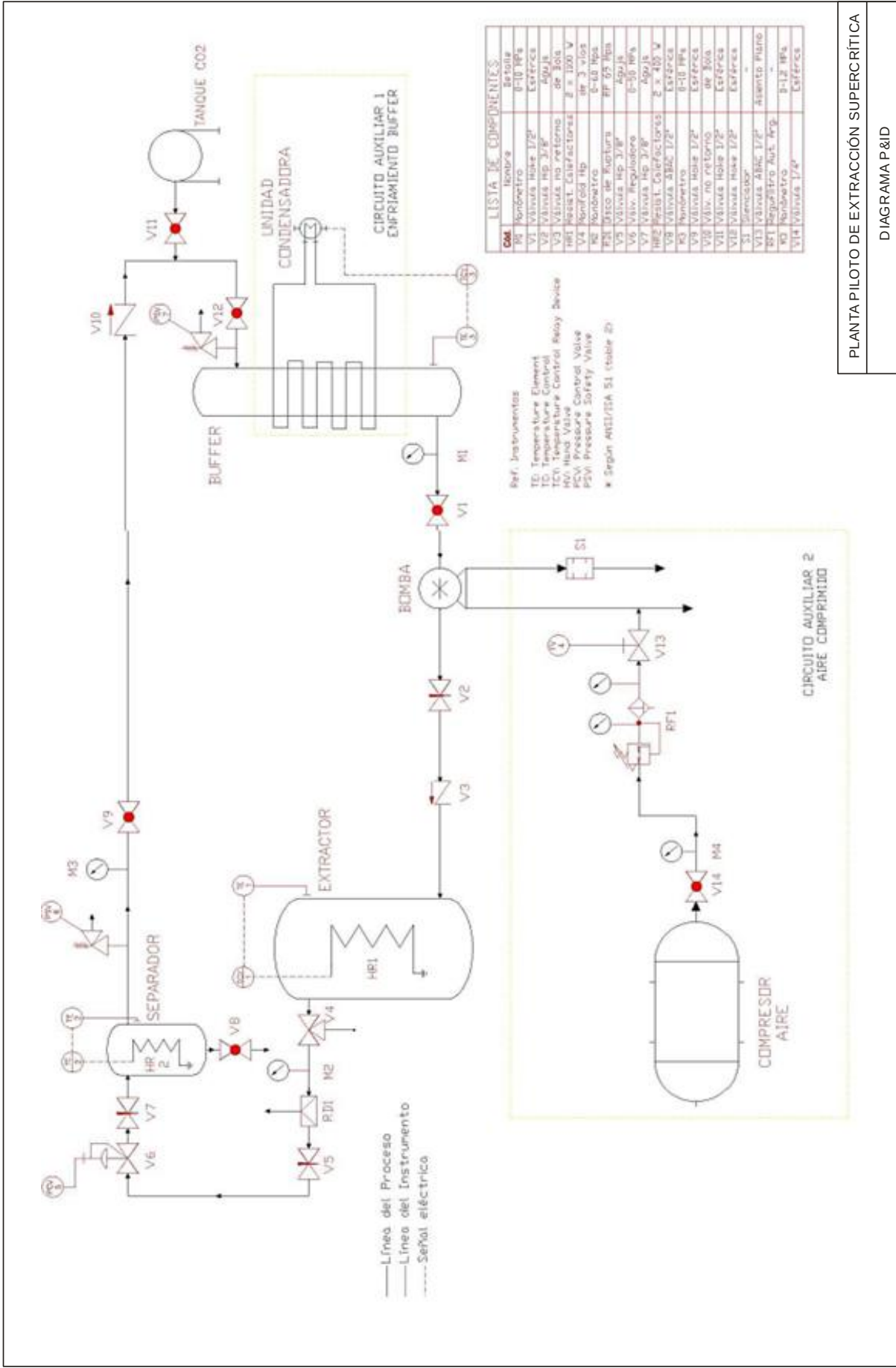
El proceso de extracción supercrítica demuestra respeto por el medio ambiente, garantiza una calidad superior de los productos y menor costo energético; ésto se manifiesta en la concretización del proyecto que permitió la construcción y funcionamiento de la planta piloto de la Universidad Católica de Salta, invitando, además, al desafío de realizar un *scale-up* que mantenga las características del bajo costo que tuvo la primera planta.

Este trabajo da continuidad a ese desafío; mediante la optimización de la planta piloto se logra cuantificar y proyectar la producción a escala comercial, lo que demuestra una vez más la integración y construcción del conocimiento en aras de disminuir los costos y favorecer la eficiencia productiva. La planta piloto sigue teniendo un rendimiento aceptable, pero el conocimiento sobre su funcionamiento ofrece opciones para seguir mejorándolo.

Esta investigación permite, también, conocer el mundo de la Investigación y Desarrollo, relacionado a la Ingeniería Industrial, y ramas como la química, la alimenticia, la farmacéutica, entre otras, abriendo las puertas hacia nuevos conocimientos, además de adquirir contacto con el medio externo como investigadores, laboratorios o proveedores altamente especializados. Por otro lado, fomenta formas alternativas de producción de los recursos naturales explotados en la provincia, como es el caso de la chía, a fin de generar interés en los productores y potenciales clientes.

Sobre la base del estudio realizado, se propone continuar el estudio del aceite de chía con alternativas para su almacenamiento y de esta manera aumentar su valor en el mercado. Además, se puede avanzar hacia la automatización de la planta piloto, lo que ahorrará tiempo en la preparación de los ensayos y en el acondicionamiento y control de la misma.

