



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **PARÁMETROS FENOMENOLÓGICOS, MODELO Y ESCALADO DE LA EXTRACCIÓN DE BETA-CAROTENO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

**Sara Hincapié Avila**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Química  
Medellín, Colombia  
2016



# **PARÁMETROS FENOMENOLÓGICOS, MODELO Y ESCALADO DE LA EXTRACCIÓN DE BETA-CAROTENO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

**Sara Hincapié Avila**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Directora:

Título (Msc.) Blanca Lucia Cardona Salazar

Codirector:

Título (Ph.D) Carlos Arturo Londoño Giraldo

Línea de Investigación:

Desarrollo e Innovación de Procesos y Productos Grupo de Investigación:

**GRIAL**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingenierías

Medellín, Colombia

2016



*A Dios*

*Quien me ha brindado mi maravillosa familia  
y quien se encarga de dirigir mi vida abriendo  
y cerrando las puertas en el momento  
adecuado.*



## **Agradecimientos**

A la Corporación Universitaria Lasallista y en su nombre al Doctor Julián Alberto Londoño Londoño director del grupo de investigación en Ingeniería de Alimentos (GRIAL), en el cual se desarrollan procesos de directa aplicación para solventar las necesidades del país.

A la Magister Blanca Lucia Cardona Salazar, docente de la Corporación Universitaria Lasallista, una persona con una verdadera vocación docente que me ha guiado en cada paso de mi carrera profesional.

A la Doctora Helena Sovová investigadora del Instituto de Química y Procesos Fundamentales (ICPF) de Republica Checa, miembro del grupo de trabajo de tecnologías de alta presión de la federación europea de Ingeniería química. Por compartir sus conocimientos en cuanto a modelación de extracciones mediante la tecnología de fluidos supercríticos a beneficio del desarrollo tecnológico.

Al PhD Carlos Arturo Londoño Giraldo, docente de la Universidad Nacional de Colombia, por su sentido de cooperación universitaria, lo cual ha logrado que este trabajo se desarrolle con éxito.



## Resumen

El Beta-caroteno, lípido bio-activo color naranja, precursor de la vitamina A (Subra, Castellani, & Jest, 1998), es un compuesto que puede ser extraído mediante la tecnología de fluidos supercríticos, (tecnología limpia y altamente selectiva), este caroteno se encuentra en matrices como la Uchuva "*Physalis peruviana*". Hasta ahora no se contaba con un modelo de base fenomenológica que describiera su extracción desde una matriz de este tipo.

Para la comprensión del fenómeno se seleccionaron números adimensionales por medio del teorema Pi de Buckingham, que pudieran presentar una correlación frente a los rendimientos, estos parámetros no resultaron tener una respuesta directa, pero se desarrolló una ecuación para la obtención de la difusividad, partiendo de las condiciones del solvente y los parámetros morfológicos del sustrato. Se encontraron, grandes diferencias en los rendimientos entre los procesos por flujo continuo o por lotes, para ambos se realizó la modelación y posteriormente se escaló para el proceso por lotes desde equipo escala laboratorio a uno escala piloto, se evaluaron los resultados en el equipo piloto de acuerdo al modelo, concluyendo que al igual que en la cinética del equipo escala laboratorio, el modelo de arrastre es el más adecuado en el principio de la extracción y el modelo de células, es más adecuado hacia el final de la misma.

**Palabras clave:** Beta-caroteno, Extracción, Modelación, Fluidos supercríticos, Uchuva, Escalado.

## Abstract

The Beta-carotene, orange bio-active lipid, forerunner of vitamin A (Subra, Castellani, & Jest, 1998), is a compound that can be extracted by supercritical fluid technology (clean and highly selective technology) this carotene is found in matrices such as Uchuva "*Physalis peruviana*." moreover it not had a phenomenological model describing the extraction from an array of this type.

To explain the phenomenon dimensionless numbers were selected by Pi de Buckingham theorem, which could present a correlation to the yields, these parameters are not found to have a direct answer, but an equation for obtaining the diffusivity was developed, based on the solvent conditions and morphological parameters of the substrate. were found large differences in yields between processes by continuous flow or batch, for both the modeling was performed and subsequently was scaled up the batch process from equipment of laboratory scale to the pilot scale, the results were evaluated in the pilot equipment according to the model, concluding that as in the kinetics of equipment of laboratory scale, plug model is most suitable in the beginning of the extraction and cell model is more appropriate to the end of it.

**Keywords:** Beta-carotene, Extraction, Modeling, Supercritical fluids, Uchuva, Scale up.

# Contenido

## PARÁMETROS FENOMENOLÓGICOS, MODELO Y ESCALADO DE LA EXTRACCIÓN DE BETA-CAROTENO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS I

Abstract.....	2
Contenido .....	3
Lista de ecuaciones .....	6
Lista de tablas .....	7
Lista de ilustraciones.....	8
Lista de símbolos y abreviaturas .....	9
Introducción .....	11
Capítulo 1.....	15
<b>Marco Referencial .....</b>	<b>15</b>
1.1    Metodologías de extracción.....	15
1.1.1    Extracción con solventes .....	15
1.1.2    Extracción asistida por ultrasonido.....	16
1.1.3    Extracción con presión.....	16
1.2    Extracción por fluidos en estado supercrítico .....	17
1.2.1    Proceso operativo.....	18
1.2.2    Sustancias aptas para llegar al estado supercrítico .....	19
1.2.3    Extracción de carotenos por FSC .....	21
1.3    Modelos Planteados.....	22
1.3.1    Clasificación de los modelos según el grado de complejidad.....	22
1.3.2    Bases del modelo .....	23
1.4    Flujos del proceso .....	24
1.4.1    Discontinua o por baches .....	24
1.4.2    Flujo continuo .....	25
1.5    Escalado .....	27
1.5.1    Principio de semejanza.....	27
1.5.2    Solubilidad como límite para la extracción .....	27
1.5.3    Difusividad como límite para la extracción .....	28
1.5.4    Solubilidad y difusividad limitantes de la extracción .....	28
1.5.5    Relación con números adimensionales.....	28
1.5.6    Relación de flujos .....	29
Capítulo 2.....	30
<b>Determinación de parámetros fenomenológicos que afectan la extracción.....</b>	<b>30</b>
2.1    De los parámetros fenomenológicos .....	30
2.2    Parámetros a Evaluar Según Pi de Buckingham .....	30
2.2.1    Lista de parámetros importantes.....	30
2.2.2    Lista con dimensiones primarias.....	31

2.2.3 Reducción .....	31
2.2.4 Parámetros repetitivos.....	31
2.2.5 Determinación de las Pi.....	31
2.3 Extracciones por flujo continuo .....	33
2.3.1 Metodología .....	33
2.3.2 Resultados.....	34
2.3.3 Análisis.....	38
2.4 Extracción por baches .....	38
2.4.1 Metodología .....	38
2.4.2 Resultados .....	39
2.4.3 Análisis.....	43
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>44</b>
<b>Cinética y modelos .....</b>	<b>44</b>
3.1 Modelos a evaluar.....	44
3.1.1 Modelo de células intactas y rotas.....	45
3.1.2 Modelo de arrastre .....	46
3.2 Modelación para extracción discontinua .....	46
3.2.1 Modelo discontinuo de células intactas y rotas.....	47
3.2.2 Modelo discontinuo de arrastre .....	47
3.2.3 Resultados simulaciones discontinuas .....	48
3.2.4 Análisis.....	49
3.3 Modelación para flujo continuo.....	49
3.3.1 Modelo flujo continuo de células intactas y rotas.....	49
3.3.2 Modelo flujo continuo de arrastre .....	50
3.3.3 Resultados simulaciones flujo continuo .....	51
3.3.4 Análisis.....	51
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>53</b>
<b>Escalado del proceso .....</b>	<b>53</b>
4.1 Puesta en marcha del equipo piloto .....	53
4.1.1 Semejanza geométrica.....	54
4.1.2 Semejanza térmica.....	55
4.1.3 Semejanza química.....	55
4.1.4 Conservación de parámetros relevantes en la modelación.....	55
4.2 Cinética y modelo .....	56
4.3 Análisis .....	57
<b>Conclusiones .....</b>	<b>58</b>
<b>Anexo 1: Lectura cromatográfica .....</b>	<b>61</b>
<b>Anexo 2: Preparación material vegetal, Uchuva (<i>Physalis Peuviana</i>).....</b>	<b>65</b>
<b>Anexo 3: Extracción por fluidos supercríticos por baches escala laboratorio .....</b>	<b>68</b>
<b>Anexo 4: Preparación material vegetal Tomate (<i>Lycopersicum esculentum</i>).....</b>	<b>69</b>
<b>Anexo 5: Extracción por fluidos supercríticos flujo continuo escala laboratorio.....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo 6: Construcciones experimentales de cinéticas de extracción .....</b>	<b>72</b>

<b>Bibliografía .....</b>	<b>73</b>
---------------------------	-----------

## Lista de ecuaciones

Ecuación 1 Rendimiento total.....	33
Ecuación 2 Concentración BC .....	33
Ecuación 3 Rendimiento BC en tomate.....	34
Ecuación 4 Difusividad.....	43
Ecuación 5 Balance de masa modelo discontinuo BIC.....	47
Ecuación 6 Transferencia de masa modelo discontinuo BIC.....	47
Ecuación 7 Equilibrio modelo discontinuo BIC .....	47
Ecuación 8 Rendimiento de la extracción modelo discontinuo BIC .....	47
Ecuación 9 Balance de masa modelo discontinuo PF .....	47
Ecuación 10 Transferencia de masa modelo discontinuo PF .....	48
Ecuación 11 Equilibrio modelo discontinuo PF .....	48
Ecuación 12 Balance de masa extracciones continuas BIC .....	50
Ecuación 13 Transferencia de masa extracciones continuas BIC .....	50
Ecuación 14 Equilibrio extracciones continuas BIC.....	50
Ecuación 15 Rendimiento extracciones continuas BIC.....	50
Ecuación 16 Balance de masa extracciones continuas PF.....	50
Ecuación 17 Transferencia de masa extracciones continuas PF.....	50
Ecuación 18 Equilibrio extracciones continuas PF .....	50
Ecuación 19 Rendimiento de la extracción continuas PF .....	51

# Lista de tablas

Tabla 1 Condiciones solventes para llegar a estado supercrítico (Reid , Poling, & Prausnitz, 1987) .....	20
Tabla 2 Comparación tecnologías de extracción .....	21
Tabla 3 Parámetros de renombre en FSC .....	30
Tabla 4 Dimensiones primarias .....	31
Tabla 5 Reducción .....	31
Tabla 6 Parámetros repetitivos .....	31
Tabla 7 Extracciones BC a partir de tomate .....	34
Tabla 8 Rendimientos según variables adimensionales en tomate.....	36
Tabla 9 BC a partir de uchuva .....	39
Tabla 10 Rendimientos según variables adimensionales en Uchuva tomados con cinética .....	39
Tabla 11 Rendimientos según variables adimensionales en Uchuva tomados sin cinética .....	41
Tabla 12 Escalado, datos real, BIC y PF .....	56

## Lista de ilustraciones

Ilustración 1 Diagrama de fases para condiciones supercríticas del dióxido de carbono Pc-presión crítica. Tc temperatura crítica. ....	17
Ilustración 2 Esquema simplificado de un extractor de fluidos supercríticos. Adaptado de (Arango Ruiz, 2016).....	18
Ilustración 3 Extractor fluidos supercríticos un paso (Fuente propia).....	19
Ilustración 4 Superficie de respuesta Extracto de BC flujo continuo a partir de tomate ....	35
Ilustración 5 Relación entre rendimiento de BC y numero de Fourier, matriz tomate .....	36
Ilustración 6 Relación entre rendimiento de BC y numero de Schmidt, matriz tomate .....	36
Ilustración 7 Relación entre rendimiento de BC y numero $\pi_1$ , matriz tomate .....	37
Ilustración 8 Relación entre rendimiento de BC y numero de Reynolds, matriz tomate .....	37
Ilustración 9 Relación entre rendimiento de BC y numero $\pi_4$ , matriz tomate .....	38
Ilustración 10 Relación entre rendimiento de BC y numero Schmidt, matriz Uchuva con cinética .....	40
Ilustración 11 Relación entre rendimiento de BC y numero Fourier, matriz Uchuva con cinética .....	40
Ilustración 12 Relación entre rendimiento de BC y numero Schmidt, matriz Uchuva sin cinética .....	41
Ilustración 13 Relación entre rendimiento de BC y numero Fourier, matriz Uchuva sin cinética .....	42
Ilustración 14 Co-relación entre números adimensionales Fourier y Schmidt.....	42
Ilustración 15 Periodos en extracción FSC adaptado de: (M.M.R. de Melo, 2014) .....	45
Ilustración 16 Desplazamiento de la concentración en las partículas .....	48
Ilustración 17 Rendimiento modelo discontinuo PF .....	48
Ilustración 18 Comparación modelos y datos reales extracciones discontinuas .....	49
Ilustración 19 Comparación de modelos y datos reales en flujo continuo.....	51
Ilustración 20 Equipo fluidos supercríticos escala piloto .....	54
Ilustración 21 Tanque interior del extractor .....	54
Ilustración 22 Proporcionalidad Altura - Diámetro .....	55
Ilustración 23 Comparación con modelos y extracción real del proceso de escalado.....	56
Ilustración 24 Cromatógrafo .....	62
Ilustración 25 Uchuvas Frescas lavadas y desinfectadas.....	65
Ilustración 26 Liofilizador.....	66
Ilustración 27 Uchuvas Liofilizadas .....	66
Ilustración 28 Molino .....	66
Ilustración 29 Tamiz.....	67
Ilustración 30 Equipo FSC bach.....	68
Ilustración 31 Tomate lavado y desinfectado .....	69
Ilustración 32 Cortes del tomate.....	70
Ilustración 33 Secado en lecho .....	70
Ilustración 34 Tomate seco .....	70
Ilustración 35 Equipo FSC flujo continuo.....	71

# Lista de símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
<i>D</i>	Difusividad	m <sup>2</sup> /seg	
<i>v</i>	Velocidad	m/seg	
<i>K<sub>f</sub></i>	Coeficiente de transferencia de masa del solvelte	delm/seg	
<i>K<sub>s</sub></i>	Coeficiente de transferencia de masa material seco	delm/seg	
<i>m</i>	Masa	Kg	
<i>L</i>	Longitud	m	
<i>t</i>	Tiempo	seg	
<i>Sc</i>	Schmidt	1	Numero adimensional
<i>Fo</i>	Fourier transferencia de masa	1	Numero adimensional
<i>Re</i>	Reynolds	1	Numero adimensional
<b>M</b>	Masa de solvente que entra al extractor	Kg	
<b>X</b>	Concentración de BC en el material seco	Kg d,m.	BC/Kg
<b>X*</b>	Concentración de BC en la superficie del material seco	Kg d,m	BC/Kg
<b>Q</b>	Flujo del solvente	Kg CO <sub>2</sub> /seg	
<b>Y</b>	Concentración de BC en el solvente	Kg CO <sub>2</sub>	BC/Kg
<b>W</b>	Carga de material seco	Kg d,m	
<b>X<sub>i</sub></b>	Concentración de BC en células intactas	Kg d,m	BC/Kg
<b>X<sub>B</sub></b>	Concentración de BC en células rotas	Kg d,m	BC/Kg
<b>Ao</b>	Área de partícula por unidad de volumen	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	
<b>VE</b>	Volumen vacío en el extractor	m <sup>3</sup>	
<b>Y<sub>s</sub></b>	Solubilidad de BC en el solvente	Kg CO <sub>2</sub>	BC/Kg
<b>tr</b>	Tiempo de residencia	Seg	t/T
<b>Vt</b>	Volumen del extractor	m <sup>3</sup>	
<b>tf</b>	Tiempo característico de trasferencia de masa	seg	ε/kf ao
<b>K</b>	Coeficiente de patición	Kg d,m/ CO <sub>2</sub>	kgRelación de concentraciones
<b>Y*</b>	Concentración de BC en el solvente cerca de la partícula	Kg CO <sub>2</sub>	BC/ Kg
<b>e</b>	Extracto obtenido	Kg BC	

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\rho_s$	Densidad del solvente	Kg /m <sup>3</sup>	Masa/volumen
$\mu$	Viscosidad	Kg/m seg	
$m$	transferencia de masa	Kg BC/seg	
$m_{\square}$	Trasferencia de masa de células rotas	Kg BC/seg	
$m_{\square}$	Transferencia de masa de células intactas	Kg BC/seg	
$\rho_f$	Densidad del sustrato	Kg d,m/m <sup>3</sup>	
$\tau$	Tao	1	Tiempo adimensional
$E$	Espacio libre	%	V CO <sub>2</sub> /Vt
$\gamma$	Relación de masa totales	Kg CO <sub>2</sub> /Kg d,m	
$l$	Distancias de analíticas en cambios de concentración	dem	
$L$	Longitud total del extractor	m	

### Subíndices

Subíndice	Término
D,m	Sustrato
CO <sub>2</sub>	Dioxido de carbono (solvente)

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
BIC	Modelo de células intactas y células rotas
CER	Periodo de velocidad constante de extracción
FER	Periodo de decrecimiento de velocidad de extracción
DC	Periodo de difusión controlada
PF	Modelo de arrastre
FSC	Fluidos supercríticos
EFS	Extracción por fluidos supercriticos

# Introducción

Pese a la viabilidad de obtener compuestos como carotenos y las múltiples extracciones que se han encontrado de ellos mediante la tecnología de fluidos supercríticos en productos agronómicos de América Latina (reporte que se puede encontrar en: (del Valle , de la Fuente , & Cardarelli, 2004)), no existía una concertación de los parámetros que más afectan la extracción del Beta-caroteno, a partir de una matriz vegetal tipo Uchuva (*Physalis peruviana*.) de características fisicoquímicas propias de la matriz como: porosidad, difusividad, densidad, humedad, entre otros criterios que se definieron relevantes en el proceso de extracción mediante FSC y dieron lugar a una clara selección de un modelo que representa el fenómeno, para así proceder al escalado entre un equipo de volumen pequeño (escala laboratorio) y uno de volumen semi-industrial (escala piloto).

