

EXTRACCIÓN Y ENCAPSULAMIENTO DEL AROMA DE RESIDUOS DE PIÑA
MANZANA (*ANANAS comosus L.*) USANDO CO₂ SUPERCRTICO

SANDRA PATRICIA IGLESIAS GUERRERO



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2012

EXTRACCIÓN Y ENCAPSULAMIENTO DEL AROMA DE RESIDUOS DE PIÑA
MANZANA (*ANANAS comosus L.*) USANDO CO₂ SUPERCRTICO

SANDRA PATRICIA IGLESIAS GUERRERO

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniera Química

Director:
Gustavo Eduardo Bolaños Barrera, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2012

RESUMEN

En esta investigación se estudió la extracción y el encapsulamiento de aromas a partir de las cáscaras de piña manzana. Para ello se utilizó la técnica de fluidos supercríticos y se usó como medio encapsulante β -ciclodextrina (β -CD). Las cáscaras de piña manzana se sometieron a molienda criogénica y liofilización, para remover la humedad y obtener un tamaño de partícula específico. La extracción se llevó a cabo siguiendo un modelo factorial 2^2 con tres puntos centrales, donde las variables manipuladas fueron la temperatura, con valores entre 35 y 55 °C, y la densidad del CO₂, en un rango entre 0.7 y 0.9 g/cm³. Para el proceso de encapsulamiento se escogieron las tres condiciones de operación con los mayores rendimientos de extracción (45, 55 y 35 °C; 0.8, 0.7 y 0.9 g/cm³, respectivamente). Las variables de respuesta estudiadas fueron el rendimiento de extracción y el rendimiento de encapsulamiento. Éstos resultaron ser considerablemente altos en comparación con otras investigaciones similares.

El extracto de piña obtenido se caracterizó por medio de la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, y la formación del complejo de inclusión β -CD/extracto se estudió por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Finalmente, se propuso un diseño preliminar de una planta de extracción y encapsulamiento con CO₂ supercrítico y β -CD como encapsulante, a partir de residuos de piña.

Palabras claves: cáscara de piña, aromas, β -ciclodextrina, extracción supercrítica, encapsulamiento, complejo de inclusión, DSC.

AGRADECIMIENTOS

Durante este tiempo de carrera, buenos y malos momentos ayudaron a fortalecer mi carácter, me brindaron una perspectiva de la vida mucho más amplia y me enseñaron a ser más ingeniosa pero sin dejar de ser auténtica. Al finalizar mis estudios con todo mi corazón quiero agradecer a:

A Dios, porque a pesar de que muchas veces puse mis intereses por encima de ti, nunca me faltaste y aunque no soy tu hija más digna, en ti siempre confiaré y te obedeceré. Muchas Gracias mi Señor.

A mi familia, padres y hermanos, por estar siempre a mi lado y enseñarme que el éxito de la vida no está en vencer siempre, sino en no desanimarse nunca.

Al Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos, y al Profesor Gustavo Eduardo Bolaños por su apoyo y confianza durante el curso de este proyecto. Muchas gracias.

A la Universidad del Valle y a la Escuela de Ingeniería Química por su formación integral.

A mis compañeros de carrera por ayudarme a desarrollar la amistad y la empatía necesarias para trabajar en equipo. Se vivieron grandiosos momentos.



DEDICATORIA

Con el corazón rebosante de alegría primeramente dedico este trabajo de grado a Dios, aunque puede ser poco, es un logro inspirado por ti y muy importante para mí.

Con lágrimas en los ojos me complace decir que todo esto va para mis padres, Beli y Marielita, por contribuir con gran esfuerzo para la culminación de este sueño que nació hace muchos años, y del cual ustedes fueron los testigos principales. ¡Que placer poder decir que soy su hija!, ¡los amo!.

Con una gran sonrisa me complace dedicar este documento a mis hermanos, Candy, Alex y especialmente a la maravillosa Vicky. Nuestras vidas estarán llenas de éxitos y alegrías.



NOTA DE ACEPTACIÓN

Aprobado por el Comité de Grado en cumplimiento con los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para optar el título de Ingeniera Química.

Firma del Director

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Santiago de Cali, Noviembre 2 de 2012

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
TÍTULO	i
RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
DEDICATORIA	iv
NOTA DE ACEPTACIÓN	v
TABLA DE CONTENIDO	vi
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS	xii
CAPÍTULOS	
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 ENCAPSULAMIENTO	1
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.3 JUSTIFICACIÓN	3
1.4 OBJETIVOS Y BOSQUEJO DE ESTE PROYECTO	3
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 LA PIÑA (<i>ANANAS comosus</i> L.)	5
2.2 LAS CICLODEXTRINAS	6
2.3 COMPLEJOS DE INCLUSIÓN	8
2.4 EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	9
3. METODOLOGÍA	12
3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	12
3.2 ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	14
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	15
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	16

Tabla de contenido (continuación)

	Pág.
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1 RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	17
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL EXTRACTO DE PIÑA EXTRAÍDO CON CO ₂ SUPERCRÍTICO	18
4.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL RENDIMIENTO	20
4.4 VERIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO DE INCLUSIÓN	22
4.5 CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE INCLUSIÓN	32
5. DISEÑO PRELIMINAR DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN Y ENCAPULAMIENTO USANDO CO ₂ SUPERCRÍTICO Y β -CD	35
5.1 ESCALAMIENTO DEL PROCESO	35
5.2 DISEÑO DE LA PLANTA	38
5.2.1 Descripción del proceso para la Unidad 100	38
5.2.2 Descripción del proceso para la Unidad 200	39
5.2.3 Diseño de equipos para la Unidad 100	43
5.2.4 Diseño de equipos para la Unidad 200	44
5.3 FACTIBILIDAD ECONÓMICA DEL PROCESO	44
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
6.1 CONCLUSIONES	50
6.2 RECOMENDACIONES	51
APÉNDICES	
A. Perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana	53
B. Principales compuestos químicos del extracto de piña manzana para las muestras 1, 2 y 3	56
C. Prueba exhaustiva en la extracción de extracto de piña manzana (T=55 °C Y P=2400 psi)	60

Tabla de contenido (continuación)

	Pág.
D. Diseño del extractor para la planta de extracción y encapsulamiento	61
BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE TABLAS

TABLA	Pág.
1. Datos físicos de tres ciclodextrinas	7
2. Métodos de análisis para el estudio de complejos de inclusión con β -CD	9
3. Condiciones de operación de acuerdo al diseño experimental	16
4. Resultados obtenidos de la extracción supercrítica	17
5. Condiciones de operación para el proceso del encapsulamiento	18
6. Coordenadas del diseño experimental	20
7. Análisis de varianza para el rendimiento de extracción	21
8. Transiciones térmicas de la β -CD, el complejo de inclusión y el extracto de piña	24
9. Eficiencias de inclusión para los tres encapsulamientos	33
10. Parámetros de extracción y de encapsulamiento para el escalamiento por tanda	38
11. Balances de materia para la Unidad 100, pretratamiento de la materia prima	40
12. Balances de materia para la Unidad 200, planta de extracción y encapsulamiento de aroma	40
13. Requerimientos energéticos de principales equipos	43
14. Características principales para los equipos de la Unidad 100	43
15. Características principales para los equipos de la Unidad 200	44
16. Especificaciones y costos de equipos de la planta	45
17. Resumen costos de mano de obra (C_{OL})	47
18. Resumen costos del proyecto	48

LISTA FIGURAS

FIGURA	Pág.
1. Producción de piña en Colombia por departamentos	6
2. Estructura química de β -CD	7
3. Diagrama de fases para el dióxido de carbono puro	11
4. Esquema del equipo de extracción supercrítica y encapsulamiento de aromas	12
5. Fotografías del proceso de adecuación de la cáscara de piña manzana	15
6. Fotografía de tres extractos supercríticos de piña	18
7. Grupos funcionales que se identificaron en tres extractos supercríticos de piña	19
8. Superficie de respuesta para el rendimiento de extracción	20
9. Termograma DSC para la β -ciclodextrina	25
10. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a T=45 °C y P=2700 psi	26
11. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a T=45 °C y P=2700 psi	27
12. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a T=55 °C y P=2400 psi	28
13. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a T=55 °C y P=2400 psi	29
14. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a T=35 °C y P=3550 psi	30
15. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a T=35 °C y P=3550 psi	31
16. Proceso de formación del complejo de inclusión extracto de piña- β -CD	32
17. Complejos de inclusión extracto- β -CD, de izquierda a derecha: β -CD, complejo 1, 2 y 3	33
18. Curva característica de la extracción del extracto de piña con CO ₂ supercrítico a 55 °C y 2400 psi	35
19. Rendimiento de extracción Vs. consumo de CO ₂ /peso de material cargado al extractor	37

Lista de Figuras (continuación)

FIGURA	Pág.
20. PFD para la Unidad 100, pretratamiento de cáscaras de piña manzana para el proceso de extracción y encapsulamiento de aroma	41
21. PFD Unidad 200, planta de extracción y encapsulamiento de aromas a partir de residuos de piña manzana	42

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

β -CD	β -ciclodextrina
CD	ciclodextrina
SC	Supercrítico
CO ₂ -SC	Dióxido de carbono supercrítico
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
IE	Eficiencia de inclusión
MP	Materia prima
PFD	Diagrama de flujo de procesos
TIR	Tasa interna de retorno
VPN	Valor Presente Neto

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. ENCAPSULAMIENTO

En la industria alimenticia se utiliza una gran cantidad de saborizantes y aromatizantes, los cuales son sustancias que pueden ser de origen natural o artificial. Las sustancias responsables del aroma son compuestos volátiles que necesitan encapsularse para evitar su volatilización.

Las ciclodextrinas son agentes que permiten estabilizar materiales volátiles evitando que los aromas se pierdan prematuramente como suele suceder en las etapas de procesamiento de los alimentos [34]. La base fundamental que permite que estos compuestos tengan tal utilidad es su capacidad para formar complejos de inclusión, la cual ha servido para desarrollar procesos de encapsulamiento.

El primer trabajo sobre el aislamiento de un producto reconocible como ciclodextrina fue realizado en 1891 por Villiers, quien aisló una pequeña cantidad de una sustancia cristalina a partir de un medio de cultivo de *Bacillus amylobacter* que contenía almidón. Este compuesto fue conocido como amilosina por su semejanza con la celulosa [14].

Entre 1903 y 1911 Schardinger consiguió aislar el *Bacillus macerans* productor de la enzima responsable de la transformación del almidón en ciclodextrina. Se definió por primera vez a la ciclodextrina como una mezcla de oligosacáridos. Posteriormente, Pringsheim descubrió el poder acomplejante de estas sustancias y su capacidad para formar compuestos de inclusión con diversas moléculas, modificando sus características fisicoquímicas, solubilidad y estabilidad [28].

Los procesos de encapsulación se desarrollaron entre los años 1930 y 1940 en Estados Unidos para la aplicación comercial de un tinte a partir de gelatina como agente encapsulante [42]. De ahí, las aplicaciones prácticas de la microencapsulación se llevaron a las industrias farmacéutica, médica, textil, alimentos [9], pesticidas [20], cosmética, química [15], de imprenta, agroquímica, fragancias, tintes, agentes antimicrobianos [43], biomédica y de plásticos.

En el área de alimentos las aplicaciones de esta técnica se han ido incrementando debido a la protección de los materiales encapsulados de factores como temperatura y humedad, lo cual permiten mantener su estabilidad y viabilidad. Las microcápsulas ayudan a que los

materiales alimenticios empleados resistan las condiciones de procesamiento y empaçado mejorando sabor, aroma, estabilidad y valor nutritivo [41].

Se han preparado complejos de inclusión utilizando la técnica de fluidos supercríticos, uno de ellos con Imazalil (fungicida) [21]. En este experimento se determinaron las mejores condiciones de presión, temperatura y tiempo de contacto para la preparación del complejo de inclusión y las propiedades estructurales del complejo β -ciclodextrina- Imazalil.

En virtud de las anteriores consideraciones, este proyecto se enfocó en desarrollar una técnica basada en la extracción supercrítica y encapsulamiento con β -ciclodextrina (β -CD) del aroma de piña manzana con el fin de producir un aromatizante natural que sea estable química y térmicamente. Se tomaron como materia prima las cáscaras de piña por su alta disponibilidad debido a que es un residuo agroindustrial. De otra parte, es bien conocido que la piña tiene una alta aceptación en los mercados nacional e internacional como fruta tropical, siendo ésta la segunda variedad tropical más importante a nivel comercial después del mango [40]. Se espera que la producción de piña alcance los 22 millones de toneladas en 2014, lo cual representa un 23% de la producción mundial de frutas tropicales.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La piña natural no se prefiere en las aplicaciones industriales como aromatizante y saborizante pese a su alto consumo como fruta tropical porque hasta ahora el sabor se asocia con el de la fruta procesada y no con el de la fruta fresca. Además, los métodos tradicionales (como la extracción líquido-líquido, destilación con solvente orgánico, crioconcentración) [8], para la obtención de extractos naturales conducen a productos de baja concentración a un costo muy elevado [8].

Por tal motivo, esta investigación se enfocó en obtener un aromatizante natural que se pudiera producir mediante una tecnología que permita obtener un producto libre de trazas de solvente, que no degrade ni química ni térmicamente los componentes del aroma y que de esta manera genere productos con mejores características sensoriales.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Algunos productos alimenticios se aromatizan y se les agrega sabor mediante la adición de extractos que pueden ser naturales o sintéticos, con el propósito de remplazar o realzar un sabor existente y mejorar su calidad organoléptica. Sin embargo, los productos naturales tienen una demanda más significativa en el mercado por el hecho de que se asocia con la conservación de sus propiedades nutricionales.

Se eligieron las cáscaras de piña manzana por ser una de las variedades nativas que sobresalen por su exquisito aroma y calidad saborizante, además de que hay estudios sobre su composición química [10, 32, 36, 39], lo cual brindó una orientación a esta investigación.

Entre las ventajas del encapsulamiento con β -CD está la formación de complejos de gran estabilidad química con un aumento de la solubilidad en agua, disminución de las pérdidas por volatilización, protección contra los factores ambientales como luz directa del sol, oxígeno y exceso de temperatura [23], evitando de esta manera la rápida degradación del aroma encapsulado.

Este proyecto se justifica porque permite agregar valor a un desecho agroindustrial, y por el hecho de manejar una técnica respetuosa con el medio ambiente, como lo es la extracción con fluidos supercríticos, la cual adicionalmente garantiza una calidad superior de los productos.

1.4. OBJETIVOS Y BOSQUEJO DE ESTE PROYECTO

El objetivo general de este proyecto fue estudiar la factibilidad económica de la extracción con CO₂ supercrítico y encapsulamiento con β -CD del aroma de residuos de piña manzana. En particular, se establecieron como objetivos específicos:

1. Establecer experimentalmente las condiciones de operación para la extracción con CO₂ supercrítico del aroma de residuos de piña manzana.
2. Establecer las condiciones de operación para el encapsulamiento del aroma de residuos de piña manzana con β -CD utilizando la técnica de fluidos supercríticos.

3. Caracterizar el complejo de inclusión y los extractos libres del aroma de piña manzana mediante técnicas analíticas.

En el Capítulo 2 se presenta un resumen de los aspectos más relevantes relacionados con la piña, las ciclodextrinas y su acción como encapsulante, además del uso de dióxido de carbono supercrítico como agente de extracción.

En el Capítulo 3 se describe la metodología experimental que se siguió en este proyecto. Se describe el equipo de extracción supercrítica que se utilizó, y se presenta el diseño experimental que se empleó para el desarrollo de la investigación, junto con una descripción detallada de los pasos que se siguieron en una corrida experimental.

En el Capítulo 4 se presentan y se discuten los resultados. Se efectuó la caracterización de los extractos supercríticos de piña mediante espectroscopía de masas, y mediante calorimetría diferencial de barrido se encontró la eficiencia de inclusión de tales extractos en β -ciclodextrina.

En el Capítulo 5 se presenta el diseño preliminar de una planta para extracción y encapsulamiento utilizando CO₂ supercrítico y β -ciclodextrina. Un análisis del proyecto de inversión muestra que este tendría una tasa interna de retorno (TIR) del 38%.

Finalmente, el Capítulo 6 presentan las conclusiones de este trabajo investigativo y ofrece algunas recomendaciones para trabajos futuros.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. LA PIÑA (*ANANAS comosus L.*)

La piña es una fruta originaria de la Amazonia que se cultiva actualmente en zonas tropicales de América, África y el Caribe. Su comercio internacional ha mostrado gran dinamismo en los últimos años gracias a sus múltiples posibilidades de consumo en fresco y procesada. Actualmente se comercializan volúmenes significativos de piña en Europa y Estados Unidos [40]. La producción mundial de piña ascendió a 19 millones de toneladas en el 2008 y ha crecido en los últimos 10 años con una tasa promedio anual del 3%. Los mayores productores tradicionales por más de 15 años han sido Tailandia, Brasil y Filipinas. Costa Rica ha incursionado en los últimos años, y hoy en día es el principal productor con 1.5 millones de toneladas por año [40]. Para el 2008 Estados Unidos fue el principal importador, seguido de Bélgica y Alemania.

La Figura 1 muestra la producción de piña en Colombia por departamentos. En Colombia la piña se cultiva en casi todas las zonas cálidas sobresaliendo tres áreas específicas como grandes productoras: Valle del Cauca y Cauca, dedicadas principalmente al cultivo de las variedades cayena lisa y manzana, la zona del Viejo Caldas donde se cultiva la variedad manzana, y los departamentos de Santander y Norte de Santander donde se cultiva la variedad perolera [8]. Según las estadísticas para el 2010 [1], Colombia produjo 445000 toneladas, siendo los mayores productores Santander y Valle del Cauca.

El análisis sensorial del aroma de piña presenta en formas predominantes las notas frutal, madura, dulce y éster. El aroma de la piña ha sido motivo de numerosos estudios que han permitido la identificación de más de 100 compuestos volátiles. Con base en tales estudios se puede establecer que el aroma de las diferentes variedades estudiadas está constituido por compuestos furánicos como 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona, su éter metílico 2,5-dimetil-4-metoxi-3(2H)-furanona (metoxifuraneol), hidrocarburos sesquiterpénicos, ésteres metílicos y etílicos de ácidos carboxílicos saturados e insaturados de 5 a 10 átomos de carbono, ésteres azufrados, ésteres hidroxilados en las posiciones 3 y 4, acetoxiésteres en las posiciones 3 y 5 y varias γ - y δ -lactonas [8].

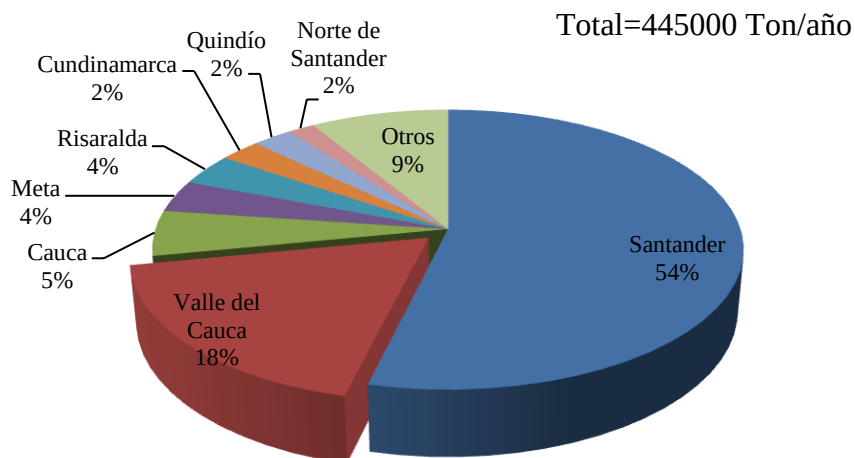


Figura 1. Producción de piña en Colombia por departamentos.

2.2. LAS CICLODEXTRINAS

En 1901 las ciclodextrinas fueron aisladas por Villiers por la degradación de productos del almidón. La descripción de su preparación, aislamiento y sus principales características fueron detalladas por Schardinger entre 1903 y 1911 [7]. Las ciclodextrinas consisten en una serie de oligosacáridos cíclicos formados por 6 (α), 7 (β) u 8 (γ) unidades de glucosa, que dan lugar a una estructura molecular toroidal rígida y con una cavidad interior de volumen determinado [22].

La Tabla 1 muestra algunos datos físicos de estas tres clases de ciclodextrinas (α , β y γ). Los diámetros de las cavidades en las estructuras químicas de estos oligosacáridos cíclicos dependen del número de unidades de glucosa que componen cada ciclodextrina; sin embargo, la profundidad es la misma en las tres. Se debe destacar la baja solubilidad en agua de la β -CD en comparación con las otras. Como se observa en la Tabla 1, 100 mL de agua disuelven 14.5 g de α -CD, 23.2 g de γ -CD y tan sólo 1.85 g de β -CD, a temperatura ambiente.

