

Estudio comparativo de la extracción de cafeína con CO₂ supercrítico y acetato de etilo

Andrés F. Ordóñez

Ingeniero Químico. Desarrollo Tecnológico, COLFLAVOR S.A. Envigado, Colombia.
tecnologia@colflavor.com

Néstor Y. Rojas

Ph.D. Profesor Asistente, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.
nyrojasr@unal.edu.co

Fabián Parada

Ph.D. Profesor Asistente, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.
fparadaa@unal.edu.co

Ignacio Rodríguez

Ingeniero Químico, M.Sc, Profesor Asistente, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.
lirodriguezv@unal.edu.co

PALABRAS CLAVES

Extracción, cafeína, fluidos supercríticos, extracción Soxhlet.

KEYWORDS

Extraction, caffeine, supercritical fluids, extraction Soxhlet.

RESUMEN En este trabajo se evalúa el método de extracción con dióxido de carbono (CO₂) supercrítico para la obtención de cafeína a partir de granos de café. Se destacan las características operativas que ofrece esta tecnología de extracción y se hace una comparación con el método Soxhlet usando acetato de etilo. Para ello, se desarrolla un diseño de experimentos que incluye variaciones en presión, temperatura y tiempo de extracción, y permite determinar la mejor combinación de estas variables. Se emplea un equipo a escala de laboratorio compuesto de una celda de extracción alimentada con CO₂ líquido y presurizada con nitrógeno, una chaqueta de calentamiento, y un recipiente de separación en el que se precipita la cafeína. Los resultados indican que la presión y el tiempo son las variables con mayor influencia en la extracción. Se alcanzó un rendimiento de 1.6 gramos de cafeína extraída por cada kilogramo de café verde con CO₂ supercrítico y de 3.53 gramos de cafeína extraída por kilogramo de café verde con el método Soxhlet con acetato de etilo.

ABSTRACT This work examines the extraction of caffeine from coffee beans using supercritical CO₂, emphasizing on the practical features of this extraction technology and comparing its results to the Soxhlet extraction method using ethyl acetate. Experiments were designed to study the influence of pressure, temperature and time of extraction, and to determine the best combination among these variables. The laboratory scale equipment used consisted of a high-pressure extraction reactor fed with liquid CO₂ and pressurized with N₂, a heating device and a separation vessel where caffeine was collected. Results indicate that pressure and time are the variables with the highest influence on the extraction rate. Yields of 1.6 grams of caffeine per kilogram of green coffee, and 3.53 grams of caffeine per kilogram of green coffee, were reached using supercritical CO₂ and ethyl acetate (Soxhlet) respectively.

GENERALIDADES

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Un fluido supercrítico (FS) se define como una sustancia que está por encima de sus valores críticos de temperatura y presión; condiciones bajo las cuales no se condensa (al disminuir la temperatura isobáricamente o al aumentar la presión isotérmicamente) ni se evapora (al aumentar la temperatura isobáricamente o al disminuir la presión isotérmicamente). Las propiedades del FS son intermedias entre las del fluido en fase líquida y en fase gaseosa, combinando un elevado poder de solvatación con una elevada difusividad. Además, presenta las ventajas de utilizar sustancias no tóxicas, en reemplazo de solventes que presentan impactos importantes sobre la salud humana o el ambiente.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La viscosidad de los fluidos supercríticos (FS) es de 5 a 30 veces inferior a la de los líquidos [1], lo que implica que los analitos difundan más fácilmente en FS que en fases líquidas. Además, como los FS poseen una tensión superficial prácticamente nula, su penetrabilidad en los materiales porosos es mucho más alta. La consecuencia más importante derivada de estas propiedades es que los FS permiten realizar extracciones más rápidas y eficientes que los disolventes convencionales. En la tabla 1 se observa una comparación entre propiedades físicas y de transporte másico de gases, líquidos y FS.

PROPIEDAD	GAS	FS	LÍQUIDO
Densidad (g/ml)	0,001	0,1 - 1	1
Viscosidad (cP)	0,01	0,1-0,01	1
Difusividad (cm ² /s)	0,1	0,001 - 0,0001	< 0,00001

Tabla 1. Propiedades físicas de gases, líquidos y FS. (Fuente. D.S. Murray, & P.J Hansen, *J. Chem. Education*. 1995, pp. 72, 851)

Los gases tienen la más alta difusividad y por lo tanto, la más alta tasa de transferencia de masa. Sin embargo, al tener la más baja densidad, se reduce su poder de solvatación debido a la dependencia directa que

existe entre estas dos propiedades. Por su parte, los líquidos poseen alto poder solvatante y limitaciones en la transferencia de masa.