La extracción de compuestos bio-activos presentes en la naturaleza, se ha llevado a cabo tradicionalmente, bajo técnicas como: extracción con solventes, extracción por presión o por ondas, entre otras; estas técnicas si bien, en ciertos casos pueden dar un alto rendimiento, no logran una gran selectividad de los componentes extraídos, o dejan trazas del material extractor, que usualmente se remueven de manera casi total por medio de temperatura, pudiendo degradar así el extracto. Por otra parte la extracción por medio de la tecnología de fluidos supercríticos, logra una mejor selectividad del material a extraer y como por lo general el material extractor en condiciones ambientales es un gas, éste, debido a su volatilidad es retirado fácilmente tanto de la materia prima como del extracto, al exponerlo a condiciones atmosféricas.

Múltiples extracciones de Beta-caroteno, por medio de la tecnología de fluidos supercríticos, dan cuenta de condiciones diferentes, bajo las cuales se ha logrado realizar el procedimiento por medio de esta tecnología, estas investigaciones reportan diseños experimentales, en los cuales varían condiciones tales como la presión, la temperatura y el flujo; estas separaciones se ha partido de múltiples matrices como: Beta-caroteno en forma libre, hasta su extracción desde múltiples matrices vegetales, como Mora amarilla "*Rubus chamaemorus*", Árboles de mora (corteza, hojas, corteza de la raíz) "*Morus alba*", Árbol de palma de aceite (núcleo, hojas, fibras del mesocarpio) "*Elaeis guineensis*", Tomate (semilla, pulpa de fruta, piel) "*solanum lycopersicon, syn. Lycopersicon esculentum*", Albaricoque (Pulpa, bagazo) "*Prunus armeniaca*", Zanahoria "*Daucus carota*.", calabaza "*Curcubita moschata*" (M.M.R. de Melo, 2014) (Sovová & Stateva, Supercritical Fluid Extraction From Vegetable Materials, 2011), hasta ahora no se había analizado esta extracción, partiendo desde una matriz vegetal tipo Uchuva "*Physalis peruviana*", altamente rica en este compuesto.

El proceso de modelar el fenómeno de transferencia que ocurre en una extracción por fluidos supercríticos (EFS), "suele involucrar las curvas de análisis de extracción con aspectos de cinética y termodinámica, relacionados cuantitativamente. Lo anterior tiene

grandes ventajas para estudios de escalado y optimización, así como para evaluaciones económicas” (M.M.R. de Melo, 2014)

Algunos estudios que han modelado el proceso de extracción de Beta-caroteno mediante FSC, encontramos el de Subra, Castellani, & Jest (1998) a partir de Zanahoria mediante un modelo empírico, el de Döker, Salgin, Sanal, Mehmetoglu, & Calimili (2004) desde Albaricoque y Aloe Vera, mediante un modelo de comprensión fenomenológica.

En lo que respecta al escalado de la extracción del Beta-caroteno, mediante dióxido de carbono, en estado supercrítico, se han llevado a cabo, múltiples procesos, en los cuales el escalado se hace teniendo en cuenta el extracto total incluyendo el Beta-caroteno, sin embargo no se conocía hasta ahora un estudio que haya basado sus esfuerzos, en el escalado teniendo en cuenta exclusivamente el Beta-caroteno.

Este trabajo de maestría analizó lo ocurrido cuando el dióxido de carbono en estado supercrítico atraviesa una matriz vegetal tipo Uchuva (*Physalis peruviana*). Se modeló el fenómeno y se compararon los resultados de éste, frente a datos experimentales, concluyendo así los parámetros más relevantes para la metodología de escalado, desde un equipo a escala de laboratorio hasta un equipo a escala semi-industrial, esto a fin de establecer este proceso como una alternativa para la implementación de la tecnología de FSC en la extracción de componentes, de alto valor agregado a partir de una matriz tipo Uchuva (*Physalis peruviana*). Para ello se partió de la revisión bibliográfica de parámetros de funcionamiento, que fueron exitosos para la extracción del Beta-caroteno, a partir de fluidos supercríticos, desde múltiples matrices.

Utilizando el teorema de Pi de Buckingham, con los parámetros que tuvieran relación directa con el proceso se derivó una ecuación para obtener la difusividad, parámetro fundamental en la modelación del proceso.

En base a este trabajo quedaron claros los parámetros a tener en cuenta para la extracción de Beta-caroteno a partir de una matriz tipo uchuva (*Physalis peruviana*). Con la ventaja de que es factible aplicar el proceso a otras matrices vegetales de la región, logrando así el modelo de extracción de compuestos bio-activos de gran atracción en el mercado alimenticio, químico y farmacéutico.

Para la mejor comprensión de este trabajo, el desarrollo de los temas se encuentra en la siguiente secuencia:

- Capítulo 1: Marco referencial, necesario para la comprensión de las siguientes unidades
- Capítulo 2: Determinación de parámetros fenomenológicos, determinación de parámetros de influencia en el proceso de separación cuando el compuesto Bio-activo se encuentra en bajas concentración dentro de la matriz.
- Capítulo 3: Cinética y modelos, desarrollo de los modelos que explican la transferencia ocurrida en el proceso de extracción.

- Capítulo 4: Escalado del proceso, puesta a punto del proceso de escalado que se debe llevar a cabo según todo lo estudiado en el presente trabajo.

Al final se dan las conclusiones finales del trabajo.



# Capítulo 1

## Marco Referencial

### 1.1 Metodologías de extracción

Es del interés de la industria química, farmacéutica, cosmética y alimentaria la obtención de carotenos debido a que son uno de los principales grupos de pigmentos naturales que encuentran una amplia utilización en la industria. Diferentes metodologías de extracción, se han desarrollado, a fin de realizar una separación de compuestos, atrapados en diferentes matrices. La selección de una u otra técnica, dependerá tanto del producto final que queramos obtener, como de la disposición técnica que se posea para conseguir el extracto. Algunas técnicas podrían ser más selectivas que otras, en cuanto a extraer principalmente el compuesto de interés, otras podrían tener mejores rendimientos pero ser poco selectivas, esto sin contar con los efectos y requerimientos colaterales de las mismas, como los diferentes costos que puede implicar cada tecnología y los impactos medioambientales que así mismo cada una aportará.

Lo que veremos a continuación, es una recopilación de las principales técnicas empleadas, para la extracción.

#### 1.1.1 Extracción con solventes

La extracción por solventes, bien sea que estos realicen el proceso de extracción en estado líquido o de vapor, consiste en separar los componentes de una solución, debido a la distribución desigual de estos entre dos fluidos inmiscibles. “En general, la sustancia que se va a tratar, se pone en contacto íntimo con una sustancia completamente inmiscible, capaz de extraer por solubilidad, uno o más componentes” (Acosta Moreno, 2011). De las principales ventajas de este tipo de extracción, es que al realizar un estudio

de las características químicas de el o los compuestos a extraer, podríamos predecir que tipo de sustancia a de ser a fin con ella y adecuada para extraerla, también se cuenta con la posibilidad de realizar mezclas en los compuestos lo que le da a esta tecnología una amplia versatilidad. “La extracción por solventes se inició en Europa en procesos batch en 1870. Después de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron técnicas para que la extracción fuera continua y en contracorriente, con el fin de que esta tecnología fuera efectiva inclusive para aquellos materiales con muy bajo contenido de aceite”. (Rosenthal, Pyle , & Niranjana , 1996). Las principales preocupaciones del uso de solventes orgánicos, han sido, “las implicaciones de seguridad; por ser en algunos casos peligroso para la salud humana y tener propiedades cancerígenas y tóxicas” (Guan, 2007). La extracción por solventes se presenta en equipos que ponen el solvente en estado líquido (lixiviadores), o en estado gaseoso (tipo Soxhlet), con el sustrato.

### **1.1.2 Extracción asistida por ultrasonido**

La extracción asistida por ultrasonido o (UAE), por sus siglas en inglés es una de las tecnologías más empleadas para extracción de compuestos bio activos. “Los ultrasonidos son vibraciones mecánicas en un sólido, un líquido o un gas con una frecuencia superior a la audible por los humanos. Estas ondas mecánicas sólo se transmiten a través de la materia, ya que implica ciclos de expansión y compresión. Cuando se aplican ultrasonidos lo suficientemente intensos, los ciclos de expansión pueden crear burbujas o cavidades en el líquido, y cuando las burbujas explotan (porque no pueden absorber más energía) se producen temperaturas y presiones muy elevadas que favorecen la liberación de compuestos y la formación de radicales en cortos periodos de tiempo con una disipación del calor muy rápida”. (Agro Waste, 2013). “La primera aplicación comercial de ultrasonido fue en 1917; desde entonces, el tema se ha desarrollado y expandido a un gran número de aplicaciones. Los proyectos más importantes que envuelven esta técnica no se encuentran en los confines de la química, sino en tecnologías de procesamiento, ya que ha sido mejor reconocida en la industria que en los ámbitos de la ciencia pura” (Manson , 1999). Este tipo de equipos requieren de un transductor que genere las ondas de ultrasonido.

### **1.1.3 Extracción con presión**

“El prensado es la separación de líquido de un sistema de dos fases (sólido – líquido) que no se puede bombear con facilidad, mediante la compresión, en condiciones que permiten que el líquido escape al mismo tiempo que retiene el sólido entre las superficies de compresión. Este método se originó en Europa en 1975” (Rosenthal, Pyle , & Niranjana , 1996). En esta metodología se extrae indiscriminadamente aquellas sustancias, en estado líquido, que pueden encontrarse intrínsecas en la matriz. Esta tecnología de extracción es de amplia aplicación en la industria de los aceites dado que suele presentar altos rendimientos, respecto a otros métodos de extracción. Se basa en someter el

material a alta presión, (los mecanismos de cómo se aplique esta presión varían mucho de industria a industria bien sea por medio de prensas tipo batch, o en forma continua; dentro de éstos se tienen los equipos: Tornillo sin fin de alta o de baja presión, extractor expeller, extractor centrífugo, extractor decanter y rodillos de prensa”. (Sanchez Castellanos, 2006)) Una vez el material se ve presurizado, libera de manera no selectiva la parte acuosa que reside en él.

## 1.2 Extracción por fluidos en estado supercrítico

Un fluido en estado supercrítico, es una sustancia que al aumentar la presión y la temperatura, sobrepasa su punto crítico (Ver ilustración 1), entonces la sustancia toma propiedades que se encuentran entre las de un gas y un líquido. “Esta sustancia provee grandes ventajas, al utilizarse como solvente extractor ya que tienen una extrema variabilidad en el poder de solvatación, (según la presión y la temperatura que se manejen por encima de este punto crítico), también tiene una baja viscosidad, que hace de la transferencia de masa un proceso mucho más rápido, comparado con una extracción utilizando un solvente líquido, ningún otro método de extracción puede ofrecer tal flexibilidad” (Sovová & Stateva, 2011)

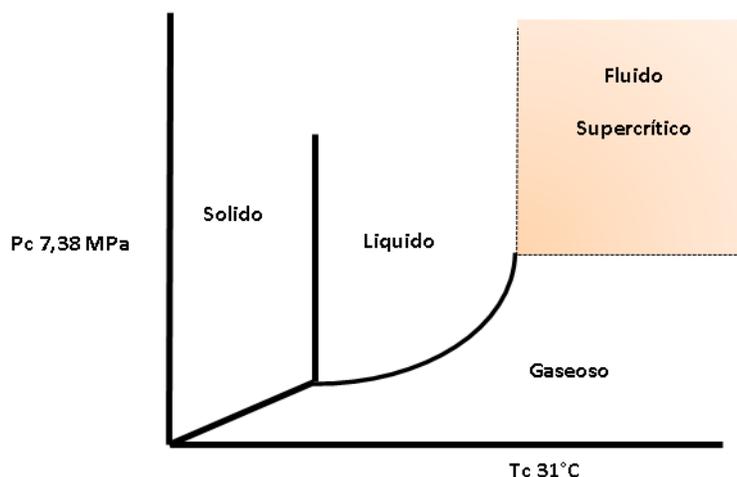


Ilustración 1 Diagrama de fases para condiciones supercríticas del dióxido de carbono  
 $P_c$ -presión crítica.  $T_c$  temperatura crítica.

En estas condiciones, varias propiedades de la sustancia extractora, se ubican entre las de un gas y las de un líquido. La densidad de un fluido supercrítico es similar a un líquido, su viscosidad es similar a un gas y su difusividad es intermedia, entre los dos estados. Debido a sus propiedades físico-químicas diferentes, la (EFS), ofrece varias ventajas operativas frente a los métodos de extracción tradicionales. Debido a la baja

viscosidad y relativa - elevada difusividad, los fluidos supercríticos, tienen mejores propiedades de transporte de líquidos y pueden difundir fácilmente a través de materiales sólidos, por lo que pueden dar mejores rendimientos de extracción. “La operación se utiliza para fraccionar mezclas de compuestos o separar compuestos orgánicos de componentes inorgánicos” (B M, 2004)). El proceso maximiza la recuperación y la calidad del material extraído, además de ser altamente efectivo, debido a que es más rápido y selectivo que los métodos convencionales de separación.

### 1.2.1 Proceso operativo

Técnicamente, el proceso consiste en tomar la sustancia extractora, usualmente dióxido de carbono, (este se encuentra en un reservorio conectado al sistema de extracción); elevar su presión por medio de una bomba o compresor y calentar la sustancia bien sea por medio de resistencias o chaquetas; en este punto el dióxido de carbono, ya debe estar en estado supercrítico y se procede a llevarlo al tanque extractor, en donde se encuentra la matriz de la cual se desea obtener sus compuestos (esta matriz usualmente se encuentra con porcentajes de humedad menores al 15%, a fin de que el agua no actúe como co-solvente y de paso a cambiar la polaridad de la sustancia extractora); una vez obtenido el extracto, este puede ser descargado directamente del tanque extractor, o disgregarse en diferentes tanques llamados separadores, entre más separadores tenga el equipo, será posible realizar una desarticulación más profunda del material extraído, “Las sustancias extraídas precipitarán gracias a los cambios de presión y/o temperatura, o por la aplicación de un agente de separación de masa” (Sovová & Stateva, 2011) ; este proceso puede ser cíclico, a fin de reutilizar el dióxido de carbono como se muestra en la (ilustración 1), o de un solo paso como se muestra en la (ilustración 2).