Tabla 1. Datos físicos de tres ciclodextrinas.

Propiedad	α	β	γ
Masa molecular	972.8	1135	1297
Diámetro de la cavidad (Å)	5.7	7.8	9.5
Volumen de la cavidad (Å ³)	176	346	510
Anchura (Å)	13.7	15.3	16.9
Altura (Å)	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1
Solubilidad en agua (g/100 mL)	14.5	1.85	23.2
No. de moléculas de agua incluidas	6	11	17

La Figura 2 muestra la estructura química de la β -CD. Dadas las dimensiones para incluir moléculas relativamente grandes en su interior, la más empleada de las ciclodextrinas es la β -CD. La α -CD suele emplearse para encapsular moléculas pequeñas, mientras que la γ -CD sólo podría utilizarse con moléculas grandes del tipo de los esteroides o antibióticos; sin embargo, su costo es demasiado elevado [15].

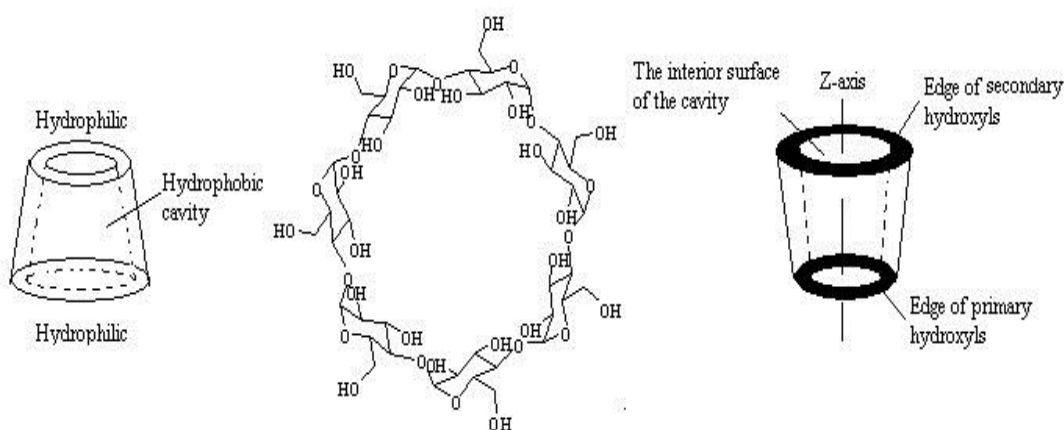


Figura 2. Estructura química de β -CD [8].

Como consecuencia de que los grupos hidroxilo libres están situados en el exterior de la superficie de los anillos, las ciclodextrinas son hidrófilas y solubles en agua y su solubilidad es el resultado de la capacidad de interacción de dichos grupos hidroxilo con el medio acuoso, siendo mayor para la γ -ciclodextrina y la α -ciclodextrina. Las ciclodextrinas son igualmente solubles en disolventes apróticos fuertemente polares, como el dimetilsulfóxido y la dimetilformamida. Las ciclodextrinas son estables en disoluciones neutras y básicas, pero se degradan lentamente en pH ácido. En estado sólido se descomponen por encima de 200 °C [6].

2.3. COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

La cavidad interior de la ciclodextrina es hidrófoba por lo que es capaz de albergar moléculas hidrófobas más pequeñas y así formar complejos “anfitrión-huésped”, en los que la molécula huésped queda encapsulada por la ciclodextrina [23]. De esta forma, las ciclodextrinas pueden formar compuestos cristalinos a partir de moléculas orgánicas huésped en estado sólido, líquido e incluso gaseoso [18].

La estructura de los complejos de inclusión con ciclodextrinas difiere significativamente en estado cristalino y en solución. En solución la molécula huésped reside dentro de la cavidad mientras que el complejo está rodeado de moléculas de agua. En el estado cristalino la molécula huésped puede ocupar la cavidad o los espacios intermoleculares formados ya sea por la red cristalina, por dos complejos e incluso algunas ciclodextrinas permanecen vacías o con agua incluida [31].

La polaridad y la carga también son factores que determinan la formación del complejo. Moléculas fuertemente hidrofílicas, fuertemente hidratadas o grupos ionizados se acomplejan de manera débil. Solo moléculas menos polares que el agua pueden ser acomplejadas por las ciclodextrinas [23].

La capacidad de formación de complejos de inclusión con ciclodextrinas y sus derivados se conoce desde hace bastante tiempo, pero su empleo era sumamente restringido por tres factores esenciales:

- Las ciclodextrinas eran escasas y de muy elevado precio.
- Su contaminación era frecuente en el proceso de obtención, lo que daba lugar a problemas de toxicidad.
- Escaso conocimiento químico y enzimático, que no era suficiente para su aplicación industrial a gran escala.

Los complejos de inclusión de ciclodextrina pueden prepararse sobre la base de una reacción entre los componentes, ya sea en disolución, suspensión o sólido. Lo anterior se lleva a cabo disolviendo la ciclodextrina y el huésped en un solvente o mezcla de solventes adecuada, y a continuación se aísla el complejo de estado sólido mediante cristalización, evaporación, secado por rociado o criodesecación. En el procedimiento de estado sólido, los dos componentes pueden tamizarse hasta un tamaño de partícula uniforme y mezclarse completamente para después molerse en un molino de alta energía con calentamiento

opcional, tamizado y homogeneizado. En el estado semisólido, los dos componentes se amasan en presencia de pequeñas cantidades de un solvente adecuado, y el complejo así formado se seca en el horno, se tamiza y homogeniza. La reacción en estado líquido proporciona por lo general las condiciones óptimas para la finalización de la reacción.

La Tabla 2 muestra los métodos de análisis para el estudio de complejos de inclusión con β -CD [28]. Una vez que se obtiene el complejo de inclusión, su análisis y comprobación puede realizarse por medio de distintas técnicas analíticas. Algunos son útiles para complejos en estado sólido, donde el principio activo se encuentra situado en la cavidad de la ciclodextrina o bien en las cavidades intermoleculares de una red cristalina, o atrapado entre dos moléculas de ciclodextrinas.

Tabla 2. Métodos de análisis para el estudio de complejos de inclusión con β -CD.

Fase líquida	Fase sólida
Métodos espectroscópicos: • Espectrofotometría ultravioleta-visible • Dicroísmo circular • Fluorescencia • Resonancia magnética nuclear (RMN) de protones	Métodos espectroscópicos: • Espectroscopia de infrarrojos • Difracción de rayos X Resonancia magnética nuclear (RMN)
Métodos térmicos: • calorimetría de flujo	Métodos térmicos: • Calorimetría diferencial de barrido (DSC) • Análisis térmico diferencial (ATD) • Termogravimetría (TG)
Métodos cromatográficos	Microscopía electrónica de barrido (SEM)
Potenciometría	

2.4. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La extracción con fluidos supercríticos es una técnica que emplea las propiedades de sustancias que se encuentran a una temperatura y presión por encima del punto crítico, en el cual estas sustancias tienen ventaja sobre otros solventes orgánicos debido a sus

condiciones más favorables de reacción y propiedades disolventes [4]. Estas propiedades hacen que los fluidos supercríticos sean apropiados para procesos de separación donde se varían las condiciones de operación (temperatura y presión), que afectan la solubilidad en cercanías del punto crítico.

La extracción de compuestos a partir de fuentes naturales es la aplicación de fluidos supercríticos que generalmente más se estudia y el CO_2 es el solvente que con mayor frecuencia se usa para este fin. No sólo es económico y disponible en alta pureza, sino que también es seguro, manipulable y fisiológicamente sano. Ello hace que se apruebe sin restricción para el procesamiento de alimentos [4]. Además, las propiedades supercríticas del CO_2 , a diferencia de otros fluidos, son relativamente fáciles de alcanzar pues se necesitan temperaturas superiores a 31.1 °C y presiones superiores a 72.9 atm [42].

En la Figura 3 se muestra un diagrama de fases para el dióxido de carbono como sustancia pura. Las líneas continuas entre las fases sólida, líquida y vapor representan las condiciones en donde las fases que separan pueden coexistir. Se pueden apreciar dos puntos especialmente importantes en este diagrama y que son característicos de cada sustancia: el punto donde las tres líneas convergen, indicado como PT y denominado punto triple (216.58 K, 5.18 Bar), y el punto donde la curva de vaporización finaliza, indicado como PC y denominado como punto crítico (304.21 K, 73.8 Bar). Así, el punto crítico marca el límite donde las fases líquida y vapor pueden estar en equilibrio [42]. El área sombreada demarca la zona denominada de fluido supercrítico, por lo tanto éste se define como una sustancia sometida a condiciones de presión y temperatura por encima de sus valores críticos y cuya densidad es aproximada o mayor a su densidad crítica [42].

En condiciones supercríticas el fluido posee propiedades fisicoquímicas, termodinámicas y de transporte que son intermedias entre aquellas de los líquidos y los gases. La densidad de un fluido supercrítico es cercana a la de los líquidos, su viscosidad es mayor que la de los gases y menor que la de los líquidos que generalmente se usan como solventes, su difusividad es menor que la de los gases y mayor que la de los líquidos. Adicionalmente un fluido supercrítico posee una baja tensión superficial. Estas propiedades en su conjunto le permiten a los fluidos supercríticos penetrar matrices porosas con baja resistencia al flujo y a la difusión.

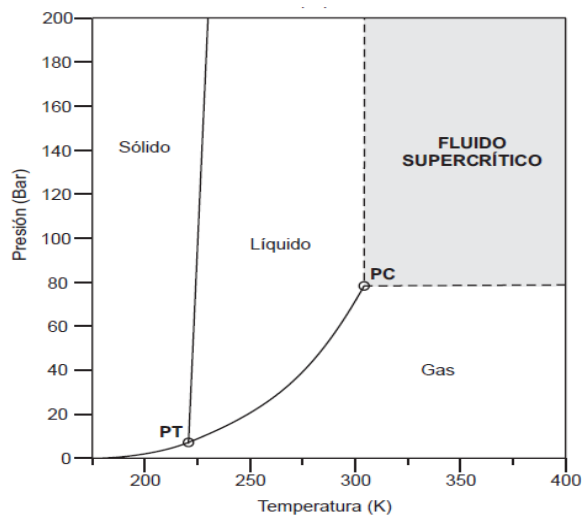


Figura 3. Diagrama de fases para el dióxido de carbono puro [42].

Entre las ventajas que presenta el uso de fluidos supercríticos sobre los procesos tradicionales, se encuentran:

- Las relativas bajas temperaturas de procesamiento que evitan la degradación térmica de los productos obtenidos.
- Debido a que el solvente supercrítico se puede separar fácil y completamente, el producto es más puro y se encuentra al final totalmente libre de solvente.
- El poder de solvencia del fluido supercrítico se puede ajustar finamente mediante el ajuste de la presión o temperatura, logrando mejor control del proceso.

3. METODOLOGÍA

3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

La Figura 4 muestra un esquema del equipo de extracción supercrítica que se usó para realizar las extracciones y el encapsulamiento con el CO₂ supercrítico. El equipo se diseñó y construyó en el laboratorio del grupo de investigación de Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

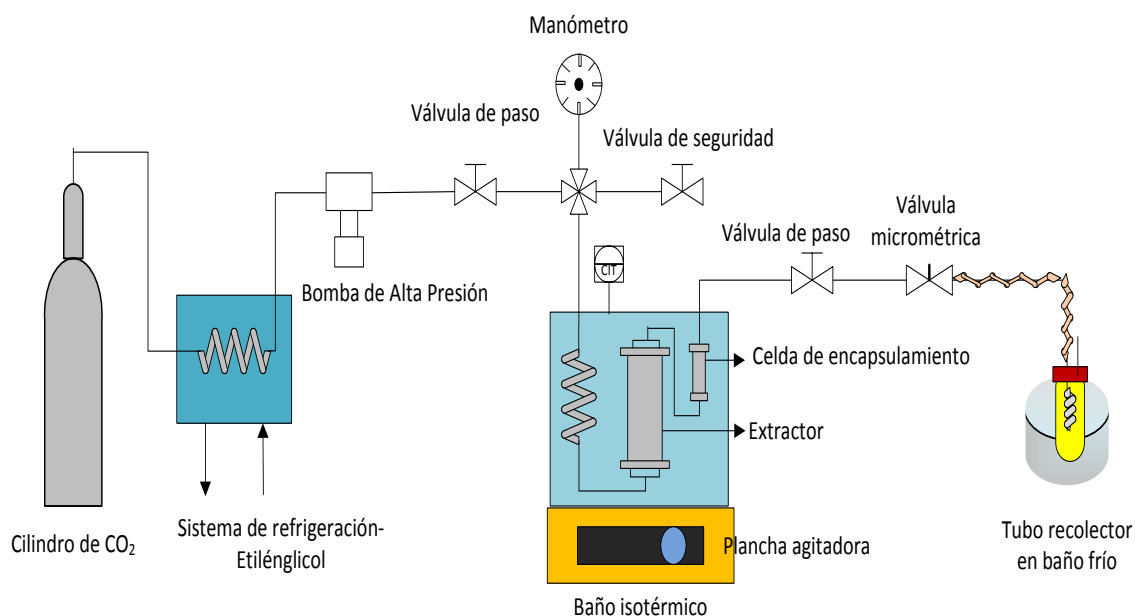


Figura 4. Esquema del equipo de extracción supercrítica y encapsulamiento de aromas.

El equipo se divide en cuatro zonas: enfriamiento de CO₂, bombeo de CO₂, extracción, despresurización y recolección. La zona de enfriamiento está compuesta por un cilindro de CO₂ comercial (suministrado por Cryogas, pureza 99.9%) y un sistema de refrigeración, en el cual el CO₂ se enfría indirectamente con una solución acuosa de etilenglicol (50%) a una temperatura entre -10 y -15 °C. Esto se hace con el fin de mantener el CO₂ en estado líquido (aumentando su densidad) reduciendo la energía necesaria para su compresión.

Luego de enfriarse, el CO₂ en estado líquido se pasa a una bomba neumática (Williams - Milton Roy, modelo 250V/225) que trabaja con aire a 100 psi y puede alcanzar 7200 psi de descarga. La bomba aumenta la presión del fluido hasta el valor de operación. En la línea de descarga de la bomba se encuentra instalado un manómetro (Ashcroft, modelo 3005HL, rango 0 a 5000 psi) que registra la presión de la línea (la misma del extractor) y una válvula

manual de desfogue (High Pressure Company, PA USA) en caso de sobrepresurización del sistema. La bomba tiene la capacidad de regular el flujo de CO₂ mediante dos perillas: una que permite ajustar la carrera del pistón entre 0 y 1 pulg, y otra que permite ajustar la frecuencia de movimiento del pistón entre 0 y 100%.

El CO₂ comprimido se pasa a una etapa de calentamiento para alcanzar su estado supercrítico. En esta etapa se pasa el fluido a través de un serpentín que asegura un tiempo de residencia, de tal manera que el fluido alcance la temperatura deseada antes de entrar al extractor.

La zona de extracción consiste de un extractor de acero inoxidable 316 resistente a alta presión y a alta temperatura (10000 psi y 200 °C), con un volumen de 15 cm³, en el cual se carga la muestra, en este caso cáscara de piña liofilizada. Este extractor se sumerge en un baño isotérmico de agua, el cual está compuesto por un recipiente con agua (con aproximadamente 8 L de agua), una resistencia eléctrica, una termocupla tipo K que conectadas a regulador-indicador digital (Disan, 21 Modelo BS 1400) controlan la temperatura dentro del baño. Adicionalmente, el baño está provisto de un agitador magnético que asegura condiciones homogéneas al interior del recipiente. Además de calentar el extractor, este sistema también cumple la función de aumentar la temperatura del CO₂ hasta la temperatura de operación deseada.

El flujo de CO₂ entra por la parte inferior del extractor. En la entrada y salida del extractor se colocan unos topes de fibra de vidrio para evitar pérdidas de material particulado que podrían obstruir la tubería y las válvulas. La zona de despresurización y recolección consta de una válvula de paso (High Pressure Company, PA USA) que permite o no la salida de fluido; una válvula micrométrica o reguladora de flujo (High Pressure Company, PA USA), con la cual se controla la presión de extracción.

La presión dentro de la celda de extracción se controla manualmente mediante una válvula micrométrica de descarga (High Pressure, modelo 1511AF1-REG) que puede soportar hasta 15000 psi. Esta válvula, además, restringe el flujo de salida que ingresa a un tubo de vidrio de 10 mL donde se recolecta el extracto. El tubo se acopla a la línea de descarga mediante un tapón de caucho que tiene 2 aberturas: una que permite la entrada de la línea que sale del extractor y otra donde se instala una aguja hipodérmica que permite la salida del CO₂ gaseoso despresurizando el sistema.

La línea de descarga de 1/16 pulg de diámetro termina en forma de espiral con el fin de que el flujo se dirija tangencialmente dentro del tubo facilitando la separación del extracto y el CO₂ gaseoso. En esta etapa el cambio brusco de presión provoca la separación de las fases y la caída de temperatura del fluido por efecto Joule –Thomson que se ve reflejada en la formación de una capa de hielo en la válvula y en la línea de descarga. Por esto se instaló una resistencia eléctrica sobre estas partes para evitar la formación de CO₂ sólido en el tubo de descarga y en la línea, lo cual podría provocar taponamiento.

Para encapsular el extracto supercrítico en la β -ciclodextrina, se construyó una cápsula cilíndrica de 0.3 cm³, hecha de una pieza de tubería de acero 316, de ¼ de pulgada, la cual se colocó en la línea de descarga del extractor, antes de la válvula de paso. En cada experimento de encapsulación, dicha cápsula se cargó con una cantidad de β -ciclodextrina, como se describe más adelante.

Para la operación del equipo, es necesario encender la resistencia y el controlador del baño isotérmico con unos 30 minutos de anticipación, lo mismo que el sistema de refrigeración. Esta acción asegura que el baño esté a una temperatura estable de operación y el fluido de enfriamiento esté a una temperatura de -10 °C. Una vez finalizada dicha etapa, considerada preliminar, se abre la válvula para dar paso al CO₂ en el sistema. El bombeo empieza cuando el CO₂ en la línea alcanza la presión del cilindro. Cuando el valor registrado en el manómetro corresponde a la presión de operación, se abre un poco la válvula de descarga (sin suspender el bombeo) tratando de mantener la presión dentro de la celda de extracción lo más estable posible. Este procedimiento se debe realizar a lo largo de toda la corrida.

3.2. ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima, cáscaras de piña manzana, se consiguió en su estado de madurez y fue suministrada por la microempresa *Vallecaucana de frutas y hortalizas Ltda Valfruth*, ubicada en la ciudad de Santiago de Cali, Valle del Cauca. Las muestras se congelaron y se sometieron a molienda criogénica (con nitrógeno líquido) con el propósito de reducir el tamaño para facilitar la liofilización.

El material molido se secó en un liofilizador de laboratorio (EYELA FDU-2100) a -77 °C y 26 Pa, durante una semana. Durante este proceso la cáscara perdió 88% de peso (88 g de agua por 100 g de muestra inicial). De acuerdo a la literatura [25], la cáscara de piña presenta entre 85 y 90% de humedad, con lo cual se concluye que el proceso de

lío-filización fue muy efectivo. Se optó por la lío-filización como método de secado con el fin de preservar la retención de los compuestos volátiles responsables del aroma y del sabor de la materia prima.

La Figura 5 muestra las fotografías del proceso de adecuación de la cáscara de piña manzana. El material lío-filizado se tamizó y se escogió el retenido malla 20 (diámetro de partícula promedio 1.2 mm), el cual se depositó en bolsas ziploc y se congeló.



Figura 5. Fotografías del proceso de adecuación de la cáscara de piña manzana.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En un experimento de extracción supercrítica se carga la cáscara de piña lío-filizada en el extractor. En cada extremo del extractor se ubica un pequeño filtro de fibra de vidrio el cual actúa como distribuidor de flujo y evita la fuga de partículas de cáscara que puedan taponar las tuberías. Luego se ensambla el extractor al equipo y se sumerge en el baño isotérmico para alcanzar la temperatura de operación. Cuando se alcanza la temperatura deseada, se inicia el bombeo de CO₂ hasta llegar a la presión de trabajo. En este momento se abre la válvula de paso de manera tal que se controla la presión mediante la válvula micrométrica y se mantiene un flujo de CO₂ constante en el tubo recolector.

