

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA A PARTIR DE CAFÉ VENEZOLANO UTILIZANDO TÉCNICAS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES

ALEJANDRA MEZA¹ Y FRANCISCO YÁNEZ¹

¹ Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química. e mail: alejamezavila@hotmail.com

Recibido: noviembre 2013

Aprobado para publicación: octubre 2015

RESUMEN

Se evaluó la extracción de cafeína a partir de café venezolano utilizando las técnicas emergentes como la extracción con microondas (EM) y con ultrasonido (EU) y se compararon sus resultados con las técnicas tradicionales de extracción: convencional (EC) y supercrítica (ESC). La evaluación consistió en la determinación de la influencia de las variables claves para cada técnica sobre el rendimiento y la calidad del extracto y su posterior comparación, tanto de rendimiento como de calidad, a las condiciones del máximo rendimiento logrado. Todas las variables estudiadas (presión, temperatura, tiempo, potencia, reducción de tamaño de materia prima y humedad contenida inicial) mostraron tener un efecto positivo tanto en la cantidad como en la calidad del extracto, permitiendo establecer que es posible técnicamente producir un extracto rico en cafeína por cualquiera de estas vías. La comparación de los rendimientos obtenidos muestra que tanto la EM como la EU (rendimiento alrededor del 17 %p/p) son competitivas con la EC (26,22 %p/p) y incluso superiores a la ESC (12,17 %p/p).

Palabras claves: extracción, convencional, supercrítica, microondas, ultrasonido, café, cafeína

STUDY OF CAFFEINE EXTRACTION FROM VENEZUELAN COFFEE USING CONVENTIONAL AND NON CONVENTIONAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The extraction of caffeine from Venezuelan coffee was evaluated using emerging techniques extraction with microwave (EM) and with ultrasound (US) and their results were compared with traditional extraction techniques: conventional (EC) and supercritical (ESC). The evaluation consisted of determining the influence of the key variables for each technique, on performance and the extract quality and comparison, both performance and quality, to the conditions of maximum achieved performance. All the studied variables (pressure, temperature, time, power, size reduction of raw materials and initial moisture content) have shown to have a positive effect on the quantity and quality of the extract, allowing to establish that it is technically possible to produce an extract rich in caffeine by any of these routes. The comparison of the performances obtained shows that both the EM and the EU (performance about 17% w/w) are competitive with the EC (26, 22% w/w) and even superior than the ESC (12,17% w/w).

Keywords: extraction, conventional, supercritical, microwave, ultrasound, coffee, caffeine

INTRODUCCIÓN

Desde hace más de dos siglos el café se ha mantenido como una de las bebidas más consumidas a nivel mundial, sus características estimulantes favorecen su consumo en aquellas personas que desean mantenerse activas. En las últimas décadas, el uso del café descafeinado adquirió gran importancia, por lo que los métodos para la extracción de la cafeína, que es la sustancia estimulante, comenzaron a ser relevantes. La cafeína, por su parte, es de gran utilidad

en la industria farmacéutica como componente activo en analgésicos y aditivos dietéticos y en la industria de bebidas refrescantes debido justamente a su capacidad como estimulante.

La descafeinización se ha realizado hasta ahora a través de dos métodos: el primero a partir de la disolución de la cafeína utilizando solventes (extracción convencional, EC), el cual implica valores altos de tiempos de procesamiento y consumo de solvente y procesos complejos para la

purificación de los productos; y el segundo a partir de la extracción con CO₂ supercrítico conocida como extracción supercrítica (ESC), la cual requiere de equipos costosos (debido a los niveles de presión necesarios, éstas son superiores a los 1000 psig y pueden alcanzar hasta los 5000 psig) y altos tiempos de contacto que acarrear elevados costos de energía (González, 2007). Recientemente, se han venido empleando nuevas técnicas para lograr la extracción de componentes esenciales a partir de matrices vegetales. Éstas reducen de manera importante tanto los consumos energéticos como de solvente y representan una nueva alternativa para el tratamiento de materias altamente sensibles a la temperatura. Dos de estas técnicas son la extracción con ultrasonido (EU) y la extracción con microondas (EM), en las cuales la matriz vegetal sumergida en un solvente afín al componente a extraer es sometida a estas fuentes de energía para facilitar el proceso de extracción.

Trabajos realizados en el área (Afoakwah *et al.*, 2012; Albu *et al.*, 2004; Alupului *et al.*, 2012; Barbero *et al.*, 2008; Chemat *et al.*, 2004; Elkhori *et al.*, 2007; Herrera *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2004; Mandal *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2006) han mostrado que variables como: tiempo, solvente, relación materia prima-solvente, presencia de agua en la matriz vegetal, además de la temperatura y potencia (la primera en el caso de la EU y la segunda en el de EM), tienen una influencia directa en cuanto y que se logra obtener durante el proceso de extracción, por lo que cualquier estudio completo con estas técnicas debe incorporar todas estas variables. En las técnicas tradicionales, estas variables (excepto la potencia, propia de la técnica de microondas) además de la presión, también tienen un papel de importancia que implica que la obtención del máximo rendimiento y la mejor calidad posible pasa por un proceso de revisión de las mejores condiciones asociadas.