ANTECEDENTE

La primera extracción exitosa de cafeína de granos de café fue lograda por el químico alemán Runge en 1820. Desde ese momento se logró identificar que los constituyentes del café eran posibles causantes del insomnio y se dio inicio a la historia del café descafeinado. Sin embargo, los avances técnicos no llegaron sino hasta fin de siglo, cuando Ludwig Roselius decidió hacer pre-tratamiento sobre los granos empleando vapor antes de someterlos a un solvente. El descubrimiento de Roselius hizo posible la primera producción de café descafeinado a escala industrial al fundar HAG en Bremen (Alemania) en 1912. Esta misma empresa fue la que décadas más tarde recibió la licencia de la patente del proceso de descafeinación usando dióxido de carbono (1970's), el cual fue descubierto y desarrollado por el señor Kurt Zosel. Operaciones similares se iniciaron en Estados Unidos a través de la empresa General Foods, la cual también tomó la licencia de la patente.

En la actualidad se han realizado numerosos estudios sobre solubilidad de cafeína en FS y la extracción de ésta con FS desde diferentes fuentes vegetales [2, 6] y sobre múltiples aplicaciones de los FS [7, 10].

METODOLOGÍA

DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la extracción con CO₂ supercrítico se estableció una variable dependiente (rendimiento) y tres independientes (presión, temperatura y tiempo de extracción). La cantidad de CO₂ se mantuvo constante para cada experimento en 47 ± 0,5 g.

Para llevar a cabo la extracción de cafeína con CO₂ supercrítico se formuló un diseño factorial completo 2³ con dos niveles, uno alto y uno bajo, con tres factores (presión, temperatura y tiempo de extracción)

dando un total de 8 experimentos cada uno con un duplicado, resultando un total de 16 experimentos (Tabla 2).

FACTOR	NIVEL
Presión	200 bar (alto)
	110 bar (bajo)
Temperatura	80°C (alto)
	60°C (bajo)
Tiempo	120 min (alto)
	60 min (bajo)

Tabla 2. Factores y niveles de experimentación.

A partir de los resultados obtenidos con el diseño anterior, se seleccionaron los experimentos con el mayor rendimiento y se hizo una evaluación individual empleando acetato de etilo como co-solvente, con el fin de determinar su influencia sobre el rendimiento frente a las pruebas realizadas inicialmente. En esta fase se llevaron a cabo 4 experimentos, cada uno con un duplicado, para un total de 8 experimentos más.

PROCEDIMIENTOS

Extracción con CO₂ Supercrítico

Para obtener los extractos con CO₂ supercrítico se empleó un equipo de extracción a escala laboratorio diseñado por el Ingeniero Químico Ignacio Rodríguez, éste fue construido en el taller de mecánica fina del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia.

Como se aprecia en la Figura 1 el equipo consta de: un recipiente de extracción de acero inoxidable 316 (a), de 200 mL, aprox., el cual se recubre con una chaqueta de calentamiento eléctrica para alcanzar la temperatura de extracción, un recipiente de separación del mismo material que el extractor y de capacidad similar (b), en el que se presenta la precipitación de la cafeína, y un regulador de presión alta-alta con dos manómetros incorporados que se encuentra entre los recipientes a y b, éste permite determinar la caída de presión entre el extractor y el separador. Dentro del montaje del equipo de extracción se incluyen dos cilindros de gas, uno que contiene CO₂ líquido (solvente de extracción) y otro con N₂ (el cual es emplea-

do para presurizar el sistema hasta las condiciones en las que debe darse la extracción). Ninguno de los dos gases es recirculado en el proceso.

Para realizar cada una de las extracciones se procedió de la siguiente manera: una vez cargada la muestra en el recipiente extractor, éste fue saturado con CO₂ líquido; luego de alcanzar la presión y la temperatura de extracción, dichas condiciones eran mantenidas durante el tiempo de extracción planteado; posteriormente se procedía a despresurizar el recipiente extractor, permitiendo el flujo de extracto hacia el recipiente de separación. Por último, dicho extracto era sometido a análisis de espectroscopia infrarroja y a análisis cuantitativo. Para los ensayos con cosolvente, éste era adicionado junto con la muestra al cargar el recipiente extractor.