Después de finalizado el tiempo de extracción, en este caso 1 hora, se suspende el bombeo y se procede a despresurizar el sistema. Finalmente se retira el tubo colector (que se encuentra en un baño refrigerante) con el extracto y se registra su peso. Los tubos con el extracto se sellan con el fin de evitar pérdidas significativas de compuestos volátiles, y se almacenan en una nevera a 10 °C.

Se efectuaron algunas pruebas preliminares siguiendo un diseño factorial 2^2 con el fin de definir las condiciones de operación, temperatura y presión para el encapsulamiento. El procedimiento experimental para el encapsulamiento de aromas es similar al que se usó en la extracción con la única diferencia que se debe ensamblar la cápsula donde se carga la β -CD, aproximadamente 0.4 g, la cual está adjunta al extractor que contiene la materia prima, ambos se depositan en el baño isotérmico con lo cual se garantiza la homogeneidad de la temperatura de operación en la cápsula del encapsulamiento.

El flujo de CO_2 se obtuvo ajustando la bomba para una longitud de carrera del pistón de 0.5 pulg y una velocidad del pistón de 70%. Con estos valores se obtuvo una pequeña variación en la presión de extracción durante toda la corrida (± 100 psi), permitiendo un fácil control de la presión y un flujo constante de CO_2 .

3.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

Con el fin de minimizar el esfuerzo experimental se realizaron las pruebas siguiendo un diseño experimental factorial 2^2 con triple punto central. La variable de respuesta fue el rendimiento de extracción (peso en gramos de extracto/ peso inicial en gramos de la materia prima), mientras que las variables independientes fueron densidad y temperatura del CO_2 . Otras variables que afectan la extracción como tamaño de partícula, tiempo de extracción, relación molar β -CD-extracto, flujo de CO_2 permanecieron constantes durante todas las pruebas.

La Tabla 3 muestra las condiciones de operación de acuerdo al diseño experimental. Tales condiciones se determinaron para operar con densidades en un rango de 0.7 a 0.9 g/cm^3 , y permitir la extracción dentro de los límites de operación del equipo. La presión para cada corrida se encontró a partir de la temperatura y la densidad con la ecuación de estado de Bender [4], la cual es específica para el dióxido de carbono especialmente en la región supercrítica [16].

Tabla 3. Condiciones de operación de acuerdo al diseño experimental.

Temperatura (°C)	Densidad del CO ₂ (g/cm ³)	Presión del CO ₂ (psi)
35	0.7	1412
55	0.7	2446
45	0.8	2736
35	0.9	3583
55	0.9	5583

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Las características que presentaron todos los extractos fueron similares: aceite de color amarillo de aspecto viscoso y olor fuerte a dulce caramelo. En todos los casos, al comienzo del proceso se extrajo la mayor cantidad de extracto acompañada de un fuerte olor a piña, el cual disminuyó en el transcurso de la corrida. Tanto la cantidad como el aroma disminuyeron debido a la pérdida de compuestos volátiles.

La Tabla 4 muestra los resultados que se obtuvieron de la extracción supercrítica. En ella se observa que los más elevados rendimientos se obtuvieron en las corridas designadas como 2, 6, 5 y 7. Además, en el punto central que se realizó por triplicado se obtuvieron rendimientos de 2.82, 2.37 y 2.91%, con lo cual se pudo concluir que el procedimiento experimental en este proyecto es reproducible. Se puede observar que el rendimiento aumenta al incrementarse la temperatura y la densidad en los rangos estudiados, indicando que no hay efecto de interacción entre las variables de operación

Tabla 4. Resultados obtenidos de la extracción supercrítica.

Corrida	Temperatura (°C)	Presión del CO ₂ (psi)	Densidad del CO ₂ (g/cm ³)	Rendimiento (% en peso)
1	35	1412	0.7	2.01
2	45	2736	0.8	2.82
3	35	3583	0.9	2.52
4	45	2736	0.8	2.37
5	55	2446	0.7	2.79
6	45	2736	0.8	2.91
7	55	5583	0.9	3.01

La Tabla 5 muestra las condiciones de operación que se seleccionaron para el proceso de encapsulamiento. Ellas corresponden a las condiciones de operación con los más altos rendimientos de extracción, con el fin de garantizar las mayores cantidades recolectadas de las condiciones que se manejaron en esta experimentación.

Tabla 5. Condiciones de operación para el proceso del encapsulamiento¹.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión del CO ₂ (psi)	Densidad del CO ₂ (g/cm ³)
1	45	2736	0.8
2	55	2446	0.7
3	35	3583	0.9

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL EXTRACTO DE PIÑA EXTRAÍDO CON CO₂ SUPERCRÍTICO

La caracterización del aroma del extracto que se obtuvo de la cáscara de piña se hizo por cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (GC-MS), las determinaciones se efectuaron en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad Nacional sede Medellín.

La Figura 6 muestra una fotografía de tres extractos supercríticos de piña. Aunque los componentes mayoritarios son comunes, la proporción cuantitativa de éstos varía en cada muestra analizada. Este hecho y la presencia de compuestos distintos en cada extracto pueden explicarse por las diferentes temperaturas que se manejaron en el proceso de extracción con CO₂ supercrítico. En otros casos, este hecho podría atribuirse a la clase de solvente extractante, al origen, la variedad y el estado de madurez de la fruta en el momento del muestreo [8].

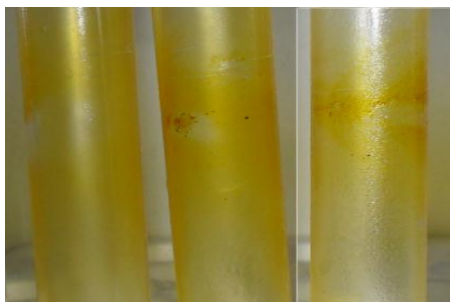


Figura 6. Fotografía de tres extractos supercríticos de piña.

En el Apéndice A se encuentran los perfiles cromatográficos para los tres extractos. El Apéndice B muestra los principales compuestos químicos presentes en cada extracto

¹ Nótese de ahora en adelante que cuando se refiera a las muestras 1, 2 y 3; extracto 1, 2 y 3 o encapsulamiento 1, 2 y 3 siempre se enfocarán en las condiciones de la Tabla 5.

determinados por espectroscopía de masas. Se pudo establecer que la mezcla de compuestos volátiles de esta variedad está constituida principalmente por ésteres, hidrocarburos, alcoholes, cetonas y fitosteroles, con el dietil ftalato como el constituyente principal para las tres muestras. Por su parte, en la muestra 2 se encontró en proporción alta el éster de etilo del ácido oleico. Para la muestra 3 el β -sitosterol y el octano.

La Figura 7 muestra los grupos funcionales que se identificaron en los tres extractos de piña. Se pudo observar que los ésteres predominan en cada una de las tres muestras, seguido del grupo de los hidrocarburos (constituido por alcanos), fitosteroles, alcoholes y cetonas.

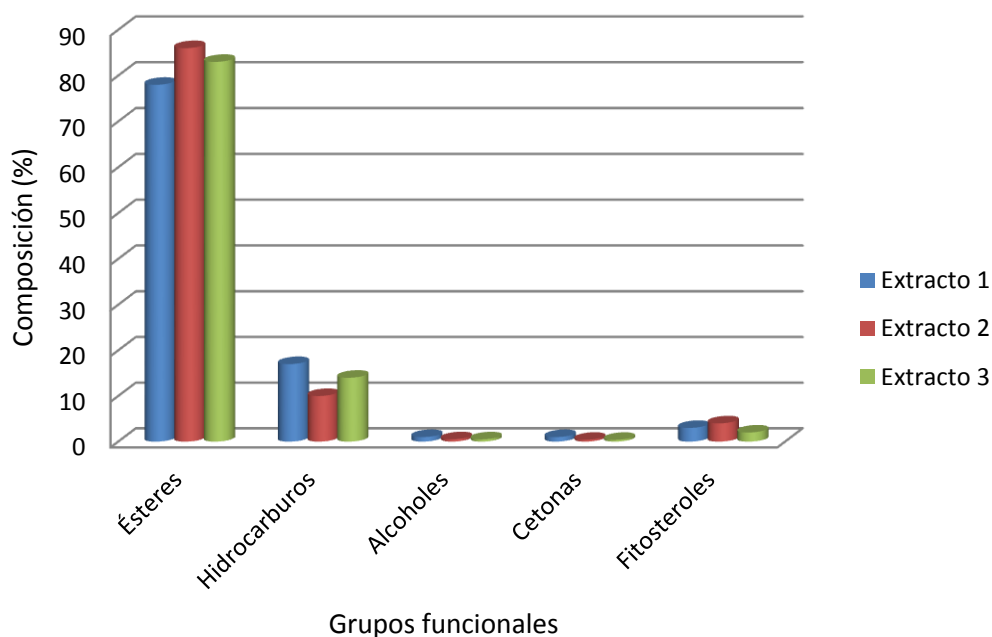


Figura 7. Grupos funcionales que se identificaron en tres extractos supercríticos de piña.

Es de destacar que en los tres extractos obtenidos detectaron fitosteroles, los cuales no se reportan en variedades de piña comunes como la india y la perolera [8]. Estos fitosteroles están representados por los compuestos β -sitosterol, campesterol, stigmasterol y β -sitostanol. Según un estudio realizado en China [16], los fitosteroles existen en la mayoría de frutas y son conocidos por sus propiedades bioactivas para la salud humana. Previenen el desarrollo del cáncer de colon y de la hiperplasia prostática.

4.3. ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA EL RENDIMIENTO

Los resultados de las pruebas se analizaron por el método de superficie de respuesta mediante el paquete estadístico Design Expert® versión 8.0.7.1. Este método ayuda a modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés (rendimiento de extracción) se ve influenciada por varias variables (en este caso temperatura y densidad de solvente).

Para facilitar el manejo de las variables éstas se normalizaron con la ecuación [24]:

$$X = \frac{V - (V_{\text{máx}} + V_{\text{mín}})/2}{(V_{\text{máx}} - V_{\text{mín}})/2} \quad (1)$$

donde: V = variable que se va a normalizar,

$V_{\text{máx}}$ = valor máximo de la variable,

$V_{\text{mín}}$ = valor mínimo de la variable.

Las variables normalizadas de Temperatura ($T_{\text{norm.}}$) y densidad del CO_2 ($\rho_{\text{norm.}}$) fueron, respectivamente:

$$T_{\text{norm}} = \frac{1}{10}T - \frac{9}{2} \quad (2)$$

$$\rho_{\text{norm}} = 10\rho - 8 \quad (3)$$

La Tabla 6 muestra los puntos normalizados del diseño experimental, que se calcularon con las Ecuaciones 2 y 3.

Tabla 6. Coordenadas del diseño experimental.

Corrida	Coordenada	Temperatura (°C)	Densidad del CO_2 (g/cm ³)	Rendimiento (% en peso)
1	(-1, -1)	35	0.7	2.01
2	(0,0)	45	0.8	2.82
3	(-1,1)	35	0.9	2.52
4	(0,0)	45	0.8	2.37
5	(1,-1)	55	0.7	2.79
6	(0,0)	45	0.8	2.91
7	(1,1)	55	0.9	3.01

La Tabla 7 muestra el análisis de varianza para el rendimiento de extracción. En ella se observa que para un nivel de significancia del 9%, la temperatura es el factor más influyente en el rendimiento, cuyo valor-p = 0.0865. Es decir, que hay un 8.65% de probabilidad de que el rendimiento no varíe debido a un cambio en la temperatura, mientras que la densidad es menos influyente en el rendimiento. La interacción entre la temperatura y la densidad no es un factor significativo. La carencia de ajuste no muestra significancia (Valor-p = 0.6480), lo que indica que la expresión encontrada es una buena aproximación para el intervalo de operaciones donde se realizaron las pruebas.

Tabla 7. Análisis de varianza para el rendimiento de extracción.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor-p
Modelo				
Temperatura (T_{norm})	0.40	1	0.40	0.0865
Densidad ($\rho_{\text{norm.}}$)	0.13	1	0.13	0.2439
Interacción ($T_{\text{norm}} \rho_{\text{norm.}}$)	0.021	1	0.021	0.6058
Residual				
Falta de ajuste	0.024	1	0.024	0.6480
Error puro	0.17	2	0.084	
Total	0.75	6		

Se obtuvo una ecuación generalizada que permite predecir rendimientos de extracción dentro de los rangos estudiados de temperatura y densidad de solvente. El modelo matemático que se obtuvo para la extracción en términos de las variables de operación, fue entonces:

$$Y = 2.63 + 0.32T_{\text{norm}} + 0.18\rho_{\text{norm}} - 0.073T_{\text{norm}} \rho_{\text{norm}} \quad (4)$$

donde: Y = rendimiento de extracción (%).

Se puede concluir que esta ecuación se ajusta bien a los datos experimentales, ya que el coeficiente de correlación obtenido para el modelo fue 0.9102.

La Figura 8 muestra la superficie de respuesta para el rendimiento de extracción como una función de la densidad y temperatura, en ella se analiza que para valores altos de las variables de operación se obtendrán mayores rendimientos. Finalmente se obtiene que el rendimiento más alto (3%) se alcanza a las condiciones más altas (50 °C y 0.9 g/cm³).

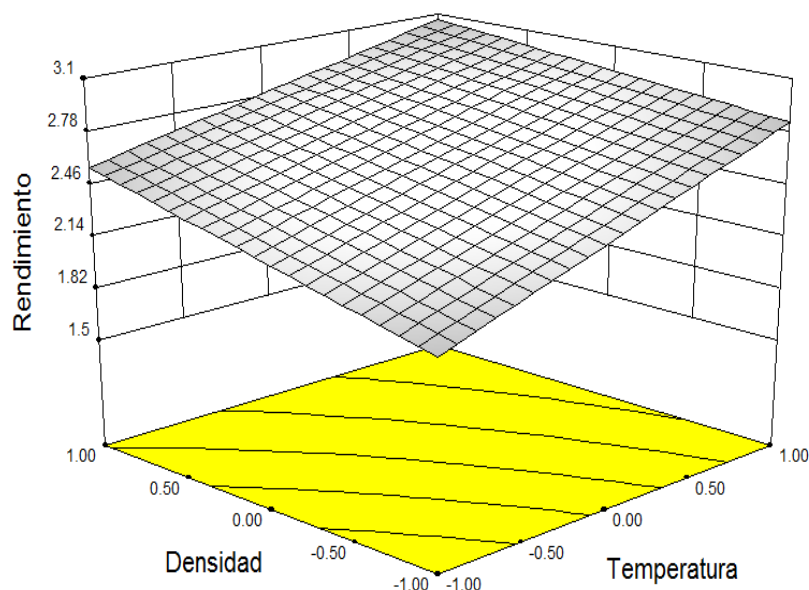


Figura 8. Superficie de respuesta para el rendimiento de extracción.

4.4. VERIFICACIÓN DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO DE INCLUSIÓN

Para verificar la formación de complejos de inclusión entre los extractos de piña y la β -ciclodextrina se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual se ha utilizado como una herramienta analítica en la caracterización de complejos, especialmente los que se forman con β -CD. Cuando la molécula huésped se encuentra dentro de la cavidad de la β -CD, sus puntos de fusión, ebullición o cristalización generalmente cambian o desaparecen [13], lo cual se utiliza como prueba para verificar la formación del complejo [5].

Cuando se introduce una molécula en la cavidad de la ciclodextrina o en su red cristalina, el punto de fusión del huésped sufre un desplazamiento, en general a temperaturas más altas, o bien desaparece total o parcialmente del ámbito de temperaturas donde la red de ciclodextrina se descompone [17]. Éste desplazamiento o enmascaramiento del pico endotérmico de principio activo confirmaría la existencia del complejo de inclusión [17].

El estudio que se hizo para la confirmación del fenómeno de inclusión se basa en las diferencias entre las curvas de los termogramas para el extracto de piña y el complejo extracto- β -CD, si el método que se utilice requiere de una mezcla física ésta también se podría utilizar para hacer la comparación [19].

Las pruebas termoanalíticas se realizaron en el laboratorio de transiciones de fase del departamento de física. Se utilizó un DSC Q100 V9.0 Build 275. En cada determinación se pesó una muestra de aproximadamente 1.5 mg, la cual se cargó en una cápsula de aluminio, sellada con una tapa para impedir problemas de dilatación o descomposición de la muestra, debido a que ésta podría proyectarse fuera de la cápsula contaminando el pocillo. Cada prueba DSC se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 mL/min. Se usó una tasa de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura comprendido entre -60 y 350 °C.

La Figura 9 muestra el termograma para la β -CD que se usó como compuesto de inclusión. Se observó un pico endotérmico a 226.21 °C, que se asigna al punto de fusión de ésta. Se observó otro pico endotérmico en 102.98 °C, el cual podría originarse por la evaporación de las moléculas del agua. En 312.17 °C aparece el pico correspondiente a la descomposición.

La Figura 10 muestra el termograma para el extracto de piña manzana obtenido a 45 °C y 2700 psi. En ella se observa que el extracto presentó su punto de fusión a una temperatura de 54.34 °C.

La Figura 11 muestra el termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a 45 °C y 2700 psi. En este caso la temperatura de fusión estuvo alrededor de 225.11 °C, siendo superior a la del extracto supercrítico. De ello, se puede concluir que el punto de fusión del sólido fue enmascarado por la β -CD. El termograma del sólido presenta pequeños picos endotérmicos después del punto de fusión, los cuales podrían originarse por la salida del extracto encapsulado. Finalmente, el sólido se descompone en 311.24 °C.

La Figura 12 muestra el termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a 55 °C y 2400 psi. En ella se observa un pico endotérmico en 221.02 °C asignado al punto de fusión. Se presentan pequeños picos endotérmicos después del punto de fusión debido a la salida del extracto de la cavidad de la β -CD. En 309.81 °C el sólido sufre su descomposición.

La Figura 13 muestra el termograma para el extracto de piña supercrítico obtenido a 55 °C y 2400 psi. En este caso el punto de fusión fue 73.23 °C, con lo cual se afirma que para estas condiciones si ocurrió el fenómeno de inclusión.

La Figura 14 muestra el termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a 35 °C y 3583 psi. En ella se observa un pico endotérmico no muy pronunciado en 224.54 °C, correspondiente al punto de fusión. En 297.54 °C se presenta el pico de la descomposición.

La Figura 15 muestra el termograma del extracto de piña obtenido a 35 °C y 3583. Se observa que en 62.09 °C está su punto de fusión. Debido a la elevación del punto de fusión del sólido β -ciclodextrina/extracto, para estas condiciones se confirma la existencia del fenómeno de inclusión.

Con base en los análisis de los termogramas anteriores, se puede concluir que para las tres condiciones en estudio se confirma la existencia del complejo de inclusión, el punto de fusión del extracto fue enmascarado por la β -CD, el cual fue superior al del extracto.

La Tabla 8 muestra las transiciones térmicas de la β -CD, el sólido β -CD/extracto y el extracto de piña. En ella se resumen los puntos de evaporación, fusión y de descomposición. De manera general, se observa que para los tres encapsulamientos la temperatura de fusión del sólido β -CD/extracto fue superior a la del extracto supercrítico, verificando su formación.

Tabla 8. Transiciones térmicas de la β -CD, el complejo de inclusión y el extracto de piña.

Muestra	Sólido β -CD/extracto			Extracto de piña			β -CD
Temperatura (°C)	1	2	3	1	2	3	
Evaporación	120.36	108.07	132.10	----	----	----	102.98
Fusión	225.11	221.02	224.54	54.34	73.23	62.09	226.21
Descomposición	311.24	309.81	297.54	153.28	177.33	102.64	312.17

La superficie hidrofílica de la β -CD generó una solubilidad en agua relativamente elevada y su cavidad hidrofóbica proporcionó un medio favorable en el cual se acomodaron los compuestos responsables del aroma extraído. Dado que la cavidad de la ciclodextrina es hidrofóbica el mecanismo de inclusión es básicamente una sustitución del agua dentro de la cavidad con una sustancia menos polar [18].

