



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

Efecto de la aplicación de ultrasonido y
criomolienda en la extracción de aceite de chía
(*Salvia hispánica L.*)

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERA EN ALIMENTOS

PRESENTA:

Lizeth Yarazeth Márquez Flores

Asesoras: Dra. Marta Elvia Rosas Mendoza
Dra. Rosalía Meléndez Pérez

Cuautitlán Izcalli, México

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



"Por mi raza hablará el espíritu"

Índice

Índice de figuras.....	iv
Introducción	vi
1. Marco teórico.....	1
1.1. Chía (<i>Salvia hispánica</i> L.)	1
1.1.1. Composición química	4
1.1.2. Mucilago	5
1.1.3. Aceite de chía.....	6
1.2. Extracción sólido-líquido.....	7
1.2.1. Mecanismo de extracción sólido-líquido.....	9
1.2.2. Lixiviación en una etapa	15
1.2.3. Transferencia de masa por difusión.....	17
1.2.4. Difusión en una esfera	21
1.3. Métodos de extracción	22
1.3.1. Extracción de aceite con equipo Soxhlet	22
1.3.2. Extracción asistida por ultrasonido	24
1.4. Reducción de tamaño	28
1.4.1. Molienda criogénica	30
2. Metodología experimental	32
2.1. Problema.....	32
2.2. Objetivos	32
2.3. Materiales y métodos	32
2.3.1. Actividades preliminares	32
Establecimiento de las condiciones de criomolienda y selección de tamaño de partícula.	32
Extracción de aceite de chía por método Soxhlet	36
2.3.2. Objetivo Particular 1	37
Extracción de aceite por agitación.....	37



"Por mi raza hablará el espíritu"

Extracción de aceite por ultrasonido	37
Observación micrográfica de los sólidos inertes.....	38
Transferencia de masa durante la extracción.....	38
2.3.3. Objetivo Particular 2	39
Cálculo de coeficiente de difusión.....	39
3. Resultados y discusión.....	41
3.1. Actividades preliminares	41
Condiciones de criomolienda	41
Análisis granulométrico.....	42
Extracción de aceite total de chía criomolida por método Soxhlet	43
3.2. Objetivo Particular 1.....	43
Rendimiento de extracción	43
Balance de transferencia de masa para extracción por agitación y ultrasonido	45
Observación micrográfica de semillas criomolidas de chía después de la extracción.....	48
3.3. Objetivo Particular 2.....	51
Determinación del coeficiente de difusión.	51
4. Conclusiones.....	54
5. Bibliografía	55



"Por mi raza hablará el espíritu"

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de las semillas de chía blancas y negras	3
Tabla 2. Energía y composición centesimal correspondiente a diversos granos. 4	
Tabla 3. Contenido y composición de ácidos grasos de aceite de semilla de chía cultivada en diversos países de América.....	6
Tabla 4. Características físicas y químicas del éter de petróleo	9
Tabla 5. Ecuaciones difusionales con un solo término del desarrollo en serie. ...	20
Tabla 6. Intervalos aproximados de aplicación de las soluciones de la ecuación de Fick para tiempos cortos y tiempos largos.	20
Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del nitrógeno líquido. ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 8. Rendimientos de extracción.	44
Tabla 9. Coeficiente de difusión de la extracción de aceite chía.	52