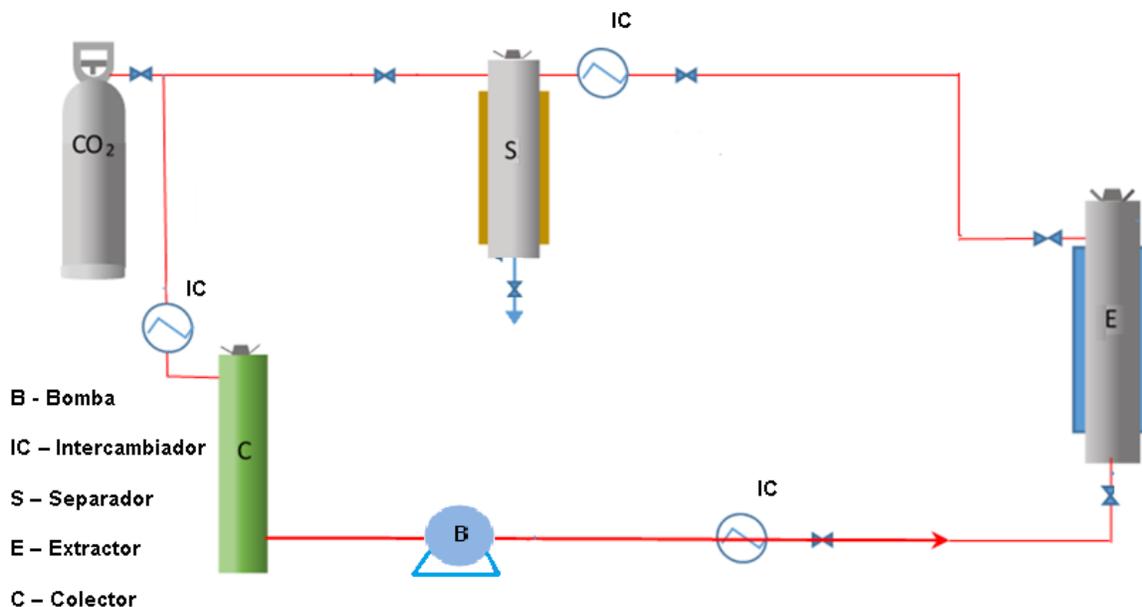
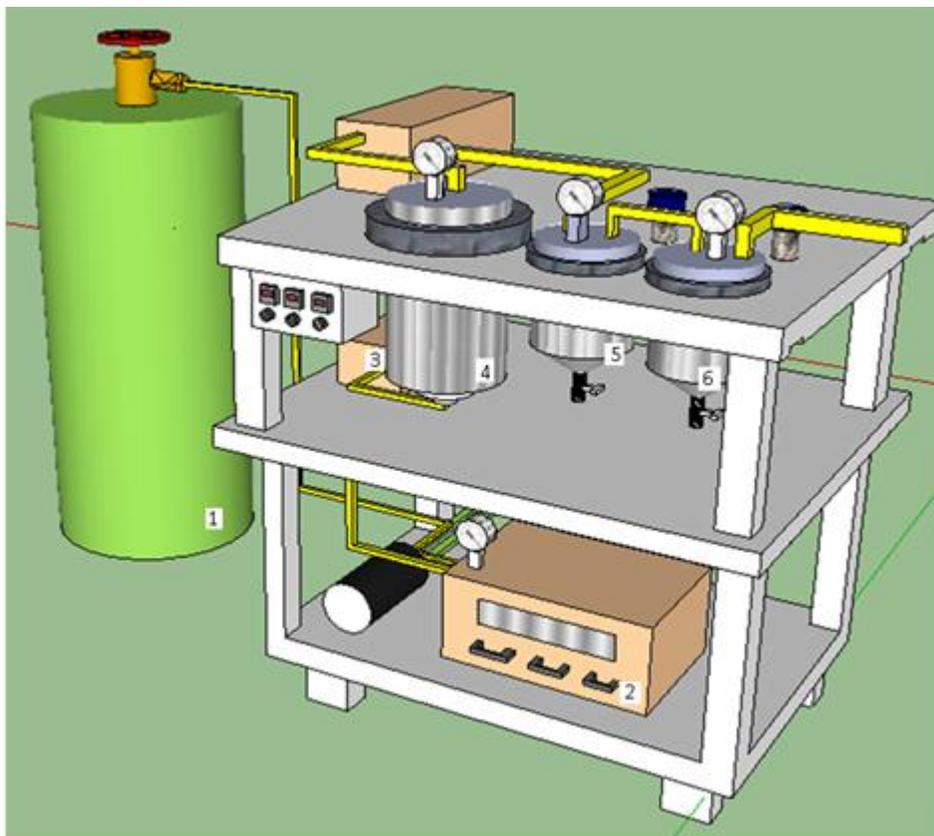


Ilustración 2 Esquema simplificado de un extractor de fluidos supercríticos. Adaptado de (Arango Ruiz, 2016)



1. Reservorio CO<sub>2</sub>, 2. Bomba, 3. Intercambiador de calor, 4. Tanque extractor, 5. Separador, 6. Separador

Ilustración 3 Extractor fluidos supercríticos un paso (Fuente propia)

## 1.2.2 Sustancias aptas para llegar al estado supercrítico

Casi cualquier sustancia pura, es apta para llegar a estado supercrítico y de ese modo servir como material a realizar extracción, sin embargo no todos ellos son convenientes para cumplir con este cometido. Hemos de tener en cuenta que una de las grandes ventajas de realizar extracciones con esta tecnología radica en el no uso de sustancias potencialmente peligrosas, tanto para la salud como para el medio ambiente, hemos de saber que una gran parte de los compuestos que son extraídos desde fuentes vegetales y posteriormente aplicados en productos de belleza, farmacéuticos o alimentarios, son extraídos haciendo uso de solventes que pueden llegar a ser nocivos para la salud de no llevarse a cabo una remisión total de los mismos en el extracto final, desde este punto de vista nos conviene entonces hacer uso de un solvente que al reintegrarse a condiciones atmosféricas se establezca como un gas, asegurando así que abandonara por completo el material extraído. En vista de que hay que realizar un proceso técnico de elevar la presión y la temperatura de la sustancia para alcanzar el estado supercrítico, será

entonces conveniente que dicha sustancia tenga bajos requerimientos para alcanzar dichas condiciones. He aquí una lista de algunos compuestos que pueden ser utilizados como solventes en esta tecnología.

Solvente	Peso Molecular	Temperatura Crítica	Presión Crítica	Densidad
	g/mol	K	MPa (atm)	g/cm <sup>3</sup>
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	44.01	304.1	7.38 (72.8)	0.469
Agua (H <sub>2</sub> O)	18.02	647.3	22.12 (218.3)	0.348
Metano (CH <sub>4</sub> )	16.04	190.4	4.60 (45.4)	0.162
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	30.07	305.3	4.87 (48.1)	0.203
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44.09	369.8	4.25 (41.9)	0.217
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	28.05	282.4	5.04 (49.7)	0.215
Propileno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	42.08	364.9	4.60 (45.4)	0.232
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	32.04	512.6	8.09 (79.8)	0.272
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46.07	513.9	6.14 (60.6)	0.276
Acetona (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	58.08	508.1	4.70 (46.4)	0.278

Tabla 1 Condiciones solventes para llegar a estado supercrítico (Reid , Poling, & Prausnitz, 1987)

Basados en lo anterior se puede concluir que el elemento más utilizado como solvente en una extracción es el dióxido de carbono. Sus principales ventajas según Guerrero E, (2011) son:

- “Químicamente inerte, no toxico, no inflamable, no explosivo.
- Económico, Fácil manejo
- Temperatura y presión crítica ideales
- Reciclado en el proceso
- Fácil separación de la matriz de interés
- Elevado potencial de solubilización de compuestos orgánicos
- Clasificado como disolvente GRAS (Verde)
- Eficiente para extraer sustancia termolábiles (antibióticos, hormonas, esteroides)
- Permite la eliminación de contaminantes de solventes orgánicos
- Elevado poder disolvente en estado SC
- Extracción sin cambio de fase “

	Selectividad	Rendimientos	Impacto del proceso en el extracto
<b>Extracción con solventes</b>	Es bastante selectivo al elegir de manera acertada el solvente extractor para el analito deseado.	Los rendimientos suelen ser altos, incluso es por defecto el método de comparación para otras tecnologías de extracción.	Este método tiene un impacto negativo en el extracto final, al dejar trazas de solventes potencialmente peligrosas para la ingestión humana
<b>Extracción asistida por ultrasonido</b>	Este método tiene una selectividad baja, ya que por su mecanismo de funcionamiento liberara todo lo que le sea posible.	Los rendimientos de esta extracción en comparación con las otras aquí mencionadas, son medios	El extracto final puede tener muchos compuestos además del que realmente se quería remover
<b>Extracción con presión</b>	Este método tiene una selectividad baja, ya que por su mecanismo de funcionamiento liberara todo lo que le sea posible.	Los rendimientos de esta extracción suelen ser altos especialmente cuando el material a extraer es rico en el compuesto a extraer	El extracto final puede tener muchos compuestos además del que realmente se quería remover
<b>Extracción por fluidos en estado supercrítico</b>	Es bastante selectivo al elegir de manera acertada las condiciones operativas del solvente extractor para el analito deseado. Puede mejorarse mucho más dependiendo del número de separadores del equipo	Los rendimientos de esta extracción en comparación con las otras aquí mencionadas, son medios.	Este método no dejara ninguna traza en el extracto

Tabla 2 Comparación tecnologías de extracción

### 1.2.3 Extracción de carotenos por FSC

Múltiples extracciones de Beta-caroteno, por medio de la tecnología de FSC, dan cuenta de condiciones diferentes, bajo las cuales se ha logrado realizar la extracción por medio de esta tecnología, sin embargo estas investigaciones reportan diseños experimentales, en los cuales varían condiciones tales como la presión, la temperatura y el flujo; estas extracciones se han basado bien sea desde el Beta-caroteno en forma libre, hasta su extracción desde múltiples matrices vegetales, como Mora amarilla "*Rubus chamaemorus*", Arboles de mora (corteza, hojas, corteza de la raíz) "*Morus alba*", Árbol de palma de aceite (núcleo, hojas, fibras del mesocarpio) "*Elaeis guineensis*", Tomate (semilla, pulpa de fruta, piel) "*solanum lycopersicon, syn. Lycopersicon esculentum*", Albaricoque (Pulpa, bagazo) "*Prunus armeniaca*", Zanahoria "*Daucus carota.*", calabaza "*Curcubita moschata*" (de Melo , Silvestre, & Silva, 2014) (Sovová & Stateva, 2011), no se ha llegado a analizar esta extracción, partiendo desde una matriz vegetal de pulpa de Uchuva "*Physalis peruviana L*", altamente rica en este compuesto.

La Uchuva "*Physalis peruviana*", potencial fuente de caroteno, hasta ahora ha sido empleada como fruta deshidratada (Vásquez Parra , Ochoa Martínez, & Bustos Parra, 2013), (Duque , Villamizar V , & A, 2011), ( Mahecha Godoy, 2011), (Castro, Rodríguez,

& Vargas), esto a causa del enfoque industrial que se le podría dar bien sea como snacks o ingrediente de alimentos, como granolas o cereales. De sus hojas se han obtenido Extractos bioactivos (Wu, Tsai, Chang, & Lin, 2006) estos podrían encontrar su uso en la industria de alimentos, medicamentos o cosméticos por su posible uso en cremas cutáneas, también se ha utilizado como fruta mínimamente procesada y fortificada con diferentes compuestos de interés. (Restrepo Duque, Cortés R, & Márquez), (Marín A, Cortés R, & Montoya C, 2010), como incorporación de fruta en helado (Erkaya, Dağdemir,, & Şengül, 2012) y como caramelos blandos de uchuva adicionados de calcio sin sacarosa. (Valencia G, Cortés R, & Román M, 2012)). Sin embargo para todos los usos anteriormente mencionados se hace uso de la fruta en ciertos parámetros de tamaño, color, sabor, entre otras y parte de la fruta, (la cual contiene el trans- $\beta$ -caroteno como el más abundante de sus 22 carotenos, constituyendo el 76.8% de ellos, seguido por el 9-cis- $\beta$ -caroteno y trans- $\alpha$ -criptoxantina, los cuales representan el 3.6 y 3.4% respectivamente (De Rosso & Mercadante , 2007)), termina por perderse, esta fruta que no cumple con los parámetros de calidad requeridos para otros usos, podría ser empleada, como materia prima para la obtención de Beta-caroteno mediante la tecnología de FSC.

## 1.3 Modelos Planteados

A través de los años se han venido desarrollando un gran número de modelos matemáticos que buscan explicar el fenómeno de transferencia que se da para que el extracto de interés emigre desde su material semi-seco original y llegue a ser arrastrado por la corriente, cada uno de estos modelos tienen diferente grado de complejidad y explican el fenómeno basados en diferentes prioridades.

### 1.3.1 Clasificación de los modelos según el grado de complejidad

Según (de Melo , Silvestre, & Silva, 2014), “los modelos no estadísticos, que se han planteado para describir la (EFS), se pueden clasificar según su alcance y grado de profundidad en tres”. Esta clasificación la podemos relacionar fácilmente con la clásica categorización de modelos caja negra, gris y blanca

- **Modelos empíricos**

“En este tipo de modelos los resultados son descritos por expresiones matemáticas simples, los modelos empíricos proporcionan soluciones fáciles y rápidas. Estos modelos se construyen generalmente en relación a la concentración inicial de soluto en la matriz y un parámetro de ajuste que no tiene ninguna interpretación física.

A pesar de ser capaz de proporcionar conexiones fiables, los modelos empíricos, no conllevan la determinación de coeficientes de transferencia de masa y por lo tanto son de

---

poca ayuda, para una comprensión profunda del proceso, principalmente cuando se dirigen a objetivos de escalado.” (de Melo , Silvestre, & Silva, 2014)

### ▪ Modelos simplificados

“La derivación de modelos fenomenológicos para procesos de (EFS), incluye ecuaciones de velocidad y balances de masa, de las dos fases del fluido, tanto del solvente en estado supercrítico, como del sólido; adicional a esto se requieren datos cinéticos y de equilibrio y posiblemente, algunas características de la estructura física de la matriz. Debido a la falta habitual de información, tanto en la cinética, en los niveles de equilibrio y también a la complejidad implícita de matrices naturales, los modelos simplificados proporcionan soluciones aproximadas, se han publicado y adoptado por la comunidad de investigación.

Su idoneidad se puede probar caso por caso, al crear las ecuaciones propuestas para curvas experimentales de extracción. Normalmente incorporan uno o dos parámetros ajustables (constantes de transferencia relacionados con el tiempo o la masa) y por lo general necesitan por lo menos la concentración inicial de soluto en la biomasa.” (de Melo , Silvestre, & Silva, 2014)

### ▪ Modelos de comprensión fenomenológica

“A pesar, de la utilidad de los modelos simplificados para la acumulación de ideas fenomenológicas sobre los procesos de (EFS), solamente el largo alcance de enfoques teóricos, permiten el estudio de aspectos más amplios que influyen en el rendimiento de la separación. Respecto a esto, se pueden mencionar temas como patrón de flujo, interacciones soluto-matriz, acumulación en la cama, dispersión axial y las resistencias de transferencia de masa.

Las diferencias entre los modelos, se basan en la concepción de cómo la extracción se lleva a cabo en la fase sólida.

Se considera que la remoción de solutos puede ser conducida, por convección a partir de células rotas a la fase supercrítica y / o por difusión a partir de células intactas interiores a las células no rotas.” (de Melo , Silvestre, & Silva, 2014)

## 1.3.2 Bases del modelo

Al analizar las bases teóricas, bajo las cuales se amparan los modelos, todos ellos deben dar respuesta simultánea a tres sucesos.

1. El balance de masa tendrá que incluir las concentraciones iniciales tanto del material seco, como del solvente, en caso de que esté este siendo recirculado, de lo contrario debe contemplarse la cantidad que está saliendo del sistema de análisis y el extracto que lleva consigo. “Sera primordial para ello la caracterización del flujo de la extracción”.
2. La transferencia de masa tanto para el solvente como para el sustrato estará sujeta a cada uno de sus coeficientes de transferencia, sus áreas de comprensión y el cambio de concentración que registre cada material.
3. El equilibrio que se establezca, es decir la relación entre la cantidad de extracto que está migrando y la cantidad que está recibiendo el solvente, es de los puntos más importantes a caracterizar, ya que él dará la correlación entre los dos elementos que participan en el proceso.

## 1.4 Flujos del proceso

Entre los tipos de extracción por fluidos supercriticos que se llevan a cabo se pueden distinguir dos tipos de flujos, cuando el flujo se esta renovando constantemente entonces podemos plantear como condicion de frontera al proceso que el solvente esta entrando puro al proceso, pero si el proceso no tiene flujo es decir si solo carga el solvente en el extractor hasta que el mismo alcanza condiciones de operación y desde este momento se deja en contacto con el sustrato entonces la extracción se dara de manera discontinua o por baches. “Vale aclarar que cuando se menciona proceso por flujo continuo o por baches, se hace referencia en el presente trabajo al solvente extractante, en este caso el dióxido de carbono, ya que por el proceso que se lleva a cabo en la tecnología que implica *una vez cargado el material vegetal elevar la presión, el mismo siempre se trabaja por baches*, sea en flujo continuo o por baches para el solvente”

### 1.4.1 Discontinua o por baches

“La producción por lotes o producción discontinua es una forma de fabricación que crea un componente determinado antes de continuar con el siguiente paso en el proceso de producción.

Entre las ventajas de la fabricación discontinua destacan:

1. mayor flexibilidad para la elaboración de diversos tipos de producción a distintas capacidades de producción
2. menores gastos de inversión en las instalaciones.
3. mayor sencillez del control de proceso de elaboración.

Entre sus desventajas:

1. mayor costo de mano de obra ya que existen muchos tiempos muertos entre que separa el equipo, vuelve a ser configurado y probado antes de que se pueda producir el siguiente lote.
2. mayor gasto de agua y energía, y menor eficacia en el uso de ésta y de los materiales
3. Se necesita más espacio para la elaboración.” (Muñoz Sánchez, 2014)

En el caso de una extracción por (FSC). Este tipo de procesos se refiere a los equipos que solo incluyen solvente puro una vez en el proceso (al comienzo, en la carga del equipo), después se alteran las condiciones del solvente para hacerlo llegar al estado supercrítico y como este tipo de sistemas no tienen salida durante el proceso de extracción, no se ve la necesidad de incluir nuevo solvente durante la marcha, este tipo de equipos que de hecho son de común uso en los laboratorios, no cuentan con modelo de extracción, las razones principales para ellos, implican el hecho de que para este tipo de operaciones no se conoce a profundidad lo que sucede en el sistema, solo se tienen resultados iniciales y finales de la operación, no se sabe si el proceso de extracción comenzó de manera inmediata o fue necesario un gran periodo de difusividad para que el material finalmente fuera arrastrado por el solvente, por ende en el caso de obtener un bajo rendimiento, no se tiene conocimiento, si esto es a causa de inadecuadas condiciones de experimentación o si bien, la solución del solvente se saturó de manera inmediata y por ello no fue posible que el sustrato continuara liberando extracto al solvente, para dar respuesta a todas estas respuestas sería necesario entonces realizar un estudio que incluya una curva de cinética y así poder determinar de manera acertada, parámetros tales como el coeficiente de transferencia de masa que usualmente es obtenido como resultado de correlaciones de números adimensionales que en ocasiones resultan ser verídicas, estos números y principalmente el número de Reynolds requieren contar con un flujo que en este caso no estaría presente, al realizar la extracción de manera estática. Es por ello que se hace necesario realizar cinéticas para dar respuesta a este tipo de parámetros, más teniendo en cuenta que habrá que hacer cambios en el balance de masa cuando se esté tomando cada punto de la cinética, ya que habría una liberación de material solvente que será remplazada por nuevo material nuevamente puro.