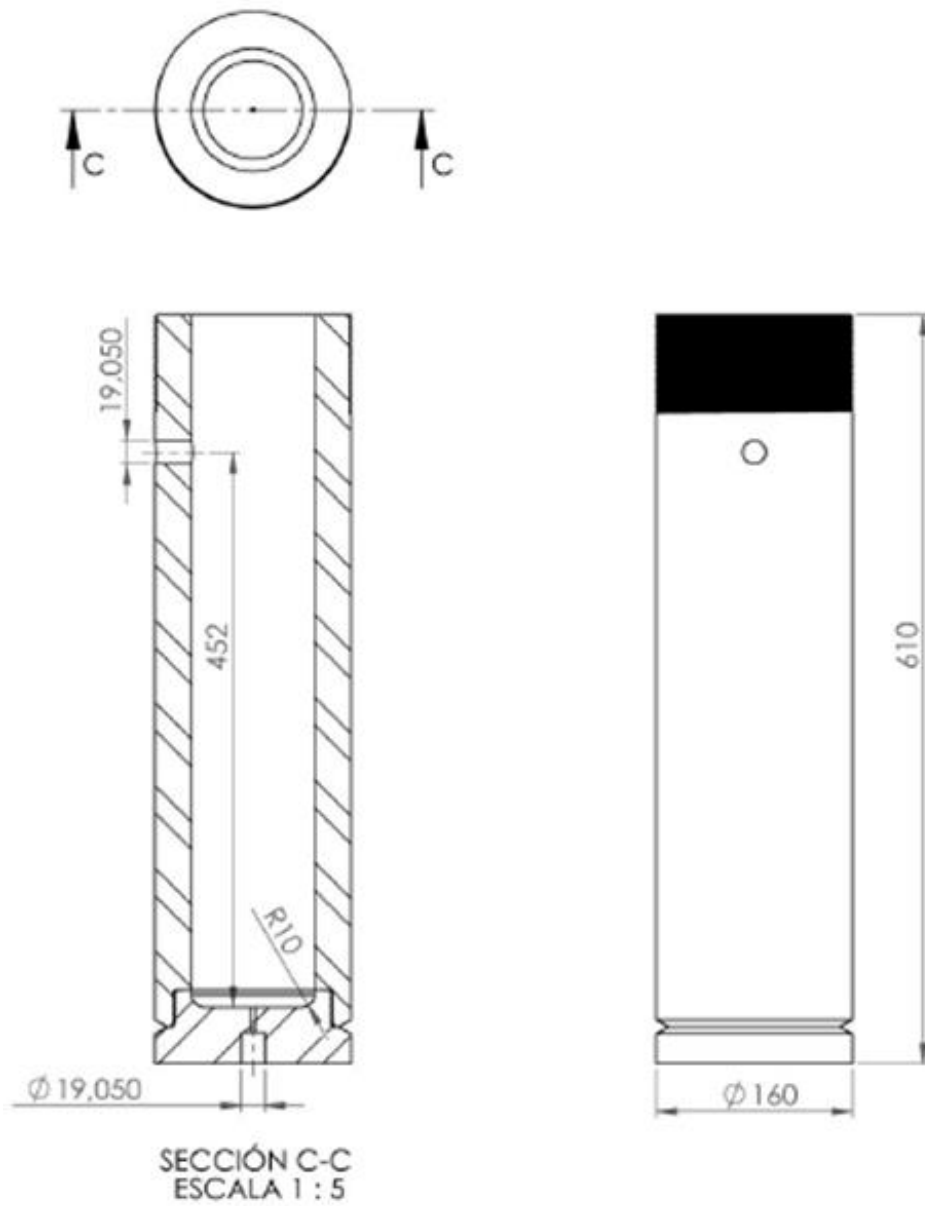
ANEXO I. DIAGRAMA P&ID



PLANTA PILOTO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

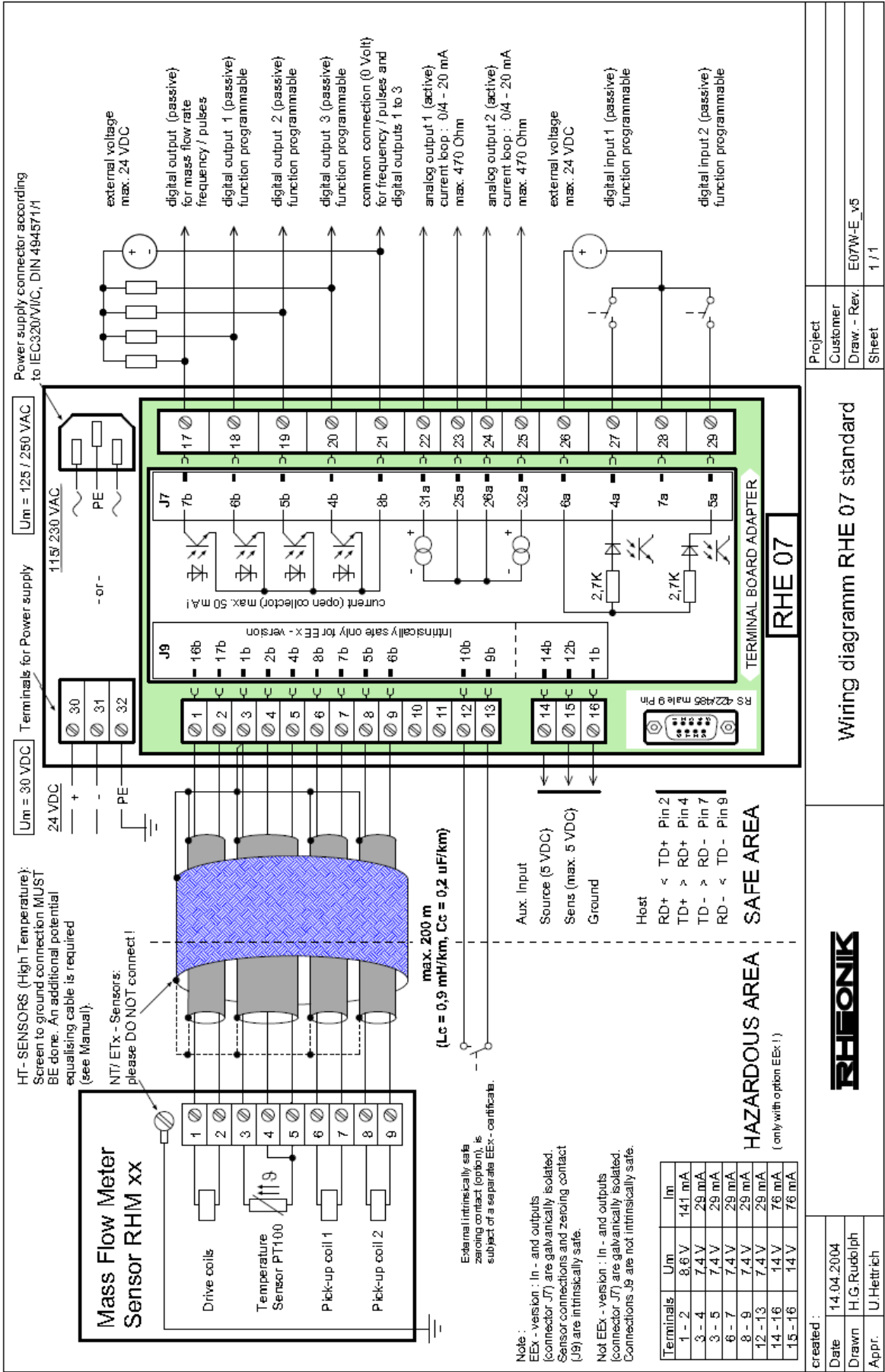
DIAGRAMA P&ID

ANEXO II. PLANO DEL EXTRACTOR



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBIE LA ESCALA	REVISIÓN
	NOMBRE	FIRMA	FECHA				TÍTULO: Planta Piloto de Extracción Supercrítica	
DIBUJ.								
VERIF.								
APROB.								
FABR.								
CALID.						MATERIAL: SAE 4340	Nº DE DIBUJO: Cuerpo Nuevo Extractor	
						PESO:	ESCALA 1:5	HOJA 1 DE 1

ANEXO III. ENSAMBLAJE MEDIDOR DE FLUJO



ANEXO IV. INFORME DE CONTENIDO DE LÍPIDOS Y HUMEDAD EN CHÍA



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA
INIQUI – UNSa - CONICET**



INFORME de COTENIDO de LIPIDOS y HUMEDAD en CHIA

SOLICITADO POR: Emmanuel Cortez

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras de CHIA, rotuladas como: Chía Alquimia Molida Tamiz 20 (CHIA M) y Chía Alquimia Residuo de Extracción 2 (Residuo E2), fueron provistas por el Sr. Emmanuel Cortez.

En las mismas se analizó contenido de lípidos por extracción en Soxhlet, y Humedad según técnicas de AOAC. Los resultados se expresan como porcentajes, en base húmeda.

RESULTADOS

COMPONENTE/ MUESTRA	Chía M	Residuo E2
Humedad (%)	3,47	3,69
Lípidos (%)	37,26	6,04

Salta, 20 de Octubre de 2015

Ing. Qca. Margarita Armada

1



INIQUI – Instituto de Investigaciones para la Industria Química