Índice de figuras

Figura 1. Semillas de chía y flor de <i>Salvia hispanica</i> L.	2
Figura 2 Micrografías de núculas de <i>Salvia hispanica</i> L.....	4
Figura 3. Transferencia de soluto entre dos fases líquidas.....	10
Figura 4. Concentraciones en la lixiviación y lavado.....	13
Figura 5. Diagrama en el equilibrio	14
Figura 6. Lixiviación en una etapa.	15
Figura 7.Lixiviación en una etapa.	16
Figura 8. Equipo de extracción por método Soxhlet.....	23
Figura 9. Tipos de onda	25
Figura 10. Fenómeno de cavitación.....	27
Figura 11. Colapso de la burbuja de cavitación y la liberación de material vegetal	27
Figura 12. Principio de extracción asistida por ultrasonido	28
Figura 13. Sonicación indirecta usando un baño ultrasónico	37
Figura 14. Historia térmica de la inmersión de nitrógeno líquido en semillas de chía.	41
Figura 15. Curva de distribución de tamaños de partícula para experimentos realizados con cuchilla de corte e impacto	42
Figura 16. Cinética de extracción por agitación y ultrasonido de aceite de chía.	45
Figura 17. Gráfica de condiciones al equilibrio durante el proceso de extracción asistida por ultrasonido en una etapa.	47
Figura 18. Gráfica de condiciones al equilibrio durante el proceso de extracción por agitación en una etapa.	48
Figura 19. Micrografía 35x de semillas de chía después de tratamiento criogénico y semillas de chía criomolidas e hidratadas.....	49
Figura 20. Micrografía 35x de semillas de chía criomolidas después de extracción Soxhlet.	49



"Por mi raza hablará el espíritu"

Figura 21. Micrografías 35x de semillas de chía criomolidas después de extracción por ultrasonido y semillas de chía criomolidas después de extracción por agitación	50
Figura 22. Cinética de extracción de aceite de chía.....	51



"Por mi raza hablará el espíritu"

Introducción

En la actualidad los consumidores han adoptado la tendencia de elegir alimentos asociados al cuidado de la salud y el bienestar. Esta situación se ve claramente en el supermercado con el suministro de productos distinguidos por su contenido en omega 3 (ω -3), antioxidantes, fibra dietética y otros componentes que por lo regular los consumidores han reconocido como atribuibles a la mejora del estado de salud. Los aceites vegetales son utilizados con fines alimenticios e industriales y en los últimos años se ha propuesto el desarrollo de aceites provenientes de especies de plantas poco explotadas que contengan cantidades significativas de aceite y/o alto valor nutricional, medicinal o ácidos grasos industrialmente deseables.

La *Salvia hispánica L.* o chía es nativa de la región oeste de México, extendiéndose hasta el norte de Guatemala. El cultivo de chía ha sido estudiado principalmente por la calidad del aceite que contiene (alrededor de 0.25 a 0.38 kg de aceite/kg de semilla) donde los mayores constituyentes son triglicéridos, en el que los ácidos grasos poliinsaturados (ácidos α -linolénicos y linoléicos) están presentes en grandes concentraciones. El aceite de chía puede ser obtenido por diferentes métodos como la extracción con solventes, por presión, usando CO₂ supercrítico o ultrasonido.

La utilización de ultrasonido en la tecnología de los alimentos para preservación, procesamiento y extracción tiene un efecto significativo en la velocidad de varios procesos de la industria. La utilización del ultrasonido puede ser completado en segundos o minutos con alta reproducibilidad, reduciendo el costo del proceso, simplificando la manipulación y la elaboración, obteniendo un alto grado de pureza en el producto final. Las ventajas del uso de ultrasonido en procesos alimentarios, incluye: mayor efectividad de mezclado y micro-mezclado, rápida transferencia de masa y calor, reducción de los gradientes de temperatura



"Por mi raza hablará el espíritu"

y concentración, reducción de la temperatura, extracción selectiva, reducción en el tamaño del equipo y eliminación de etapas en los procesos.

Durante una extracción asistida por ultrasonido (EAU) el material vegetal se verá afectado en sus propiedades químicas y físicas al interactuar con las ondas ultrasónicas, debido al efecto cavitacional que facilita la liberación de los componentes extraíbles, aumentando el rendimiento de aceite e incrementando el transporte de masa mediante la ruptura de las paredes celulares; por otra parte éste es un método limpio que evita el uso de grandes cantidades de solvente a lo largo del tiempo del proceso.