La formación de complejos presenta una estereoquímica definida, que corresponde a una asociación reversible, donde m moléculas de sustrato (S) y n moléculas de ligando (L) producen una nueva especie, $SmLn$ [18], como se ilustra en la ecuación:



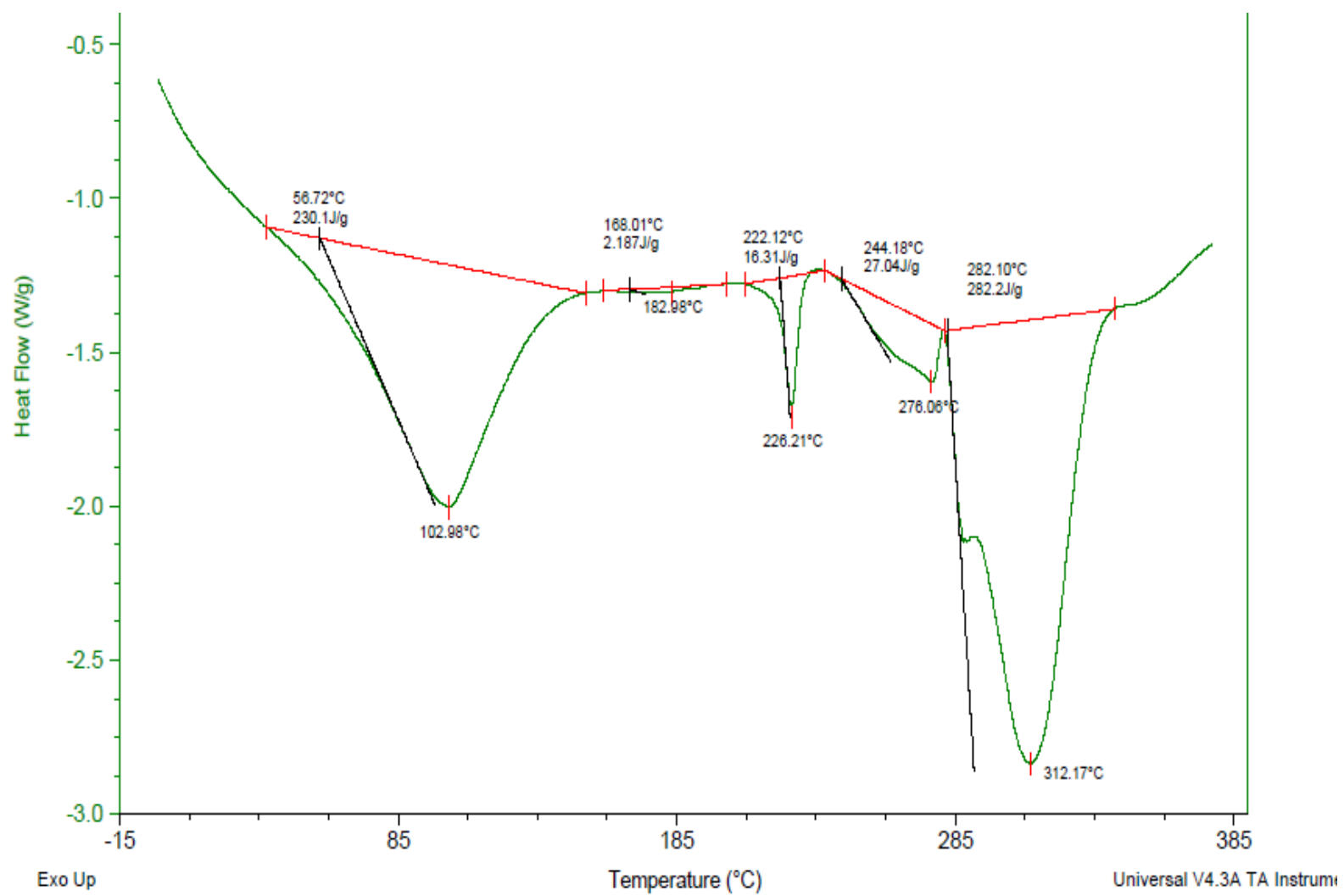


Figura 9. Termograma DSC para la β -ciclodextrina.

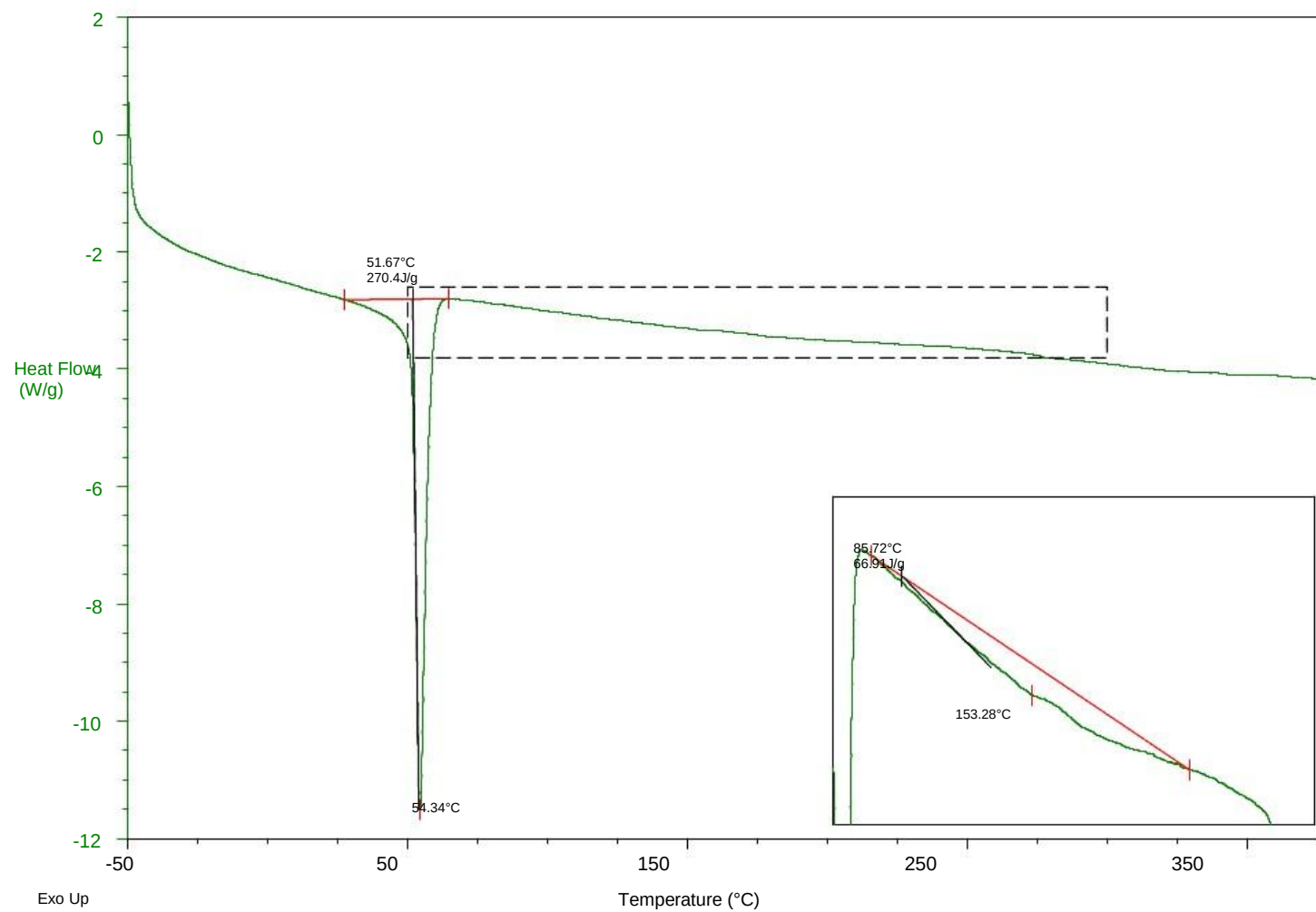


Figura 10. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a T=45 °C y P=2700 psi.

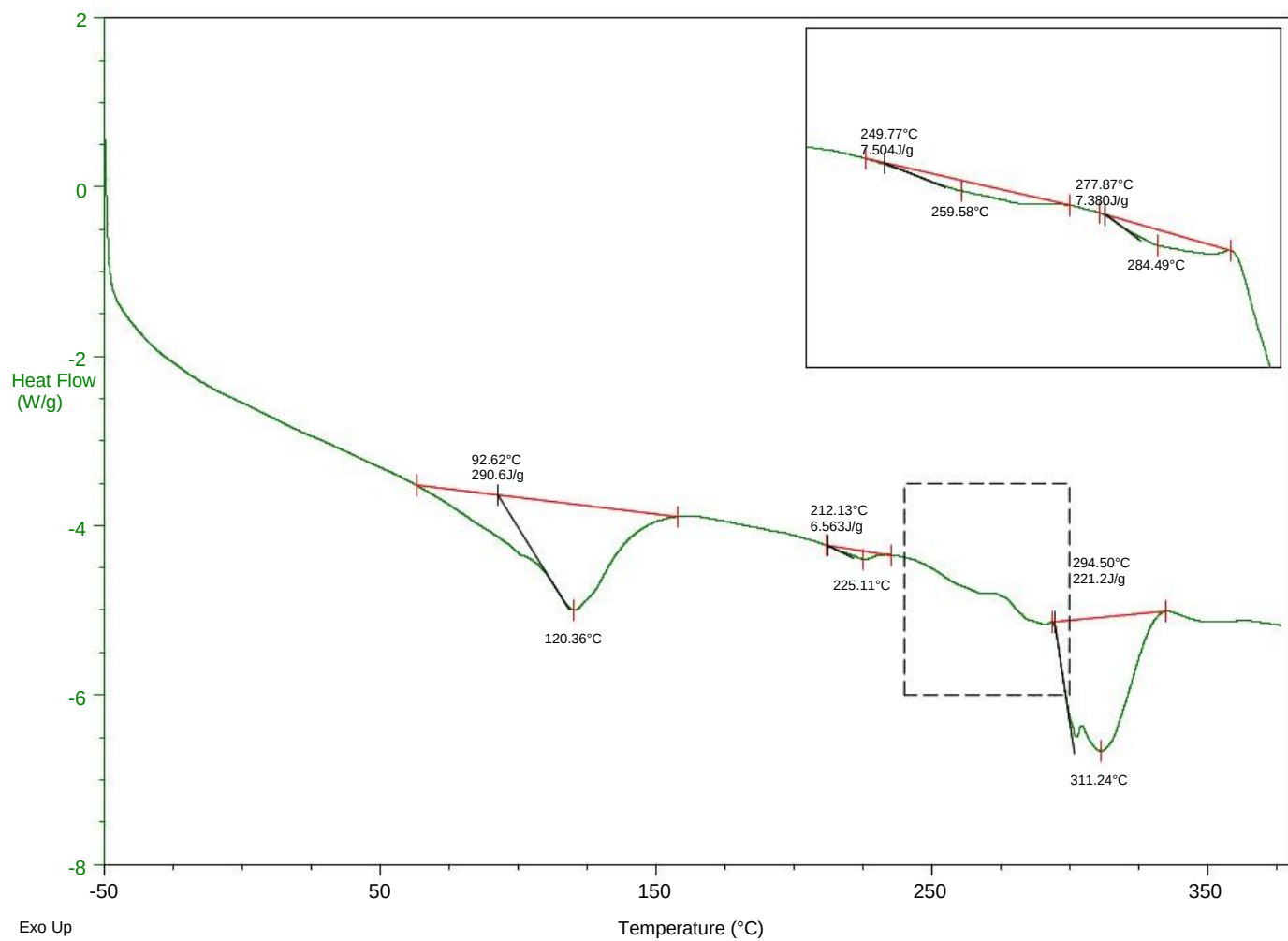


Figura 11. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=2700\text{ psi}$.

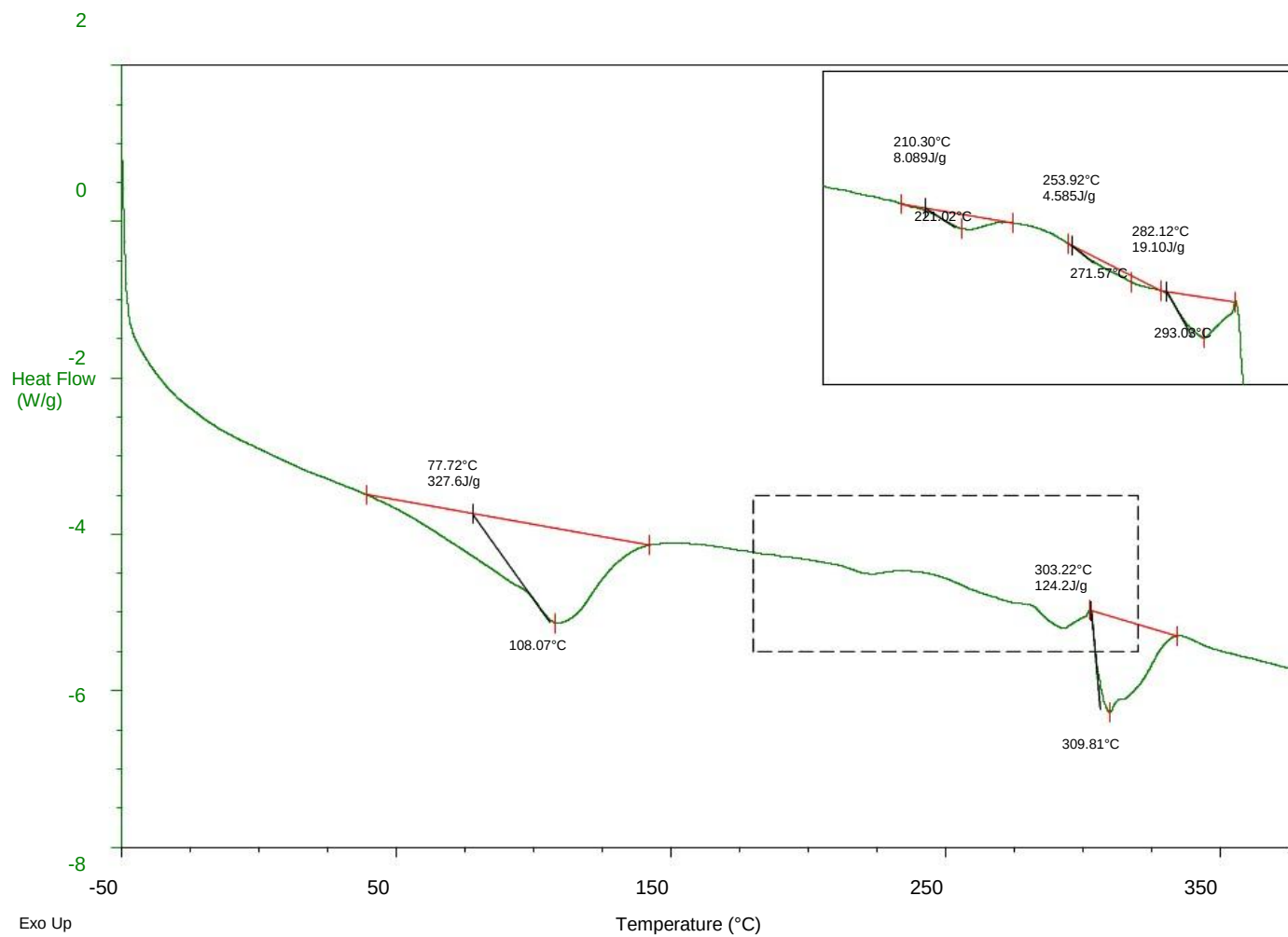


Figura 12. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=2400\text{ psi}$.

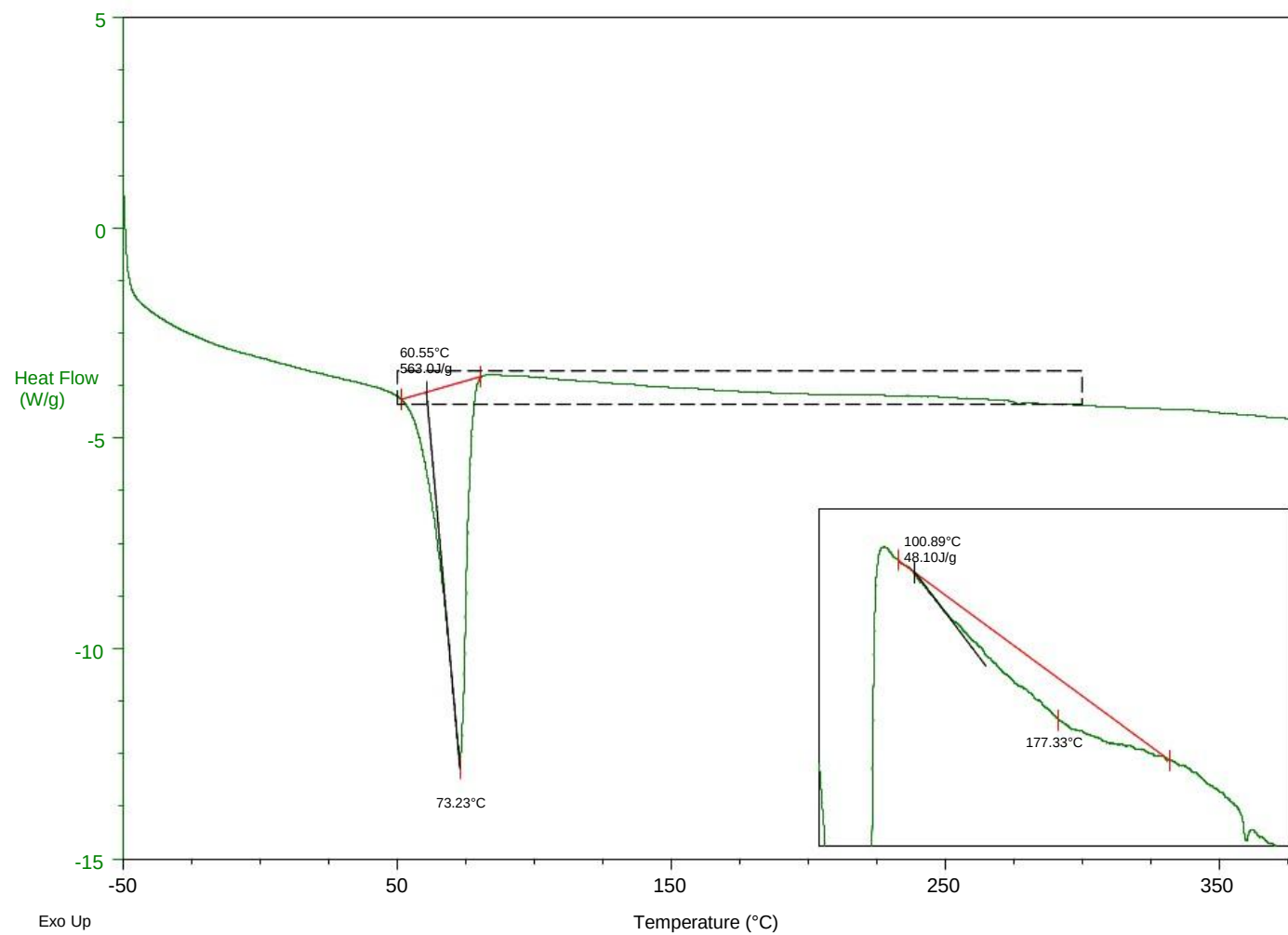


Figura 13. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=2400\text{ psi}$.

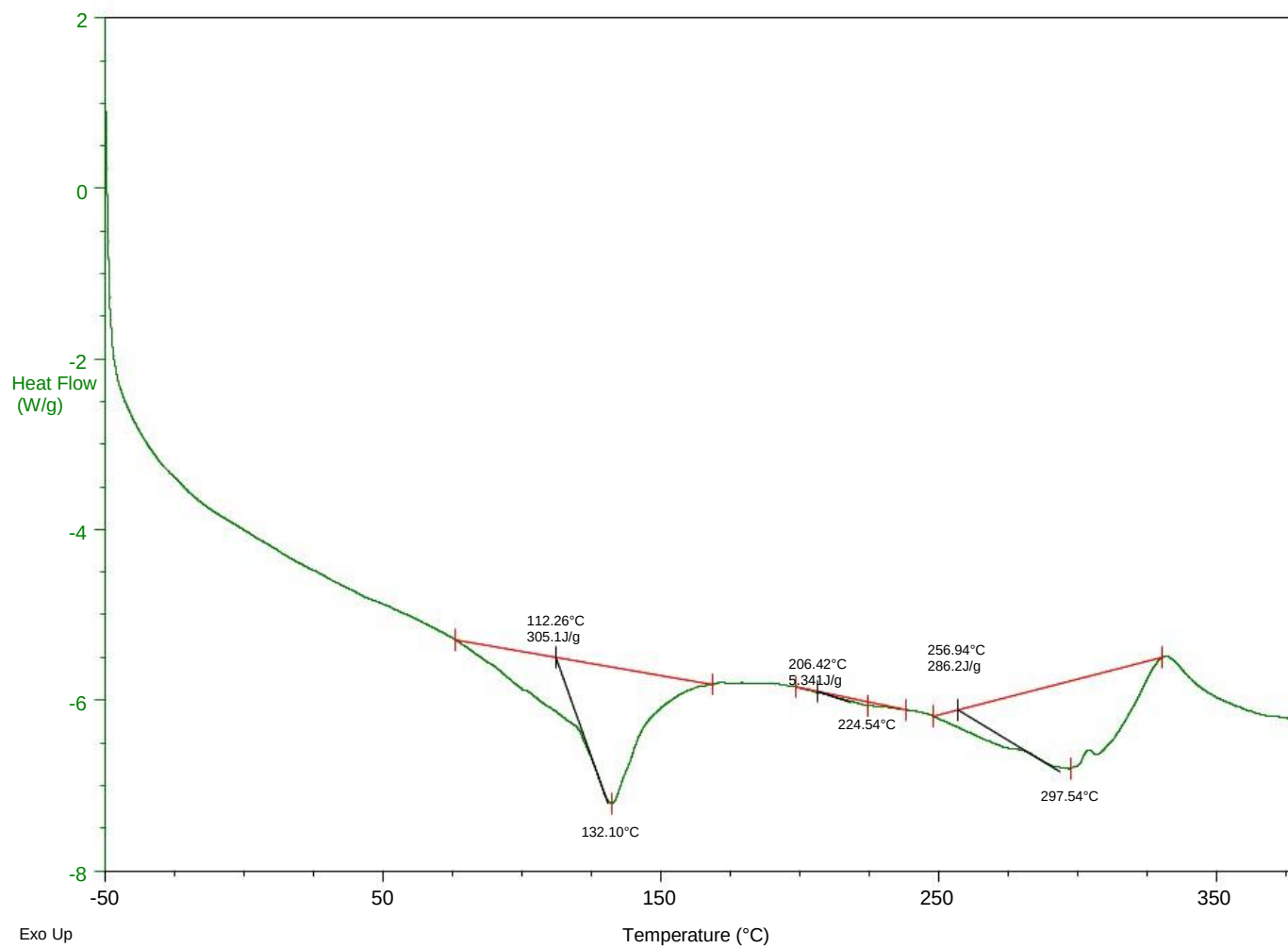


Figura 14. Termograma para el sólido β -ciclodextrina/extracto de piña obtenido a $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=3550\text{ psi}$.