Avda. Bolivia 5150 – Salta, Capital - ARGENTINA
Tel: +54-(0)387-4255410/409 Tel/FAX: +54-(0)387-4251006 e-mail: iniqui@unsa.edu.ar

ANEXO V. PLANILLAS DE EXTRACCIÓN 1 A 6

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 1				Fecha inicio: 27 /08 /2015			
				Fecha fin: 28 /08 /2015			
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:		100 gr		Diferencia		22 gr	
Peso post Extracción:		78 gr		Pérdida		5,6 gr	
Observaciones:		Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex					
Hora Inicio:		17:25		Presión:		250 Bar	
Hora Fin:		20:00		T° Extractor:		55 °C	
Cilindro CO2:		25 kg		T° Separador:		40 °C	
		27 kg		T° Buffer:		5 °C	
		45 lt					
Cant. de aceite obtenido:		16,4 gr					
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 27/08/15		Hora Inicio: 17:25		Ap: 15 min	Peso botella		156
1	17:40	3,6	1,1	34,6	0	40	2
2	17:55	4,8	2,7	35,2	0	45	3
3	18:10	4,5	3,9	36,9	0	45	3
4	18:25	6,3	5,2	33,8	0	45	5
5	18:40	5,7	6,7	33,7	0	45	7
6	18:55	6,4	8,1	36,2	0	45	9
7	19:10	6,6	9,4	38,5	0	45	10
8	19:25	8,3	11,2	35,4	0	45	11
Fecha: 28/08/15		Hora Inicio: 17:15		Ap: 15 min	Peso botella		24,44
9	17:15	5,7	3,7	33	0	45	0,81
10	17:30 x		5,9	35	5	45	1,71
11	17:45	7,2	7,3	35	5	45	2,21
12	18:00	7,4	8,7	35	5	45	2,62
13	18:15	6,4	10,6	36	6	55	3,07
14	18:30	6,3	12,1	36,5	5	55	3,34
15	18:45	8	13,9	35,4	5	55	3,55
16	19:00	6,8	15,7	38,4	4	55	4,08
17	20:00	6,7	22,6	44,5	4	55	5,4
TOTAL OBTENIDO							16,4