Este trabajo tuvo como objetivo conocer el efecto del uso de ultrasonido durante la extracción de aceite de chía, en el rendimiento y en la determinación del coeficiente de difusión. Se utilizó como solvente éter de petróleo con una relación 1:10, se establecieron tiempos de extracción de 10, 20, 40, 60 y 90 min, con una frecuencia de 40 KHz en el sonicador, utilizando criomolienda para la protección de los compuestos de la muestra y la obtención de un tamaño de partícula uniforme y reducido. Finalmente se compararon los rendimientos y el coeficiente de difusión de los diferentes tipos de extracción, así como también se realizaron extracciones por método Soxhlet para determinar el rendimiento máximo de aceite. Por otra parte se llevó a cabo una observación fotográfica de los residuos inertes provenientes de las extracciones, con el fin de observar los daños físicos al utilizar la EAU



"Por mi raza hablará el espíritu"

1. Marco teórico

1.1. Chía (*Salvia hispanica* L.)

La *Salvia hispanica* Lamiaceae es comúnmente conocida como chía, siendo esta palabra una adaptación española al término nahua *chian* o *chien* (plural), término que en náhuatl significa "semilla de la que se obtiene aceite" (Ixtaina, 2010). Antes de la conquista de América, la chía era un alimento básico para las civilizaciones de México; su cultivo era probablemente el tercero en importancia económica, superado sólo por el maíz y el frijol. La chía fue utilizada por la etnia semi-nómada de los Tecuexes (grupo Chichimeca) ubicados en los actuales municipios de Guadalajara, Zapotlanejo, Acatic, Tepatitlán, San Miguel el Alto, Cuquio, Yahualica, etc. y con la cuál pagaban tributo a los mexicas. Inicialmente esta semilla era recolectada de plantas silvestres (no cultivada), hasta que los tlaxcaltecas y otomíes, traídos a la región por los españoles conquistadores, la domesticaron, iniciándose con esto el cultivo de esta importante semilla. Las contribuciones de chía eran de hasta 1500 toneladas anuales; se empleaba como alimento, como ofrenda a los dioses, y como oleaginosa para producir un aceite como base para pinturas corporales y decorativas (www.oedrus-jalisco.gob.mx).

La ciencia actual permite explicar por qué las antiguas civilizaciones consideraban a la chía un componente básico de su dieta. La composición química y el valor nutricional asociado, le confieren un gran potencial para incorporarla a los mercados alimenticios e industriales. A su vez, la información tecnológica ha dado una excelente oportunidad para desarrollar una industria agrícola capaz de ofrecer al mundo un "cultivo nuevo y antiguo a la vez" (Ayerza & Coates, 2005). Actualmente el mercado de la chía ha crecido particularmente en México, Bolivia, Argentina, Ecuador y Guatemala (Coates & Ayerza, 1996). En nuestro país se tiene un aprovechamiento doméstico de la semilla y usualmente se intercala con otros cultivos como el maíz, puede encontrarse proveniente principalmente de los estados de Jalisco y Puebla, la SAGARPA en 2012 reportó los datos de superficie sembrada, en el estado de Jalisco se sembraron 5,066.6 ha de chía y Puebla 30.0 ha y el valor de la producción en 2012 a nivel nacional es de \$135, 512.96 pesos (www.sagarpa.gob.mx).

Una de sus características excepcionales es su capacidad de absorber agua, hasta 12 veces su peso, esta característica hace que retenga humedad y que la regulación de la absorción de nutrientes y fluidos sea más eficiente manteniendo el balance electrolítico. También tiene la capacidad de formar



"Por mi raza hablará el espíritu"

mucilago al entrar en contacto inmediato con agua; este mucílago puede ser extraído y deshidratado para lograr una retención de agua 27 veces su peso siendo un excelente ingrediente funcional para espesar alimentos (Muñoz et al., 2012). La chía es similar a la linaza en cuanto a su alto contenido de ácido linolénico, sin embargo la chía no contiene ningún factor que afecte su valor nutricional como los glucósidos cianogénicos o la linatina (antagonista de la vitamina B6) que la linaza contiene y que la limitan para su uso como alimento (Cooper, 2006).