Es por esto que el presente trabajo tiene como objetivo obtener inicialmente las condiciones básicas con las cuales es posible extraer la cafeína utilizando las técnicas disponibles (EC, ESC, EU y EM) en la búsqueda de mejorar el rendimiento y la cantidad de cafeína extraída, para luego, mediante la comparación de los resultados, establecer si las técnicas emergentes pueden ser competitivas usando como referencia estos dos parámetros.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El montaje experimental para la destilación convencional (figura 1) consistió de un Soxhlet (ES-01) debidamente conectado a un condensador vertical (C-01) y a un matraz (M-01) de 500 o 1000 ml según se requiera, colocado

sobre una manta de calentamiento (MC-01) como fuente de energía.

En el caso de la ESC se dispuso de un montaje (figura 2) conformado por dos secciones: una de alimentación y presurización del CO₂, y una de extracción y separación. En la inicial, se dispone de la alimentación de CO₂ a través de un contenedor o bombona (B-01), el CO₂ se lleva a un recipiente presurizador (RP-01) (presión máxima de trabajo 4500psig) rodeado de un resistencia eléctrica y que posee un indicador de temperatura (TI-01). Este sistema está conectado al recipiente de extracción o reactor (R-01) de 700 ml de capacidad (presión de operación hasta 3000 psi), a partir del cual se produce la descarga del sistema, se hace a través de una válvula (V-01) hacia un recipiente de recolección (S-01). Todo el sistema tiene incorporado válvulas de alivio y medidores de presión y temperatura para el control del proceso.

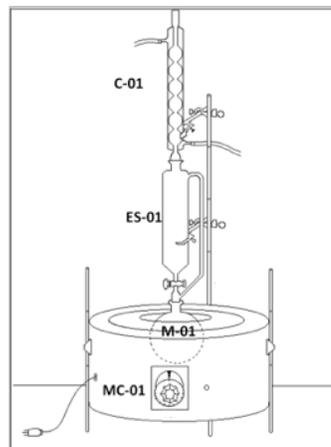


Figura 1. Equipo empleado para la extracción convencional

En el caso de la EU y EM, los equipos empleados consistieron en un baño ultrasonido marca Elmasonic modelo C78224 Singen/HTW con una potencia de 500 watts y una frecuencia de 60Hz y un microondas comercial marca Sharp modelo No. R520LW, 1200 watts de potencia con una frecuencia de 2450 MHz.

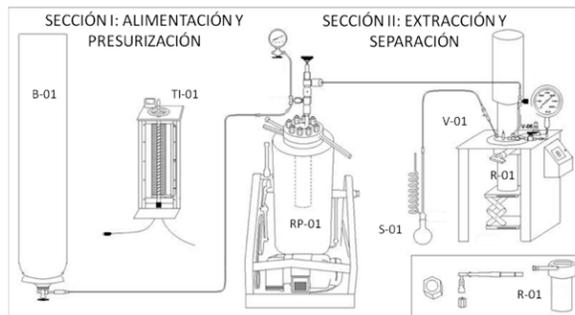


Figura 2. Esquema del equipo de ESC

Adicionalmente se utilizó un montaje de embudo, filtro y frasco de vidrio para filtrar la muestra por gravedad. La masa se determinó a través de una balanza digital marca OHAUS Adventurer, con capacidad máxima de 200 g ($\pm 0,0001$ g). La densidad fue medida usando un picnómetro de 10 ml de capacidad.

En el caso de la EC y ESC, se usaron los granos de café con su humedad natural. La selectividad fue determinada evaluando la presencia de la cafeína a partir de espectroscopia de infrarrojo y el rendimiento fue determinado a partir de una relación de masas entre la muestra obtenida luego del proceso y la masa inicial de la muestra a tratar expresado en la ecuación (1), donde m_e , corresponde a la masa medida del extracto obtenido luego de la extracción (g), y m_m es la masa inicial de la muestra a ser extraída (g).

$$\%R = \frac{m_e - m_g}{m_g} \quad (1)$$

En el caso de la EU y EM, se usaron los granos de café con un contenido de humedad aproximado de 10%, troceados hasta un tamaño cercano a 1 mm y mezclados en una proporción 2:1 en peso con el solvente para conformar la muestra base a procesar. La selectividad fue determinada evaluando la presencia de la cafeína a partir de cromatografía líquida de alta definición (HPLC) y el rendimiento fue determinado a partir de una relación de densidades entre la muestra obtenida y el solvente puro expresado en la ecuación (2), donde ρ_e , corresponde a la densidad medida del extracto obtenido luego de la extracción, y ρ_s es la densidad del solvente puro medida a temperatura ambiente (aprox. 25 °C).

$$\%R = \frac{\rho_e - \rho_s}{\rho_s} \quad (2)$$

Para todas las técnicas (EC, ESC, EM y EU) se estudió la influencia de aquellas condiciones de trabajo que según la naturaleza del proceso pueden tener un mayor impacto en el rendimiento y en la calidad del extracto utilizando granos de café venezolano de la variedad arábica como materia prima. Las pruebas asociadas se hicieron variando la condición a estudiar de dos a cuatro niveles entre el máximo y el mínimo y fijando el resto en las condiciones de máximo rendimiento obtenido, según el esquema apropiado para cada técnica. Se realizaron 3 repeticiones por nivel y variable estudiados con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Los resultados mostrados en la sección siguiente representan un promedio de estas mediciones por nivel y variable. El resumen de los valores y variables empleadas para cada técnica se presenta a continuación.