### **1.4.2 Flujo continuo**

Vale la pena aclarar que cuando se habla en EFSC, de flujo continuo se refiere únicamente al solvente, es decir el material a extraer funcionara como bache, ya que el mismo se carga y se descarga solo una vez cada lote. Es el solvente extractante el que se renueva continuamente durante todo el proceso de extracción.

Entre las ventajas de la producción continua se destacan:

1. mayor rapidez en la detección de fugas
2. manipulación de los flujos del solvente
3. Se garantiza un alto gradiente de concentraciones entre el solvente y el sustrato en la entrada del tanque extractor.

Entre los inconvenientes de la fabricación continua se encuentran:

1. mayor uso de solvente
2. mayores costos de operación
3. mayor impacto ambiental

En el caso de una extracción de flujo continuo cuando se realiza una EFSC, lo más relevante es tener en cuenta que a lo largo de todo el proceso está entrando al tanque extractor solvente que viene con un alto grado de pureza, esto quiere decir que los gradientes de concentración entre el solvente y el sustrato (el cual es el mismo durante toda la extracción) van a seguir siendo representativos durante toda la extracción lo cual en teoría podría mejorar los rendimientos, siendo que el solvente no llegara a ser saturado durante largos periodos de tiempo, ya que el mismo se está renovando continuamente, será entonces el límite de la extracción las condiciones fisicoquímicas que presente el extractante, incluso es por esto que los dos modelos de mayor fundamento teórico y fenomenológico, el modelos propuesto por la Doctora Helena Sovová y el modelo propuesto por el doctor Motonobu Goto basan sus propuestas en describir a la mayor precisión posible el comportamiento que sufre el extractante, su morfología, tamaño de partícula, repartición del extracto de interés en su fisiología, porosidad entre otros.

Los sistemas de flujo continuo pueden ser descritos como mezclas completas, cambios en pequeños gradientes a lo largo de todo el extractor, o como mezclas sub divididas en determinado número de compartimientos.

## 1.5 Escalado

El escalado consiste en el “complejo de técnicas y metodologías que se utilizan para transferir un proceso desarrollado en una escala menor, a la escala de producción”. (Johnstone & Thring, 1957)

Diferentes metodologías de escalado se han planteado, para remontar un proceso con cierto volumen y llegar a una escala mayor, para el caso de (EFS), se han planteado diferentes números adimensionales resultantes de correlaciones matemáticas que se dan en el proceso de extracción, el hecho de que sean varias metodologías de escalado y que no se haya llegado a un parámetro unificado de cuál debería ser la metodología a seguir, es a causa de que el proceso de extracción por medio de un fluido en estado supercrítico, varía enormemente de un material a extraer a otro, haciendo que la solubilidad, difusividad u otras variables geométricas, puedan ser tenidas en cuenta como variables de escalado para cada proceso.

### 1.5.1 Principio de semejanza

Se caracterizan por tres cualidades: tamaño, forma y composición. El Principio de Semejanza establece que la configuración espacial y temporal de un sistema físico, se determina por relaciones de magnitud dentro del sistema mismo y no depende del tamaño del sistema ni de las unidades de medida en las cuales se miden esas magnitudes.

- Semejanza geométrica (dimensiones proporcionales)
- Semejanza mecánica:
  - Semejanza estática (deformaciones proporcionales)
  - Semejanza cinemática (tiempos proporcionales)
  - Semejanza dinámica (fuerzas proporcionales)
- Semejanza térmica (temperaturas proporcionales)
- Semejanza química (concentraciones proporcionales)

(Laudau & Willians , 1991)

### 1.5.2 Solubilidad como límite para la extracción

Cuando es la solubilidad del extracto en el fluido en estado supercrítico, lo que imposibilita que se siga dando el proceso de extracción, entonces el número adimensional que debe permanecer constante entre una escala y otra, “está dado por la relación de gasto total de solvente y el material a extraer”. ( Perrut & Clavier, 2004)

$$\frac{\text{masa de solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}}$$

### 1.5.3 Difusividad como límite para la extracción

Cuando es la difusividad del compuesto deseado desplazándose hacia la superficie del material a extraer, el fenómeno que rige la extracción, el número adimensional para el escalado, está dado por la relación entre el flujo del solvente extractor y la masa del material a extraer, “Esta propuesta mantiene constante el tiempo de residencia del solvente en el tanque extractor” ( Perrut & Clavier, 2004)

$$\frac{\text{Flujo del solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}}$$

### 1.5.4 Solubilidad y difusividad limitantes de la extracción

Cuando son tanto la solubilidad como la difusividad, los limitantes del proceso de extracción, ambos números adimensionales deben permanecer constantes “entre pequeña y grande escala” ( Perrut & Clavier, 2004)

$$\frac{\text{masa de solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}} \quad \gamma \quad \frac{\text{Flujo del solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}}$$

### 1.5.5 Relación con números adimensionales

Según (Mezzomo, Martínez, & Ferreira, 2009): Para tener un proceso de escalado más preciso, se ha sugerido que adicional a las dos relaciones antes mencionadas, también debería tenerse como constante el número de Reynolds definido por (Welty, Wicks, Wilson , & Rorrer., 2008).

$$\frac{\text{masa de solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}} \quad , \quad \frac{\text{Flujo del solvente extractor}}{\text{masa de material a extraer}} \quad , \quad Re = \frac{d_p v \rho_{CO_2}}{\mu}$$

### 1.5.6 Relación de flujos

Un criterio simple para encontrar la relación que debe permanecer constante, es el aplicado por (Prado, Prado, & Meireles\*, 2010), el cual consiste en mantener igual la relación que hay entre el flujo del solvente y el flujo del material a extraer, en vista de que el material a extraer mantiene su masa fija, según el tamaño del tanque extractor que se va a emplear, es el tiempo de la extracción el que se varía entre una y otra escala.

$$\frac{\textit{Flujo del solvente extractor}}{\textit{Flujo del material a extraer}}$$

## Capítulo 2

### Determinación de parámetros fenomenológicos que afectan la extracción

#### 2.1 De los parámetros fenomenológicos

La manera en la que se lleva a cabo una extracción depende de una inmensa cantidad de parámetros, que fueron en este trabajo puestos a prueba para dar lugar a la conclusión de cuáles son aquellos que afectan en gran medida el proceso de extracción, como se había mencionado en el marco referencial, las extracciones pueden ser llevadas a cabo bien sea por baches o bien sea en flujo continuo, si bien en ambos procesos es posible manipular solo la presión, la temperatura, en el proceso de flujo continuo esto mismo junto con la velocidad de flujo, nos dará respuesta a el comportamiento de números adimensionales, mientras que en el proceso por baches se analizara solo la afectación directa de estos dos parámetros.

#### 2.2 Parámetros a Evaluar Según Pi de Buckingham

Después de realizar una revisión de parámetros de funcionamiento, se pudo llevar a cabo el proceso de selección de números adimensionales, mediante el teorema pi de Buckingham para la obtención de números adimensionales de relevancia en ingeniería.

##### 2.2.1 Lista de parámetros importantes

Los parámetros de mayor renombre en la literatura para este tipo de extracción son:

densidad	$\rho$
viscosidad	$\mu$
difusividad	D
velocidad	v
coeficiente de transferencia de masa	Kf
diámetro de partícula	dp

Tabla 3 Parámetros de renombre en FSC

n=6

## 2.2.2 Lista con dimensiones primarias

$\rho$	$m^1L^{-3}$
$\mu$	$m^1L^{-1}t^{-1}$
D	$L^2t^{-1}$
v	$L^1t^{-1}$
Kf	$L^1t^{-1}$
dp	$L^1$

Tabla 4 Dimensiones primarias

## 2.2.3 Reducción

m	masa
L	longitud
t	tiempo

Tabla 5 Reducción

## 2.2.4 Parámetros repetitivos

viscosidad	$\mu$	$m^1L^{-1}t^{-1}$
difusividad	D	$L^2t^{-1}$
diámetro de partícula	dp	$L^1$

Tabla 6 Parámetros repetitivos

## 2.2.5 Determinación de las Pi

### ▪ $\Pi_1$ dependiente

$$- \pi_1 = ED^{a_1} dp^{b_1} \mu^{c_1}$$

$$- \pi_1 = m^1 (L^2 t^{-1})^{a_1} (L^1)^{b_1} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_1}$$

$$- a_1 = 1, b_1 = -3, c_1 = -1$$

$$- \pi_1 = m^1 D^1 dp^{-3} \mu^{-1}$$

### ▪ $\Pi_2$ independiente

$$- \pi_2 = L^1 D^{a_2} dp^{b_2} \mu^{c_2}$$

$$- \pi_2 = L^1 (L^2 t^{-1})^{a_2} (L^1)^{b_2} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_2}$$

$$- a_2 = 0, b_2 = -1, c_2 = 0$$

$$- \pi_2 = L^1 dp^{-1}$$

- **$\Pi_3$  independiente**

- $\pi_3 = t^1 D^{a_3} d\rho^{b_3} \mu^{c_3}$

- $\pi_3 = t^1 (L^2 t^{-1})^{a_3} (L^1)^{b_3} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_3}$

- $a_3 = 1, b_3 = -2, c_3 = 0$

- $\pi_3 = t^1 D^1 d\rho^{-2}$

- **$\Pi_4$  con los demás parámetros**

- $\pi_4 = v^1 D^{a_4} d\rho^{b_4} \mu^{c_4}$

- $\pi_4 = (L t^{-1}) (L^2 t^{-1})^{a_4} (L^1)^{b_4} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_4}$

- $a_4 = -1, b_4 = 1, c_4 = 0$

- $\pi_4 = v^1 d\rho^1 D^{-1}$

- **$\Pi_5$  con los demás parámetros**

- $\pi_5 = \rho^1 D^{a_5} d\rho^{b_5} \mu^{c_5}$

- $\pi_5 = (m^1 t^{-3}) (L^2 t^{-1})^{a_5} (L^1)^{b_5} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_5}$

- $a_5 = 1, b_5 = 0, c_5 = -1$

- $\pi_5 = \rho^1 D^1 \mu^{-1}$

- **$\Pi_6$  con los demás parámetros**

- $\pi_6 = k f^1 D^{a_6} d\rho^{b_6} \mu^{c_6}$

- $\pi_6 = (L^1 t^{-1}) (L^2 t^{-1})^{a_6} (L^1)^{b_6} (m^1 L^{-1} t^{-1})^{c_6}$

- $a_6 = -1, b_6 = 1, c_6 = 0$

- $\pi_6 = k f^1 d\rho^1 D^{-1}$

Después del estudio se puede tomar de  $\pi_3$ , el número adimensional de Fourier para transferencia de masa y de  $\pi_5$ , el número adimensional de Schmidt, será entonces con estos números con los que se realizarán los ensayos para probar la relevancia de los mismos en las extracciones.

## 2.3 Extracciones por flujo continuo

Esta parte de la experimentación se realizó en el marco del trabajo de grado de la candidata a master en **Innovación Alimentaria y Nutrición**, Nataly Saavedra Hortúa, titulado “Desarrollo de una formulación de nano y macropartículas de licopeno extraído por fluidos supercríticos a partir de residuos agroindustriales de tomate (*Lycopersicon esculentum*).”

La descripción del material a extraer se encuentra descrita en el anexo 4 y la del equipo extractor en el anexo 5.

### 2.3.1 Metodología

Se planteó un diseño factorial (2k+m) con cinco replicas al centro utilizando el programa Statgraphics Centurion XV. Los valores de temperatura y presión empleados fueron 60, 70, 80°C y 25, 35, 45 MPa. Todas las extracciones se llevaron a cabo durante 180 minutos, con un flujo de 100 g CO<sub>2</sub>/min. Las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio ámbar y almacenadas a una temperatura de -20°C hasta análisis cromatográfico. En cada extracción realizada se evaluó el rendimiento total y el rendimiento de beta caroteno.

- **Rendimiento total:** Se calculó teniendo en cuenta la masa total de extracto obtenido y la masa de material vegetal utilizado en cada extracción.

$$\% \text{Rendimiento Total} = \frac{\text{Masa de extracto obtenido (g)}}{\text{Masa de material vegetal (g)}} * 100$$

Ecuación 1 Rendimiento total

- **Rendimiento de Beta-caroteno:** Para determinar la concentración de beta caroteno en cada extracción, se pesaron 10 mg de extracto, se disolvieron en 1 ml de cloroformo, luego se agitó mediante agitación mecánica a 3000 rpm por 1 minuto y se analizó por HPLC-DAD. El análisis se realizó por triplicado. Adicionalmente se calculó el contenido de Beta-caroteno por gramo de material vegetal mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración de beta caroteno} = \frac{(\text{mg})\text{betacaroteno}}{(\text{g})\text{material vegetal}}$$

Ecuación 2 Concentración BC

## 2.3.2 Resultados

### Resultados según variables directas de cambio

Corrida	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Masa (g) extracto "TOTAL"	Extracto (mg BC/ g extracto)	Rendimiento Beta Caroteno(mg BC)
1	80	25	4,1135	2,138	8,79636544
2	70	35	3,0189	1,359	4,10270296
3	70	35	2,5594	1,797	4,59863967
4	60	25	1,3936	1,705	2,37555555
5	80	45	3,0879	1,668	5,15004928
6	70	35	1,4384	2,174	3,12647334
7	60	45	3,3845	1,479	5,00590263
8	70	35	3,001	1,621	3,86335686
9	70	35	2,2760	1,640	3,73332390

Tabla 7 Extracciones BC a partir de tomate

### Extracción de beta caroteno a partir de tomate

El modelo se ajustó con un R2 del 82,2424 % a la siguiente ecuación:

$$1/\text{Rendimiento Beta-caroteno} = 2,76682 - 0,0342176 \cdot \text{Temperatura} - 0,0563096 \cdot \text{Presión} + 0,000754175 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Presión}$$

Ecuación 3 Rendimiento BC en tomate

### ANOVA.

#### Análisis de Varianza para 1/Rendimiento Beta-caroteno

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temperatura	0,0244698	1	0,0244698	17,15	0,0144
B:Presión	0,00494869	1	0,00494869	3,47	0,1360
AB	0,0227512	1	0,0227512	15,95	0,0162
Falta de ajuste	0,001922	1	0,001922	1,35	0,3103
Error puro	0,00570688	4	0,00142672		
Total (corr.)	0,0597986	8			

R-cuadrada = 87,2424 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79,5878 por ciento

Error estándar del est. = 0,0377719

Error absoluto medio = 0,0224697

Estadístico Durbin-Watson = 2,53252 (P=0,9124)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,292349

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de 1/Rendimiento Beta-caroteno en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

En este caso, 2 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

La prueba de falta de ajuste está diseñada para determinar si el modelo seleccionado es adecuado para describir los datos observados o si se debería usar un modelo más complicado. La prueba se realiza comparando la variabilidad de los residuos del modelo actual con la variabilidad entre observaciones obtenidas en condiciones repetidas de los factores. Dado que el valor-P para la falta de ajuste en la tabla ANOVA es mayor que 0,05, el modelo parece ser adecuado para los datos observados al nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 87,2424% de la variabilidad en 1/Rendimiento Beta-caroteno. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 79,5878%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,0377719. El error medio absoluto (MAE) de 0,0224697 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de auto-correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

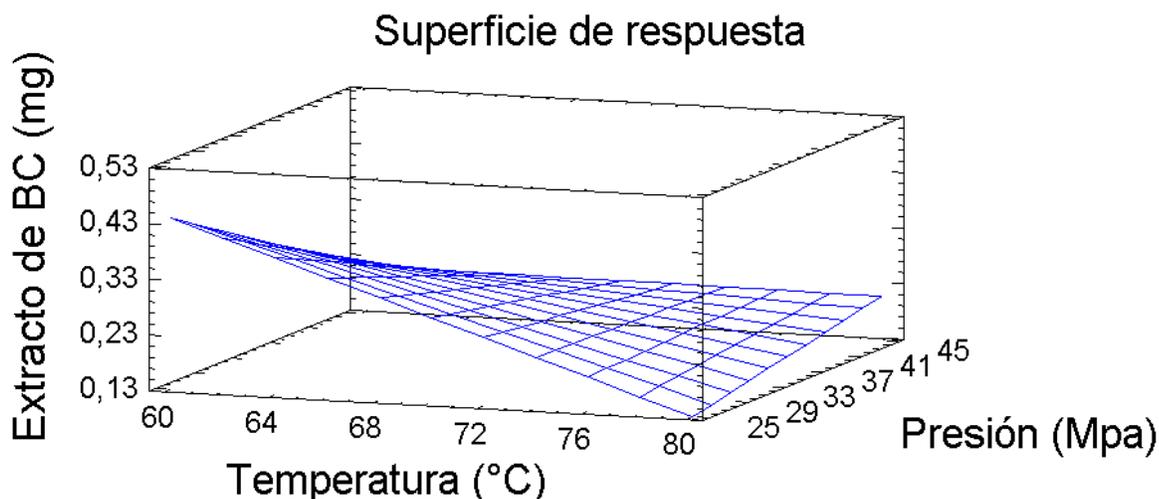


Ilustración 4 Superficie de respuesta Extracto de BC flujo continuo a partir de tomate