Las semillas de chía (figura 1a) son una fuente potencial de nutrientes para su uso como alimento de humanos y animales; aunque no es un alimento bien conocido, su producción está creciendo debido a sus propiedades saludables y popularidad (Muñoz et al., 2012).



Figura 1. a) Semillas de chía; b) flor de *Salvia hispanica* L. (<http://www.unionpuebla.mx>).

La *Salvia hispanica* es una planta herbácea de la familia *Labiatae* con un metro a metro y medio de altura de tallos cuadrangulares, hojas ovaladas y oblongas, las flores como se muestran en la figura 1b, se producen en las espigas terminales; en el fruto se encuentran las semillas que son ovaladas de aproximadamente dos milímetros de largo por uno y medio de ancho, de color oscuro grisáceo, con manchas irregulares color rojizo.

Por su siembra los lugares más apropiados son los de clima cálido o templado con suelos arenosos, por lo que se pueden aprovechar suelos que nos son aptos para otro tipo de cultivos (Cooper, 2006). En 2008, Ixtaina et al., investigaron las propiedades físicas de la semilla de *Salvia hispanica* L. evaluándolas por color en blancas y negras.



"Por mi raza hablará el espíritu"

El contenido medio de humedad fue de 7,0% (base seca). Como se muestra en la Tabla 1 el promedio para las tres dimensiones, longitud, ancho y espesor fue de 2.11, 1.32 y 0.81 mm para las semillas oscuras y 2.15, 1.40 y 0.83 mm para las semillas blancas, también se muestran los datos de propiedades como la densidad aparente, el porcentaje de porosidad entre otras.

Tabla 1. Propiedades físicas de las semillas de chía blancas y negras a partir de un contenido de humedad de 7.2% (b.s.) y 6.6% (b.s.), respectivamente (desviación estándar en paréntesis)

Propiedad física	Semillas negras de chía	Semillas blancas de chía
Longitud (mm)	2.11 (0.16)	2.15 (0.16)
Ancho (mm)	1.32 (0.15)	1.40 (0.12)
Espesor (mm)	0.81 (0.06)	0.83 (0.06)
Densidad aparente (gcm ⁻³)	0.667-0.722	
Densidad verdadera (gcm ⁻³)	0.931-1.075	
Porosidad (%)	22.9 – 35.9	
Diámetro equivalente (mm)	1.32 – 1.39	
Volumen (mm ³)	1.19 – 1.42	
Forma	Elipsoide	
Esfericidad (%)	62.2 – 66	
Humedad media (b.s.) (%)	7.0	

(Ixtaina, Nolasco & Tomás, 2008)

Las semillas son lisas con pequeños orificios, brillantes y no presentan pelos, abultamientos o estructuras similares en su superficie externa, son elípticas con extremos redondeados. En el exocarpio se encuentran las células que producen mucílago cuando las semillas se hidratan.

La figura 2a muestra una microscopía electrónica de barrido de una semilla de Salvia hispánica, que consiste en la semilla verdadera y el pericarpio que la rodea, la semilla verdadera, se compone de una capa (testa), el endospermo y el embrión que tiene dos cotiledones (figura 2b) (Capitani, 2013).