EC. Se estableció como carga inicial 50 g, 24 horas de duración (Lavania, 2003), presión atmosférica y una temperatura inicial de 90 °C en las pruebas de extracción con solventes orgánicos (hexano (C_6H_{14}), ciclohexano (C_6H_{12}), acetato de etilo ($C_4H_8O_2$)). Además se realizaron pruebas adicionales con agua (H_2O) (vapor de agua y agua en ebullición). El segundo estudio se realizó con la variación del tamaño de materia prima con grano entero y triturado. Por último se realizó la evaluación de la influencia del porcentaje de humedad inicial del grano con 0, 10 y 20 %.

ESC. Las pruebas iniciales de variación de presión se realizaron en un rango de 1500-2500 psig con intervalos de 200 psig a una temperatura de 70 °C y una cantidad de materia prima de 50 g y 20 % de humedad. La influencia de temperatura se determinó con pruebas llevadas a cabo a 40, 70 y 100 °C con una presión de 2500 psig. En el caso del tiempo de residencia y porcentaje de humedad inicial se hicieron pruebas con 60, 90 y 120 min; y 0, 10 y 20 %.

EU. Se trabajó a 25 °C y 35 min con la muestra base. Los solventes empleados fueron: ciclohexano (C_6H_{12}), metanol (CH_4O), i-propanol (C_3H_8O) y acetato de etilo ($C_4H_8O_2$). Con respecto al tiempo, se escogió 35 min como tiempo inicial (Barbero *et al.*, 2008). En la influencia de la temperatura se varió este parámetro a 40 y 60 °C (valores menores a la de descomposición de la cafeína, 80 °C (González, 2007). Con el tiempo se realizaron pruebas con valores de 25, 35 y 45 min. Adicionalmente se trabajó con grano entero y grano molido (tamaño menor 1 mm).

EM. Se trabajó a 100 % de potencia, con un tiempo máximo para el cual el solvente no mostraba indicios de ebullición (para evitar arrastre de los compuestos por evaporación) y con la muestra base. Los solventes empleados fueron: ciclohexano (C_6H_{12}), metanol (CH_4O), i-propanol (C_3H_8O) y acetato de etilo ($C_4H_8O_2$). En el caso de la potencia, se varió a 10, 40 y 80 %. Con el tiempo se trabajó disminuyéndolo a 15 y 20 s. Y las últimas pruebas se realizaron con el grano entero y un tamaño menor a 1 mm.

RESULTADOS

Extracción convencional

Las primeras pruebas utilizando EC buscaron evaluar el rendimiento obtenido y la afinidad del solvente con la cafeína como componente clave a extraer. Los resultados se muestran en la figura 3. El agua muestra un rendimiento muy superior (alrededor de 4 veces) al obtenido por los restantes solventes, ajustándose al hecho de que al ser un solvente polar favorece la extracción de la mayoría de los

componentes presentes en la matriz vegetal (Lamarque, 2008).

Para definir la calidad del extracto es necesario revisar la figura 4 donde se muestran los espectros obtenidos por Espectroscopia de Infrarrojo para todos los solventes utilizados. Las bandas características de la cafeína son específicamente la vibración asimétrica del enlace C-H entre las longitudes 2850 y 2922 cm^{-1} , la señal entre 1659 y 1705 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de estiramiento del enlace C=O, al enlace C=C de hidrocarburos cíclicos y el enlace C=N, y la señal en 1596 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C=N.

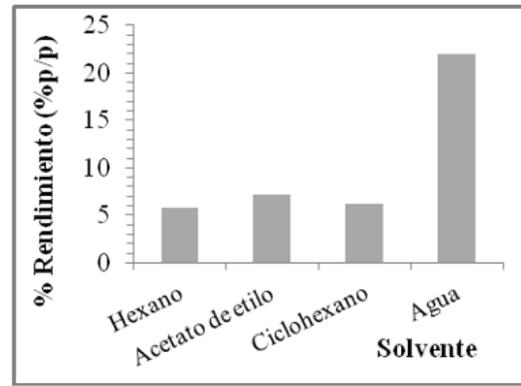


Figura 3. Influencia del solvente sobre el rendimiento de la extracción convencional