- **Extracción según parámetros adimensionales**

Sc	fo	re	$\pi_1$	$\pi_4$	Rendimiento extracto (mg BC/ g extracto)	Rendimiento total (gr extracto/gr d,m)
12,8313	437,9425	2177,0056	443588,1617	65,9548	2,1384	1,98
17,0271	379,3030	1573,9314	277763,6066	63,2767	1,7182	1,18
17,3152	351,6998	1753,0230	286855,4289	71,6690	1,7046	0,67
13,6651	488,6169	1477,0097	335780,2730	47,6554	1,6678	1,48
22,0359	328,2166	1271,4473	194161,0655	66,1525	1,4791	1,63

Tabla 8 Rendimientos según variables adimensionales en tomate

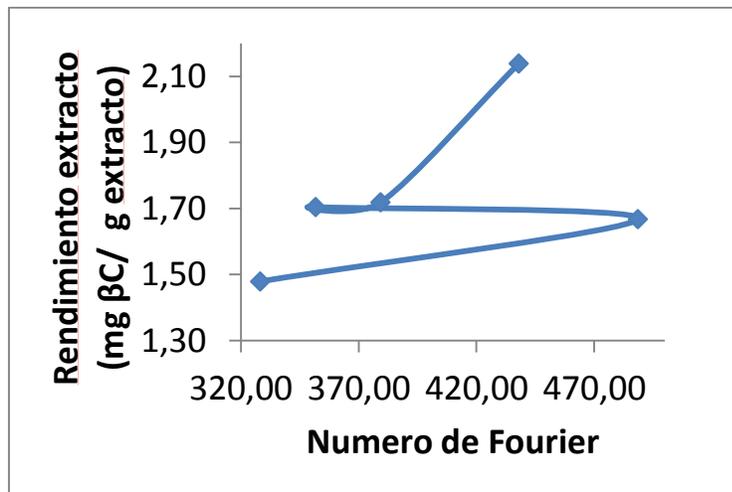


Ilustración 5 Relación entre rendimiento de BC y numero de Fourier, matriz tomate

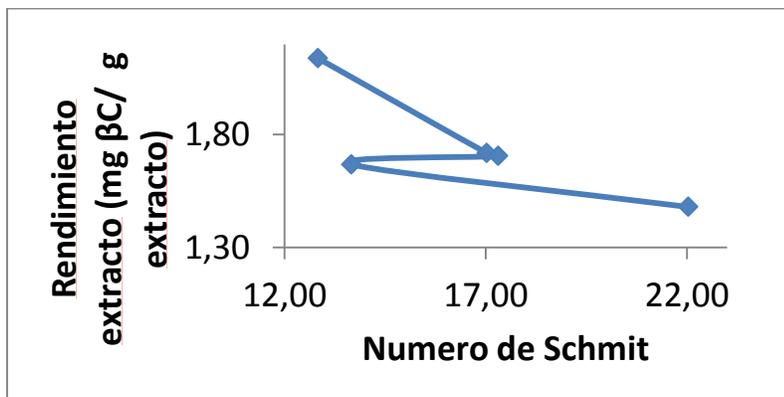


Ilustración 6 Relación entre rendimiento de BC y numero de Schmidt, matriz tomate

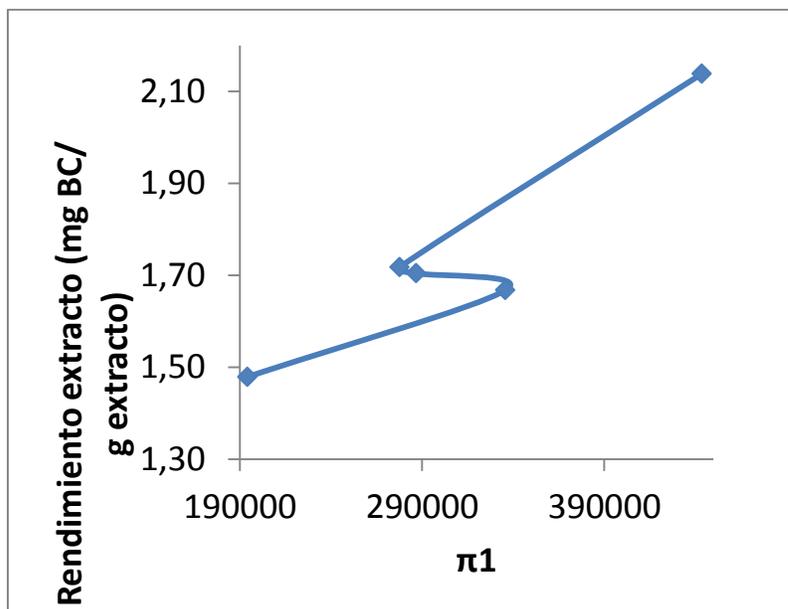


Ilustración 7 Relación entre rendimiento de BC y numero  $\pi 1$ , matriz tomate

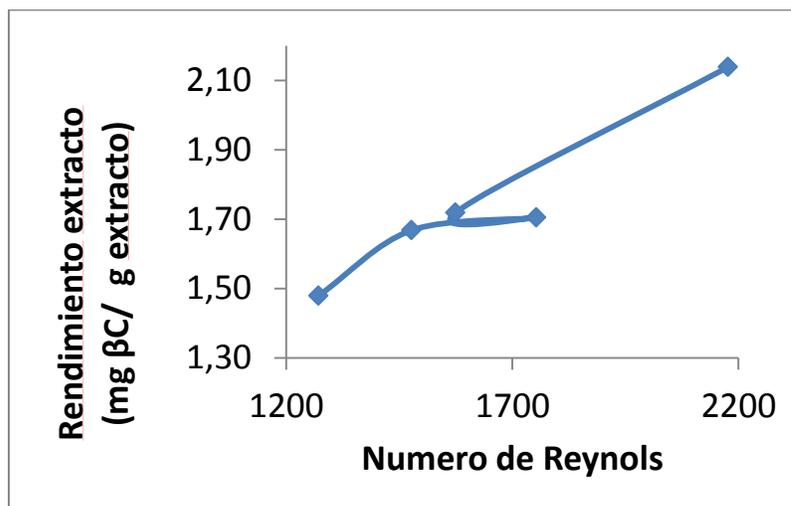


Ilustración 8 Relación entre rendimiento de BC y numero de Reynolds, matriz tomate

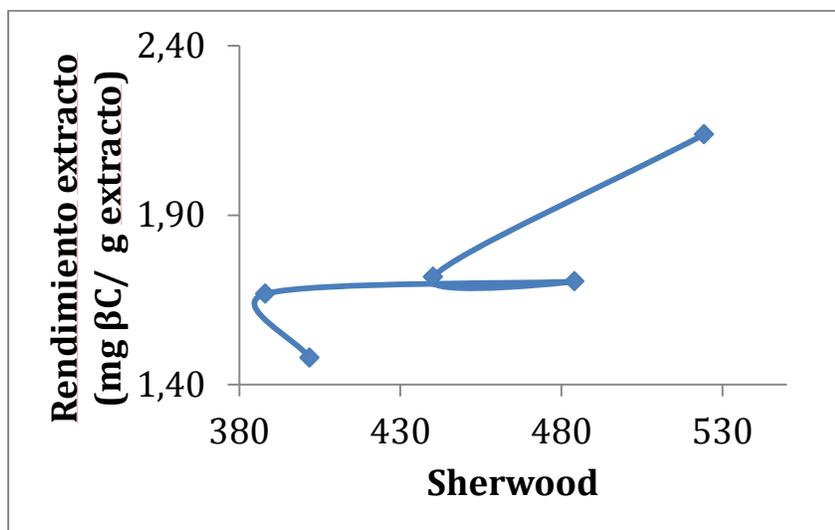


Ilustración 9 Relación entre rendimiento de BC y numero  $\pi$ 4, matriz tomate

### 2.3.3 Análisis

Si bien para el caso de la extracción de flujo continuo, el rendimiento de los extractos muestra una cierta correlación con los números adimensionales, arrojados por el teorema en la sección 3.1.2 además del hecho de que se observa una clara co-relación entre el extracto total y el extracto de Beta-caroteno. Estos resultados no arrojan como tal una ecuación directa que pueda dar lugar a predecir distintas condiciones de extracción, si bien, es posible que una ampliación de este estudio, o la evaluación de la extracción del caroteno de interés sin que se encuentre atrapado en una compleja matriz como lo es en este caso el tomate seco de lugar a la determinación de la influencia de parámetros fenomenológicos, que afecten, el proceso de extracción del Beta-caroteno, en lo que concierne al presente trabajo, se procederá en el capítulo 4, a dar lugar a la predicción del proceso de extracción haciendo uno de diferentes modelos.

## 2.4 Extracción por baches

Esta parte de la experimentación se realizó con uchuva liofilizada (preparación material vegetal anexo2) en el equipo en un equipo por baches (descripción del equipo anexo 3) que como se explicó anteriormente solo tiene la entrada del solvente al inicio de la extracción mientras se carga el equipo.

### 2.4.1 Metodología

Para el análisis de los  $\pi$  arrojados para el proceso por baches, se experimentó por separado los cambios que podrían tener el número de Schmidt y los cambios en el

número de Fourier para la transferencia de masa, si bien es un solo factor el que se está analizando, los ensayos fueron realizados por triplicado, para así verificar la repetitividad de los resultados, el valor de presión para todos los ensayos se fijó en 30 Mpa y el único elemento que fue modificado a lo largo de todas las extracciones fue el de temperatura, todas las extracciones tuvieron una duración de 150 minutos. Las muestras fueron recolectadas en frascos de vidrio ámbar y almacenadas a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta análisis cromatográfico. En cada extracción realizada se evaluó el rendimiento total y el rendimiento de beta caroteno, las ecuaciones 1 y 2.

## 2.4.2 Resultados

### ▪ Resultados según variable directa de cambio

Corrida	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rendimiento (%)	Extracto (mg BC/ g extracto)	Rendimiento Beta Caroteno(mg BC)
1	32,0059	0,0485	43,9475	0,0619
2	39,0451	0,0260	2,6080	0,0189
3	47,9938	0,0331	47,7612	0,0506
4	60,3612	0,0257	3,4833	0,0269
5	79,1223	0,0789	1,7888	0,0880
6	39,7321	0,1227	36,5424	0,0880
7	43,8791	0,0146	6,7696	0,0284
8	52,9215	0,0135	6,4087	0,0262
9	56,3922	0,1512	25,9857	0,0657

Tabla 9 BC a partir de uchuva

### ❖ Datos tomados con cinética

SC	Fo	Rendimiento extracto (mg BC/ g extracto)	Rendimiento (%)
33	164,8	43,9475	0,0485
28,1	184,3	36,5424	0,1227
24	203,6	47,7612	0,0331
20,8	228,3	25,9857	0,1512
15	287	1,7888	0,0789

Tabla 10 Rendimientos según variables adimensionales en Uchuva tomados con cinética

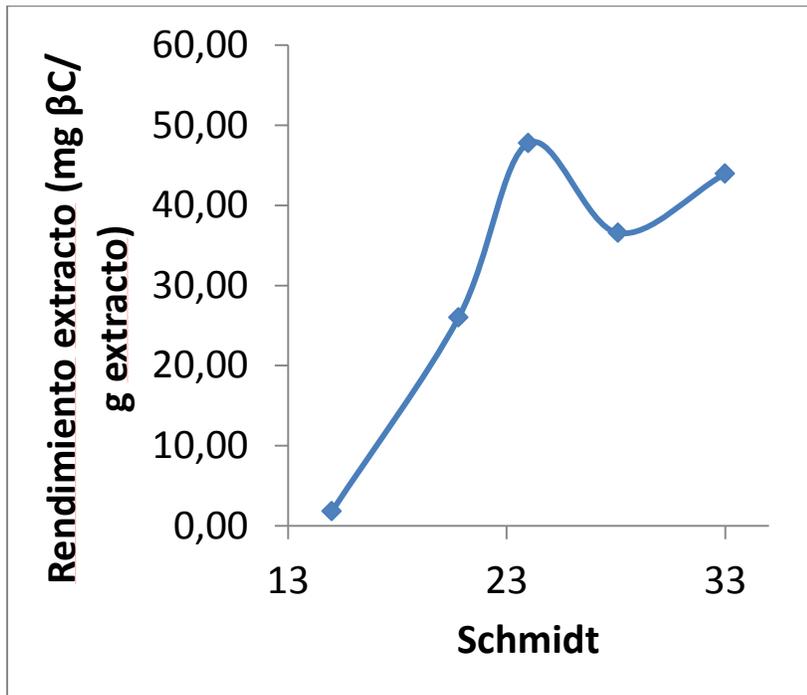


Ilustración 10 Relación entre rendimiento de BC y numero Schmidt, matriz Uchuva con cinética

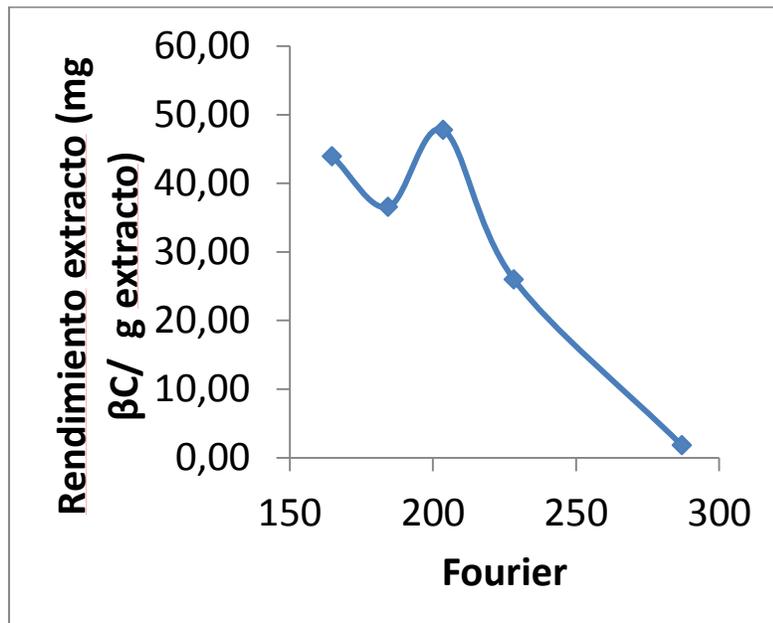


Ilustración 11 Relación entre rendimiento de BC y numero Fourier, matriz Uchuva con cinética

### ❖ Datos tomados sin cinética

SC	Fo	Extracto (mg BC/ g extracto)	Rendimiento (%)
28,5	182,4	2,6080	0,0260
25,9	195,3	6,7696	0,0146
22,3	217,3	6,4087	0,0135
19,5	237	3,4833	0,0257

Tabla 11 Rendimientos según variables adimensionales en Uchuva tomados sin cinética

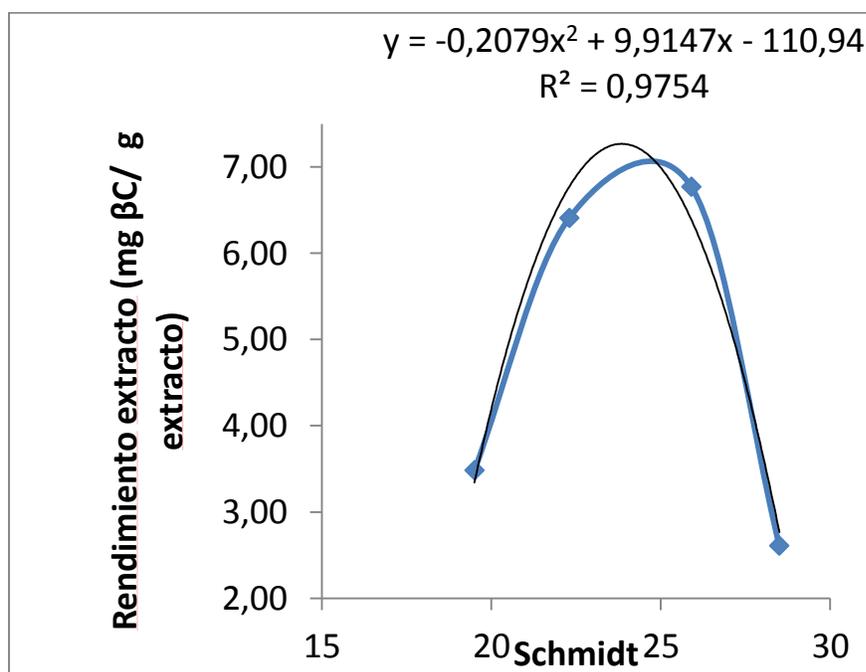


Ilustración 12 Relación entre rendimiento de BC y numero Schmidt, matriz Uchuva sin cinética