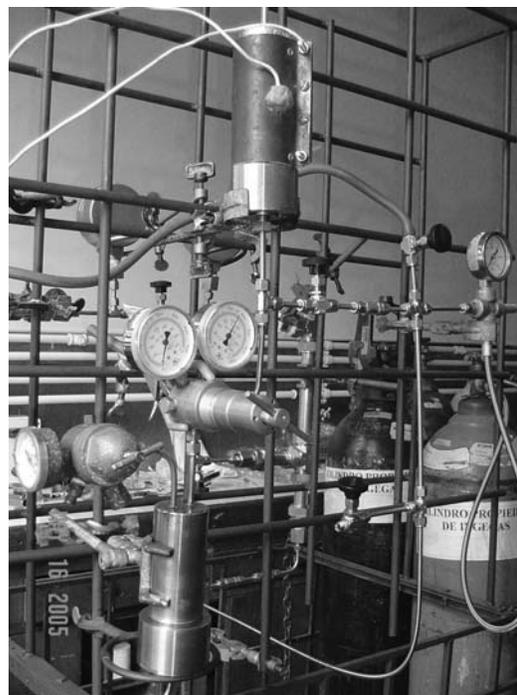


Figura 1. Equipo de extracción con fluidos supercríticos.

Fuente: Laboratorio de Altas Presiones, Departamento de Química-Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, Colombia).

Extracción Soxhlet con acetato de etilo

Para obtener el extracto de cafeína con acetato de etilo como solvente, se empleó un equipo de extracción Soxhlet clásico, éste consta del recipiente contenedor de solvente (en el cual, al final de la extracción, queda el extracto), la cámara de extracción (en la que se deposita la muestra), y un condensador (para condensar sobre la muestra los vapores de solvente que provienen del contenedor de solvente), ver figura 2.

En esta técnica, los granos de café se colocan en un cartucho de material poroso situado en la cámara de extracción del equipo Soxhlet. Luego se calienta el acetato de etilo situado en el recipiente contenedor de solvente hasta ebullición, el vapor de solvente asciende hasta el condensador, lo cual permite que el solvente se deposite gota a gota sobre la muestra, con ello se realiza la extracción de los analitos. Cuando el nivel de disolvente condensado en la cámara de extracción alcanza la parte superior, éste reboza y desciende hacia el recipiente contenedor de solvente por el sistema de sifón (parte lateral de la cámara de extracción), retornando junto con los analitos al recipiente contenedor de solvente. Este proceso se repite múltiples veces hasta que se completa la extracción de los analitos de la muestra y se concentran en el disolvente, lo cual constituye el extracto final.

Para dicha extracción se empleó 100 mL de solvente (acetato de etilo), la extracción se realizó a presión atmosférica (0,98 atm) durante 17 h.

ANÁLISIS DE EXTRACTOS DE CAFEÍNA

Caracterización de cafeína mediante espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los extractos de mayor rendimiento obtenidos con CO₂ y el obtenido por Soxhlet fueron sometidos a análisis de espectroscopia infrarroja (IR), con el propósito de determinar las bandas características de los grupos funcionales de los componentes de los extractos obtenidos y de comparar dichos espectros con el de cafeína patrón.

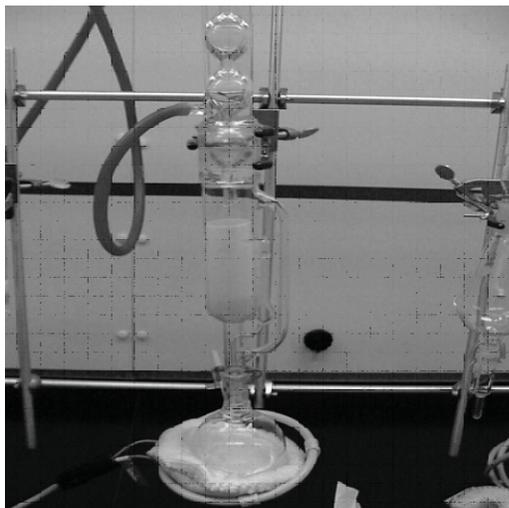


Figura 2. Equipo de extracción Soxhlet.