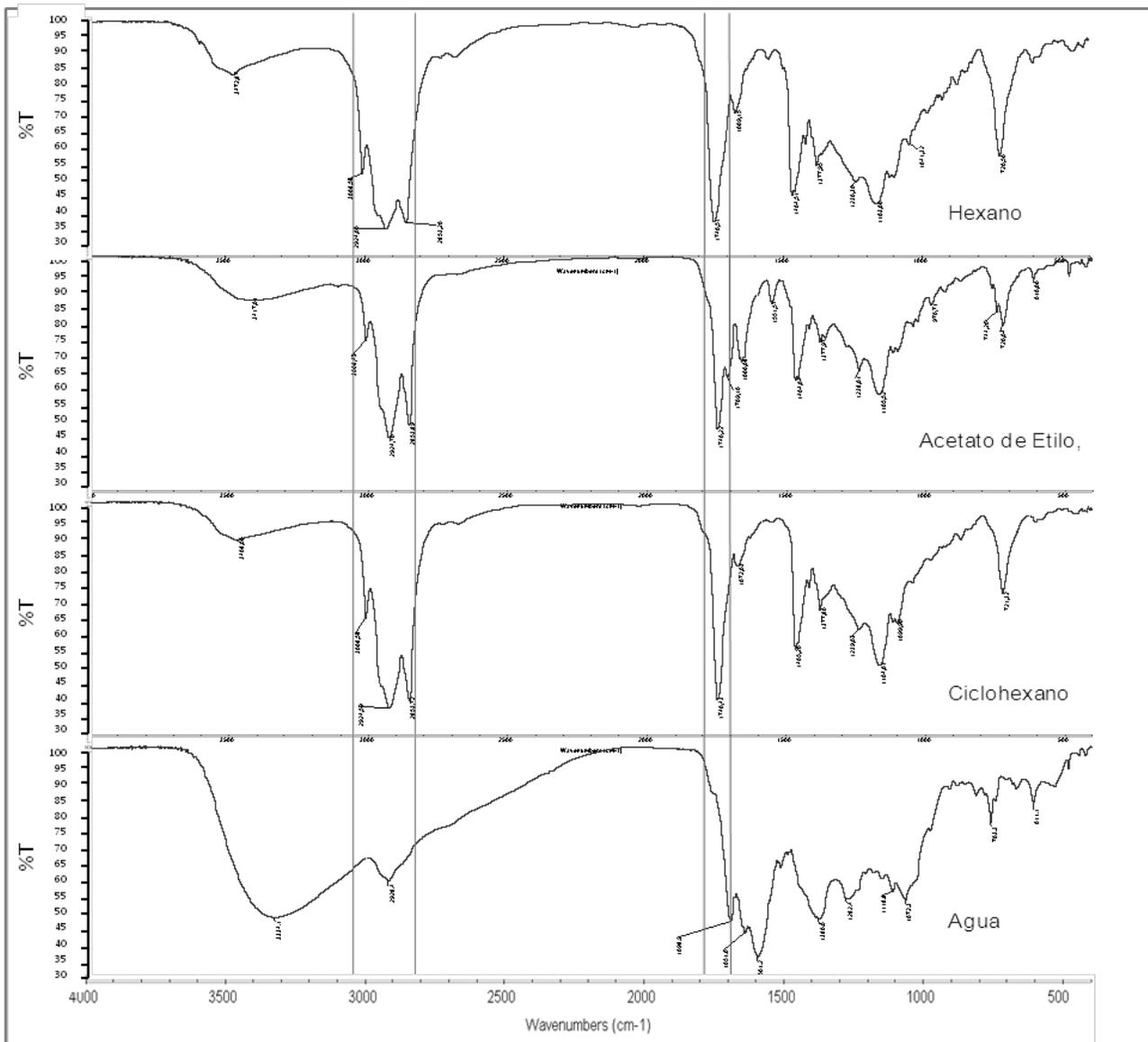


Figura 4. Influencia del solvente sobre el rendimiento de la extracción convencional

Los espectros muestran que los solventes orgánicos poseen cada una de las señales características de la cafeína en distinta magnitud, siendo el acetato de etilo ($C_4H_8O_2$) el que muestra picos más escarpados en todas las áreas revisadas. El agua por su parte, a pesar de que logra extraer una cantidad importante de compuestos que pudieran incluir la cafeína (máximo rendimiento igual 21,4 %p/p, figura 3), demuestra ser mucho menos selectiva, ya que prácticamente no muestra las señales esperables que evidencien la presencia de la misma (figura 4), por lo que su uso como solvente para este caso no es apropiado.

La unión entre el mayor rendimiento en los solventes orgánicos y la evidencia más clara de la extracción de cafeína permitió corroborar que el acetato de etilo ($C_4H_8O_2$) (solvente industrial de este proceso) es el solvente más apropiado para este proceso.

El siguiente paso fue verificar que el aumento del área superficial de la matriz vegetal influye positivamente sobre el proceso como es esperado en base a los modelos de adsorción típicos de la bibliografía por ejemplo: Langmuir. Las pruebas se realizaron con el grano entero y el grano triturado, en las cuales se logró duplicar el rendimiento obtenido al pasar de 5,77 %p/p para el grano entero, a 12,42 %p/p para el grano triturado.

El otro aspecto importante es el papel que tiene el agua contenida en el grano en el proceso de transferencia. Al evaluar el rendimiento obtenido usando como base matrices con diferentes porcentajes iniciales de agua obtenidas a partir de la hidratación previa de las semillas, se obtuvo que un incremento del porcentaje de humedad desde 0% (grano seco) hasta 20% permitió duplicar el rendimiento pasando de 12,42 %p/p a 26,22 %p/p. Estos resultados permiten inferir que esta sustancia podría hinchar y abrir las cavidades internas del grano, favoreciendo el contacto entre el solvente y la superficie e incrementado la cantidad de extracto obtenible en el proceso. Esto no necesariamente implicaría que se está extrayendo una mayor cantidad de cafeína, pero que sí es posible retirar una mayor porción de los componentes solubles en el solvente a medida que se incrementa el contenido de agua del grano.