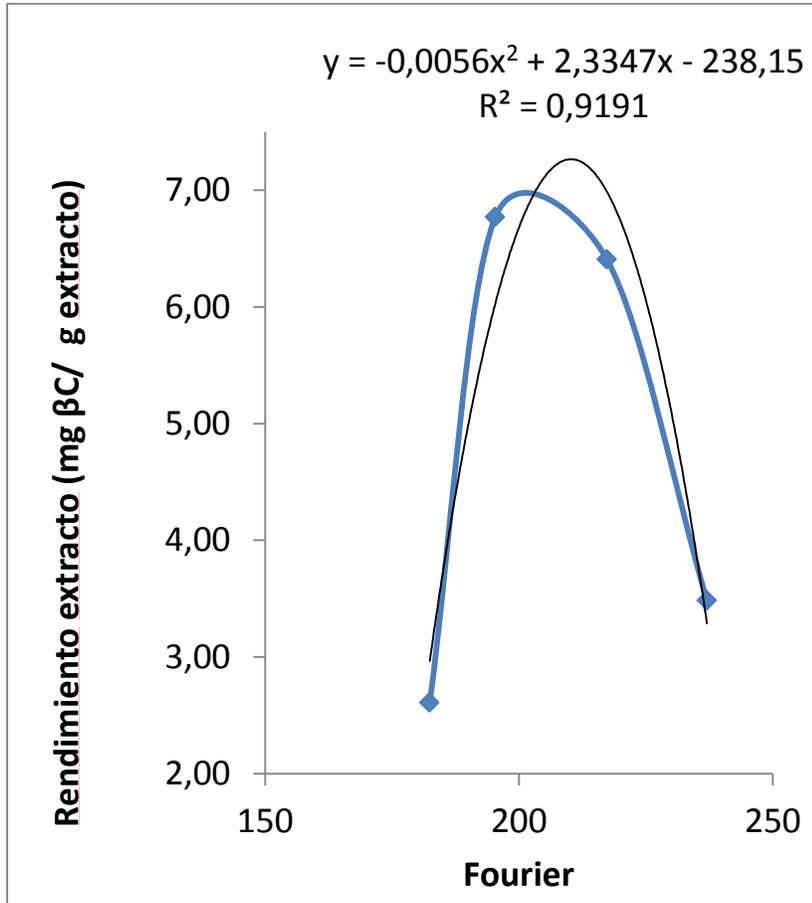


Ilustración 13 Relación entre rendimiento de BC y número Fourier, matriz Uchuva sin cinética

▪ **Comparación de números adimensionales**

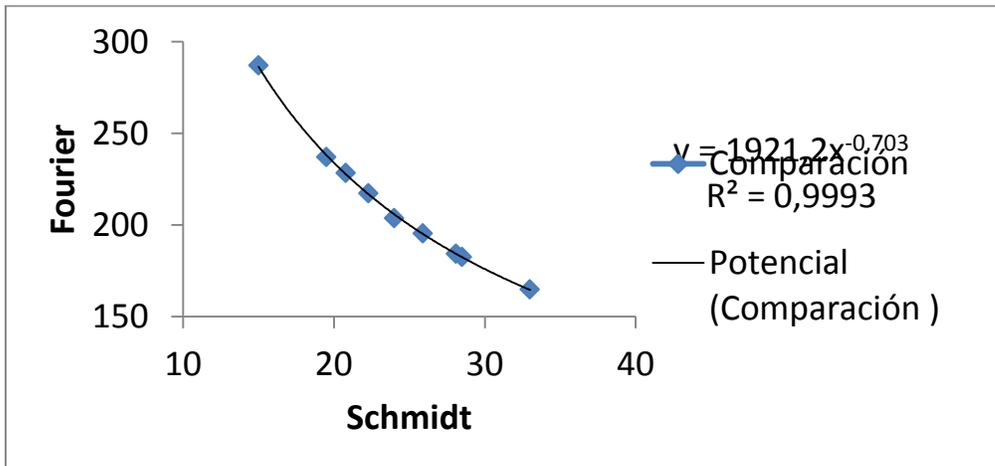


Ilustración 14 Co-relación entre números adimensionales Fourier y Schmidt

---

La determinación de difusividad arrojada por la co-relación de estos números adimensionales está dada por la siguiente ecuación:

$$D_{AB} = dp^{6,734} * 1921,2^{3,3667} * \rho f^{2,367} * t^{-3,367} * \mu^{-2,367}$$

Ecuación 4 Difusividad

### 2.4.3 Análisis

Para el caso de extracción por baches al igual que la extracción en flujo continuo, se percibe una relación entre los números adimensionales y la extracción obtenida, sin embargo esta correlación no es lo suficientemente clara, como para concluir resultados a partir de planteamientos teóricos, lo que sí cabe resaltar de esta parte de la investigación es la enorme diferencia en los rendimientos tanto totales como de Beta-caroteno que se muestra cuando la extracción es llevada a cabo con o sin cinética. Con cinética tiene rendimientos mayores que cuando se realiza sin tomar muestreo, esto sucede a razón de que cuando en un proceso por baches se llega a condiciones de operación se detiene la entrada del solvente al tanque extractor, el mismo al cabo de cierto tiempo tiende a saturarse, y es por esto que los rendimientos no varían dramáticamente con los tiempos de extracción ni con las condiciones de las mismas, tal como se evidencia en la gráfica de Schmidt y Fourier por baches. Por el contrario cuando se toma muestra en el proceso, se ve la necesidad de ingresar nuevo solvente para alcanzar nuevamente las condiciones de operación (presión y temperatura), que se han perdido a causa del solvente que fue extraído durante el muestreo. En el caso del equipo utilizado para esta extracción descrito en el anexo 3 y como se profundizara en el siguiente capítulo (Cinética y modelos), la cantidad de dióxido de carbono que se expulsa durante el muestreo es más de la mitad del solvente cuando se encuentra en operación.

Por último es interesante analizar la correlación que se puede establecer entre los dos números adimensionales en el caso de una extracción por esta tecnología, la correlación corresponde a un orden potencial y cuenta con un  $R^2$  de 0,9993, lo anterior es muy interesante ya que partiendo de este dato puede darse una correlación para encontrar la difusividad de cada compuesto de interés. La difusividad de cada compuesto es uno de los parámetros que mayormente se busca responder a la hora de modelar este tipo de procesos y es un parámetro de difícil hallazgo ya que depende de cada compuesto en particular y no todos ellos han sido estudiados.

## Capítulo 3

### Cinética y modelos

#### 3.1 Modelos a evaluar

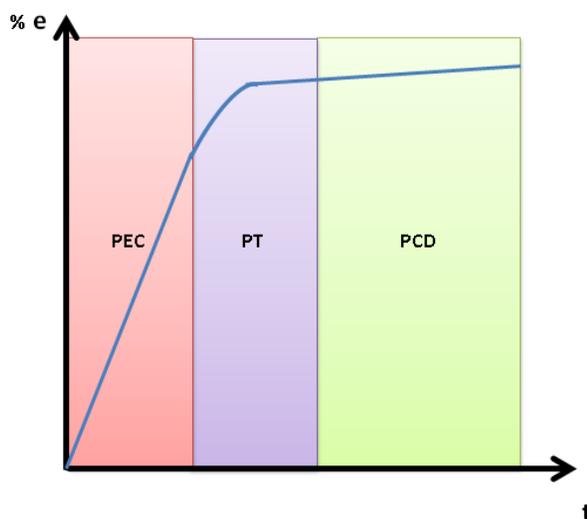
Los modelos que fueron evaluados se determinaron con base a que tuvieran una profunda comprensión fenomenológica que permitiera explicar la manera en que se está desarrollando la extracción. También que fueran correspondientes al tipo de material que se está trabajando, por ejemplo en un inicio se pensó en modelar por “Shrinking-Core Leaching Model” (Motonobu , Bhupesh, & Tsutomu, 1996), un modelo complejo de alta asertividad, sin embargo cuando se profundizo en el mismo, fue claro que este modelo está planteado para sustancias que tienen un alto porcentaje en el material a extraer, principalmente se trabaja entonces con aceites. Para el caso de la presente tesis, el Beta-caroteno se encuentra en un porcentaje menor al 4%, por lo que se decidió modelar por el modelo de “células intactas y rotas (BIC)” (Sovová, 2005) y el modelo de “arrastre” (Melreles, Zahedi, & Hatami, 2009).

Como se mencionó en el capítulo tres, los modelos deben dar respuesta a tres sucesos simultáneos, a continuación se tabulará para cada tipo de modelo las ecuaciones que se siguieron y fueron simuladas computacionalmente por la metodología de diferencias

finitas mediante Excel 2013, esto a fin de dar seguimiento a cada cambio que va teniendo la concentración en el tiempo.

### 3.1.1 Modelo de células intactas y rotas

El modelo de células intactas y células rotas (BIC), por sus siglas en inglés “model for intact and broken cells” propuesto por la doctora Helena Sovová, se fundamenta en la comprensión de los rendimientos típicos que se muestran en las curvas de extracción, en las mismas se observa comúnmente que en el inicio del proceso los rendimientos son muy altos y constantes, a este periodo se le conoce como (CER), “constant extraction rate period”, posteriormente hay un periodo de menguación en el rendimiento de la extracción (FER) “falling rate period”, conocido también como un periodo de transición, este periodo según el material de la extracción en algunos casos puede ser tan rápido que llegue a despreciarse en el modelo, por ultimo llegamos al tercer periodo en el que los rendimientos de la extracción son muy constantes y la diferencia entre los mismos es casi nula creando así una relación asintótica en el rendimiento de los extractos, este periodo es conocido como (DC) “diffusión controlled rate period”, en el mismo la extracción se presume está siendo controlada por la difusión del material.



**PEC = Periodo de extracción a velocidad constante**

**PT = Periodo de transición**

**PCD = Periodo controlado por difusión**

Ilustración 15 Periodos en extracción FSC adaptado de: (M.M.R. de Melo, 2014)

Según lo plantea la doctora Helena Sovová la aparición de estos tres periodos se da a causa de las mismas condiciones morfológicas del material, es de recordar que comúnmente antes de realizar una extracción por (FSC) el material vegetal sufre algunas transformaciones para adecuar el tamaño de partícula, sus condiciones fisicoquímicas y su humedad para que el mismo sea idóneo para la extracción, en estas transformaciones es usual que el material se vea sometido a secado y trituración, esto causa que algunas células del material vegetal se fracturen, mientras que otras, en su mayoría las que se alojan cerca al centro del mismo permanezcan intactas, el modelo explica que el alto rendimiento de la extracción que se puede apreciar en un primer momento del proceso se debe gracias a que son las células rotas las que fácilmente están siendo liberadas al solvente extractante, en este caso el dióxido de carbono, en este periodo será entonces el equilibrio entre el solvente y el extracto lo que regirá la extracción, si el extracto es alto en las células rotas será entonces la solubilidad del material la que establecerá el mencionado equilibrio. Cuando el extracto alojado en las células rotas se agota, el proceso continua removiendo el extracto que se aloja en las células intactas, ya que este extracto no se encuentra en la superficie del material como sucedía en el primer periodo de la extracción, el mismo debe de viajar desde diferentes puntos de la partícula hasta la superficie de la misma donde finalmente podrá ser arrastrado por el solvente extractor, en este periodo será entonces la difusividad del material la que regirá el rendimiento de la extracción.

### **3.1.2 Modelo de arrastre**

El modelo de arrastre (PF), por sus siglas en ingles "Plug Flow" a diferencia de ser basado en la morfología del material, lo trata todo como un homogéneo que va disminuyendo su concentración tanto en tiempo como en espacio, es decir, este modelo contempla que el material que se coloca en contacto de primero con el solvente extractor, en este caso dióxido de carbono, se va a desgastar más rápidamente que aquel que se encuentra en la salida del tanque extractor, esto a causa de que el solvente se va saturando a medida que traspasa el tanque, de igual manera contempla la facilidad de extracción que tendrá el solvente para arrasar los compuestos del material una vez este va disminuyendo su concentración.

## **3.2 Modelación para extracción discontinua**

En este tipo de extracción no hay un flujo constante de solvente que entre y salga del extractor. Cuando se realizaba la toma de la muestra la cantidad de solvente en el extractor pasaba de  $3,88E-02$  Kg a  $2,56E-02$ , es decir el CO<sub>2</sub> debía de renovarse en un 65,98%, una renovación como esta implica que si el dióxido de carbono había sido

saturado en algún momento antes de tomar la muestra y fue solo hasta ese momento que el solvente pudo retomar la extracción.

### 3.2.1 Modelo discontinuo de células intactas y rotas

Balance de masa	$M \frac{dY}{dt} = m - QY$ $W \frac{dXB}{dt} = m ; W \frac{dXi}{dt} = -m$ <p style="text-align: center;">Ecuación 5 Balance de masa modelo discontinuo BIC</p>
Transferencia de masa	$mB = kf * ao * V\varepsilon * \rho f (Ys - Y) ; mi = ks * ao * V\varepsilon * \rho s * X$ <p style="text-align: center;">Ecuación 6 Transferencia de masa modelo discontinuo BIC</p>
Equilibrio	<p><b>1. Período (<math>XB &gt; 0</math>):</b></p> $\frac{dY}{d\tau} = \frac{tr}{tf} (Ys - Y) - Y$ $\frac{dXB}{d\tau} = -\gamma \frac{tr}{tf} (Ys - Y) ; \frac{dXi}{d\tau} = 0$ <p><b>2. Período (<math>XB &lt; 0</math>):</b></p> $\frac{dY}{d\tau} = \frac{1 tr}{\gamma ts} Xi - Y$ $\frac{dXB}{d\tau} = 0 ; \frac{dXi}{d\tau} = -\frac{tr}{ts} Xi$ <p style="text-align: center;">Ecuación 7 Equilibrio modelo discontinuo BIC</p>

Para el desarrollo de estas ecuaciones se adaptó el modelo original de células intactas y células rotas teniendo en cuenta que al no obtener datos internos de entrada y salida, se debe tomar el proceso como una mezcla ideal y caracterizar solo los datos de entrada y salida, en este caso el equilibrio no se establece entre el sustrato y el solvente sino entre las células intactas y rotas con el solvente. Para ambos periodos el rendimiento total está dado por:

$$\frac{de}{d\tau} = \gamma Y$$

Ecuación 8 Rendimiento de la extracción modelo discontinuo BIC

### 3.2.2 Modelo discontinuo de arrastre

Balance de masa	$M \frac{dY}{dt} = m - QY$ $W \frac{dX}{dt} = -m$ <p style="text-align: center;">Ecuación 9 Balance de masa modelo discontinuo PF</p>
-----------------	---

<b>Transferencia de masa</b>	$m = kf * ao * V\varepsilon * df(Y * -Y)$ Ecuación 10 Transferencia de masa modelo discontinuo PF
<b>Equilibrio</b>	$Y * = KX *$ $\frac{dY}{d\tau} = \frac{tr}{tf} (Y * -Y) - Y$ $\frac{dX}{d\tau} = -\gamma \frac{tr}{tf} (Y * -Y)$ Ecuación 11 Equilibrio modelo discontinuo PF

Para el desarrollo de estas ecuaciones se adaptó el modelo original de arrastre teniendo en cuenta que al no obtener datos internos de entrada y salida, se debe tomar el proceso como una mezcla ideal y caracterizar solo los datos de entrada y salida, en este caso el equilibrio se establece entre el sustrato y el solvente que se encuentran lo más próximos posibles a la superficie de la partícula.

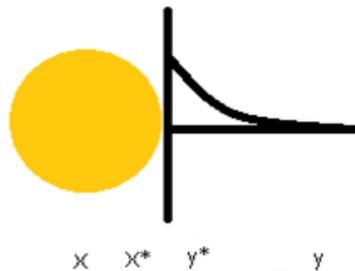


Ilustración 16 Desplazamiento de la concentración en las partículas

El rendimiento total está dado por:

$$\frac{de}{d\tau} = \gamma Y$$

Ilustración 17 Rendimiento modelo discontinuo PF

### 3.2.3 Resultados simulaciones discontinuas

La simulación se realizó con base a la extracción de Beta-caroteno a partir de Uchuva mostrada en el anexo 2 y 3.

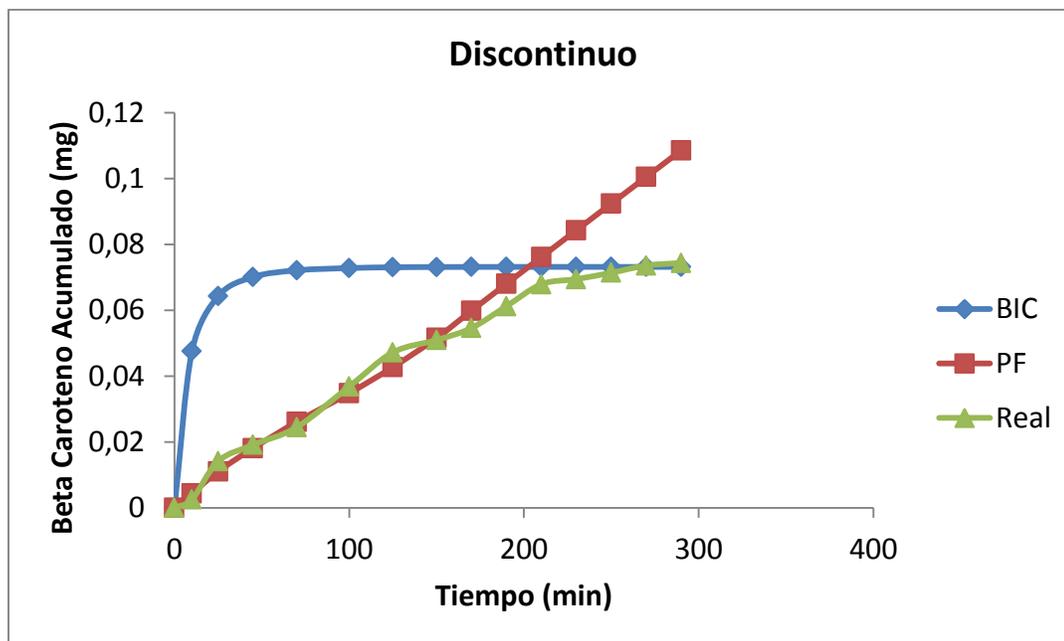


Ilustración 18 Comparación modelos y datos reales extracciones discontinuas

### 3.2.4 Análisis

Es claro que el inicio de la extracción es mejor descrita por el modelo de arrastre (PF), es decir que su equilibrio responde a una co-relación lineal entre el solvente y el sustrato relacionados por un coeficiente de partición que en este caso se concluye como exitoso ( $K=0,005$ ), sin embargo el quiebre entre esta primera etapa de la extracción regida por la solubilidad no pudo ser descrita por el modelo de células (BIC), el cual describe de manera muy precisa lo que sucede a continuación en la etapa regida por la difusividad.