"Por mi raza hablará el espíritu"

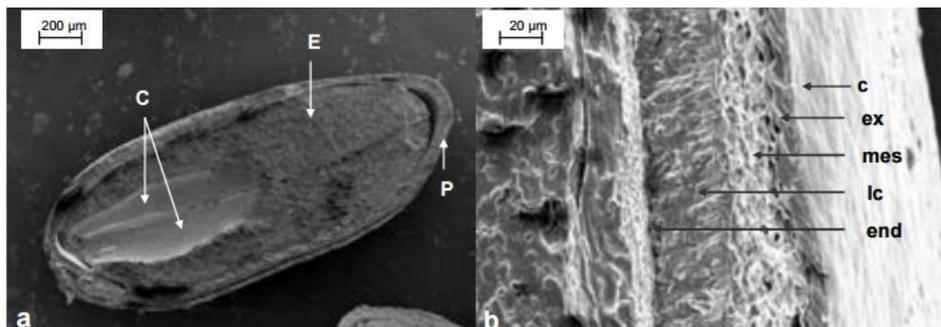


Figura 2. Micrografías de núculas de *Salvia hispanica* L. (a) Sección longitudinal mostrando la estructura interna (x143); (b) sección transversal del pericarpio (x1500). P: pericarpio; E: endospermo; C: cotiledones; c: cutícula; ex: exocarpio; mes: mesocarpio; lc: capa de esclereidas; end: endocarpio (Capitani, 2013).

1.1.1. Composición química

En la Tabla 2 se muestra la composición de la chía en comparación con la de los cinco cereales de mayor importancia del mundo. Sus componentes son significativamente más altos en proteína, lípidos, fibra y cenizas, al compararlo con los otros cultivos. Cabe mencionar que el contenido de lípidos de la chía es excelente como fuente de ácidos grasos omega-3 (Molina, 2008). Los ácidos grasos poliinsaturados como el α -linolénico son muy importantes para la nutrición humana, pero deben suministrarse en los alimentos ya que no puede sintetizarse en el cuerpo humano. Se ha demostrado que el aceite que contiene altos porcentajes de ácido graso ω -3, dado en la dieta, reduce el riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares. Este ácido graso esencial también ha demostrado que tiene una importancia significativa en gran cantidad de compuestos industriales tales como barnices, pinturas y cosméticos, ente otros (Olivos, 2005).

Tabla 2. Energía y composición centesimal correspondiente a diversos granos.

Grano	Energía Kcal/100g	Proteínas	Lípidos	Carbohidratos	Fibra	Cenizas
		%				
Arroz	358	6.5	0.5	79.1	2.8	0.5
Cebada	354	12.5	2.3	73.5	17.3	2.3
Avena	389	16.9	6.9	66.3	10.6	1.7
Trigo	339	13.7	2.5	71.1	12.2	1.8
Maíz	365	9.4	4.7	74.3	3.3	1.2
Chía	550	19-23	30-35	9-41	18-30	4-6

(Ixtaina, 2010)



"Por mi raza hablará el espíritu"

1.1.2. Mucílago

La semilla contiene alrededor de 5% de fibra soluble que aparece como mucílago alrededor de las semillas al colocarlas en agua y que es útil como fibra dietética (Ayerza & Coates, 2001).

El residuo de las semillas de chía después de la extracción es una buena fuente de proteínas (19-23%), fibra dietética (33,9 - 39,9%) y compuestos con actividad antioxidante. También presenta algunas propiedades funcionales interesantes para su uso en la industria de alimentos. Las propiedades funcionales están generalmente asociadas con la presencia de proteínas y también de fibra dietética. Las secreciones vegetales como las pectinas y las gomas, componentes como el mucilago, y agentes quelantes tales como los fitatos son fuentes de fibra dietética soluble; mientras que la celulosa, lignina, algunas fracciones de hemicelulosa, compuestos fenólicos, tales como los taninos y las estructuras de lípidos tales como ceras, suberina y cutina constituyen la fibra dietética insoluble. El mucilago de chía es un carbohidrato complejo con alto peso molecular, es un importante componente de la semilla, que es secretado cuando la semilla entra en contacto con agua, generando soluciones de alta viscosidad (Capitani, 2013).