Extracción supercrítica

El comportamiento de la presión y la temperatura en el caso de la ESC, puede verse en las figuras 5 y 6 respectivamente. El incremento tanto de presión como de temperatura permite aumentar el rendimiento obtenido en el proceso, ya que ambas variables influyen directamente en el poder de solvencia del CO_2 e incrementan la energía disponible

que tiene el fluido para vencer las fuerzas intersticiales en los poros de la matriz vegetal permitiendo un contacto de mayor cantidad de solvente con un área superficial mayor y por lo tanto, favoreciendo la disolución de las sustancias solubles durante el proceso de extracción. En el caso de la temperatura (figura 6) puede observarse que para 100°C existió una caída en el rendimiento obtenido, atribuida a problemas de taponamiento ocurridos cuando se trabajaba a presiones elevadas (en este caso a 2500 psig) por el enfriamiento brusco y congelamiento del CO_2 dentro del sistema de tuberías.

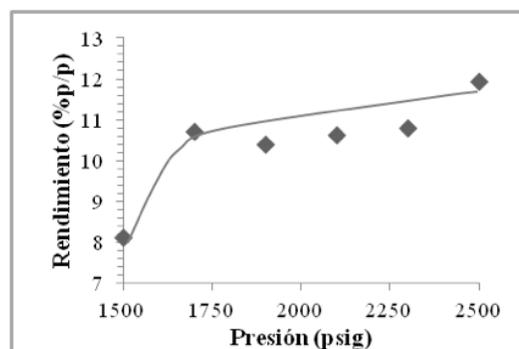


Figura 5. Influencia de la presión sobre el rendimiento en el proceso de extracción supercrítica

Las muestras obtenidas en el caso de 70 y 100 °C fueron sometidas igualmente a espectroscopia de infrarrojo. La comparación de ambos mostró que a 100 °C algunos picos característicos tendieron a desaparecer, por lo que se considera que el resultado corresponde al obtenido previamente en trabajos anteriores donde se asocia este hallazgo a la degradación de la cafeína a temperaturas mayores a 70 °C (González, 2007).

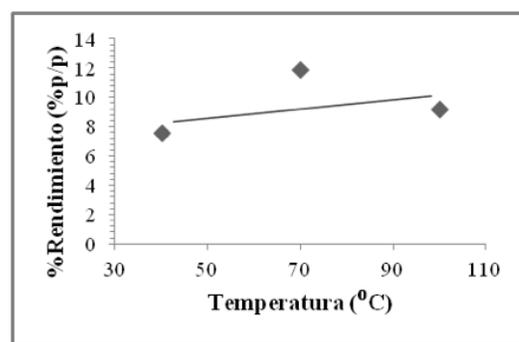


Figura 6. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento en el proceso de extracción supercrítica

Las otras dos variables estudiadas fueron el tiempo y el porcentaje de humedad inicial. En el caso del tiempo se determinó que el incremento del tiempo de extracción permite aumentar alrededor de 0,9 %p/p el rendimiento del

proceso cuando se modifica desde 60 a 120 min, lo cual corresponde con lo esperado para este proceso, debido a que a mayor tiempo de contacto entre la matriz y el solvente una mayor cantidad de sustancias presentes en la superficie los sólidos son capaces de disolverse y salir del mismo haciendo efectiva su extracción. Además se encontró que a tiempos superiores a 150 min el extracto obtenido presenta olores desagradables presumiblemente a causa de la degradación. En el caso del porcentaje de humedad inicial se encontró que la tendencia es similar a la obtenida en el caso de la extracción convencional. Se obtuvo un incremento de rendimiento al aumentar el porcentaje, corroborando la influencia del agua dentro del proceso.

Extracción con Microondas y con Ultrasonido

La primera variable evaluada con las nuevas técnicas fue el solvente, con el fin de determinar si existe una relación diferente a la encontrada con la extracción convencional entre el solvente y el máximo rendimiento obtenido. Adicionalmente, se trabajó con solventes polares (metanol (CH_4O) e i-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)) para completar el estudio con todos los tipos de solvente posible. En este caso la selectividad se determinó directamente con la medición de la concentración mediante HPLC.

Los resultados de rendimiento obtenidos para los distintos solventes (figura 7) muestran que el acetato de etilo permite obtener un rendimiento comparativamente superior a cualquier otro solvente empleado (alrededor del 400 % con respecto al que lo sigue en magnitud) para ambas técnicas, extrayendo aproximadamente el 17,6 %p/p (figura 7) de los componentes presentes en la matriz vegetal (entre ellos la cafeína).

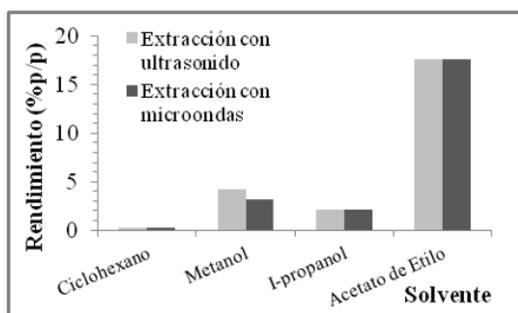


Figura 7. Influencia del solvente sobre el rendimiento del extracto obtenido para ambas técnicas estudiadas en la extracción del café

En cuanto a la selectividad, se puede observar en la figura 8 que la mayor concentración de cafeína extraída corresponde a los solventes polares, los cuales presentan una mayor afinidad con la cafeína (molécula moderadamente polar)

justamente debido a su polaridad y la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre ellos.