## 3.3 Modelación para flujo continuo

Hay un flujo permanente de entrada y de salida durante todo el tiempo que dura el proceso, por ello difícilmente el solvente podría llegar a la saturación, esto solo sería posible si el flujo fuera lo suficientemente lento como para que en la salida del extractor ya no hubiese más transferencia de masa.

### 3.3.1 Modelo flujo continuo de células intactas y rotas

Balance de masa	$M \frac{\Delta l}{\Delta L} \frac{\partial Y}{\partial t} = m \frac{\Delta l}{\Delta L} + QY l - QY l + \Delta l$ $W \frac{\partial XB}{\partial t} = m ; W \frac{\partial Xi}{\partial t} = -m$
-----------------	---

	Ecuación 12 Balance de masa extracciones continuas BIC
<b>Transferencia de masa</b>	$mB = kf * ao * V\varepsilon * df(Ys - Y) ; mi = ks * ao * V\varepsilon * ds * X$ Ecuación 13 Transferencia de masa extracciones continuas BIC
<b>Equilibrio</b>	<p>1. Periodo (<math>XB &gt; 0</math>):</p> $\frac{\partial Y}{\partial \bar{v}} = \frac{tr}{tf}(Ys - Y) - \frac{\partial Y}{\partial l}$ $\frac{\partial XB}{\partial \bar{v}} = -\gamma \frac{tr}{tf}(Ys - Y) ; \frac{dXi}{d\bar{v}} = 0$ <p>2. Periodo (<math>XB &lt; 0</math>):</p> $\frac{\partial Y}{\partial \bar{v}} = \frac{1 tr}{\gamma ts} Xi - \frac{\partial Y}{\partial l}$ $\frac{\partial XB}{\partial \bar{v}} = 0 ; \frac{\partial Xi}{\partial \bar{v}} = -\frac{tr}{ts} Xi$ <p>Ecuación 14 Equilibrio extracciones continuas BIC</p>

Para el desarrollo de estas ecuaciones se tomó en cuenta el cambio de concentraciones tanto en tiempo como en altura, se simuló una mezcla ideal en cada sub división, tanto para células intactas, como para células rotas. Para ambos periodos el rendimiento total estuvo dado por:

$$\frac{de}{d\bar{v}} = \gamma Y|L = 1$$

Ecuación 15 Rendimiento extracciones continuas BIC

### 3.3.2 Modelo flujo continuo de arrastre

<b>Balance de masa</b>	$M \frac{\Delta l}{\Delta L} \frac{\partial Y}{\partial t} = M \frac{\Delta l}{\Delta L} + QY l - QY l + \Delta l$ $W \frac{\partial X}{\partial t} = -m$ <p>Ecuación 16 Balance de masa extracciones continuas PF</p>
<b>Transferencia de masa</b>	$m = kf * ao * VE * df(Y * -Y)$ <p>Ecuación 17 Transferencia de masa extracciones continuas PF</p>
<b>Equilibrio</b>	$Y * = K * X *$ $\frac{\partial Y}{\partial \bar{v}} = \frac{tr}{tf}(Y * - Y) - \frac{\partial Y}{\partial l}$ $\frac{\partial X}{\partial \bar{v}} = -\gamma \frac{tr}{tf}(Y * - Y)$ <p>Ecuación 18 Equilibrio extracciones continuas PF</p>

Para el desarrollo de estas ecuaciones se subdividió el extractor en determinadas partes de altura y se evaluó el cambio de concentración encada una de ellas, la extracción es tomada como el flujo de salida respecto a la concentración de salida que estará representada por la altura total del extractor (1).

$$\frac{de}{dV} = \gamma Y|L = 1$$

Ecuación 19 Rendimiento de la extracción continuas PF

### 3.3.3 Resultados simulaciones flujo continuo

La simulación se realizó con base a la extracción de Beta Caroteno a partir de tomate mostrada en el anexo 4 y 5.

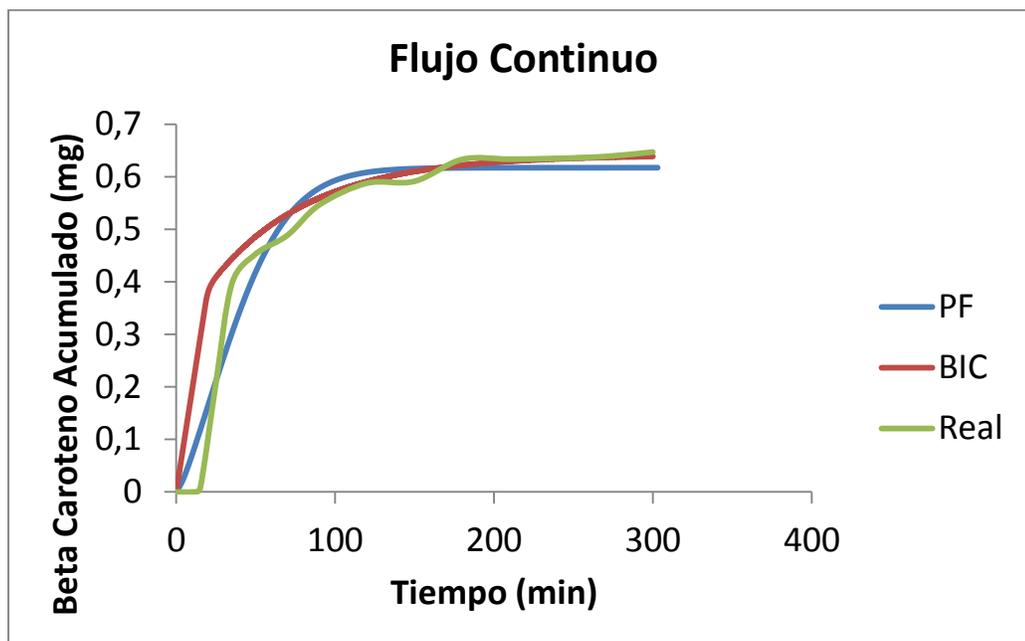


Ilustración 19 Comparación de modelos y datos reales en flujo continuo

### 3.3.4 Análisis

Como se esperaba a causa de que todos los modelos desarrollados tradicionalmente se han elaborado con base a flujo continuo, puesto que es la que da mejores rendimientos al no saturar el solvente, esta extracción es mucho más consistente con los dos modelos evaluados, de hecho de manera global se refleja más consistencia con el modelo de células intactas y células rotas, ya que se logra expresar en el modelo el cambio que surge la extracción cuando finaliza el extracto en unas células y comienza en las otras.

Además en la primera etapa de la extracción se aprecia, como este modelo refleja un crecimiento acelerado, al igual que en la extracción con datos reales.

Vale resaltar que con la adaptación realizada a los modelos en las condiciones de frontera en el sistema por baches, representado inicialmente por el modelo de arrastre y posteriormente por el modelo de células intactas y células rotas, el hecho de que sea el modelo BIC solo representativo cuando ha finalizado el tiempo de extracción acelerada muestra como contrario a lo sugerido por el modelo en este caso no es la solubilidad la que rige el primer periodo del proceso, lo anterior puede ser explicado gracias a la fisiología de la muestra a extraer, en donde son una variedad de compuestos a parte del beta caroteno los que se encuentran presentes en el mismo, también se sugiere que no se contaba con la suficiente porosidad en la muestra lo que impidió que el caroteno emigrara libremente desde la partícula hasta el solvente extractante lo que hace de la porosidad y la morfología de las partículas las limitantes de la extracción en el primer periodo y no la solubilidad.

# Capítulo 4

## Escalado del proceso

### 4.1 Puesta en marcha del equipo piloto

Se escaló el proceso de extracción discontinua de Beta-caroteno a partir de Uchuva (*Physalis peruviana*), (preparación del material vegetal anexo 2), desde un equipo (descripción del equipo escala laboratorio disponible en el anexo 3) de 94,4716 cm<sup>3</sup> a un equipo de 6491,8067 cm<sup>3</sup>, marca Guangzhou Masson New Separation Technology Co.Ltd. Dicho proceso fue monitoreado a través de la elaboración de la cinética de extracción de Beta-caroteno (Construcción experimental de cinética disponible en anexo 6).



Ilustración 20 Equipo fluidos supercríticos escala piloto



Ilustración 21 Tanque interior del extractor

#### 4.1.1 Semejanza geométrica

Se definió como relevante conservar la misma relación de dimensiones (Altura de llenado – diámetro del tanque)

$$\text{Equipo laboratorio: } \frac{12,375 \text{ cm}}{2,7 \text{ cm}} = 4,58$$

$$\text{Equipo piloto: } \frac{52,71 \text{ cm}}{11,5 \text{ cm}} = 4,58$$

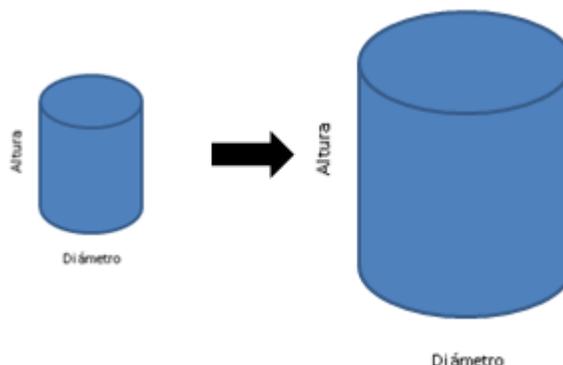


Ilustración 22 Proporcionalidad Altura - Diámetro

### 4.1.2 Semejanza térmica

No solo se mantuvo constante la temperatura utilizada en la cinética a escala laboratorio (50 °C), sino también la presión del proceso (30 Mpa), si bien es posible que los gradientes de temperatura iniciales difieran de un equipo a otro, puesto que el equipo escala laboratorio funciona con resistencias, mientras que el equipo piloto funciona con chaqueta de agua, estos gradientes no afectan el proceso de extracción ya que a misma empieza a contabilizarse una vez la temperatura se ha estabilizado y se alcanza la presión, antes de ello el solvente no ha llegado ha estado supercrítico.

### 4.1.3 Semejanza química

Para conservar los parámetros de concentración constantes se trabajó con la misma materia prima, especificada en el anexo 2, igualmente el solvente fue dióxido de carbono con pureza de 99,8%.

### 4.1.4 Conservación de parámetros relevantes en la modelación

Tanto para los modelos desarrollados por el método BIC, como para los del método PG, estos fueron los parámetros que se definieron como relevantes en el proceso de extracción y que se podían conservar constantes para el escalado.

- Densidad CO<sub>2</sub>
- Densidad soluto
- Espacio vacío
- Tiempos de toma de muestras (Entrada y salida de solvente)

## 4.2 Cinética y modelo

tiempo (min)	rendimiento acumulado (gr)		
	Real	BIC	PF
0	0	0	0
10	0	0,092462071	0,00909109
25	0,0054888	0,124042397	0,02453133
45	0,03215559	0,134828626	0,03954947
70	0,06010293	0,138512651	0,05607094
100	0,08913951	0,139770926	0,07320838
125	0,09938597	0,140200688	0,08634075
150	0,10721362	0,140347473	0,10193891
170	0,11197509	0,140397608	0,1156383
190	0,1199057	0,140414731	0,12811313
210	0,12892127	0,140420579	0,13961024
230	0,13569369	0,140422577	0,15024733
250	0,13708296	0,140423259	0,16010086
270	0,13787748	0,140423492	0,16923214
290	0,14044463	0,140423572	0,17769514

Tabla 12 Escalado, datos real, BIC y PF

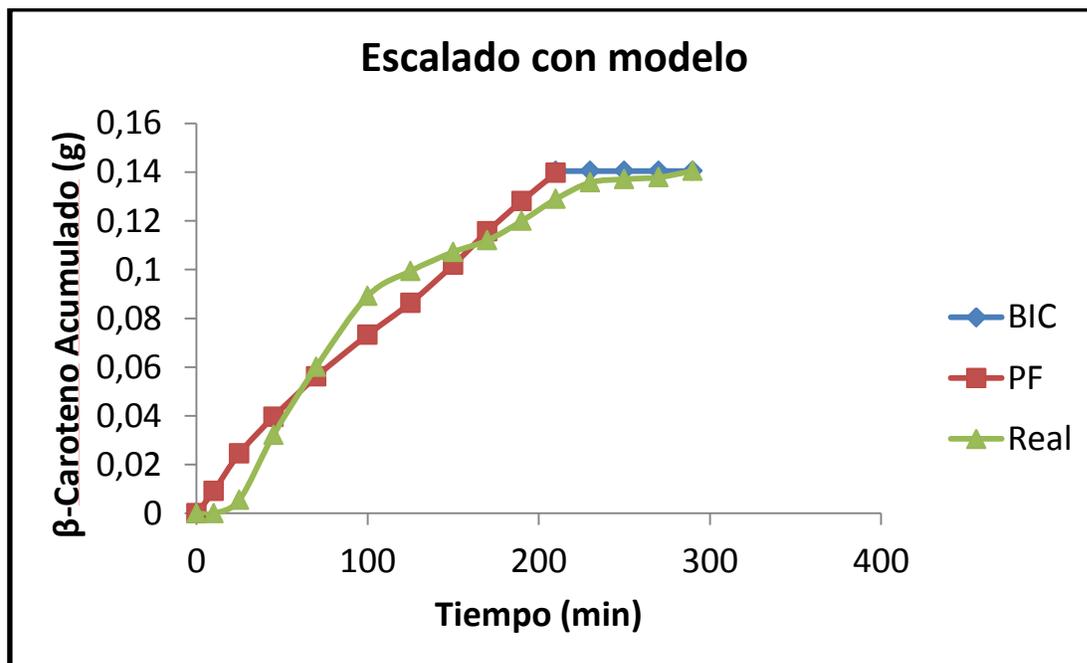


Ilustración 23 Comparación con modelos y extracción real del proceso de escalado

Los modelos se conservaron como en la cinética escala laboratorio, en el modelo por arrastre se cambió el coeficiente interno de transferencia de masa y el coeficiente de partición y en el modelo de células intactas y células rotas se cambió el coeficiente externo de transferencia, lo anterior se realizó a fin de ajustar el modelo a esta nueva escala.

### **4.3 Análisis**

Como se había previsto desde el capítulo anterior, la mejor decisión era llevar el modelo de cinética por arrastre solo hasta el final de la pendiente inicial y posteriormente el modelo sigue siendo descrito por el de células intactas y rotas.

Es posible, realizar escalado de las extracciones por (FSC), haciendo uso de la modelación para asegurar el comportamiento que las mismas tendrán.

## Conclusiones

- Las diferentes metodologías de extracción son aceptables dependiendo de la necesidad que se quiera satisfacer, en el caso de extracción por fluidos supercríticos es una tecnología muy selectiva, pero no siempre obtiene los mejores rendimientos y se encuentra sujeta a los costos operativos de cada país, por lo tanto responde a una necesidad de producto de alto valor agregado.
- Si bien la extracción por flujo continuo es la más estudiada, ya que es la que mejores rendimientos presenta, al no llegar fácilmente a saturar el solvente extractante, es importante que se modele la extracción por flujo discontinuo, ya que este tipo de extracción es de amplio uso a escala laboratorio, puesto que este tipo de equipos son más económicos al utilizar menos solvente y menos energía eléctrica ya que carga la presión solo una vez (al principio del proceso).
- Los parámetros a evaluar según el teorema de Pi de Buckingham (numero adimensional de Fourier para transferencia de masa y numero adimensional de Schmidt) resultaron ser de los más estudiados en la modelación de fluidos supercríticos al ser la correlación entre ellos comúnmente la respuesta a determinación de coeficientes de transferencia de masa (Sovová & Stateva, *Supercritical Fluid Extraction From Vegetable Materials*, 2011), sin embargo no resultaron tener una correlación directa con el rendimiento.
- A partir del estudio realizado con los números adimensionales, se logró obtener una ecuación para la obtención del parámetro difusividad, partiendo de: tamaño de partícula, densidad del solvente, tiempo de retención y viscosidad. La difusividad es un valor de difícil hallazgo ya que siempre depende de dos elementos, en este caso el solvente y el extracto, por lo que se hace difícil encontrar datos teóricos, en la mayoría de casos de extracciones mediante FSC, este dato es uno de los más imprescindibles a la hora de modelar este tipo de extracciones, especialmente cuando la dispersión axial es significativa.

- Pese a la gran disponibilidad de modelos simples que se pueden encontrar en la literatura, son los modelos de mayor profundidad, los que logran mostrar mejor el fenómeno de transferencia ocurrido en este tipo de procesos.
- El modelo de arrastre y el modelo de células intactas y células rotas, describen a cabalidad el proceso de extracción del Beta-caroteno, logrando mostrar los parámetros de mayor relevancia a seguir para un proceso de escalado.
- El rendimiento de la extracción mostró ser mayor para un proceso de flujo continuo, que para uno discontinuo, demostrando así, que en muchos estudios el límite de la extracción es la saturación del solvente que ocurre en este tipo de equipos.
- La modelación mostró ser la clave en los procesos de escalado, ya que gracias a la misma se concluyeron los parámetros de escalado que dieron lugar a una semejanza cinética.