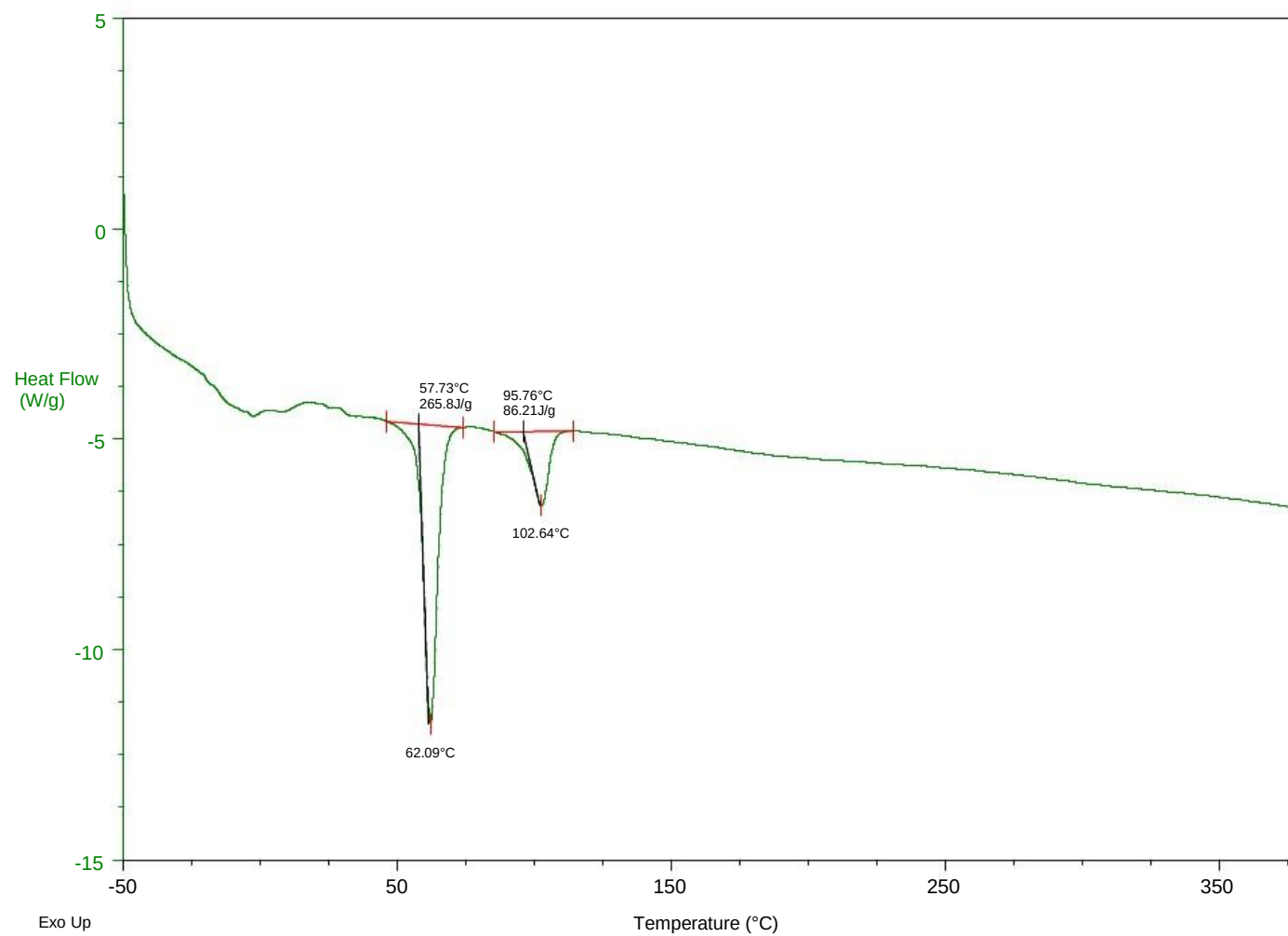


Figura 15. Termograma para el extracto de piña manzana obtenido a T=35 °C y P=3550 psi.

La Figura 16 muestra esquemáticamente el proceso de formación del complejo de inclusión. La sustitución del agua por el extracto de piña (compuestos volátiles orgánicos hidrofóbicos) está favorecida al disminuir la tensión del anillo cuando el compuesto incluido restituye su configuración normal de puentes de hidrógeno intramoleculares. La complejación es consecuencia de varios factores que incluyen la disminución de la tensión del anillo después de la inclusión de la molécula huésped y la expulsión de la cavidad de las moléculas de agua altamente energéticas [12].

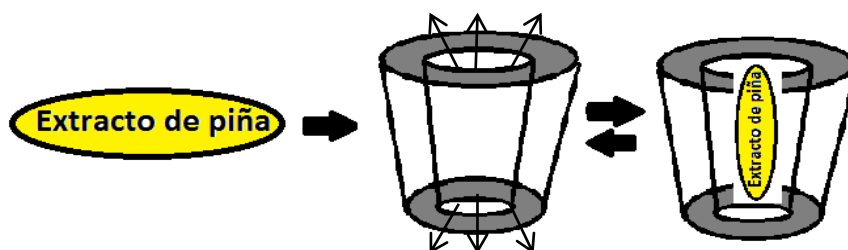


Figura 16. Proceso de formación del complejo de inclusión extracto de piña-β-CD.

El grado de complejación, entre la ciclodextrina y la molécula que se incluye depende de la compatibilidad del tamaño de la cavidad de la ciclodextrina, tamaño y forma del compuesto incluido [6]. Cuando el huésped no puede incluirse por completo su porción hidrofóbica compatible puede hacerlo en la CD y la parte no incluida puede participar en la formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxílicos de la ciclodextrina [37].

Los principales factores que limitan la formación del complejo son la relación entre los tamaños de las ciclodextrinas y la sustancia complejada, y la polaridad de la molécula huésped [26]. En cuanto al tamaño, aunque la cavidad de γ-CD es mayor que la de β-CD, la energía de estabilización resultante, tanto de la expulsión del agua como de la inclusión del huésped, es mayor para β que para γ-CD. Como resultado de ello, los complejos de inclusión formados con β-CD generalmente son más estables [12].

4.5. CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE INCLUSIÓN

La eficiencia de inclusión (IE) del aroma encapsulado en la β-CD se estimó de acuerdo a la ecuación [30]:

$$IE = \frac{\Delta H_e - \Delta H_{e\beta}}{\Delta H_e} \times 100\% \quad (6)$$

donde: ΔH_e = entalpía de fusión del extracto puro (J/g),

$\Delta H_{e\beta}$ = entalpía de fusión del extracto en la mezcla física o en el complejo de inclusión (J/g),

IE = eficiencia de inclusión (%).

La Tabla 9 muestra las eficiencias de inclusión para los tres encapsulamientos. De acuerdo a estos resultados, las eficiencias de inclusión fueron 97.573, 98.563 y 97.991 para los complejos 1, 2 y 3, respectivamente. Estos valores no difieren significativamente entre ellos, pero para el encapsulamiento 2 el IE resultó un poco mayor. Ello se podría deber a que se utilizó una temperatura más elevada y una presión menor en comparación con las condiciones del proceso de encapsulamiento 1 y 3.

Tabla 9. Eficiencias de inclusión para los tres encapsulamientos.

Muestra	Entalpía (J/g)		Eficiencia de inclusión (%)
	Complejo de inclusión	Extracto	
1	6.563	270.400	97.573
2	8.089	563.000	98.563
3	5.341	265.800	97.991

La Figura 17 muestra los complejos de inclusión extracto- β -CD. La β -CD es un polvo de color blanco, mientras que los complejos que se formaron tuvieron un color amarillo, el cual fue más oscuro y parecido al de la fruta para el complejo 2. En cuanto al perfil sensorial, los tres complejos presentaron un aroma predominantemente con las notas dulce, caramelo, frutal y madura.

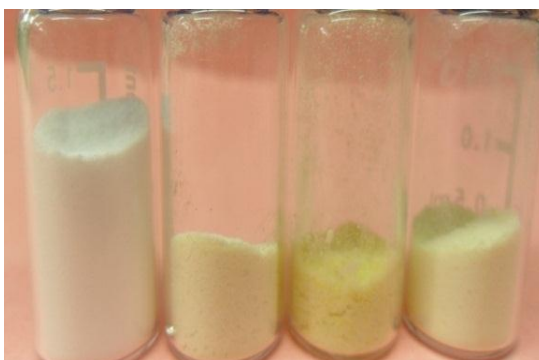


Figura 17. Complejos de inclusión extracto- β -CD, de izquierda a derecha: β -CD, complejo 1, 2 y 3.

En esta investigación no es posible determinar la variación de otros parámetros distintos de temperatura y densidad del CO₂ supercrítico con el propósito de obtener valores de IE más altos. Sin embargo, según la literatura [3], se podrían ajustar parámetros como el tiempo de encapsulamiento, la agitación, en el caso que el proceso requiera la formación de una mezcla física: relación molar huésped-cantidad de β -CD, cantidad de agua antes y después de la preparación de la mezcla física.

5. DISEÑO PRELIMINAR DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN Y ENCAPULAMIENTO USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO Y β-CD

5.1. ESCALAMIENTO DEL PROCESO

Se realizó una prueba exhaustiva de extracción supercrítica (es decir, hasta extraer completamente el soluto presente en una muestra de la materia prima) a 55 °C y 2400 psi, lo cual corresponde a una densidad del solvente de 0.7 g/cm³. Estas condiciones se seleccionaron porque en los experimentos de encapsulación a estas condiciones se obtuvo la mayor eficiencia de inclusión (98.6), como se discutió atrás. En la curva exhaustiva se presentó la llamada “curva característica” de extracción para esta materia prima, la cual sirvió de base para estimar la cantidad de solvente por kg de materia prima necesaria a escala industrial para extraer y encapsular los componentes volátiles.

Se cargaron 2.0992 g de cáscara de piña manzana liofilizada al extractor y se realizó una prueba de 9 horas, tiempo en el cual se agotó el extracto soluble presente en la matriz, lográndose recolectar 0.1201 g de extracto. Durante este tiempo se cambió el tubo de descarga cada 20 minutos durante las primeras dos horas, cada 30 minutos durante las tres horas siguientes y cada 40 minutos durante el tiempo restante.

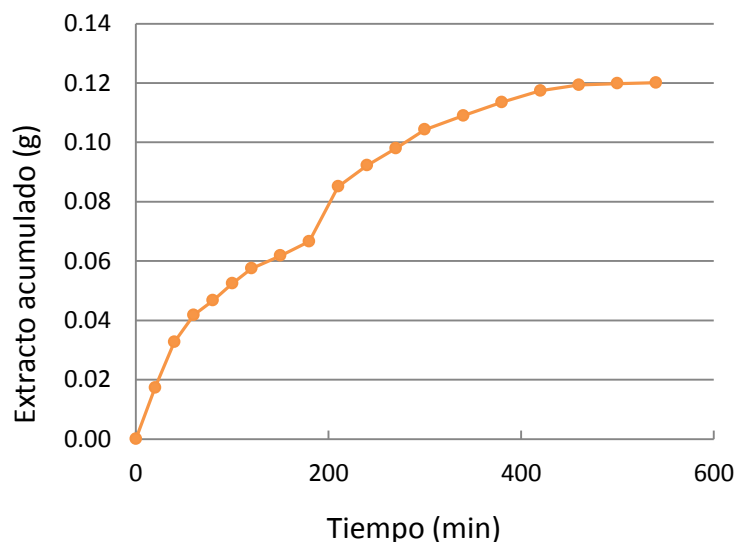


Figura 18. Curva característica de la extracción del extracto de piña con CO₂ supercrítico a 55 °C y 2400 psi.

La Figura 18 muestra la curva característica de la extracción del extracto de piña con CO₂ supercrítico a 55 °C y 2400 psi. De igual manera los datos se pueden observar en el Apéndice C.

A las condiciones de extracción estudiadas el CO₂ supercrítico es capaz de extraer 0.1201 g de toda la muestra con un rendimiento de extracción de 5.72%. Se asumió que esta es la máxima cantidad posible de extraer.

Se midió el flujo de CO₂ a la salida del tubo de descarga usando el método de desplazamiento de agua, teniendo en cuenta que si el flujo en el extractor es constante, el flujo de CO₂ expandido también será constante y directamente proporcional al flujo másico de solvente en el extractor. El método consiste en introducir dos mangueras en un recipiente con agua, una sobre el nivel (la que sale de la línea de descarga del CO₂) y la otra hasta el fondo. La del fondo se introdujo en una probeta de volumen conocido, y se tomó el tiempo requerido por el flujo para llenar el volumen de agua de la probeta. Se midió este valor 7 veces, encontrándose un flujo volumétrico promedio de 23 mL/s y un flujo másico promedio de 131 g/h, valor obtenido asumiendo comportamiento de gas ideal y condiciones ambientales (29 °C y 0.89 atm).

El método de escalamiento desde resultados experimentales a escala laboratorio depende de la naturaleza de la extracción y principalmente del mecanismo que la controla. Para escalar el proceso a partir de esta prueba se debe mantener constante la relación V_s/W_m (velocidad másica de solvente usado/peso de material cargado), ya que la extracción de los compuestos volátiles responsables del aroma con CO₂ supercrítico a las mejores condiciones encontradas está limitada por la solubilidad de éstos en el CO₂. La relación corresponde a la cantidad de solvente necesaria para procesar un kilogramo de alimento y obtener una cantidad de extracto deseada; en términos numéricos, $131 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} / 2.0992 \text{ g} = 62 \text{ h}^{-1}$.

La Figura 19 muestra el porcentaje de extracción (gramos de extracto / g de extracto máximo x 100) vs. consumo de solvente (W_s/W_m gramos de solvente / gramos de material cargado). Se determina que se desea obtener el 70% del extracto presente en la cáscara de piña liofilizada y para ello se requiere una relación W_s/W_m de 218 y un tiempo de extracción de 3.5 horas.

La planta será calculada de acuerdo con la materia prima disponible para el proceso de extracción que es de 250 toneladas anuales, suministradas por una empresa procesadora de

frutas tropicales. Con 4 corridas por día, dos días de paro al mes para el mantenimiento y la limpieza.

La planta contará con dos extractores de 110 L cada uno alimentados con 51 kg de cáscara de piña liofilizada por tanda. La cantidad de CO₂ requerido para la extracción y el encapsulamiento se calculó de acuerdo con la relación [29]:

$$V_{CO_2} = W_e \left(\frac{V_s}{W_m} \right) \quad (7)$$

donde: V_{CO_2} = velocidad de solvente por cada tanda (g/h),

W_e = peso cargado de la materia prima por tanda (51 Kg/tanda),

V_s = velocidad másica del solvente usado (g/h),

W_m = peso de material cargado (g).

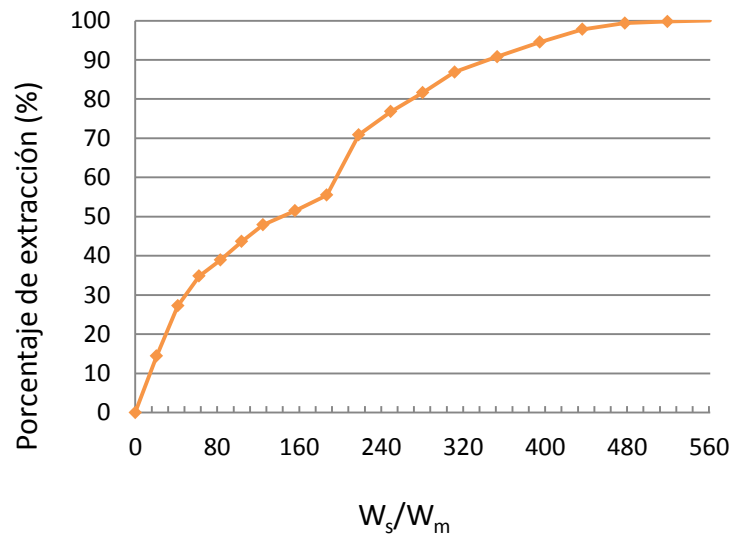


Figura 19. Rendimiento de extracción Vs. consumo de CO₂/peso de material cargado al extractor.

La Tabla 10 muestra los parámetros para la extracción y el encapsulamiento en el diseño de la planta. Se observa que el número de tandas por día será cuatro veces, que se asumió un 70 y 75% de rendimiento en la extracción y encapsulamiento, respectivamente. Se usó una relación molar 1:1 de β -CD/materia prima.

Tabla 10. Parámetros de extracción y de encapsulamiento para el escalamiento por tanda.

Parámetro	Valor
Número de tandas al día	4
Porcentaje de extracción del extracto	70%
Porcentaje de encapsulamiento	80%
Tiempo de extracción y de encapsulamiento	3.5 horas
Tiempo de carga y descarga por tanda	2.5 horas
Cantidad de materia prima	51 kg/día
Cantidad de CO ₂	11067 kg/tanda
Flujo másico de CO ₂	3162 kg/h
Cantidad de β -CD	51 kg/día
Relación molar (β -CD/MP)	1:1

5.2. DISEÑO DE LA PLANTA

El diseño de la planta de extracción y encapsulamiento de aromas con CO₂ supercrítico cuenta con dos unidades. La Unidad 100 está destinada al pretratamiento de la materia prima, y la Unidad 200 a la extracción y encapsulamiento del aroma de piña.

5.2.1. Descripción del proceso para la Unidad 100

La Figura 20 muestra el diagrama PFD para la Unidad 100. En esta primera unidad, las cáscaras de piña se reciben el mismo día de su procesamiento donde previamente han tenido un proceso de limpieza, consistente en inmersión del fruto dentro de un recipiente con agua, y cepillado con jabón para retirar insectos o cualquier material que afecte la etapa de la obtención de la pulpa. El lavado se acompaña de una etapa de desinfección, pasando el producto por una solución desinfectante.

Después de recibir las cáscaras de piña, el intervalo entre la recepción y tratamiento en frío debe ser inferior a 24 horas y no superar las 48 horas [2]. La materia prima se somete a una molienda criogénica, que consiste en moler las cáscaras congeladas (con nitrógeno líquido), luego se pasan a liofilización. Una vez seco se tamiza y el material que no cumpla con el tamaño de partícula estimado se rechaza. El uso de esta técnica de deshidratación se hace con el fin de reducir las pérdidas de compuestos responsables del sabor y aroma de las cáscaras de piña los cuales se ven afectados en gran parte en los procesos convencionales de secado.

Se debe de resaltar de esta operación la calidad del producto final, debido principalmente a la gran cantidad de agua removida, la baja degradación térmica, la retención de materiales volátiles responsables del aroma, y a la estructura rígida del material secado. La materia prima que cumpla con el tamaño de partícula estimada se pasa a la unidad 200.