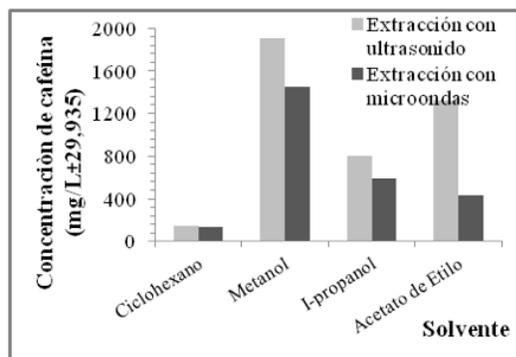


Figura 8. Influencia del solvente sobre la concentración de cafeína para ambas técnicas estudiadas en la extracción del café

El metanol (CH_4O) presenta la mayor concentración de cafeína extraída en ambos casos y, en segundo lugar, se encuentra el acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) para la EU; mientras que para EM está el isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Por otro lado, la afinidad entre los restantes compuestos presentes en el café, mayoritariamente ácidos grasos, alcoholes, ácidos clorogénicos y polisacáridos hacia el acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) (un éster) parece ser mayor que hacia los alcoholes, permitiéndole extraer una mayor cantidad de masa del sólido resultando en un rendimiento superior en magnitud para el acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), con 17,56 %p/p de rendimiento en comparación con 4,26 %p/p para el metanol (CH_4O). La diferencia entre estos y el ciclohexano (C_6H_{12}) está relacionada con la polaridad, siendo los compuestos extraídos de polaridad media a alta, mientras que el ciclohexano (C_6H_{12}) tiene una baja polaridad. Este resultado está regido por lo que en la teoría se establece como la regla de disolución de “lo semejante disuelve lo semejante” (Lamarque, 2008).

Los tres compuestos, metanol (CH_4O), i-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) y ciclohexano (C_6H_{12}), tienen un nivel de toxicidad mayores (TLV, valores umbral límites iguales a 200 ppm, 200 ppm, 300 ppm, respectivamente vs 400 ppm para el acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)) por lo que su uso en la industria alimenticia y farmacéutica debe ser cuidadoso y requerirá de un proceso exhaustivo de separación para eliminar las posibles trazas que puedan quedar. El acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) ha sido empleado clásicamente (Husnu Can y Buchbaver, 2010) por lo que se seleccionó como el solvente apropiado para continuar con las pruebas.

Las siguientes variables a evaluar fueron las que se consideran de mayor influencia en ambos procesos: la

temperatura y la potencia. Estas variables fueron las seleccionadas porque representan la fuerza impulsora de cada uno de los procesos. En el caso de las microondas, el nivel de energía suministrado depende de la potencia empleada; y, en el caso del ultrasonido, los pulsos ultrasónicos se traducen en un calentamiento del baño de agua; por lo tanto, en una transferencia de energía en forma de calor a la solución sometida al proceso, aumentando la eficiencia en el manejo de la energía por lo homogéneo del sistema. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 9 y 10.

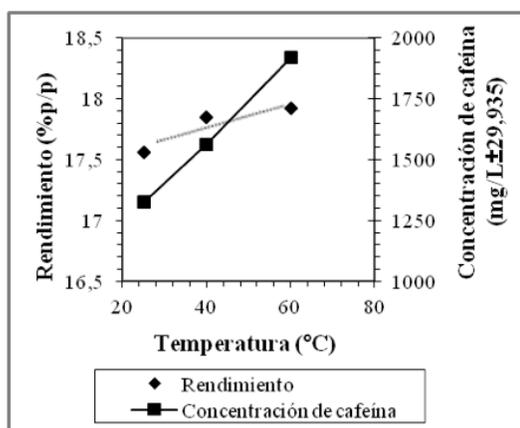


Figura 9. Influencia de la temperatura en la EU sobre el rendimiento y la concentración de cafeína en la extracción del café

En la figura 9 se puede observar que el incremento de la temperatura a la cual el proceso de EU se lleva a cabo pareciera representar un aumento de menor proporción en el rendimiento obtenido: 2% con respecto al valor inicial aproximadamente comparándolo con el que se observa para la concentración de la cafeína, 44% con respecto al valor inicial aproximadamente. Además de que el incremento en la concentración permite aseverar que trabajando a temperaturas mayores (siempre por debajo de la temperatura de descomposición de la cafeína) es posible obtener una mayor cantidad de cafeína en el extracto. Este resultado puede atribuirse a que a mayores temperaturas, la vaporización brusca de los compuestos que se encuentran dentro de la matriz producida por los pulsos ultrasónicos favorece una mayor apertura de los poros superficiales (Wang *et al.*, 2006) dejando el camino libre para la salida de una fracción importante de los compuestos afines al solvente utilizado.

Un efecto semejante puede observarse en los resultados obtenidos en la evaluación de la influencia de la potencia en la EM, los cuales se muestran en la figura 10.

En este caso el incremento en la cantidad extraída se atribuye a que la energía microondas es capaz de romper las burbujas que se forman dentro de la cavidad vegetal, expandiendo los intersticios existentes y dejando libre caminos por los cuales el solvente puede penetrar dentro de la matriz y ponerse en contacto con los componentes afines (Tatke *et al.*, 2011).