## Anexo 1: Lectura cromatográfica

Metodología de determinación y cuantificación de licopeno por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

Para identificación y cuantificación del Beta-caroteno en la matriz vegetal de estudio se utilizó un cromatógrafo HPLC UltiMate™ 30000 equipado con un software Chromeleon 46 versión 7,2 (Dionex, ThermoScientific, Estados Unidos) un detector de arreglo de diodos (DAD), una columna C 18 YMC – Carotenoid (5 µm; 250 x 4,6 mm) (Allentown, PA, Estados Unidos) a una temperatura de análisis de 20°C. El procedimiento fue similar al desarrollado en estudios anteriores (Alvarez, y otros, 2015) con algunas modificaciones: como fase móvil fue empleado un sistema (A) Acetona: (B) Metanol; 100% de B fue mantenido durante los primeros 30 segundos, luego se aumentó el porcentaje de A al 100% hasta el minuto 34. Finalmente se incrementó al 100% de B hasta el minuto 35. El flujo de todos los análisis fue de 1 ml/min y el volumen de inyección fue de 10 µL. El análisis se realizó a una longitud de onda de 472 nm, la identificación de Beta-caroteno se realizó por comparación con el tiempo de retención del estándar y la cuantificación mediante una curva de calibración con estándar externo.

Linealidad: Para obtener el rango de concentraciones en el cual el método presenta un nivel adecuado de respuesta directamente proporcional a la concentración del analito se preparó a partir del estándar de Beta-caroteno una solución de 1000 µg/ml utilizando cloroformo como disolvente, a partir de ésta se prepararon las diluciones respectivas para obtener los cinco niveles de concentración 1, 3, 5, 8, 10 y 15 µg/ml. Para cada nivel de concentración se prepararon soluciones por triplicado y cada una se cuantificó por duplicado mediante HPLC-DAD. El criterio de aceptación se basó en un coeficiente de correlación (R) y determinación ( $R_2$ )  $\geq 0,99$  y un porcentaje de residuales menor al 20%.

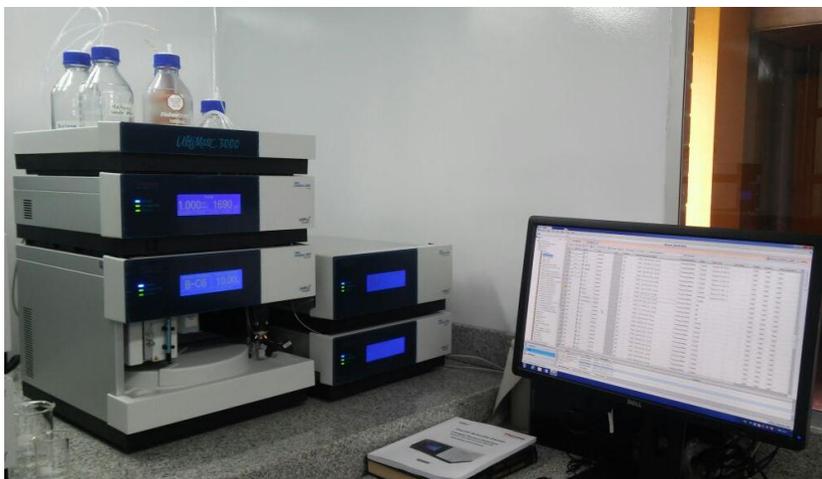
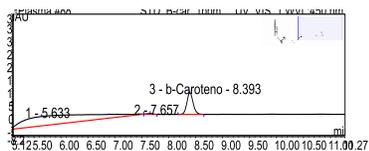


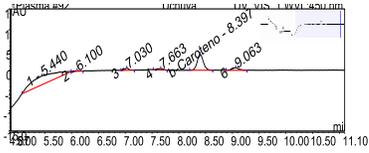
Ilustración 24 Cromatógrafo

Las condiciones cromatograficas del cromatografo Marca Dionex ultimate 3000, uso como fase móvil metanol: acetona, a un flujo de 1mL/min. Temperatura 20 grados centígrados. La detección es a 450 nm, el total del corrido fue de 13 min. Se presenta aquí la lectura de una de las muestras medidas en este estudio.

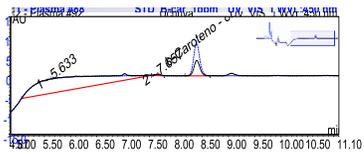
### Cronograma estándar de b-caroteno



Muestra



### Superposición





## Anexo 2: Preparación material vegetal, Uchuva (*Physalis Peuviana*)

Los frutos de uchuva fueron recolectados en varios plazas del oriente antioqueño para asegurar una muestra representativa de las características fisicoquímicas del fruto de la región, posteriormente fueron tratados para su desinfección con una solución de ácido peracético, Titan® (1,3 mL/L) durante 20 minutos. Se realizaron 8 punzaciones a cada fruto antes de ser colocados en el equipo de liofilización de la empresa ICOAL S.A. de fabricación y diseño nacional. La temperatura empleada durante el proceso de secado fue alrededor de -15 °C y la humedad del producto final cercana al 3,05%. El producto fue empacado en bolsas con llenado de nitrógeno hasta el momento de su uso. Con el fin de obtener un tamaño de partícula más pequeño, la uchuva seca tuvo una reducción de tamaño, a través de un molino(Hamilton Beach 80370), durante 7 segundos y seleccionado a través de un tamiz estándar para ensayo Test Sieve ASTM E11 entre las mallas 30 (apertura de 0,600 mm) y la malla 40 (apertura de 0,425 mm), obteniendo así partículas con un tamaño promedio de 512  $\mu\text{m}$ . El material aquí obtenido fue guardado en bolsas oscuras y condiciones de humedad controlada hasta posterior uso en extracciones.



Ilustración 25 Uchuvas Frescas lavadas y desinfectadas





Ilustración 26 Liofilizador



Ilustración 27 Uchuvas Liofilizadas



Ilustración 28 Molino





Ilustración 29 Tamiz

## Anexo 3: Extracción por fluidos supercríticos por baches escala laboratorio

La extracción de Beta-caroteno a partir de Uchuva (*Physalis Peruviana*), fue realizada en un equipo de fluidos supercríticos que funciona por bach (Supercritical fluid technologies, inc), equipado con un tanque extractor de 94,4716 cm<sup>3</sup> de capacidad. Este equipo proporciona la elevación de la temperatura mediante resistencias y la elevación de presión por medio de un compresor.



Ilustración 30 Equipo FSC bach

## Anexo 4: Preparación material vegetal Tomate (*Lycopersicum esculentum*)

El tomate fue obtenido de la Central Mayorista de Antioquia (Medellín, Colombia) posteriormente fueron tratados para su desinfección con una solución de ácido peracético, Titan® (1,3 ml/L) durante 20 minutos. Se realizaron cortes del fruto, para ser colocados en el secador de lecho fluidizado (modelo 0193, serie 002 ACTUM, Rionegro, Antioquia- Colombia). La temperatura empleada durante el proceso de secado fue de 50 °C y la humedad del producto final cercana al 10% medida por termogravimetría mediante un analizador halógeno de humedad (Modelo HB43-S, Mettler Toledo International Inc.). Con el fin de obtener un tamaño de partícula más pequeño y homogéneo, el tomate seco fue reducido a través de un molino de discos (Victoria, Colombia) y seleccionado a través de un tamiz estándar para ensayo Test Sieve ASTM E11 entre las mallas 30 (apertura de 0,600 mm) y la malla 40 (apertura de 0,425 mm), obteniendo así partículas con un tamaño promedio de 512 µm. El material aquí obtenido fue guardado en bolsas oscuras y condiciones de humedad controlada hasta posterior uso en extracciones.



Ilustración 31 Tomate lavado y desinfectado





Ilustración 32 Cortes del tomate



Ilustración 33 Secado en lecho



Ilustración 34 Tomate seco

Nota: La totalidad de este anexo fue tomada de la tesis de maestría: (Saavedra Hortúa, 2015)

## Anexo 5: Extracción por fluidos supercríticos flujo continuo escala laboratorio

La extracción de beta-caroteno a partir de Tomate (*Lycopersicon esculentum*), fue realizada en un equipo de fluidos supercríticos de flujo continuo (Thar process), equipado con un tanque extractor de 1000 ml de capacidad. Este equipo proporciona la elevación de la temperatura mediante resistencias y la elevación de presión por medio una bomba de pistones, refrigerada mediante chiller.



Ilustración 35 Equipo FSC flujo continuo

## **Anexo 6: Construcciones experimentales de cinéticas de extracción**

Para las construcciones experimentales de cinéticas de extracción tanto para el equipo de FSC escala laboratorio por bach descrito en el anexo 3, equipo de FSC escala laboratorio flujo continuo descrito en el anexo 5 y el equito FSC escala piloto descrito en el capítulo 5, las muestras fueron recolectadas durante determinados intervalos de tiempo en frascos de vidrio ámbar a los cuales se les tomo el peso antes y después de recolectada la muestra para así, determinar el rendimiento de extracto total. Las muestras fueron de inmediato rotuladas y guardadas a una temperatura de ultra congelación (-20°C), a fin conservar el compuesto de interés (Beta-caroteno), hasta lectura cromatográfica.

## Bibliografía

- Mahecha Godoy, J. C. (2011). *Determinación de los parámetros para la simulación matemática del proceso de deshidratación de la Uchuva (Physalis Peruviana L.)*. Bogota : Universidad Nacional de Colombia .
- Perrut, M., & Clavier, J. Y. (2004). Scale-Up Issues for Supercritical Fluid Processing in compliance with GMP. *Champigneulles*.
- Acosta Moreno, M. C. (2011). *Evaluación y escalamiento del proceso de extracción de aceite de aguacate utilizando tratamiento enzimático. (Tesis de maestría no publicada)*. Bogota: Universidad nacional de colombia.
- Acosta, M. (2011). *Evaluación y escalamiento del proceso de extracción de aceite de aguacate utilizando tratamiento enzimático. (Tesis de maestría no publicada)*. Bogota: Universidad nacional de colombia .
- Agro Waste. (2013). Extracción de compuestos de interes . *Agro Waste*.
- Alvarez, M. V., Hincapie Avila , S., Saavedra , N., Alzate, L. M., Muñoz, A. M., Jimenez Cartagena, C., y otros. (2015). Exploring feasible sources for lutein production: food by-products and supercritical fluid extraction, a reasonable combination. *Phytochemistry Reviews*, 891-897.
- Arango Ruiz, Á. (2016). *Desarrollo de un proceso de extracción limpia de colorantes a base de curcumina*. Medellin : Tesis UPB.
- B M, B. (2004). *Supercritical Fluid Extraction of Avocado Oil*. Tshwane.
- Botha, B. (2004). Supercritical fluid extraction of avocado oil. *South African Avocado Grower's Asociation.SAAGA*, 24-27.

- Castro, A. M., Rodríguez, L., & Vargas, E. M. (s.f.). Secado de uchuva (*Physalis peruviana* L) por aire caliente con pretratamiento de osmodeshidratación. 226-231.
- de Melo , M. M., Silvestre, A. J., & Silva, C. M. (2014). Supercritical Fluid Ectraction of Vegetable Matrices: Applications, Trends and Future Perspectives of a Convincing Green Technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 115-176.
- De Rosso , V., & Mercadante , A. (2007). Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from amazonian fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 5062–5072.
- del Valle , J. M., de la Fuente , J. C., & Cardarelli, D. A. (2004). Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America . *Journal of food engineering* , 35-57.
- Döker, O., Salgin, U., Sanal, I., Mehmetoglu, Ü., & Calimili, A. (2004). Modeling of extraction of  $\beta$ -carotene from apricot bagasse using supercritical CO<sub>2</sub> in packed bed extractor. *The Journal of Supercritical Fluids* , 11-19.
- Duque , A. L., Villamizar V , R. H., & A, G. P. (2011). Evaluación de las técnicas de secado de uchuva (*Physalis peruviana* L) y mora (*Rubus glaucus*) con aire caliente y aire caliente-microondas. *Tumbaga*, 17-28.
- Erkaya, T., Dağdemir,, E., & Şengül, M. (2012). Influence of Cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) addition on the chemical and sensory characteristics and mineral concentrations of ice cream. *Food Research International*, 331-335.
- Fatemeh , B., & Seyyed Ghoreishi, M. (2012). Experimental optimization of supercritical extraction of  $\beta$ -carotene from *Aloe barbadensis* Miller via genetic algorithm. *The Journal of Supercritical Fluids* , 312-319.
- Fischer, G., Ebert, G., & Lüdders, P. (2007). Production, seeds and carbohydrate contents of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) fruits grown at two contrasting Colombian altitudes. *Journal of Applied Botany and Food Quality*.
- Guan, W. L. (2007). Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. *Food Chemistry*, 1558-1564.
- Guan, W. L. (2007). Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. *Food Chemistry*, 1558-1564.
- Guerrero E, C. A. (2011). Introducción a la Técnica de Extracción Mediante Fluidos Supercríticos., (págs. 20-22). Caldas - Ant.

- Helena Sovová 1, \* a. (2011). Supercritical fluid extraction from vegetable materials. *Chemical Engineering* , 79-156.
- Johnstone, R. E., & Thring, M. W. (1957). *Pilot Plants, Models and Scale up Methods in Chemical Engineering*. New York: Mc. Graw-Hill.
- Laudau, R. N., & Willians , L. R. (1991). *Chemical Engenniering Prog*.
- M.M.R. de Melo, A. S. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 115-176.
- Manson , T. J. (1999). Sonochemistry:current use and future prospects in he chemical and processing inustries . *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineeing Sciences* , 355-369.
- Marín A, Z. T., Cortés R, M., & Montoya C, O. I. (2010). Frutos de uchuva (Physalis peruviana L.) ecotipo 'Colombia' mínimamente procesados, adicionados con microorganismos probióticos utilizando la Ingeniería de Matrices. *Facultad Nacional de Agronomía* , 5395-5407.
- Melreles, M. A., Zahedi, G., & Hatami, T. (2009). Mathematical Modeling of Supercritical Fluid Extraction for Obtaining Extracts from Vertiever Root. *The Journal of Supercritical Fluids* , 23-31.
- Mezzomo, N., Martínez, J., & Ferreira, S. R. (2009). Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics,. *The journal of supercritical fluids*, 10-16.
- Motonobu , G., Bhupesh, R., & Tsutomu, H. (1996). Shrinking-Core Leaching Model for Supercritical Fluid Extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* , 128-133.
- Muñoz Sánchez, M. T. (2014). *Envasado de conservas vegetales INAVO109*. IC.
- Prado, J. M., Prado, G. H., & Meireles\*, A. A. (2010). Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue. *The JournalofSupercriticalFluids*, 7.
- Reid , R., Poling, B. E., & Prausnitz, J. M. (1987). *The Properties of Gases & Liquids*. Abril: Mc Graw-Hill.
- Restrepo Duque, A. M., Cortés R, M., & Márquez, C. (s.f.). Uchuvas (Physalis peruviana L.) mínimamente procesadas fortificadas con vitamina E. 19-30.
- Rosenthal, A., Pyle , D., & Niranjana , K. (1996). Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme and Microbial Tecnology*, 402-420.

- Saavedra Hortúa, N. (2015). *Desarrollo de una formulación de nano y micropartículas de licopeno extraído por fluidos supercríticos a partir de residuos agroindustriales de tomate (Lycopersicum esculentum)*. Caldas - Antioquia.
- Sanchez Castellanos, F. J. (2006). Extracción de Aceites Esenciales . *Sánchez CastellaniII Segundo Congreso Internacional De Plantas Medicinales Y Aromáticas*, (págs. 1 - 8). Palmira .
- Sánchez Castellanos, F. J. (2006). Extracción De Aceites Esenciales. *II Segundo Congreso Internacional De Plantas Medicinales Y Aromáticas*, (págs. 1-8). Palmira.
- Sihvonen, M. J. (1999). "Advances in supercritical carbon dioxide technologies" . *Trends in Food Science & Technology* , 217-222.
- Sihvonen, M. J. (1999). Avances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies. *Trends in Food Science & Tecnology*, 217-222.
- Sovová, H. (2005). Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. *The Journal of Supercritical Fluids* , 35-52.
- Sovová, H., & Stateva, R. P. (2011). Supercritical Fluid Extraction From Vegetable Materials. *Chemical Engineering*, 79-156.
- Subra, P., Castellani, S., & Jest, P. (1998). Extraction of b-carotene with supercritical fluids Experiments and modelling. *The journal of supercritical fluids*, 261-269.
- Valencia G, F. E., Cortés R, M., & Román M, M. O. (2012). Cinética del color durante el almacenamiento de caramelos blandos de uchuva adicionados de calcio y sin sacarosa. *Revista Lasallista de Investigación*, 9(2).
- Vásquez Parra , J. E., Ochoa Martínez, C. I., & Bustos Parra, M. (2013). Effect of chemical and physical pretreatments on the convective drying of cape gooseberry fruits(Physalis peruviana. *Journal of food Engineering* .
- Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson , R. E., & Rorrer., G. L. (2008). *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. New York.
- Wu, S. J., Tsai, J. Y., Chang, S. P., & Lin, D. L. (2006). Supercritical carbon dioxide extract exhibits enhanced antioxidant and anti-inflammatory activities of Physalis peruviana. . *Journal of Ethnopharmacology.*, 407-413.