5.2.2. Descripción del proceso para la Unidad 200

La Figura 21 muestra el diagrama PFD para la Unidad 200: planta de extracción y encapsulamiento. Las cáscaras de piña liofilizadas y tamizadas que están almacenadas en la tolva (TV-101) se cargan a los extractores (EX-201 y EX-202), donde se ponen en contacto con el CO₂ supercrítico, el cual viene desde el recipiente de almacenamiento (V-201). El CO₂ se enfría (E-201), se comprime (P-201 A/B) y finalmente se calienta (E-202) hasta la temperatura de extracción y encapsulamiento (55 °C).

El R-201, es un reactor de lecho fijo (no catalítico) donde se coloca la β -CD en forma sólida y ocurre el proceso de encapsulamiento con un rendimiento del 75%. Los extractores y el reactor están dotados de resistencias que garantizan la temperatura de operación en el sistema, el flujo continuo de CO₂ al proceso se logra mediante válvulas, ubicadas a la entrada de éstos, cerrándose y abriéndose dependiendo de la situación.

De los extractores se obtienen en la parte inferior los residuos de la materia prima y en la parte superior un flujo continuo de CO₂ y extracto, el cual se lleva a la torre de encapsulamiento que contiene la β -CD sólida y en donde ocurre el proceso de inclusión o formación del complejo β -CD/extracto.

La corriente superior que sale del R-201 se lleva al separador ciclónico de alta presión (S-201), donde por acción de la fuerza centrífuga se separan las dos fases (CO₂ líquido y extracto con CO₂ disuelto). El CO₂ se recircula al proceso (rendimiento 99.75%) con el fin de garantizar su viabilidad, ya que no recuperarlo representaría pérdidas significativas de dinero, este flujo se lleva al tanque de almacenamiento. A pesar de la recirculación se presentan pérdidas de CO₂ las cuales son restablecidas por un flujo de CO₂ de reposición.

En las Tablas 11 y 12 se presentan los balances de materia por tanda para la unidad 100 y 200, respectivamente.

Tabla 11. Balances de materia para la Unidad 100, pretratamiento de la materia prima.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	25	-190	-175	25	25	25	25	25
Presión (psi)	15	15	15	15	15	15	15	15
Flujo másico (kg/día)								
Sólidos insolubles	69.12	69.12	69.12	-----	69.12	20.74	48.38	48.38
Extracto	4.19	4.19	4.19	-----	4.19	1.26	2.93	2.93
Agua	659.69	659.69	659.69	659.69	-----	-----	-----	-----
CO ₂	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
β-CD	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total (kg/día)	733.00	733.00	733.00	659.69	73.31	22.00	51.31	51.31

Tabla 12. Balances de materia para la Unidad 200, planta de extracción y encapsulamiento de aroma.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura (°C)	25	55	55	25	55	25	25	25	25	25	25
Presión (psi)	15	2400	2400	15	2400	15	15	960	960	960	15
Flujo másico (kg/día)											
Sólidos insolubles	48.38	-----	-----	-----	-----	48.38	-----	-----	-----	-----	-----
Extracto	2.93	-----	2.05	-----	0.41	0.88	0.41	-----	-----	-----	1.64
Agua	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
CO ₂	-----	11067.00	11067.00	-----	11067.00	-----	27.67	11039.33	27.67	11067.00	-----
β-CD	-----	-----	-----	51.31	-----	-----	-----	-----	-----	-----	51.31
Total (kg/día)	51.31	11067.00	11069.05	51.31	11067.41	49.26	28.08	11039.33	27.67	11067.00	52.95

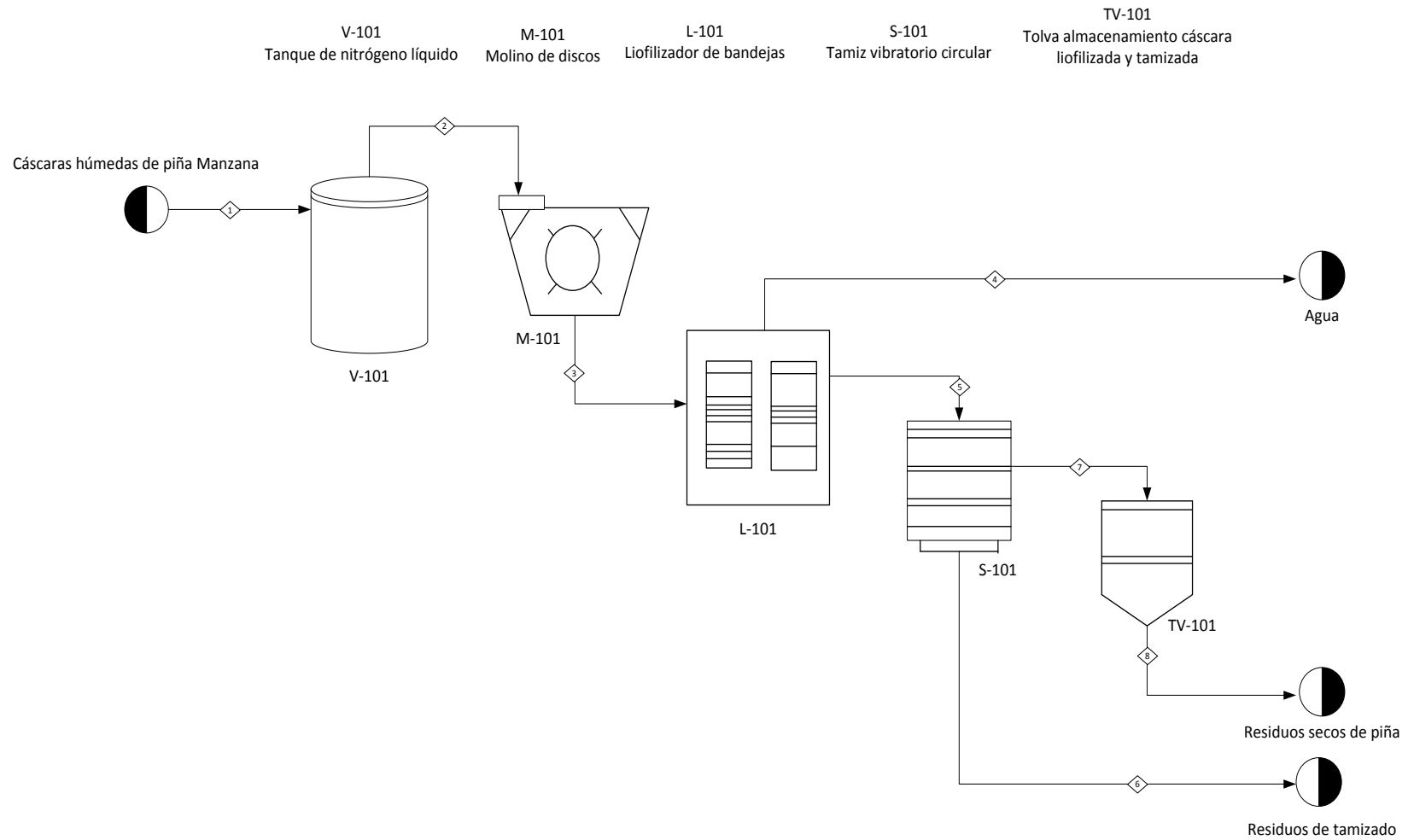


Figura 20. PFD para la Unidad 100, pretratamiento de cáscaras de piña manzana para el proceso de extracción y encapsulamiento de aroma.

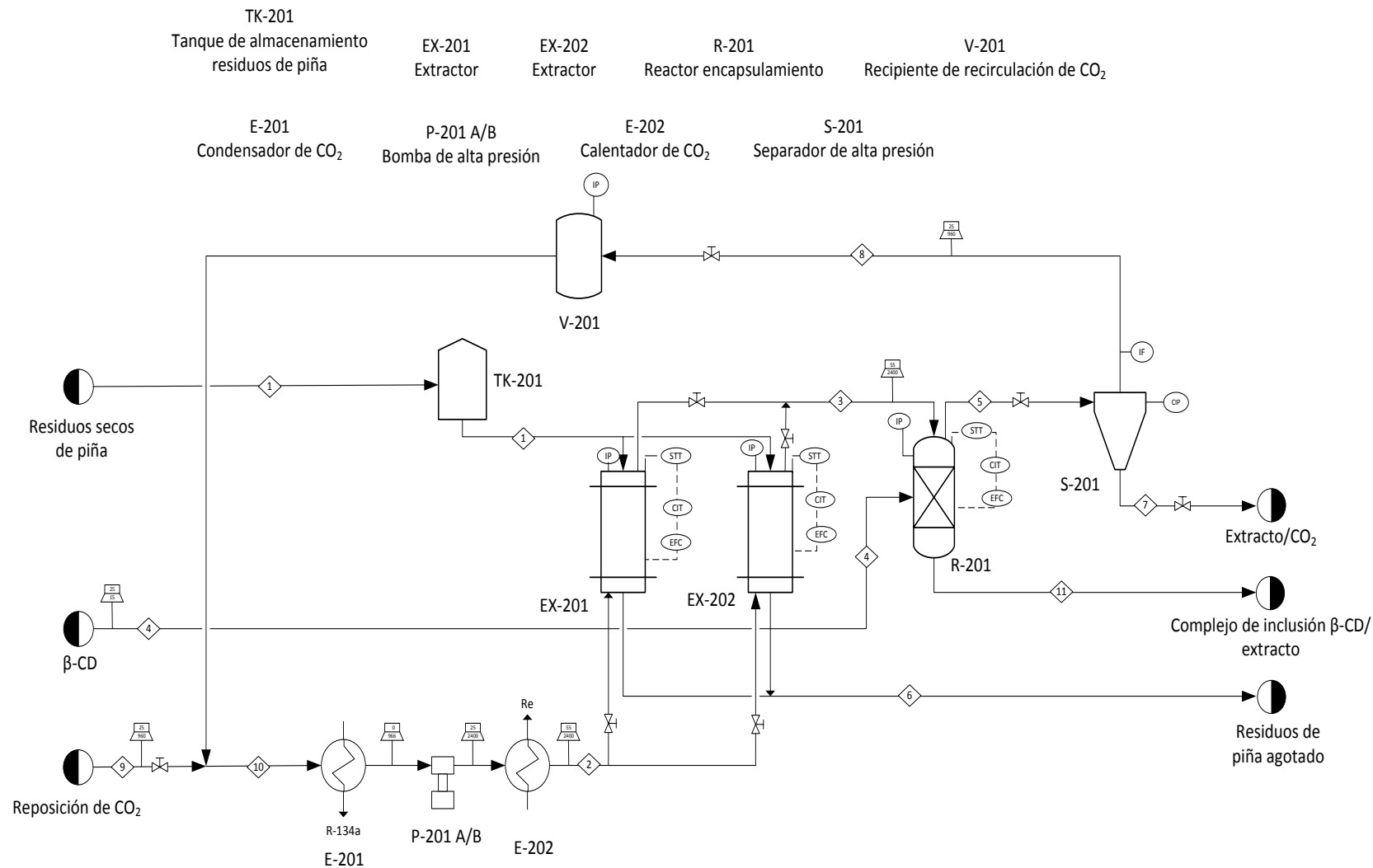


Figura 21. PFD Unidad 200, planta de extracción y encapsulamiento de aromas a partir de residuos de piña manzana.

En la Tabla 13 se presentan los requerimientos energéticos de los principales equipos para el proceso. Evidentemente, el consumo energético mayor radica en la liofilización, lo cual se verá reflejado en el costo de producción del producto.

Tabla 13. Requerimientos energéticos de principales equipos.

Equipo	Requerimiento energético (kWh)
L-101	6000
EX-201, EX-202, R-201	59
P-201 A/B	30
E-202	27
M-101	Entre 8 y 80 KW

5.2.3. Diseño de equipos para la Unidad 100

En la Tabla 14 se muestra las principales características para los equipos de la Unidad 100.

Tabla 14. Características principales para los equipos de la Unidad 100.

Equipo	Especificaciones	
Tanque de almacenamiento nitrógeno líquido [27]	Altura tanque externo (m)	2.5
	Diámetro tanque externo (m)	1
	Presión de trabajo (psi)	82
	Espesor de aislante (mm)	142
Molino de discos (M-101)	Rango diámetro de los discos (mm)	250 a 1370
	Velocidad de los discos (rpm)	350 a 700
	Consumo de energía (KW)	8 a 80
Liofilizador (L-101) [28]	Capacidad de alimentación (kg/día)	750
	Capacidad de sublimación (kg de H ₂ O/día)	650
Tamiz vibratorio circular (S-101)	2 mallas: 12 (1.4 mm) y malla 20 (0.85 a 1.3 mm). Recipiente de fondo.	
Tolva de almacenamiento cilíndrica (TV 101)	El material de construcción acero inoxidable 316	
	Diámetro (m)	0.4
	Altura (m)	2
	Espesor de pared (m)	0.01

5.2.4. Diseño de equipos para la Unidad 200

En la Tabla 15 se muestra las principales características para los equipos de la Unidad 200.

Tabla 15. Características principales para los equipos de la Unidad 200.		
Equipo	Especificaciones	
Bombas P-201 A/B	Tipo: desplazamiento positivo	2.5
	Flujo de diseño (gal/min)	14
	Presión de descarga de diseño (psi)	4000
Tanque de almacenamiento CO ₂ (V-201)	Diámetro (m)	1.32
	Altura (m)	2.47
	Espesor de pared (m)	0.08
Separador de Alta presión (S- 201)	Material: acero inoxidable 316	
	Diámetro superior (m)	0.37
	Altura (m)	0.57
	Espesor de pared (m)	0.032
Reactor (R-201)	Material: acero inoxidable 316	
	Diámetro interior (m)	0.28
	Altura (m)	1.25
	Espesor de pared (m)	0.07

5.3. FACTIBILIDAD ECONÓMICA DEL PROCESO

El análisis económico se realizó usando el método propuesto por Turton [38]. Donde los costos de manufactura (COM) se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$COM = 0.304 FCI + 2.73 C_{OL} + 1.23 (C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (8)$$

donde: FCI = Inversión de capital

C_{OL} = Costo de mano de obra

C_{UT} = Costo de servicios

C_{WT} = Costo de tratamiento de residuos

C_{RM} = Costo de materia prima

En la Tabla 16 se muestra el costo de cada equipo necesario para el funcionamiento de la planta.

Tabla 16. Especificaciones y costos de equipos de la planta.

Equipo	Especificaciones	Cantidad	Costo por unidad (US\$)	Costo total (US\$)
Tanque de nitrógeno líquido (V-101)	D= 1 m H= 2.5 m t= 142 mm	1	5000	5000
Molino de discos (M-101)	Diámetro discos=250 a 1370 mm Velocidad de los discos: 300 a 700 rpm	1	5500	5500
Liofilizador de bandejas (L-101)	Capacidad de alimentación: 750 kg/día	1	480000	480000
Tamiz vibratorio circular (S-101)	Malla 12 (1.4 mm) Malla 20 (0.85 a 1 mm) Fondo	1	1700	1700
Tolva (Tv-101)	D= 0.4 m H= 2 m t= 0.01 m	1	11000	11000
Tanque almacenamiento MP (TK-201)	Vertical, SS D=0.70 m H=3 m	1	12000	12000
Tanque CO ₂ (V-201)	D _i =1.32 m H= 2.47 m t= 0.08 m	1	30000	30000
Extractor EX-201 EX-202	D _i =0.30 m H = 1.5 m t = 0.07 m D _e = 0.45	2	50000	100000

Tabla 16 (continuación). Especificaciones y costos de equipos de la planta.

Equipo	Especificaciones	Cantidad	Costo por unidad (US\$)	Costo total (US\$)
Separador de alta presión (S-201)	D _i = 0.37 m H= 0.57 m t= 0.032 m	1	5000	5000
Reactor de encapsulamiento (R-201)	D _i =0.28 m H = 1.25 m t = 0.07 m	1	50000	50000
Bomba de alta presión (P-201 A/B)	SS desplazamiento positivo Presión diseño = 4000 psi Presión succión = 960 psi Potencia =	2	15000	30000
Condensador (E-201)	Doble tubo, CS-SS Área = 3.5 m ² Presión coraza = 15 psi Presión tubos= 960 psi Presión diseño = 2000 psi	1	7000	7000
Calentador CO ₂ (E-202)	Tubo en espiral, CS-SS A= 4 m ² Presión coraza = 15 psi Presión tubo = 2400 psi Presión diseño = 3000 psi	1	30000	30000
COSTO TOTAL EQUIPOS (US\$)				767200

El costo de los accesorios e instrumentación correspondiente a válvulas, manómetro, controlador de temperatura, controlador de presión, sensor de temperatura, transmisor de presión, medidor de flujo, discos de ruptura están alrededor de US\$40000.

El precio del lote se asume como el 10% del costo de los equipos. El precio de instalación se determina como el 15% del costo total de los equipos. El tanque de almacenamiento de dióxido de carbono se debe abastecer inicialmente con 2000 kg (1.1 U\$/kg), y 30 kg de R-134a (35 U\$/kg).

Por lo tanto, la inversión inicial para este proyecto de extracción y encapsulamiento es de US\$1002250.

En la Tabla 17 se resume el costo de la mano de obra para esta planta. La planta trabajará 341 días al año, en tres turnos de 8 horas. La planta necesita cuatro operarios que se encarguen de la unidad 100 y 200, y tres ingenieros por turno.

Tabla 17. Resumen costos de mano de obra (C_{OL}).

Tipo	Cantidad	Salario base (US\$/año)	Salario total (US\$/año) ²
Operario	12	6800	81600
Ingenieros	9	12000	108000
Costo total mano de obra (US\$/año)			189600

El costo de servicios (C_{UT}) para esta planta se calcula como la suma de la energía consumida en bombas, compresor, resistencias eléctricas y liofilizador. La energía necesaria en otros equipos como tamiz vibratorio, molinos y controladores que es considerablemente menor que la requerida por los otros equipos anteriormente mencionados, se asume como el 7% de la energía de éstos. Como la energía industrial tiene un valor de U\$ 0.120 kWh el costo por concepto de gastos energéticos es U\$ 700000 anual.

La planta arroja como residuos sólidos el material resultante del proceso de extracción, que son las mismas cáscaras de piña sin humedad. Se puede disponer de éste como alimento para animales. Así, el costo de tratamiento de residuos (C_{WT}) no se toma en cuenta en el análisis económico.

² El salario para el personal abarca cesantías, prima, vacaciones, caja de compensación, liquidación y aportes a pensión.

La materia prima principal del proceso son las cáscaras de piña. Actualmente no tiene precio dado que es subproducto del proceso de obtención de pulpa. Por esto se tomó su costo como el precio del transporte desde la planta productora de jugos hasta la planta de extracción y encapsulamiento situada en Cali.

Se gastan 48000 litros de nitrógeno líquido al año teniendo en cuenta pérdidas debido a su volatilidad. Tiene un precio de 1.5 US\$/L. El dióxido de carbono que se requiere anualmente son 10000 kg, el cual tiene un precio de 1.1 U\$/kg. Este es el adicional que se debe alimentar luego de la recirculación por pérdidas del mismo durante el proceso de separación. Al año se requieren aproximadamente 18000 kg de β -CD grado alimenticio. Esto tiene un costo de 39600 US\$/año. Los costos por materia prima son entonces de 227000 US\$/año.

En la Tabla 18 se resumen los costos económicos requeridos para llevar a cabo el proyecto. Se observa que los costos por servicios representan un valor elevado en los costos del proyecto.

Tabla 18. Resumen costos del proyecto.	
Tipo de costo	Valor (US\$/año)
Inversión de capital (FCI) ³	1002250
Costo de mano de obra (C_{OL})	190000
Costo de servicios (C_{UT})	700000
Costo de materia prima (C_{RM})	227000
Costo de manufactura (COM)	2000000
Depreciación	100300
Costos administrativos	42700
Mantenimiento	60000

En el proceso se obtiene como producto principal un aromatizante de piña, el cual es producto encapsulado en β -CD, con propiedades naturales y poca volatilización al medio. Como producto secundario se obtienen cáscaras de piña agotada, el cual podría utilizarse como abono o para alimento de animales, ya que no contiene residuos de solvente.

El tipo de aromatizante que se logró obtener en esta investigación no es un bien de consumo directo, más bien se considera materia prima o insumo industrial y se puede dirigir a la industria de las fragancias, industria de aromas y sabores, industria química y de

³ En dólares (US\$).

productos derivados. El hecho de estar encapsulado le brinda una conservación mayor de sus propiedades como aceite esencial en comparación con sus semejantes.