Se presume que el mucílago se encuentra en las células exteriores que forman la cubierta de la semilla, llamadas células mucilaginosas. La cubierta de la semilla o testa tiene un espesor de $13 \pm 0,41 \mu\text{m}$. Se compone de tres capas: una capa externa, formada por células de paredes delgadas rectangulares con tamaños de $4,2 \pm 0,26 \mu\text{m}$, donde se localiza el mucílago; una capa escleroide de células largas y finas que parecen ser fibras, y el endocarpio, una capa delgada e interior. El gel mucilaginoso de la chía después de un tiempo de hidratación presenta dos capas; una capa interior, formada por estructuras ramificadas y una capa externa que parece nublada y homogénea. Esto se debe a que cuando las semillas entran en contacto con agua, pequeños filamentos aparecen en la superficie que comienzan a estirarse lentamente hasta que quedan completamente extendidos y cuando las semillas están totalmente hidratadas, estos filamentos (fibras mucilaginosas) se desarrollan completamente y las estructuras de la columela (en forma de volcán) se hicieron evidentes distribuidas uniformemente sobre la superficie alrededor de la semilla (Muñoz, et al., 2012). El mucilago y otros componentes contenidos en los residuos de harina de chía después de la extracción de aceite exhiben propiedades fisiológicas y funcionales que dan gran oportunidad a su uso en la industria de alimentos y aplicaciones médicas.



"Por mi raza hablará el espíritu"

1.1.3. Aceite de chía

El cultivo de chía ha sido estudiado principalmente por la calidad de su aceite. La semilla contiene entre 0.25 y 0.38 g de aceite/g de semilla, donde la mayor parte de los constituyentes son triglicéridos, en la que los ácidos grasos poliinsaturados (PUFA's, α -linolenico y ácidos linoleicos) están presentes en altas cantidades (Ayerza, 1997; Martínez et al., 2012). La chía contiene la proporción de ácido α -linolenico más alta (60%) de cualquier fuente vegetal (Ixtaina, 2010).

La Tabla 3 muestra el contenido y la composición del aceite de semilla de chía a partir de cultivos comerciales de Argentina, Bolivia, México y Perú. Como puede observarse, existen diferencias debido a la influencia de los factores ambientales (Ayerza & Coates, 2005)

Tabla 3. Contenido y composición de ácidos grasos de aceite de semilla de chía cultivada en diversos países de América.

País	Aceite (g/ 100 g semilla)	Ácido graso (%)				
		Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	α -linolénico
Argentina	34.0	7.0	3.0	6.7	19.5	63.1
Bolivia	32.7	7.4	2.7	7.1	18.7	63.6
Colombia	29.9	7.5	3.5	7.6	19.2	57.9
México	31.0	6.7	3.3	7.5	19.6	61.6
Perú	32.4	7.2	3.0	6.9	18.4	64.2

(Ayerza & Coates, 2005)

Las fuentes de origen vegetal a nivel terrestre presentan un contenido menor de ácidos grasos saturados con respecto a las fuentes marinas (Ixtaina, 2010). Por otra parte, en lo que respecta al enriquecimiento de alimentos con ω -3, la chía presenta la ventaja de no transmitir el característico "olor a pescado", lo que la diferencia de las otras fuentes previamente mencionadas y con un menor contenido de sodio (Ayerza & Coates, 2005).

La producción comercial de aceites vegetales está basado en la extracción por solventes y prensado (Ixtaina, et al., 2011). El aceite de chía puede ser extraído por diferentes métodos como la extracción por solvente, por prensado o usando CO₂ supercrítico. Algunos experimentos demuestran que el rendimiento de aceite por prensado es mucho menor que la extracción por solventes y la composición de los componentes minoritarios del aceite de semillas de chía, como tocoferoles y polifenoles, son influenciados por el proceso de extracción (Martínez et al., 2012).