Fuente: Laboratorio de Altas Presiones, Departamento de Química-Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia (Bogotá, Colombia).

Curva patrón de cafeína mediante espectrofotometría ultravioleta (UV)

Para cuantificar la cafeína contenida en cada uno de los extractos obtenidos se realizó una curva patrón con ocho valores distintos de concentración de cafeína (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 partes por millón, ppm), las lecturas de absorbancia se efectuaron a una longitud de onda de 273 nm, empleando un Espectrofotómetro UV. Frente a esta curva se compararon cada uno de los extractos obtenidos, tanto por el extracción con CO₂ supercrítico como por Soxhlet con acetato de etilo; mediante medición de las respectivas absorbancias fue posible cuantificar la cantidad de cafeína extraída y, por tanto, los rendimientos de la extracción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ANÁLISIS CUALITATIVO DE LOS EXTRACTOS

El análisis de los espectros IR mostró una alta concordancia entre el espectro de los extractos obtenidos por medio de la extracción con CO₂ supercrítico y el espectro de la cafeína patrón, lo cual nos permite

inferir que dichos extractos contienen cafeína en un alto grado de pureza. En contraste, el espectro del extracto obtenido por extracción Soxhlet presentó diferencias significativas con respecto al de cafeína patrón, se deduce que éste contiene cafeína en un bajo grado de pureza. De tal forma, se demuestra una mayor especificidad en la extracción con CO₂ supercrítico para la obtención de extractos enriquecidos en cafeína.

EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO

La totalidad de extractos obtenidos con CO₂ supercrítico presentaron un rendimiento superior a 1,3 g de cafeína por kg de café. Los ensayos tres, cinco, seis y siete alcanzaron los mayores valores en cafeína extraída (1,5 g/kg de café, aprox.). El mayor rendimiento en la extracción se alcanzó con las condiciones más fuertes de extracción (1,60 g cafeína/kg de café, a 200 bar, 80 °C y 120 min), ver tabla 3. Comparando dicho contenido con el conocido para *Coffea arabica* (15 g cafeína/kg de café, aprox.) se observa un bajo rendimiento en la extracción de cafeína con CO₂ supercrítico.

Por otra parte, al realizar las extracciones con CO₂ como solvente y acetato de etilo como cosolvente (ensayos 3', 5', 6' y 7') se observó un menor rendimiento en la cantidad de cafeína extraída (inferior a 0,08 g/kg), ver tabla 3.

A continuación se realizará un análisis de la influencia de cada uno de los factores ensayados sobre el rendimiento en la extracción (teniendo en cuenta los efectos principales y la interacción entre los efectos). Para ello se empleó el software estadístico MINITAB14® el cual permite elaborar graficas de interacción así como analizar la varianza de los datos (ANOVA).

Efectos principales

Mediante la figura 3 se puede afirmar que los tres factores en estudio (Tiempo, Presión y Temperatura) tienen un efecto significativo sobre la extracción, ya que se analizó de manera independiente su efecto sobre la variable respuesta (Rendimiento). En cada cuadrante, la recta presenta un cambio significativo en la media del rendimiento para cada nivel. Sin embargo, Presión y Temperatura son factores que parecen tener un efecto más fuerte sobre la respuesta.

ENSAYO	PRESIÓN (BAR)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE EXTRACCIÓN (MIN)	A: MUESTRA B: DUPLICADO	RENDIMIENTO (G CAFEÍNA/KG CAFÉ)
1	110	60	60	A	1,326
				B	1,306
2	110	60	120	A	1,476
				B	1,485
3	110	80	120	A	1,492
				B	1,486
4	110	80	60	A	1,425
				B	1,414
5	200	80	120	A	1,610
				B	1,594
6	200	80	60	A	1,504
				B	1,490
7	200	60	120	A	1,531
				B	1,519
8	200	60	60	A	1,490
				B	1,513
3'	110	80	120	A	0,038
				B	0,041
5'	200	80	120	A	0,044
				B	0,040
6'	200	80	60	A	0,071
				B	0,077
7'	200	80	120	A	0,042
				B	0,038

Tabla 3. Rendimiento de cafeína en la extracción con CO₂ supercrítico.