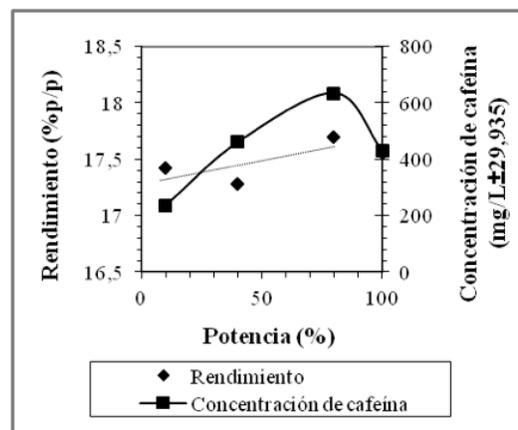


Figura 10. Influencia de la potencia en la EM sobre el rendimiento y la concentración de cafeína en la extracción del café

Es necesario resaltar que el último punto de la tendencia de la curva de concentración en función de la potencia (figura 10) representa una disminución en magnitud con respecto al valor previo. Este resultado fue verificado y no corresponde con la tendencia esperada de un incremento constante en la concentración con la potencia. Esta variación podría estar asociada a modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de la muestra durante el proceso como la temperatura y el pH, que no fueron medidas directamente en el experimento y que pudiera causar una posible reabsorción de la cafeína que previamente salió de la matriz o incluso podría estar asociada con la desintegración o rompimiento de la molécula que no pudo ser verificada y que puede deberse a un exceso en la energía suministrada por el microondas que disminuiría la concentración final en el extracto.

La influencia del tiempo de extracción en ambos casos se muestra en las figuras 11 y 12. En el caso de la EU, el tiempo (figura 11) representa un factor beneficioso del proceso, ya que, aunque la diferencia en el rendimiento obtenido se considera pequeña (0,4 %), sí existe un aumento de aproximadamente 28 % en la concentración de cafeína del extracto y, por lo tanto, en la cantidad de cafeína obtenida. Puede observarse claramente que al aumentar el tiempo en el cual se ponen en contacto la matriz vegetal y el solvente bajo una fuerza facilitadora del proceso (ultrasonido) es posible incrementar la cantidad de extracto obtenido. Por lo

que para obtener la mayor cantidad de cafeína posible, debe trabajarse a mayores tiempos de extracción.

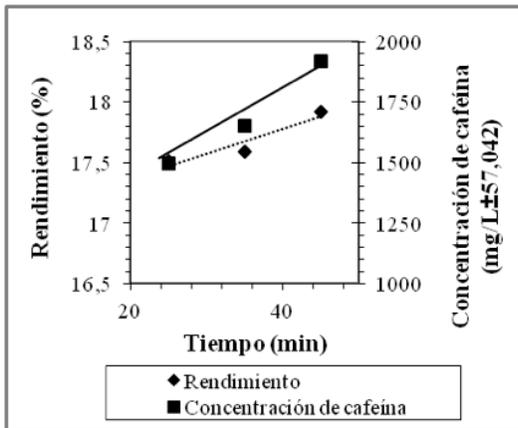


Figura 11. Influencia del tiempo de residencia sobre el rendimiento y la concentración de cafeína en el extracto obtenido por EU a partir del café

A diferencia de la EU, en la EM los resultados muestran que el tiempo utilizado en el proceso no ejerce alguna influencia en el rendimiento ni en la concentración de cafeína obtenida (figura 12), debido a las pequeñas diferencias en rendimiento (0,5 %) y las diferencias muy cercanas al error calculado en la concentración (41,388 mg/L). Esto pudiera deberse a que a tiempos muy cortos (15 s o menos) el solvente empleado se satura con los componentes extraídos de la matriz vegetal (principalmente ácidos grasos, alcoholes, ácidos clorogénicos y polisacáridos), por lo que el empleo de tiempos mayores no implica un incremento en la concentración de la cafeína extraída o en el rendimiento de la extracción. En este caso sería necesario evaluar la posibilidad de distintas relaciones materia prima-solvente para determinar la más apropiada para extraer el máximo de cafeína de la matriz vegetal.

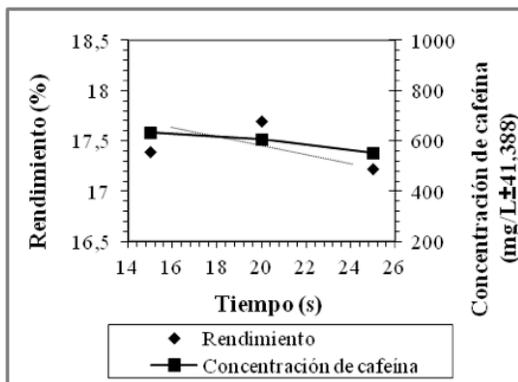


Figura 12. Influencia del tiempo de residencia sobre el rendimiento y la concentración de cafeína en el extracto obtenido por EM a partir del café

Por último, los resultados de la influencia del tamaño de partícula para ambas técnicas se muestran en la figura 13. En los resultados se puede observar que, para ambas técnicas, la reducción del tamaño de partícula empleada prácticamente no muestra influencia sobre el rendimiento obtenido, pero sí representa un aumento más notorio en la concentración de cafeína obtenida (166 y 436 % respectivamente). En este caso pareciera evidenciarse que existe una preferencia hacia la extracción de la cafeína frente a los restantes posibles compuestos a extraer (ácidos grasos, alcoholes, ácidos clorogénicos y polisacáridos) debido a su solubilidad en el solvente usado que hace que, a pesar de que el rendimiento permanezca prácticamente constante, la extracción de cafeína se incremente.