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 2						Fecha inicio: 08/09 /2015	
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:		100 gr		Diferencia		35,56 gr	
Peso post Extracción:		64,44 gr		Pérdida		4,600 gr	
Observaciones:		Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex					
Hora Inicio:		10:30		Presión:		250 Bar	
Hora Fin:		15:00		T° Extractor:		55 °C	
Cilindro CO2:		25 kg		T° Separador:		40 °C	
		Nuevo		T° Buffer:		0 °C	
Cant. de aceite obtenido:		30,960		gr			
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 08/09/2015		Hora Inicio: 10:30		Ap: 30 min	Peso botella		24,570
1	11:30	5	3,9	40	0	55	5,151
2	12:00	4,4	6,4	38,6	0	55,6	11,566
3	12:30	4,3	8,5	37,6	0	55,2	16,035
4	13:00	4,4	11,1	48,4	0	56,3	20,040
5	13:30	6,5	13,6	40,6	0	55,7	24,617
6	14:00	5,8	16,8	44,6	0	55,2	27,596
7	14:30	5,2	19,6	40,4	0	55	29,220
8	15:00	4,6	22,2	40,6	0	55	30,960
FIN							
TOTAL OBTENIDO							30,960

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 3				Fecha inicio: 08/09 /2015			
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:		100 gr	Diferencia		36,73	gr	
Peso post Extracción:		63,271 gr	Pérdida		#####	gr	
Observaciones:		Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex					
Hora Inicio:		16:50	Presión:		250 Bar		
Hora Fin:			T° Extractor:		65 °C		
Cilindro CO2:		25 kg	T° Separador:		40 °C		
			T° Buffer:		0 °C		
Cant. de aceite obtenido:		18,683	gr				
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 08/09/2015		Hora Inicio: 16:50		Ap: 30 min	Peso botella		23,990
1	17:20	5,9	3,1	40	0	65	1,750
2	17:50	4,7	5,8	40,8	0	65,6	4,259
3	18:20	6,4	8,6	41,1	0	65,6	6,947
4	18:50	7,4	11,5	42,9	0	64,8	9,477
5	19:20	5,8	14,6	39,2	0	65,1	11,880
6	19:50	6	17,8	39,4	0	66,7	14,630
7	20:20	5,9	20,6	41,8	0	64,5	16,372
8	20:50	5,8	23,7	38,3	0	64,9	18,683
FIN							
TOTAL OBTENIDO							18,683

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 4				Fecha inicio: 09/09 /2015			
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:	100 gr	Diferencia	100	gr			
Peso post Extracción:	gr	Pérdida	82,105	gr			
Observaciones:	Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex						
Hora Inicio:	12:45	Presión:	250 Bar				
Hora Fin:		T° Extractor:	45 °C				
Cilindro CO2:	25 kg	T° Separador:	40 °C				
		T° Buffer:	0 °C				
Cant. de aceite obtenido:	17,895	gr					
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 08/09/2015		Hora Inicio: 12:45		Ap: 30 min	Peso botella		24,683
1	13:15	3,4	2,1	36,6	0	45,1	0,470
2	13:45	5,2	4,4	41,7	0	46,8	3,167
3	14:15	4,3	6,9	42,1	0	45,8	5,547
4	14:45	4	8,9	42,6	0	45,5	8,257
5	15:15	6,6	11,6	47,8	0	54,8	10,637
6	15:45	5,1	14,6	41,3	0	55,5	13,488
7	16:15	8	17,4	37,2	0	54,9	16,047
8	16:45	5,5	20,6	40	0	55,2	17,895
FIN							
TOTAL OBTENIDO							17,895

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 5					Fecha inicio: 09/09 /2015		
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:		100 gr	Diferencia	100	gr		
Peso post Extracción:		gr	Pérdida	73,063	gr		
Observaciones:		Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex					
Hora Inicio:		18:15	Presión:		250 Bar		
Hora Fin:			T° Extractor:		45 °C		
Cilindro CO2:		25 kg	T° Separador:		40 °C		
			T° Buffer:		0 °C		
Cant. de aceite obtenido:		26,937	gr				
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 09/09/2015		Remojo hasta 19:15		Ap: 30 min	Peso botella		24,763
1	19:45	7,5	3,2	41,3	0	55,3	2,237
2	20:15	7,2	7,1	36,5	0	56,1	7,375
3	20:45	8,7	10,4	41,4	0	56,1	11,005
4	21:15		11,6				14,603
5	21:45		14,6				18,309
6	22:15		17,4				22,162
7	22:45		22,8				26,937
8	23:15						
FIN							
TOTAL OBTENIDO							26,937