"Por mi raza hablará el espíritu"

1.2. Extracción sólido-líquido

En los procesos de alimentos, la extracción es definida como la transferencia de uno o más componentes de un alimento a partir de su material de origen en una fase fluida, seguido de la separación de la fase líquida y la recuperación del componente(s) del fluido (Lebovka et al., 2012).

La extracción de componentes biológicamente activos de las plantas es uno de los enfoques más sostenibles que se pueden emplear. Convencionalmente, una gama de métodos, incluyendo la extracción con solventes, la extracción con fluidos supercríticos etc., son empleados para recuperar productos naturales. La selección del método para aislar los componentes activos con el mejor rendimiento y la más alta pureza de la fuente natural depende principalmente de la naturaleza de los componentes y de la materia prima que será procesada. Estas técnicas de extracción son a menudo limitadas por las resistencias de transferencia de masa, debido a la implicación de más de una fase en el sistema (Jadhav et al., 2009).

La extracción sólido-líquido o lixiviación es la obtención de un componente soluble (sólido o líquido) de un sólido insoluble mediante un disolvente, y puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua. Un proceso de lixiviación generalmente produce dos corrientes de salida: una que es simplemente una solución de soluto y disolvente y la otra que contiene al sólido inerte mezclado con algo de solución soluto/disolvente (Backhurst, Harker & Porter, 1974, Earle, 1998). El mecanismo de la lixiviación puede incluir una solución física simple o la disolución facilitada por una reacción química; sea cual sea el mecanismo, resulta evidente que el proceso se verá favorecido por el aumento de la superficie por unidad de volumen de sólidos que se deban lixiviar y por la disminución de las distancias radiales que se deben atravesar al interior de los sólidos. La disminución del tamaño de partículas contribuye a ambos casos (Perry, 1982).

La sustancia a extraer en un inerte puede ser el sólido soluble o la solución remanente o ligada al inerte. En el primer paso, la difusión debe ir precedida por la disolución de la sustancia sólida. En la segunda fase, se transporta la solución con la sustancia a extraer (se difunde) desde el espacio poroso de la matriz hacia el exterior del sólido. Desde el punto de vista de la cinética, la situación más favorable ocurre cuando la concentración en el líquido es igual a cero (Lebovka et al., 2012)

Para obtener la mayor cantidad de aceite posible, se debe tomar en cuenta diversos factores que afectan la extracción como son:



"Por mi raza hablará el espíritu"

- a) Tiempo de extracción.
- b) Cantidad de disolvente empleado varía en peso/volumen dependiendo de la materia prima de la que se va a extraer.
- c) Temperatura del disolvente. El incremento en la temperatura del disolvente durante la extracción puede favorecer a la misma, sin embargo debe de controlarse puesto que si se excede puede tener efectos desfavorables.
- d) Tipo de disolvente. El tipo de disolvente que empleará para la extracción deberá poseer las siguientes características:
 - Tener alta afinidad por la fracción oleosa de la materia prima.
 - No ser tóxicos ya que el aceite extraído es para consumo
 - Fácil adquisición
 - Tener puntos de ebullición bajos
 - No deben producir productos indeseables durante el proceso de extracción

En el caso de la extracción de aceites, el rendimiento obtenido de las semillas depende de la naturaleza del solvente y el aceite, la temperatura de extracción, el tamaño de partícula de la semilla, el tiempo de contacto (residencia) entre el solvente y la semilla y las condiciones de pretratamiento. Solventes como el hexano, etanol, metanol, éter de petróleo y acetona son usados para la extracción de aceite de vegetales, flores y aceite de semillas. El éter de petróleo, que es un hidrocarburo saturado, compuesto de pentano y hexano con un punto de ebullición en el intervalo de 30-70 °C se puede usar para la extracción de aceite (Mani, Jaya & Vadivambal, 2007).