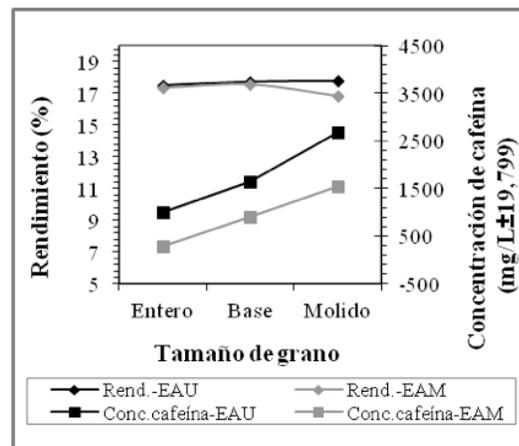


Figura 13. Influencia del tamaño de grano de la materia prima sobre el rendimiento y la concentración de cafeína en el extracto obtenido por EU y EM a partir del café

CONCLUSIONES

La evaluación de las 4 técnicas permitió establecer que la obtención de la cafeína por todas las vías es factible, mientras que la proporción obtenida depende de la facilidad de la técnica para lograr la extracción.

Desde el punto de vista de cada proceso, se logró evaluar la influencia de las variables relevantes y establecer su relación con el rendimiento y selectividad. En todos los casos el solvente está directamente ligado a la selectividad como una consecuencia de la afinidad del mismo con los compuestos a extraer. El acetato de etilo fue el solvente más apropiado, independientemente de la técnica usada, para lograr un alto rendimiento y asegurar la extracción de la sustancia de interés.

Todas las variables claves de los procesos estudiados, presión, temperatura y potencia, reportaron comportamientos que incrementan el rendimiento y a mayores magnitudes

también permitieron una mayor concentración de cafeína obtenida. En el caso del tiempo, para todas las técnicas excepto para la EM, el incremento del tiempo permite aumentar el rendimiento. En el caso de la EM, el efecto es prácticamente despreciable. Por último, la reducción del tamaño de grano y la presencia de humedad inicial también favorecieron tanto el rendimiento como la posibilidad de extracción de cafeína para todas las técnicas.

La comparación de los rendimientos obtenidos muestra que el máximo rendimiento en este caso se obtuvo usando EC (26,22%), seguido de la EU (17,8%), la EM (17,57%) y por último la ESC (12,17%). Estas magnitudes, junto a los resultados de selectividad y concentración de cafeína obtenidos, permiten establecer que las técnicas emergentes son competitivas con las anteriores. Si a esto se le suman las ventajas que presentan en comparación con EC y ESC, su aplicación está por demás asegurada.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al CDCH-UCV por el financiamiento del proyecto N° PI-08-00-6132-2005, titulado: Extracción de cafeína a partir de café venezolano utilizando el proceso de Extracción supercrítica con CO₂, que permitió realizar parte de las pruebas aquí reportadas.

REFERENCIAS

- AFOAKWAH A., OWUSU J., ADOMAKO C., TEYE E. (2012). Microwave assisted extraction (MAE) of antioxidant constituents in plant materials. *G.J.B.B.* 1(2). 132-140.
- ALBU S., JOYCE E., PANIWNICK L. (2004). Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrason. Sonochem.* 11. 261-265.
- ALUPULUI A., CĂLINESCU J., LAVRIC V. (2012). Microwave extraction of active principles from medicinal plants. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 74 (2). 1454-2331.
- BARBERO G., LIAZID A., PALMA M., BARROSO C. (2008). Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers. *Talanta.* 75 (5). 1332-1337.
- CHEMAT S., LAGHA A., AITAMAR H., BARTELS P., CHEMAT F. (2004). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour Fragr. J.* 19. 188-195.
- ELKHORI S., PARÉ J., BELANGER J., PÉREZ E. (2007). The microwave-assisted process: Extraction and determination of fat from cocoa powder and cocoa nibs. *J. Food Eng.* 79. 1110-1114.
- HERRERA M., LUQUE DE CASTRO M. (2005). Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection. *J. Chromatogr. A.* 1100 (1). 1-7.
- HUSNU CAN B., BUCHBAVER G. (2010). *Handbook of Essential Oils, Science, Technology and Applications*, CRC Press, ISBN 978-1-4200-6315-8
- GONZÁLEZ, S. (2007). Extracción de cafeína del Café utilizando como solvente dióxido de carbono en condiciones Supercríticas. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- LAMARQUE A., MAESTRI D. (2008). *Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica*. Editorial Brujas. 128 págs
- LAVANIA U. (2003). *Other Uses, and Utilization of Vetiver: Vetiver Oil*. Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Lucknow – 226 015, India.
- LI H., PORDESIMO L., WEISS J. (2004). High intensity ultrasound assisted extraction of oil from soybeans. *Food Res Int*, 37, 731-738.
- MANDAL V., MOHAN Y., HEMALATHA S. (2007). Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal. *Plant Res Phcog Rev.* 1 (1) Jan-May.
- TATKE P, JAISWAL Y. (2011). An overview of microwave assisted extraction and its applications in herbal drug research. *Res J. Med. Plants.* 5, 21-31.
- WANG L., WELLER C. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Tech.* 17 (6), 300-312.