Planta Piloto de Extracción Supercrítica							
Planilla de Control de Extracciones							
EXTRACCIÓN 6					Fecha inicio: 20/10 /2015		
Material:		CHÍA - ALQUIMIA S.A.					
Peso antes de la Extracción:		100 gr	Diferencia		100	gr	
Peso post Extracción:		gr	Pérdida		85,771	gr	
Observaciones:		Se realizó la molienda previa del material con una Picadora marca Molinex					
Hora Inicio:		18:15		Presión:		250 Bar	
Hora Fin:				T° Extractor:		45 °C	
Cilindro CO2:		25 kg		T° Separador:		40 °C	
				T° Buffer:		0 °C	
Cant. de aceite obtenido:		14,229		gr			
NOTAS:							
N° Apertura	Hora	Qi	QT	T°Sep	T°Buf	T°Ext	Gr. aceite acumulado
Fecha: 09/09/2015				Ap: 30 min	Peso botella		24,571
1	10:50		3,1	36	0	45	2,177
2	11:20		5,6				5,577
3	11:50	4,8	8,9				6,010
4	12:20	6,8	11,8				8,050
5	12:50		14,7				10,200
6	13:20		17,6				10,613
7	14:20		20,8				12,159
8	14:50						
9	15:20						14,229
TOTAL OBTENIDO							14,229

ANEXO VI. ANÁLISIS DE CONTENIDO DE ACEITE

 Centro Regional Catamarca-La Rioja	EEA Catamarca	LAG RMC 4.1/01-06	 Organismo Argentino de Acreditación Laboratorio de Ensayo LE 219
	LABORATORIO DE ACEITES Y GRASAS	Revisión: 2	
	REGISTRO DE MANUAL DE CALIDAD	Fecha: 13/10/15	
	INFORME DE RESULTADOS	Página 1 de 2	

CLIENTE	MUESTRA/S	RESULTADO/S
Solicitante: Rubén Emmanuel Cortez	Fecha de recepción: 17/02/16	Informe N°: 02/16
Empresa/Proyecto: Tesis de grado p/ Ing. Industrial (UCSalta)	Orden Trabajo N°: 02/16	Fecha de emisión: 22/02/16
Dirección: Dean Funes 585 Dpto 3D- Salta, Argentina	Muestra analizada: 2 muestras de aceite de chia, aprox. 50 ml c/u	
remm.aa@live.com.ar		
alfatol@gmail.com		

Comprobada la integridad de los sellos de las muestras, se procedió a la evaluación de las mismas:

Determinaciones y Metodologías en FRUTA

N° Ingreso	Código	Índice Madurez *	Rendimiento Industrial *	Humedad *	Contenido Graso *	
		Color	Abencor	Gravimétrico	(% MG/HH)	(% MG/MS)
-	-	-	-	-	-	-
-	--	-	-	-	-	-

Determinaciones y Metodologías en ACEITE

N° Ingreso	Código	Acidez (%m/m de Oleico)	Índice de Peróx. (meq.oxi.g./kg aceite)	K232*	K270*	Delta K*	Polifenoles Totales* (ppm Ac. Oleico)	Estabilidad* (horas)
		ISO 660:2009 ≤0,80 ^a	ISO 3960:2007 ≤20,0 ^a	COI/T.20/Doc.Nº19:2010			-	-
02/16	Chia 1	-	29,9	2,67	0,414	0,01	-	-
03/16	Chia 2	-	45,0	2,83	1,569	0,049	-	-

		Composición en ácidos grasos (%m/m ésteres metílicos) - COI/T.20/Doc. Nº24:2001; ISO 5508:1990 ^c												
		Mirístico (C14:0)	Palmitico (16:0)	Palmitoleico (16:1)	Heptadecanoico (17:0)	Heptadecenoico (17:1)	Estearico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:2)	Linoléico (18:3)	Araquídico (20:0)	Gadoléico (20:1)	Behénico (22:0)	Lignocénico (24:0)
		Límites COI ^b												
Nº Ingreso	Código	≤ 0,03 %	7,5-20,0%	0,3-3,5%	≤ 0,3%	≤ 0,3%	0,5-5,0%	55,0-83,0%	2,5-21%	≤ 1,0%	≤ 0,6%	≤ 0,4%	≤ 0,2%	≤ 0,2%
02/16	Chia 1	0,04	6,8	0,06	0,04	-	2,8	6,2	18,8	64,8	0,3	0,1	0,06	-
03/16	Chia 2	0,04	7,4	0,07	0,04	-	2,5	6,3	19,9	63,5	0,2	0,1	0,04	-

^a: Límites para Virgen Extra según Norma COI T15/Doc.Nº3, Rev 8:2015

^b: Límites para aceites de oliva según Norma COI T15/Doc.Nº3, Rev 8:2015

^c: Las Normas empleadas para la determinación de la composición en ácidos grasos no son las versiones vigentes recomendadas por el COI. Este organismo unificó las normas en un nuevo documento (COI/T.20/Doc. Nº33:2015). No obstante el método utilizado no representa cambios en la metodología de ensayo y no afecta los resultados obtenidos.

: Los parámetros marcados con () no están incluidos en el alcance de la acreditación

NOTA: La/s muestra/s fueron tomadas por el cliente.

Este informe se refiere a la porción de muestra ensayada, el mismo no se debe reproducir, sin la aprobación escrita del Laboratorio de Aceites y Grasas.