Ensayos 1 a 8: con CO₂ como solvente. Ensayos 3', 5', 6' y 7': con CO₂ como solvente y acetato de etilo como cosolvente.

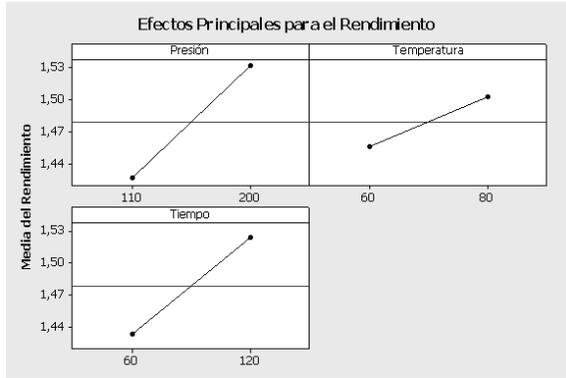


Figura 3. Efectos principales.

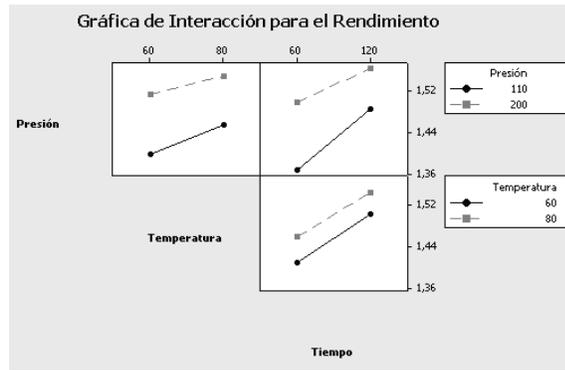


Figura 4. Interacciones entre Efectos.

Interacciones entre efectos

En la figura 4 se puede identificar de qué forma se encuentran interrelacionados los efectos. En el único cuadrante en el que se puede identificar interacción entre factores es en el que se relaciona Presión-Tiempo, dado que existe una diferencia apreciable en el valor de las pendientes de las rectas que se están comparando [11]. Por otra parte, en los cuadrantes que relacionan Temperatura-Presión y Temperatura-Tiempo, existe la misma variación de respuesta entre niveles para cada factor, dado que los valores de las pendientes de las rectas que se comparan son muy cercanos, por ende no existe una interacción importante entre los factores involucrados.

Análisis de ANOVA

De la tabla ANOVA se examinan la magnitud de los valores de (p) (*p-values*) para determinar cuán significativos son los datos y/o las interacciones entre éstos.

El modelo que muestra la tabla 4 contiene tres efectos principales: Presión, Temperatura y Tiempo, y los valores de (p) de cada uno de ellos están por debajo

del nivel alfa establecido ($\alpha = 0.05$), lo que indica que todos son significativos. De igual forma, la doble interacción presente en la tabla (Presión-Tiempo) resulta ser significativa al tener valores (p) de cero, lo que indica que el efecto del Tiempo depende de la Presión.

EXTRACCIÓN SOXHLET

En la tabla siguiente se relacionan los resultados obtenidos con la extracción Soxhlet.

	MUESTRA	DUPLICADO
Masa de café verde (g)	40,12	40,08
Masa de extracto (g)	13,96	13,49
Masa de cafeína (g)	0,14	0,14
Rendimiento (g cafeína / kg café)	3,53	3,45

Tabla 5. Resultados de la extracción Soxhlet.

Teniendo en cuenta que el extracto obtenido mediante extracción Soxhlet contenía cafeína en menor grado de pureza respecto a los extractos obtenidos con CO₂, resulta poco importante que con extracción Soxhlet se logre alcanzar un mayor rendimiento en peso de extracto.

TÉRMINO	EFEECTO	COEFICIENTE	P
Constante		1,47881	0,000
Presión	0,10512	0,05256	0,000
Temperatura	0,04613	0,02306	0,000
Tiempo	0,09063	0,04531	0,000
Presión - Tiempo	-0,02638	-0,01319	0,001
S = 0,0114766 R-Sq = 98,65% R-Sq (adj) = 97,97%			

Tabla 4. Análisis de Varianza para el Rendimiento

COSTOS DE OPERACIÓN	EXTRACCIÓN CON CO ₂	EXTRACCIÓN SOXHLET
Costo de solventes	CO ₂ (190 g) \$ 707 N ₂ (36 mL) \$ 32	Acetato de etilo (100 mL) \$ 6300
Costos energéticos	0,11 kW (80 oC) \$ 27	0,16 kW (110 oC) \$ 38
Costos totales	\$ 766	\$ 6338
Costos totales por g de cafeína obtenida	\$ 476	\$ 1795

Tabla 6. Estimación comparativa de costos.