Colombia participa en el mercado mundial con menos de 1% de las importaciones totales de los aceites esenciales. Entre los principales aceites esenciales importados figuran los de cítricos (naranja, limón, bergamota, otros), mentas, lavandas, eucalipto, anís, geranio, jazmín, etc. Los principales exportadores de los aceites esenciales a Colombia son los EE.UU., Brasil, Francia, Reino Unido, Suiza, Alemania, China y España, entre otros, siendo el principal proveedor de Colombia los EE.UU [40].

El precio de venta del aceite esencial de piña en los últimos cinco años ha variado entre 5 y 50 US\$/kg, dependiendo de la oferta comercial y la demanda local. El proceso diseñado en este proyecto presentó un costo de producción de 6.24 US\$/kg.

Por lo tanto, el precio de venta se fija en 15 US\$/kg, teniendo en cuenta el costo en el mercado que lo hace competitivo, es un precio aceptable para productos destinados a un mercado de productos alimenticios completamente naturales y de calidad nutricional.

La Figura 22 muestra el tiempo de recuperación de la inversión con las siguientes consideraciones:

- La capacidad de producción de la planta en el primer año será del 70%
- Incremento anual de precios 5%
- Ventas en el primer año 60% de la capacidad de la planta.

Presenta una tasa interna de TIR de 38%, recuperándose la inversión después del tercer año, y logrando alcanzar después de 10 años ingresos de 5 millones de dólares.

De la Figura 22 se observa que el proyecto es factible debido a que se recupera la inversión, pues el VPN es positivo. El tiempo de retorno de la inversión se da después del tercer año y el VPN acumulado durante los 10 años de vida del proyecto es US\$ 5 millones con una rentabilidad (TIR) del 38 %. Por lo tanto, se concluye que para un inversionista que tiene una tasa mínima de retorno (TMR) del 30% resulta rentable invertir en el negocio.

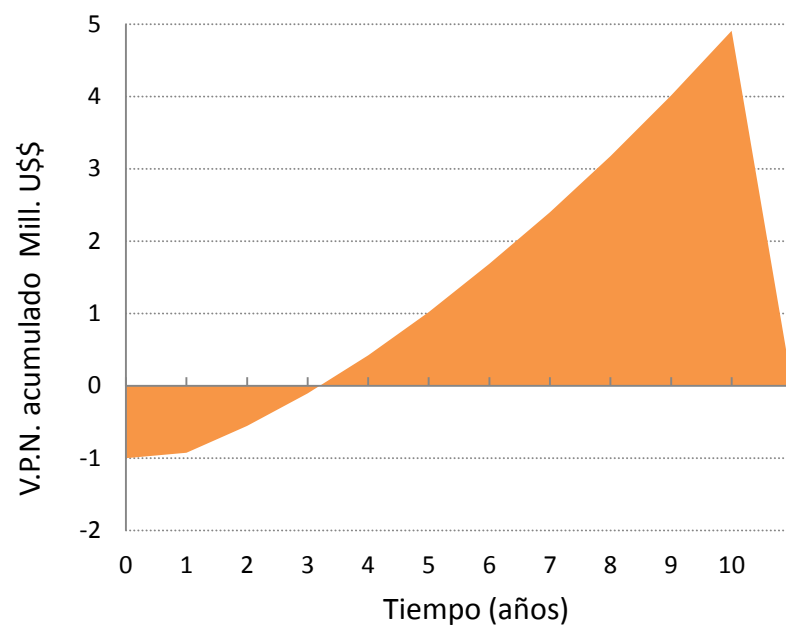


Figura 22. Flujo de ingresos del proyecto extracción y encapsulamiento de aromas durante los primeros 10 años de puesta en marcha.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

El mayor rendimiento de extracción que se observó fue de 3%, el cual se obtuvo a las condiciones más altas de operación (55 °C y 0.9 g/cm³). Los extractos que se obtuvieron presentaron un fuerte olor a caramelo y dulce. El grupo de los ésteres predominaron en cada una de las muestras, seguidos del grupo de los hidrocarburos (constituido por alcanos), fitosteroles, alcoholes y cetonas. En el caso del extracto de la variedad manzana se pudieron detectar fitosteroles, los cuales no se han reportado en las variedades de piña comunes como la india y la perolera. Los fitosteroles agruparon compuestos como β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, β -sitostanol.

Es posible encapsular aromas con CO₂ supercrítico en β -CD y utilizar calorimetría diferencial de barrido como técnica de rutina para monitorear la formación de los complejos de inclusión, así como determinar cuantitativamente el rendimiento de la reacción de complejación.

Cuando se introduce una molécula en la cavidad de la ciclodextrina, el punto de fusión del huésped sufre un desplazamiento, en general a temperaturas más altas, o bien desaparece total o parcialmente del ámbito de temperaturas donde la red de ciclodextrina se descompone. Este desplazamiento del pico endotérmico de principio activo confirmó la existencia del complejo de inclusión entre el sólido β -CD/extracto y el extracto supercrítico. El DSC mostró las transiciones de fase para el extracto y el complejo y a partir de sus puntos de fusión se calculó el rendimiento de inclusión para cada muestra. Los termogramas revelaron la estabilidad térmica que le confiere la inclusión con β -CD al extracto, pues la descomposición del extracto supercrítico se desplazó aproximadamente hasta la temperatura de descomposición de la β -CD.

Las eficiencias de inclusión fueron 97.6, 98.6 y 98.0% para los complejos 1, 2 y 3, respectivamente. Estos valores no difieren significativamente entre ellos, pero para el encapsulamiento 2 la eficiencia de inclusión resultó un poco mayor, lo cual se pudo deber a que se manejó una temperatura más alta y una presión menor en comparación con las condiciones del proceso de encapsulamiento 1 y 3.

Debido al elevado valor de la eficiencia de inclusión que se obtuvo se podría pensar en diseñar una planta de extracción y de encapsulamiento con CO₂ supercrítico. La factibilidad económica presentó que este proyecto es factible, debido a que se recupera la inversión, el VPN es positivo. El tiempo de retorno de la inversión se da después del tercer año y el VPN acumulado durante los 10 años de vida del proyecto es US\$ 5 millones con una rentabilidad (TIR) del 38 %

6.2. RECOMENDACIONES

En esta investigación no fue posible determinar la variación de otros parámetros en el proceso de encapsulamiento, distintos a la temperatura y a la densidad del CO₂ supercrítico, para obtener valores altos de eficiencia de inclusión. Sin embargo, se podrían ajustar parámetros como el tiempo de encapsulamiento, la agitación, en el caso que el proceso requiera la formación de una mezcla física: relación molar huésped-cantidad de β -CD, tamaño de partícula de la materia prima, cantidad de agua antes y después de la preparación de la mezcla física.

Con el fin de determinar la contribución de cada constituyente a la calidad del olor de la mezcla compleja, se recomienda el uso del método más conocido en la química de aromas, cromatografía de gases-olfatometría, en donde los compuestos que se eluyen de la columna cromatográfica se evalúan olfativamente por jueces entrenados para hacer una descripción de la calidad del olor.

Con el fin de bajar el valor del costo de los servicios, el cual está influenciado principalmente por la liofilización, se recomienda plantear un proceso sin necesidad de llevar a cabo la remoción de humedad. Con ello la idea de negocio (precio de venta, ganancias, etc), resultaría competitiva en el mercado mundial, no sólo por su precio de venta, sino también por ser un producto netamente natural y libre de trazas del solvente.

Se recomienda el uso de otras frutas que contengan un porcentaje de humedad menor en comparación con el de la piña, lo cual eliminaría en el pretratamiento de la materia prima, la costosa liofilización.

Incluir dentro de la verificación del complejo de inclusión análisis químicos.

APÉNDICES

.

APÉNDICE A

Perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana

La Figura A.1 muestra el perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana a 45 °C y 2700 psi.

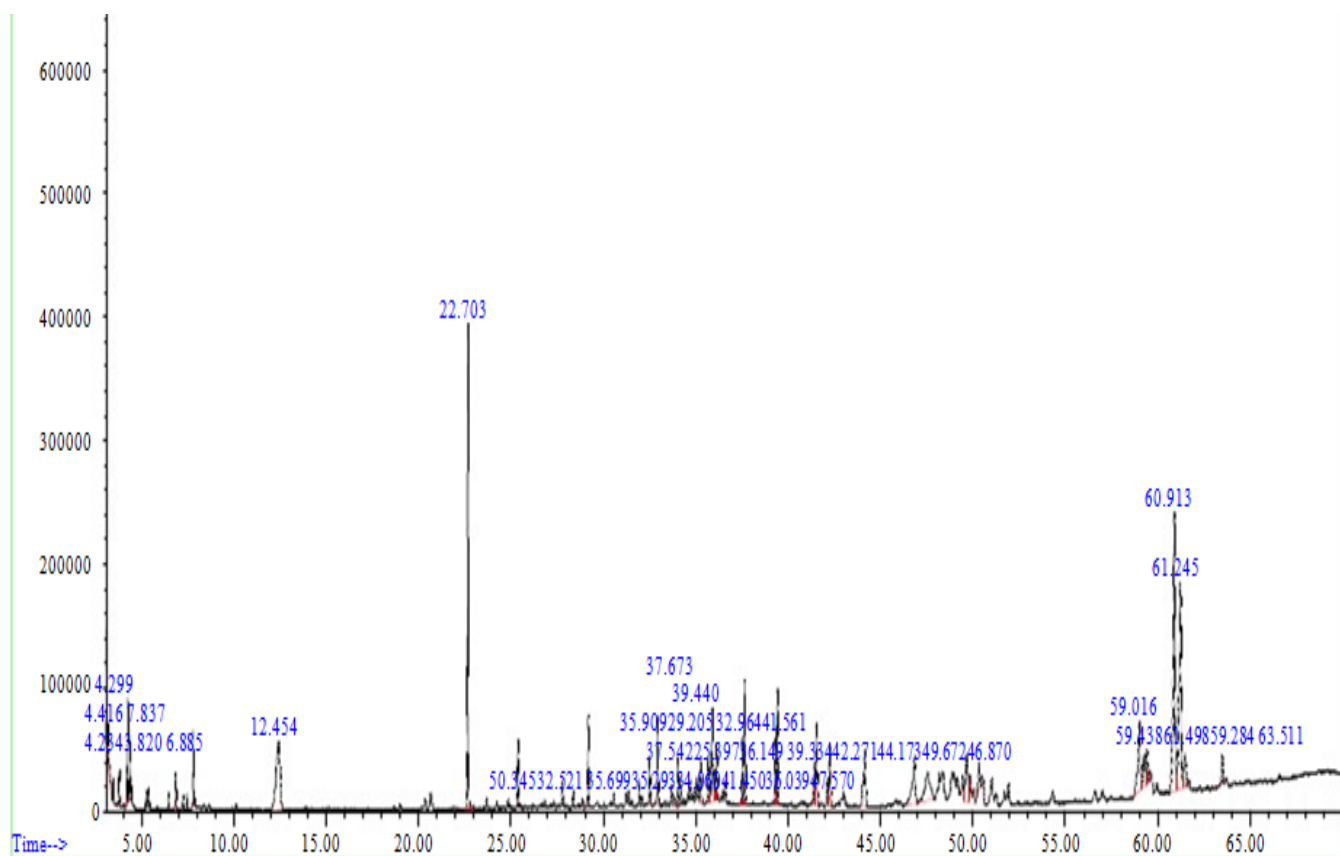


Figura A. 1. Perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana extraído a 45 °C y 2700 psi.

La Figura A.2 muestra el perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana extraído a 55 °C y 2400 psi.

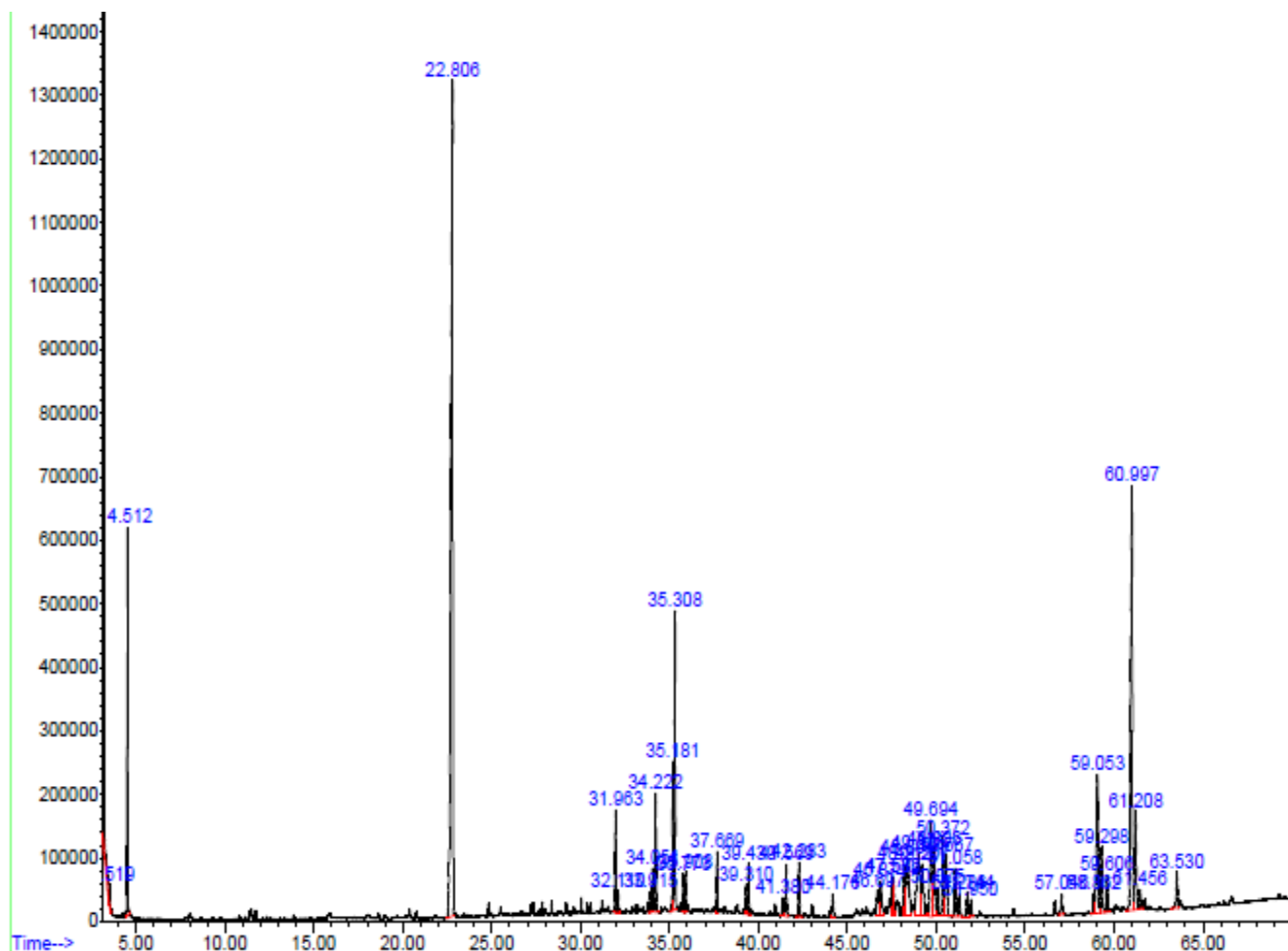


Figura A 2. Perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana extraído a 55 °C y 2400 psi.

La Figura A.3 muestra el perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana extraído a 35 °C y 3500 psi.

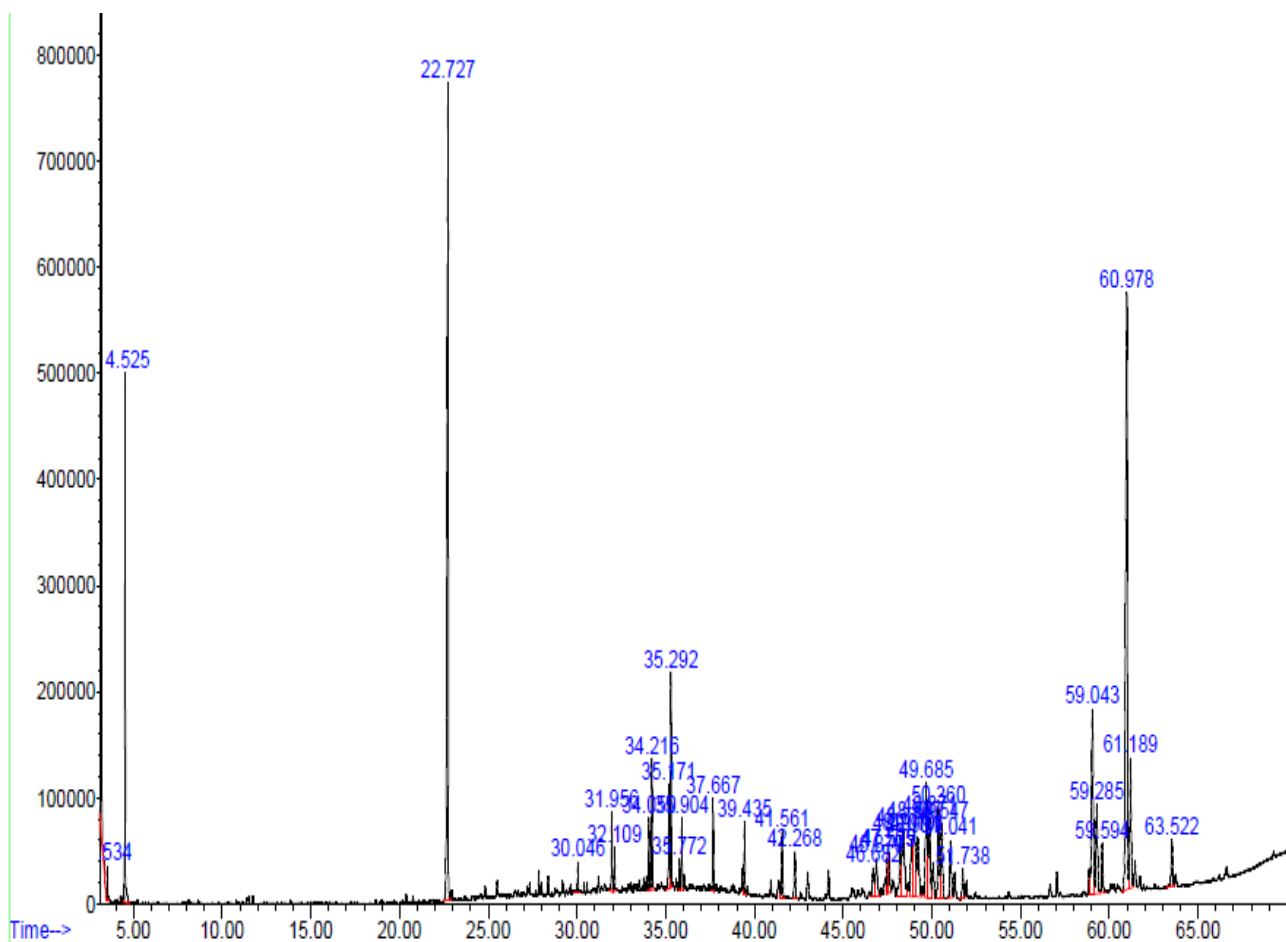


Figura A 3. Perfil cromatográfico para el extracto de piña manzana extraído a 35 °C y 3500 psi.

APÉNDICE B

Principales compuestos químicos del extracto de piña manzana para las muestras 1, 2 y 3.

En la Tabla B-1 se muestra los principales compuestos químicos para los extractos de piña manzana en las muestras 1, 2 y 3.

Tabla B-1. Composición del aroma libre identificado por GC-MS en las muestras 1, 2 y 3, del extracto de piña variedad manzana extraído de la cáscara por medio de CO₂ supercrítico.

MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
Compuesto	CAS	Compuesto	CAS	Compuesto	CAS
Heptano	000142-82-5	Heptano	000142-82-5	Heptano	000142-82-5
3-Pentanol, 3-methyl	000077-74-7	Cyclohexane, methyl-	000108-87-2	Cyclohexane, methyl	000108-87-2
3-Hexanone	000589-38-8	Octane	000111-65-9	Heptane, 2,4-dimethyl-	002213-23-2
Methyl Isobutyl Ketone	000108-10-1	Diethyl Phthalate	000084-66-2	Diethyl Phthalate	000084-66-2
Cyclopentanol, 1-methyl	001462-03-9	Hexadecanoic acid, ethyl ester	000628-97-7	Nonadecane	000629-92-5
Hexane, 2-iodo	018589-27-0	Eicosane	000112-95-8	Hexadecanoic acid, ethyl ester	000628-97-7
2-Pentene, 4,4-dimethyl-, (E)	000690-08-4	9,12-Octadecadienoic acid, methy...	002462-85-3	Eicosane	000112-95-8
Diethyl Phthalate	000084-66-2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	000112-63-0	Heneicosane	000629-94-7
Diethyl Phthalate	000084-66-2	Heneicosane	000629-94-7	Phytol	000150-86-7
difícil ver pp 11		Phytol	000150-86-7	Linoleic acid ethyl ester	000544-35-4
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bi	000084-69-5	Linoleic acid ethyl ester	000544-35-4	Ethyl Oleate	000111-62-6
Hexadecanoic acid, trimethylsilyl	055520-89-3	Ethyl Oleate	000111-62-6	9,12,15-Octadecatrienoic acid, e	001191-41-9
Hexadecanoic acid, trimethylsilyl	055520-89-3	Octadecanoic acid, ethyl ester	000111-61-5	Heptadecanoic acid, 15-methyl	057274-46-1
Heneicosane	000629-94-7	Heptadecanoic acid, 15-methyl	057274-46-1	Octadecanoic acid, ethyl ester	000111-61-5
9,12,15-Octadecatrienoic acid, e	001191-41-9	Docosane	000629-97-0	Docosane	000629-97-0
Docosane	000629-97-0	Pentadecane, 8-heptyl	071005-15-7	Tricosane	000638-67-5
Octadecane	000593-45-3	Tricosane	000638-67-5	Eicosane	000112-95-8
Docosane	000629-97-0	Heptadecanoic acid, ethyl ester	014010-23-2	Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)	056259-07-5	Eicosanoic acid, ethyl ester	018281-05-5	Tetracosane	000646-31-1

Tabla B-1. (Continuación)

MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
Compuesto	CAS	Compuesto	CAS	Compuesto	CAS
Oleic acid, trimethylsilyl ester	021556-26-3	Tetracosane	000646-31-1	Heneicosane	000112-95-8
Eicosane	000112-95-8	1-Docosene	001599-67-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	027554-26-3
Nonadecane	000629-92-5	Heneicosane	000629-94-7	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	000117-81-7
Tricosane	000638-67-5	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	027554-26-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mo	004376-20-9
Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mo	004376-20-9	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0
Pentadecane, 3-methyl-	002882-96-4	Heneicosane	000629-94-7	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	000117-81-7
Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl)	020548-62-3	4-Methoxyanthranilic acid	004294-95-5
Tricosane	000638-67-5	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	000117-81-7	Heneicosane	000629-94-7
Nonadecane	000629-92-5	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0	Benzaldehyde, 4-methoxy-3-(8-qui	1000273-80-2
Tricosane	000638-67-5	Phthalic acid, 1-cyclopentylethy	1000309-73-8	Benzaldehyde, 4-(4-bromo-3,5-dim.	1000273-82-0
Tetracosane	000646-31-1	Phthalic acid, decyl nonyl ester	1000308-89-8	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	026761-40-0
Tetracosane	000646-31-1	Heptacosane	000593-49-7	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	000117-81-7
Eicosane	000112-95-8	Docosane	000629-97-0	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0
Octadecane, 3-methyl-	006561-44-0	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bu	000089-18-9
Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6			1,2-Benzenedicarboxylic acid, is.	001330-96-7
Nonadecane	000629-92-5	Phthalic acid, isohexyl nonyl ester	1000309-07-2	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
Tetracosane	000646-31-1	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di.	028553-12-0
Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	000084-76-4
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	027554-26-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, de	025724-58-7	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl)	020548-62-3
Heneicosane	000629-94-7	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl	020548-62-3	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl	020548-62-3
Heptadecane, 3-methyl-	006418-44-6	1,2-Benzenedicarboxylic acid, de	025724-58-7	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
Octacosane	000630-02-4	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0
Heptacosane	000593-49-7	Phthalic acid, decyl isohexyl ester	1000308-98-4	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
Phthalic acid, bis(7-methyloctyl..	020548-62-3	Phthalic acid, neopentyl nonyl e...	1000315-30-2	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0	Phthalic acid, nonyl 2-pentyl ester	1000315-48-1	Benzaldehyde, 4-methoxy-3-(8-qui	1000273-80-2

Tabla B-1. (Continuación)

MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3	
Compuesto	CAS	Compuesto	CAS	Compuesto	CAS
Phthalic acid, bis(7-methyloctyl..	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0	Phthalic acid, decyl isohexyl ester	1000308-98-4
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0	1,2-Benzenedicarboxylic acid, is.	001330-96-7	Phthalic acid, isopropyl octyl e...	1000315-00-2
Phthalic acid, bis(7-methyloctyl.	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, de...	025724-58-7	Phthalic acid, neopentyl nonyl e...	1000315-30-2
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di	028553-12-0	Phthalic acid, nonyl tridec-2-yn.	1000315-44-2	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl	020548-62-3
Ergost-8(14)-en-3-ol, (3.beta.)-	030365-65-2	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0
Ergostanol	006538-02-9	Phthalic acid, isohexyl tridecyl...	1000309-02-8	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3
Silane, [[(3.beta.,24R)-ergost-5...	055429-62-4	1,2-Benzenedicarboxylic acid, de...	025724-58-7	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
.beta.-Sitosterol	000083-46-5	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0	Benzaldehyde, 4-methoxy-3-(8-qui	1000273-80-2
Stigmast-7-en-3-ol, (3.beta.,5.a...	018525-35-4	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	Phthalic acid, isohexyl tridecyl...	1000309-02-8
.beta.-Sitosterol trimethylsilyl...	002625-46-9	Phthalic acid, hex-2-yn-4-yl non...	1000315-19-5	Phthalic acid, 2-bromo-4-fluorop...	1000315-29-0
2-Ethylacridine	1000147-64-9	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bi	020548-62-3	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl.	020548-62-3
3-Pentanol, 1,5-bis(1-chrysyl)	1000152-496	Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0
Stigmast-4-en-3-one	001058-61-3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
		Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2	Benzaldehyde, 4-methoxy-3-(8-qui.	1000273-80-2
		Phthalic acid, bis(7-methyloctyl...	020548-62-3	Benzaldehyde, 4-(4-bromo-3,5-dim	1000273-82-0
		1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	028553-12-0	Phthalic acid, neopentyl nonyl e...	1000315-30-2
		Benzaldehyde, 4-methoxy-3-(8-qui..	1000273-80-2	Benzaldehyde, 4-(4-bromo-3,5-dim.	1000273-82-0
		Benzaldehyde, 4-(4-bromo-3,5-dim..	1000273-82-0	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
		1,2-Benzenedicarboxylic acid, di...	000084-76-4	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2
		Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2	4-Cholesten-6.beta.-ol-3-one	1000129-18-7
		Benzaldehyde, 4-(4-bromo-3,5-dim..	1000273-82-0	.gamma.-Ergostenol	000516-78-9
		Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	1000314-84-2	Ergostanol	006538-02-9
		1,2-Benzenedicarboxylic acid, bi...	020548-62-3	Stigmastrol	000083-48-7
		Didecyl phthalate	000084-77-5	.beta.-Sitosterol	000083-46-5
		Phthalic acid, nonyl 2-pentyl ester	1000315-48-1	3-Methoxyergost-8(14)-ene	006034-18-0

Tabla B-1. (Continuación)

MUESTRA 2		MUESTRA 3	
Compuesto	CAS	Compuesto	CAS
Phthalic acid, butyl tridecyl ester	1000308-99-3	Stigmastan-3-ol,(3.beta.,5.alpha.)	1000149-10-3
Nonacosane	000630-03-5	Stigmast-4-en-3-one	001058-61-3
Heneicosane	000629-94-7		
Vitamin E	000059-02-9		
Ergosta-5,24-dien-3-ol, (3.beta.)	020780-41-0		
gamma.-Ergosterol	000516-78-9		
Silicic acid, tetraphenyl ester	001174-72-7		
Ergostanol	006538-02-9		
Stigmasterol	000083-48-7		
Stigmasta-5,22-dien-3-ol	1000214-19-8		
3-Methoxyergost-8(14)-ene	006034-18-0		
.beta.-Sitosterol	000083-46-5		
Stigmastan-3-ol,(3.beta.,5.alpha.)	1000149-10-3		
Stigmastanol	019466-47-8		
Ergosta-7,24(28)-dien-3-ol, 4-me...	001176-52-9		
6-Amino-2,3-diphenyl-1H-pyrrolo	055463-74-6		
2-(3-Cyano-4-thiophen-2-yl-5,6,7.	210766-87-3		
Stigmast-4-en-3-one	001058-61-3		

APÉNDICE C

Prueba exhaustiva en la extracción de extracto de piña manzana (T=55 °C Y P=2400 psi)

En la Tabla C.1 se consignaron los datos de la prueba exhaustiva que duró 9 horas y en donde se pudo recolectar 0.1201 g de extracto de piña a partir de 2.0992 g de cáscara de piña manzana liofilizada.

Tabla C.1. Datos de la prueba exhaustiva para recolectar extracto de piña.

Tiempo (min)	Peso inicial tubo (g)	Peso final tubo (g)	Peso del extracto recolectado (g)	Peso acumulado del extracto (g)
20	8.5958	8.6131	0.0173	0.0173
40	8.5133	8.5287	0.0154	0.0327
60	8.1898	8.1989	0.0091	0.0418
80	8.6066	8.6115	0.0049	0.0467
100	8.4441	8.4498	0.0057	0.0524
120	8.4183	8.4234	0.0051	0.0575
150	8.3592	8.3635	0.0043	0.0618
180	8.4473	8.4521	0.0048	0.0666
210	8.6129	8.6314	0.0185	0.0851
240	8.5661	8.5732	0.0071	0.0922
270	8.4479	8.4537	0.0058	0.0980
300	8.4068	8.4131	0.0063	0.1043
340	8.4591	8.4638	0.0047	0.1090
380	8.5244	8.5289	0.0045	0.1135
420	7.0758	7.0797	0.0039	0.1174
460	8.5689	8.5708	0.0019	0.1193
500	8.3452	8.3457	0.0005	0.1198
540	8.4212	8.4215	0.0003	0.1201

APÉNDICE D

Diseño del extractor para la planta de extracción y encapsulamiento

La planta será calculada de acuerdo con la materia prima disponible para el proceso de extracción (250 toneladas anuales), suministradas por una empresa procesadora de frutas en el Valle del Cauca.

Se debe tener en cuenta que:

- Se tendrán dos días de paro al mes para limpieza y mantenimiento. Por lo tanto, la planta laborará 341 días al año.
- Para lograr la eficiencia requerida se trabajará en 3 turnos diarios de 8 horas, en los cuales se realizará 4 corridas de 3.5 horas cada una.
- El tiempo de carga es de 1.5 horas y el tiempo de descarga es de 1.5 horas.

Las cáscaras de piña se someten a una molienda criogénica, que consiste en moler las cáscaras con nitrógeno líquido, luego se pasan a liofilización, en donde se remueve el 90% de humedad. Finalmente, se tamiza y durante este proceso el 70% alcanza el diámetro requerido para la extracción (retenido malla 20).

Después del proceso de adecuación de la materia prima se dispone de 18 ton/año de cáscaras de piña liofilizada, correspondiente a 53 kg/día. Con ello y la densidad de empaque para la cáscara de piña (0.25 g/mL) se calcula la carga de MP por día que se debe disponer en el extractor.

$$53 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ mL}}{0.25 \text{ g}} = 212 \text{ L de cáscara de piña}$$

La planta contará con dos extractores de capacidad de 110 L cada uno, los cuales trabajaran en paralelo.

D.1 DISEÑO DEL EXTRACTOR

Los extractores serán de forma cilíndrica contruidos en acero inoxidable 316 (SS 316), cerrados con bridas por una unión de junta de anillo. Las tapas tendrán un sello de anillo en carbono que soporte altas presiones y acoples para tubería de ¼ in. Cada extractor estará dotado por una canastilla interna para facilidad de carga y descarga de la materia prima, la

cual estará provista por una malla superior e inferior será construida igualmente en acero inoxidable 316.

Como los extractores están expuestos a altas presiones, se calcula el espesor mínimo que deben tener para resistir las condiciones de extracción, basándose en la teoría de Lamé, cuya ecuación es:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} \quad (D.1)$$

donde: t = grosor mínimo de pared (in),
 P = presión de diseño (6000 psia),
 R = radio interno (6 in),
 S = máximo esfuerzo permisible (17430 psia para Acero 316),
 E = factor junta de soldadura (1, sin soldadura).

Para el diseño de las celdas de extracción cilíndricas normalmente se usan relaciones L/D entre 5 y 10, en este proyecto se usará un valor de 5. Por lo tanto, para el volumen dado, y forma cilíndrica se tiene:

$$D_{\text{int}} = \sqrt[3]{\frac{4V}{6\pi}} = 0.30 \text{ m} \quad (D.2)$$

La presión de diseño de los extractores será de 6000 psia con el fin de tener un margen un poco más amplio para trabajar a condiciones de operación superiores comparadas con esta investigación El esfuerzo máximo permisible para el acero inoxidable 316 es de 17430 psia y la eficiencia de junta es de 1.

Finalmente se obtuvo que:

$$\begin{aligned} \text{Diámetro interno} &= 0.30 \text{ m} \\ \text{Altura (5 veces el diámetro)} &= 1.5 \text{ m} \\ \text{Espesor de pared} &= 0.07 \text{ m} \\ \text{Diámetro externo} &= 0.45 \text{ m} \end{aligned}$$

El espesor de la pared en el caso de la canastilla interna no es un parámetro determinante dado que la presión dentro y fuera de la canastilla va a ser la misma, por ello no existe riesgo de colapsar [29].

BIBLIOGRAFÍA

1. AGRONET, análisis estadístico. http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/ReportesAjax/parametros/reporte14_2011.aspx?cod=14. Accesada 12/07/2012.
2. Argüello, H. Herrera, A. Cómo producir, cosechar y procesar la piña (Ananas Comosus). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1999.
3. Bounaceur, A. Rodier, E. Fages, J. Maturation of a ketoprofen/ β cyclodextrin mixture with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41 (2007), 429-439.
4. Brunner, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer, New York, 1994.
5. Corti, G. Capasso, G. Physical-chemical characterization of binary systems of metformin hydrochloride with triacetyl-beta-cyclodextrin. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 45 (2007), 480-486.
6. Decock, G. Fourmentin, S. et al. Experimental and theoretical study on the inclusion compounds of aroma components with β -cyclodextrins. *Supramolecular Chemistry*, 18 (2006), 477–482.
7. Duchene, D. Vaution, C. Glamot, F. Cyclodextrin, their value in pharmaceutical Technology. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 12 (1989), 2193-2215.
8. Duque, C. Morales, A. El aroma frutal de Colombia. Edit. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá, 2005.
9. Dutta, P. Tripathi, G. Review: Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Journal Food Chemistry*, 114(4) (2009), 1173–1182.
10. Elss, S. Preston, C. et al. Aroma profiles of pineapple fruit (Ananas Comosus [L] Merr.) and pineapple products. *LWT*, 38 (2005), 263-274.

11. Fuchs, M. Turchiuli, M. Bohin, M. Cuvelier, C. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, 75(1) (2006), 27-35.
12. Gil, D. Nuevos métodos de determinación de antibióticos y otros principios activos en alimentos, formulaciones zoosanitarias y fluidos biológicos. Edit. Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, España, 2005.
13. Giordano, F. Novak, C. Moyano, J.R. Thermal analysis of cyclodextrin and their inclusion compounds. *Thermochimica Acta*, 380 (2001), 123-151.
14. Gonzales, E. Domínguez, D. Natural bioactive compounds of citrus limon for food and health. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51(2) (2010), 327-345.
15. He, Yifeng. Fu, Pei. et al. Cyclodextrin based aggregates and characterization by microscopy. *Micron*, 39 (2007), 495-516.
16. Jun-hua Han. Yue-xin Yang. Mei-yuan Feng. Contents of phytosterols in vegetables and fruits commonly consumed in China. *Biomedical and Environmental Sciences*, 21 (2008), 449-453.
17. Karathanos, V. Mourtzinis, I. Yannakopoulou, K. Study of the solubility, antioxidant activity and structure of inclusion complex of vanillin with β -cyclodextrin. *Food Chemistry*, 101 (2007), 652-658.
18. Lenis, L. Montoya, J. Benitez, R. Encapsulamiento de Bixina, Norbixina y Geraniol por β -Ciclodextrinas. Trabajo de grado, Departamento de Química. Universidad del Cauca, 2003.
19. Leuenberger, H. El-Arini, S.K. Dissolution properties of Praziquantel- β -cyclodextrin. *Systems Pharmaceutical Development and Technology*, 2 (1996), 307-315.
20. Li, B. Wang, D. et al. Fabrication of starch-based microparticles by an emulsification-crosslinking method. *Journal of Food Engineering*, 92(3) (2009), 250-254.

21. Marongiu, B. Piras, A. et al. Imazalil–Cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) inclusion complex: preparation by supercritical carbon dioxide and ^{13}C CPMAS and ^1H NMR characterization. *Carbohydrate Research*, 338 (2003), 2227-2232.
22. Martínez, G. Gómez, M. Ciclodextrinas: complejos de inclusión con polímeros. *Iberoamericana de Polímeros*, 8(4) (2007), 300-312.
23. Meñaca, E. Preparación y determinación de la actividad antioxidante de un complejo de inclusión del pigmento de la semilla de achiote (*Bixa Orellana* L) y β -ciclodextrina. Trabajo de grado, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad del Valle, 2010.
24. Montgomery, D. Diseño y análisis de experimentos. Grupo editorial Iberoamérica, México, 1991.
25. Morales, M. Hernández, M. Caracterización de la maduración del fruto de piña nativa (*Ananas comosus* L. Merrill) CV. India. *Agronomía Colombiana*, 18 (2001), 7-13.
26. Moreno, J. Nuevos diseños galénicos de comprimidos de indometacina y tetraciclina con agentes hidrotropicos y de inclusión para mejorar la velocidad de disolución y su estabilidad. Trabajo doctoral, Facultad de farmacia. Universidad Complutense de Madrid, 2004.
27. Mosquera, B. Diseño de tanque criogénico para almacenamiento de nitrógeno líquido con capacidad de 12 metros cúbicos. Trabajo de grado, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la producción. Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2004.
28. Moyano, J.R. Gines, J.M. et al. Utilidad de las ciclodextrinas y sus derivados en el campo farmacéutico. *Industria farmacéutica*, 2 (1994) 91-94.
29. Florez, I. Forero, C. Diseño preliminar de una planta de extracción de fracciones antioxidantes a partir de residuos de la producción de jugos y pulpa de mora (*Rubus Glaucus* Benth) con CO_2 supercrítico. Tesis de grado, Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Valle, 2007.
30. Ning, Li. Liang Xu. Thermal analysis of β -cyclodextrin/Berberine chloride inclusion compounds. *Thermochimica Acta*, 499 (2010), 166-170.

31. Szejtli, J. Cyclodextrin Technology. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998.
32. Sinuco, D. Morales A. Duque, C. Componentes volátiles libres y glicosídicamente enlazados del aroma de la piña (*Ananas Comosus* L.) variedad perolera. Colombiana de química, 33 (2004), 47-56.
33. Ruiz, Y. Pino, J. Quijano, C. Análisis de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla (*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*). Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos, 2 (2011), 41-48.
34. Restrepo, J. Vinasco, L. et al. Encapsulación de los aceites esenciales de citral (*Cymbopogon Citratus*) en β -cyclodextrina usando CO₂ supercrítico. Ingeniería y competitividad, 11 (2009), 9-19.
35. Rueda, G. Estudio del proceso de liofilización: aplicación al jugo de piña. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, 2008.
36. Teai, T. Claude-Lafontaine, A. et al. Volatile compounds in fresh pulp of (*Ananas Comosus* [L] Merr.) from French Polynesia. J. Essential Oil Res, 13 (2001), 31-35.
37. Türk M., Upper G. M., et al. Complex formation of Ibuprofen and β -Cyclodextrin by controlled particle deposition (CPD) using SC-CO₂. The Journal of Supercritical Fluids, 39 (2007), 435–443.
38. Turton, R. Bailie, R. et al. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Prentice Hall, Estados Unidos, 1998.
39. Umano, K. Hagi, Y. et al. Volatile constituents of green and ripened pineapple (*Ananas Comosus* [L] Merr.). Journal Agric. Food Chem., 40 (1992), 599-603.
40. FAOSTAT. Producción de piña mundial 2010. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Accesada 12/07/2012.
41. Yañez, J. Salazar, L. et al. Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. Avance y Perspectiva, 21 (2002), 313-319.

42. Yépez, B. Aplicación de la tecnología de fluidos supercríticos en el procesamiento de alimentos. *Rev. Alimentica*, 9 (2010), 1–5.
43. Zong, M. Deng, B. et al. Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric. *Colloids and Surfaces. Biointerfaces*, 69(1) (2009), 85–90.