La suma total de la composición en ácidos grasos puede ser distinta al 100% debido al redondeo.

Observaciones:-


 Responsable Técnico del Laboratorio
 Ing. Qca. (Mgter) María Sol Molina


 Director del Laboratorio
 Ing. Agr. (Mgter) Angel Cesar Matias

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ González Castellanos, Roberto A. (2000). Principios Básicos del Escalado Capítulo 1: Introducción al Escalado Industrial (pp. 2–14). Centro de Estudios de Combustión y Energía (CECYEN) UNIVERSIDAD DE MATANZAS “CAMILO CIENFUEGOS”. Recuperado de: <http://monografias.umcc.cu/monos/2001/MONOGRAFIA10.htm>.
- ² Ramamoorthy, T.P. y M. Elliot. (1993). Mexican Lamiaceae: diversity, distribution, endemism and origin. En Biological Diversity of Mexico. Origin and Distribution. Eds. T. P. Ramamoorthy, R. Bye, A. Lot, J. Fa. Oxford University Press. New York, USA. pp. 513-42.
- ³ Fernández Mosquera, Miguel. (n.d.). Semillas de Chía, un alimento completo. Agosto, 27, 2013, Recuperado de: <http://www.semillasdechia.com/>
- ⁴ Ayerza R, & Coates W. (2005). Chia. Rediscovering a ForgottenCrop of theAztecs (1st ed.) (TheUniversity of Arizona). Tucson, USA.
- ⁵ Matt, B. (2009). *Chia: The Ord Valley's new supercrop*. ABC Rural. Recuperado de: <http://www.abc.net.au/rural>
- ⁶ AZ.Chía. Octubre de 2015. Recuperado de: <http://www.azchia.com/>.
- ⁷ Ayerza, R (Jr) y W. Coates. (1996). Nuevos cultivos industriales: Proyecto Regional del Noroeste de Argentina. En Progreso en nuevos cultivos. Ed. J. Janick, ASHS Press, Alexandria, USA, pp. 45-51.
- ⁸ Gil Hernández, A. (2010). *Tratado de Nutrición* (2nd ed., Vol. 1). Madrid: Médica Panamericana.
- ⁹ Nutri-facts. Ácidos grasos esenciales. Recuperado de: [http://www.nutri-facts.org/fileadmin/redacteur/pdf/PDF At a Glance/ES/acidos grasos esenciales.pdf](http://www.nutri-facts.org/fileadmin/redacteur/pdf/PDF%20At%20a%20Glance/ES/acidos%20grasos%20esenciales.pdf).
- ¹⁰ Vida Naturalia. (n.d.). ¿Qué son los Ácidos Grasos Esenciales? Recuperado de: <http://www.vidanaturalia.com/que-son-los-acidos-grasos-esenciales/>
- ¹¹ Instituto Tomás Pascual. (n.d.). CO2 a Presión, más que una alternativa de bajo Impacto Ambiental a los disolventes orgánicos. Recuperado de: <http://www.institutotomaspascual.es/reportajes/muestra.asp?id=2931>.
- ¹² Lide, David R., ed. CRC (2003). Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. CRC Press.
- ¹³ Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2), 21–33. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
- ¹⁴ Domínguez, Laura y Magali Parzanese. (2013). “*Tecnologías Para La Industria Alimentaria. Fluidos Supercríticos.*” Alimentos Argentinos. Recuperado de: http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/sectores/tecnologia/ficha_01_fluidos.pdf.
- ¹⁵ INTA. “Chía, una alternativa productiva en auge.” *INTA Informa*, Feb. 7, 2012. Recuperado de: <http://intainforma.inta.gov.ar/?p=11751>. Disponible al 22/06/2013.

- ¹⁶ INTA. (Ene. 6, 2012). “Chia: una alternativa productiva para el NOA.” *INTA Informa*. Recuperado de: <http://inta.gob.ar/noticias/chia-una-alternativa-productiva-para-el-noa>. Disponible al 22/06/2013
- ¹⁷ Rodríguez Vallejo, J. (1992). *Historia de la agricultura y de la fitopatología, con referencia especial a México*. Colegio de Post-Graduados en Ciencias Agrícolas. Ciudad de México, México.
- ¹⁸ Sahagun, Bernardino de. (1579). *Historia General de las cosas de la Nueva España*. México. Recuperado de: <https://www.wdl.org/es>.
- ¹⁹ Sahagun, Bernardino de. (1830). *Historia general de las cosas de la Nueva España - Traducido al español* (Vol. 3). México: Imprenta del ciudadano Alejandro Valdés. Recuperado de: <https://www.wdl.org/es>.
- ²⁰ Codex Mendoza (1542). Ed. Francisco del Paso y Troncoso (1925). Museo Nacional de Arqueología, Historia y Etnografía, México DF, México.
- ²¹ Soustelle, J (1955). *La vie quotidienne des aztèques à la veille de la conquête espagnole*. Ed. Hachette, París, Francia.
- ²² Engel, F.A. (1987). *De las begonias al maíz: vida y producción en el Perú antiguo*. Centro de Investigaciones de Zonas Áridas. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú.
- ²³ Cortéz y Lárraz (1958). *Descripción geográfico-moral de la diócesis de Goathemala*. Vol. 20. Guatemala City: Sociedad de Geografía e Historia de Guatemala.
- ²⁴ Rulfo, J. M. (1937). *La chia*. Agricultura. I: 28 – 37.
- ²⁵ Hicks, S. (1966). *Desertplants and people*. Naylor Company, San Antonio, USA.
- ²⁶ Hentry, H.S., M. Mittleman y P.R. McCrohan. (1990). *Introducción de la chía y la goma de tragacanto en los Estados Unidos*. p. 252-256. En: J. Janick y J.E. Simon (eds.), *Avances en Cosechas Nuevas*. Prensa de la Madera, Portland, O.
- ²⁷ Burkart, A. (1979). *Flora Ilustrada de Entre Ríos (Argentina)*. Vol. 5. Colección Científica INTA, Buenos Aires, Argentina, 606 p.
- ²⁸ Sydenham, Edwards & John Lindley. (1819). *The Botanical Register: Consisting of Coloured Figures of Exotic Plants Cultivate in British Gardens* (Vol. 5). London: Jame Ridway. Recuperado de: <https://archive.org/stream/botanicalregist05edwagoog#page/n5/mode/2up>
- ²⁹ Martínez M (1959). *Plantas Útiles de la Flora Mexicana*. Ediciones de Botas, DF, México, pp. 198-202.
- ³⁰ Ramamoorthy, T.P. (1985). *Salvia* L. En *Flora Fanerógama del Valle de México*. Volumen II (Dicotiledóneas). Eds. J Rzedowski, GC De Rzedowski, Instituto Politécnico Nacional de México, DF, México, pp. 298-310.
- ³¹ Cahill, J.P. (2005). Human selection and domestication of chia (*Salvia hispanica* L.). *Gen Res CropE* vol 51: 773-781.