RELACIÓN COSTO-RENDIMIENTO

Con base en las mejores condiciones encontradas para la extracción con CO₂ supercrítico y junto con las características de montaje y operación de la extracción Soxhlet, se hizo una evaluación económica simple para cada técnica, teniendo en cuenta los costos operativos más importantes involucrados en cada caso. La tabla 6 muestra de forma general dicha evaluación.

Esta simple evaluación económica muestra que la extracción Soxhlet presenta un mayor costo de operación por cada gramo de cafeína extraída, siendo el costo de los solventes el ítem que marca la diferencia y favorece la extracción con CO₂ supercrítico.

CONCLUSIONES

- El diseño y análisis de los experimentos muestran que las mejores condiciones de extracción de cafeína con CO₂ supercrítico se obtuvieron bajo los niveles experimentales de alta Presión (200 bar), alta Temperatura (80°C) y Tiempo de extracción largo (120 minutos).
- La presión y el tiempo de extracción son los efectos con mayor influencia sobre el rendimiento, siendo el efecto de la presión el que generó un valor más alto en la variable de respuesta.
- A pesar que la extracción Soxhlet proporcionó un mayor rendimiento en extracto que la extracción con CO₂ supercrítico, su especificidad resultó ser menor, poniendo en evidencia una ventaja de la extracción

con CO₂ supercrítico sobre la tecnología convencional de extracción.

- El costo de operación de la extracción con CO₂ supercrítico es mucho menor que el de la extracción Soxhlet; sin embargo, dadas las características de los equipos requeridos en la extracción con CO₂ supercrítico, la inversión inicial de capital para ésta es mayor. Por otra parte, el hecho que el grano de café verde no entre en contacto con solventes orgánicos, al extraer con CO₂, permite obtener un grano de café sin aroma residual del respectivo solvente.
- Antes de pretender llevar el proceso de extracción de cafeína con CO₂ supercrítico a una escala superior, es imprescindible desarrollar trabajos posteriores tendientes a incrementar el rendimiento durante la extracción.

REFERENCIAS

- [1] **L. Lee y K. E. Markides.**
Science, 1987, pp. 235, 1345.
- [2] **S. Rahoma Hohamed.**
Ind. Eng. Chem, 2002, 41, pp. 6751-6758.
- [3] **K. Ramalakshmi; B. Raghavan.**
Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1999, no. 39, pp. 441-456.
- [4] **M. Johannsen; G. Brunner.**
Fluid Phase Equilibria, 1994. 95, pp. 215-226.
- [5] **H. Peker; M.P Srinivasan; J. M. Smith.**
AIChE Journal, 1992, no. 38, pp. 761-770.
- [6] **K. Udayasankar; B. Manohar.**
Journal of Food Science and Technology, 1986, no. 23, pp. 326-328.
- [7] **L. Gouveia; B.P., Nobre; F.M. Marcelo; S. Mrejen; M.T. Cardoso; A.F. Palavra; R.L. Mendes.**
Food Chemistry, 2007, no. 101, pp. 717-723.
- [8] **J.M. del Valle; J.C. de la Fuente; D.A. Cardarelli.**
Journal of Food Engineering. 2005, no. 67, pp. 35-37.
- [9] **M.A. Meireles,**
Supercritical extraction from solid: Process Design Data, 2003.
- [10] **M. Bravi Process.**
Chem. Eng. Science, 2002, No. 57, pp. 2753-2764.
- [11] **D. Montgomery.**
Design and analysis of experiment". 5ed. John Wiley & Sons. 2001.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Dirección Nacional de Investigación (DINAIN) de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo otorgado al proyecto *Aplicación de Métodos de Extracción con Fluidos Presurizados (EFP) en el Aprovechamiento de Productos Agrícolas* (Código Quipu 20601002526).