- ³² Club Salud Natural. (2012). Las semillas de chía. Recuperado de: <http://www.clubsaludnatural.com/>.
- ³³ Ixtaina, V. Y. (2010). Caracterización de la semilla y el aceite de chía (*Salvia hispanica* L.) obtenido mediante distintos procesos: aplicación en tecnología de alimentos (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. La Plata.
- ³⁴ United States Department of Agriculture - USDA (2002). Nutrient Data base for Standard Reference. Release 15, Nutrient. Data Laboratory, Beltsville Research Center, US. Department of Agriculture, Pennsylvania, USA.
- ³⁵ Ayerza, R. (Jr) y W. Coates. (2004). Protein and oil content, peroxide index and fatty acid composition of chia (*Salvia hispanica* L.) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America. *TropSci* 44:131-135.
- ³⁶ Diario Oficial de la Unión Europea (2009). Autorización de la comercialización de semillas de chía (*Salvia hispanica*) como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) N° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo.
- ³⁷ Ayerza, R. y W. Coates. (1999). An omega-3 fatty acid rich chia diet: its influence on fatty acid composition, cholesterol and oil content. *Canadian Journal of Animal Science*, 79:53-58.
- ³⁸ Bhatti, R.S. (1993). Further compositional analyses of flax: mucilage, trypsin inhibitors and hydrocyanic acid. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 70(9):899-904.
- ³⁹ Gutiérrez, L. F., L. M. Rosada & Jiménez, Á. (2011). Chemical composition of Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds and characteristics of their lipid fraction. *Grasas y Aceites*, 62(1), 76–83. <http://doi.org/10.3989/gya044510>.
- ⁴⁰ Ayerza, R. y Wayne Coates. (2006). Chía, redescubriendo un olvidado alimento de los aztecas (1 ed.). Buenos Aires.
- ⁴¹ Simopoulos, A.P. (2003) Common statement. In: Proceedings, First International Congress on the Columbus Concept De Meester F (ed). pp. 157–178. Bastogne, Belgium: Belovo S.A.
- ⁴² CIARA (2015) Cámara de la Industria Aceitera Argentina. Recuperado de: <http://www.ciaracec.com.ar/>.
- ⁴³ Scalise, Jorge (n.d.). (2015). *Caracterización y diagnóstico de la cadena de valor de la chía en la Argentina*. Argentina: Ministerio de Agroindustria de la Nación. Recuperado de: <http://www.ucar.gob.ar/>.
- ⁴⁴ Ayerza, Ricardo and Wayne Coates (2007) "Seed Yield, Oil Content and Fatty Acid Composition of Three Botanical Sources of Ω -3 Fatty Acid Planted in the Yungas Ecosystem of Tropical Argentina." *Tropical Science* 47, no. 4 (December 2007): 183–87. doi:10.1002/ts.211.
- ⁴⁵ La Gaceta. (June 24, 2014) "La siembra de chía creció más de cuatro veces." Recuperado de: <http://www.lagaceta.com.ar/nota/595695/economia/siembra-chia-crecio-mas-cuatro-veces.html>.

- ⁴⁶ Salta Agropecuaria. (2014) “Nueva Planta de Proceso de semillas y granos en el Valle de Lerma.” Recuperado de: <http://www.saltaagropecuaria.com.ar/nueva-planta-de-proceso-de-semillas-y-granos-en-el-valle-de-lerma.html>.
- ⁴⁷ La Gaceta. (Agosto, 16 de 2013). “En el NOA se perdió entre el 70% y El 80% de la producción de chía, debido a la Sequía.”
- ⁴⁸ “Introduction of New Food Products with Voluntary Health-and Nutrition- Related Claims, 1989-2010”. USDA, Febrero de 2013.
- ⁴⁹ Código Alimentario Argentino. (2013). Capítulo XI: Alimentos vegetales. Recuperado de: http://www.anmat.gov.ar/webanmat/codigoa/Capitulo_XI.pdf.
- ⁵⁰ Código Alimentario Argentino. (2009). Capítulo XIX - Harinas, concentrados, aislados y derivados proteínicos. Recuperado de: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_XIX.pdf.
- ⁵¹ Chia Seed. (2013). Aceite Omega 3 de Chía. Recuperado de: <http://www.chiaseedargentina.com/nuestrosproductos.php?idioma=es>.
- ⁵² Código Alimentario Argentino. (2009). Capítulo XVII - Alimentos de régimen o dietéticos. Recuperado de: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XVII.pdf.
- ⁵³ Bockisch, M. (1998). Extraction of vegetable oils. En *Fats and oilshandbook*. AOCS Press, Champaign, USA.
- ⁵⁴ Acosta Moreno, M. C. (n.d.). Evaluación y escalamiento del proceso de extracción de aceite de aguacate utilizando tratamiento enzimático. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- ⁵⁵ Mattea, M.A. (1999). Fundamentos sobre el prensado de semillas oleaginosas. *Aceites Grasas*: 427-431.
- ⁵⁶ Sträle Plant Oil Presses. Catálogo. (Marzo, 2016). Recuperado de: <http://www.bestoilpresses.com/>.
- ⁵⁷ Anton Fries. Catálogo. (Marzo, 2016) Recuperado de <http://www.anton-fries.de/oilpress/en/10802/index.php>.
- ⁵⁸ Brunner, G. (1994). *Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Darmstadt : New York: Steinkopff ; Springer.
- ⁵⁹ Gracia Fernández, I. (1999). *Obtención de aceite de orujo mediante fluidos supercríticos*. Universidad de Castilla - La Mancha, Ciudad Real.
- ⁶⁰ McHugh, M. A. & V. J. Krukonis. (1994). *Supercritical fluid extraction: principles and practice* (2nd ed). Boston: Butterworth-Heinemann.
- ⁶¹ O’Brien et al. (1990). Caffeine recovery from supercritical carbon dioxide. Disponible en Google Patents.
- ⁶² Zosel, K. et al. (1974). Processes for the direct decaffeination of aqueous coffee extract solution. Disponible en Google Patents.

- ⁶³ Katz et al. (1985). Separate recovery of caffeine and coffee solids adsorbed on activated carbon. Disponible en Google Patents.
- ⁶⁴ Ambrogi et al (2000) Special features of scf solid extraction of natural products: deoiling of wheat gluten and extraction of rose hip oil. Germany. Technical University of Hamburg - Harburg. Recuperado de: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322000000300009&script=sci_arttext.
- ⁶⁵ Martinez, J. L. (2008). *Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- ⁶⁶ Bart, H.J. & S. Pilz. (2011). *Industrial scale natural products extraction*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- ⁶⁷ Tita, G. J. (2012). Diseño y construcción de un planta piloto multiprósito de CO₂ supercrítico (Proyecto de Grado). Universidad Católica de Salta.
- ⁶⁸ Maximator (2015). Assembly Instructions for High-Pressure Pumps
- ⁶⁹ High Pressure Equipment Company. (2016). High-Pressure Valves, Fittings and Tubing. Recuperado de: <http://www.highpressure.com/>
- ⁷⁰ ABAC (2016). Uniones para tubos ABALOK. Recuperado de: <http://www.abalok.com.ar/>.
- ⁷¹ Rheonik (2004). Operation Manual – Rheonik Mass Flowmeter. Recuperado de: www.rheonik.de.
- ⁷² Coates, Wayne. (2011). Chapter 37: Whole and Ground Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds, Chia Oil – Effectsoon Plasma Lipidsand Fatty Acids. Nuts & Seeds in Health and Disease Prevention. Academic Pressisanim print of Elsevier. pp. 309-315.
- ⁷³ Uribe, J. A. R., Perez, J. I. N., Kauil, H. C., Rubio, G. R., & Alcocer, C. G. (2011). Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(2), 174–178. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.007>.
- ⁷⁴ Mezzomo, N., J. Martínez, J. & S. Ferreira. (2009). Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *The Journal of Supercritical Fluids*, 51(1), 10–16. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.07.008>.
- ⁷⁵ Cornejo, M. P. y G. J. Tita. (2011). Extracción de aceite de Chía con CO₂ supercrítico. Estudio preliminar. *En Cuadernos de la Facultad de Ingeniería e Informática* (Vol. 6, pp. 21–28). Salta: EUCASA. Recuperado de: <http://www.ucasal.net/eucasa/documentos/cuadernos-ing-6.pdf>.
- ⁷⁶ Cocero, M. & J. García. (2001). Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂+saturated alcohol — I. Desorption model. *The Journal of Supercritical Fluids*, 20(3), 229–243. Recuperado de: [http://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00068-7](http://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00068-7).
- ⁷⁷ NIST, (Mar. 2016). Recuperado de: <http://web book.nist.gov>.

- ⁷⁸ York, P., B. Shekunov, & U. B. Kompella. (2004). *Supercritical fluid technology for drug product development*. New York: M. Dekker.
- ⁷⁹ Steven Brummerstedt Iversen et al. (n.d.). The World's First Commercial Supercritical Wood Treatment Plant. Recuperado de: <http://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Versailles/Papers/Pe1.pdf>.
- ⁸⁰ FLS miljø. (Nov. 2015) Recuperado de: www.flsmiljo.com.
- ⁸¹ Superwood. (Nov. 2015) Recuperado de: www.supertrae.dk.