En un proceso de extracción el disolvente debe, naturalmente, ser capaz de disolver el soluto deseado. Este será útil si la solubilidad del soluto en el disolvente es alta porque esto reducirá la cantidad de disolvente necesaria para extraer una cantidad dada de soluto. Un requisito importante es que el disolvente debe ser razonablemente estable y que no debe reaccionar químicamente con el soluto de una manera tal como para afectar negativamente a las propiedades del soluto; por otra parte el soluto debe ser razonablemente fácil de recuperar a partir del extracto (la solución después del proceso de extracción) en aquellos casos en que el producto deseado es el soluto. Finalmente la elección del disolvente es que debe ser separado fácilmente del refinado (es decir, el residuo). Generalmente las diferencias de densidad son suficientes para lograr un alto grado de separación, aunque en algunos casos la diferencia es tan pequeña que es necesario el empleo de centrifugadoras (Lebovka et al., 2012; Mafart & Béliard, 1994).



El éter de petróleo es una mezcla líquida de diversos compuestos volátiles, muy inflamables, de la serie homóloga de los hidrocarburos saturados o alcanos y no a la serie de los éteres como erróneamente indica su nombre. Algunas de sus características se encuentran en la Tabla 4. El éter se emplea principalmente como disolvente no polar. Es utilizado para la extracción de diversos componentes orgánicos provenientes de materiales vegetales, como la extracción de aceite de *moringa oleífera* (Mani, Jaya & Vadivambal, 2007) y lípidos de *cucúrbita pepo* (López et al., 2009). Vinatoru et al. (1997) señalan que el éter de petróleo produce un alto rendimiento de aceite, al igual que el etanol durante la extracción asistida por ultrasonido de componentes lipofílicos de hinojo y cilantro.

Tabla 4. Características físicas y químicas del éter de petróleo

Apariencia	Líquido incoloro y transparente
Olor	Gasolina o queroseno
Solubilidad	Insoluble en agua
Densidad	0.65 a 0.75
Punto de ebullición	20 – 75 °C
Punto de fusión	-73 °

www.qb.uson.mx

1.2.1. Mecanismo de extracción sólido-líquido

Durante el proceso de extracción, uno o más componentes ("solutos") de la fuente alimentación se transfieren al disolvente. El proceso físico subyacente de la transferencia es que la concentración del soluto en el disolvente es menor que su concentración en la alimentación, de modo que el soluto se difunde desde la alimentación en el disolvente. Sin embargo, el proceso de difusión se ve obstaculizada por una serie de fenómenos.

En primer lugar, habrá alguna interfase entre la alimentación y el disolvente. Si la alimentación es líquida, la interfase entre dos líquidos alentara la difusión. Considerando dos fases líquidas completamente mezcladas, la concentración en la masa de cada fase será la misma en todas partes, excepto cerca de la interfase donde se produce la difusión. Esto se muestra en la Figura 3.

Del lado de alimentación, hay una diferencia de concentración entre la concentración mayor y la concentración en el lado de alimentación de la interfase, y es en esta zona, no completamente mezclada, en el que tiene lugar la difusión.



"Por mi raza hablará el espíritu"

El ancho de la zona de difusión puede ser inferior a un milímetro. Del mismo modo, en el lado disolvente, hay una diferencia de concentración entre la concentración mayor y la concentración de disolvente en el lado de la interfase, y la difusión se produce a través de esta capa estrecha. En la propia interfase, hay una caída en la concentración que refleja la diferencia en el potencial químico a ambos lados de la interfase (Martínez et al., 1998). Estrictamente hablando, la concentración es una aproximación al "potencial químico" del soluto en la alimentación o disolvente. Ya que el potencial químico se define como la tendencia de un componente a escapar de una determinada fase, así, si el potencial químico es alto, el componente tenderá a salir lo más rápido posible de la fase en que se encuentra y al contrario, si es bajo (incluyendo valores negativos), tenderá a permanecer en ella.

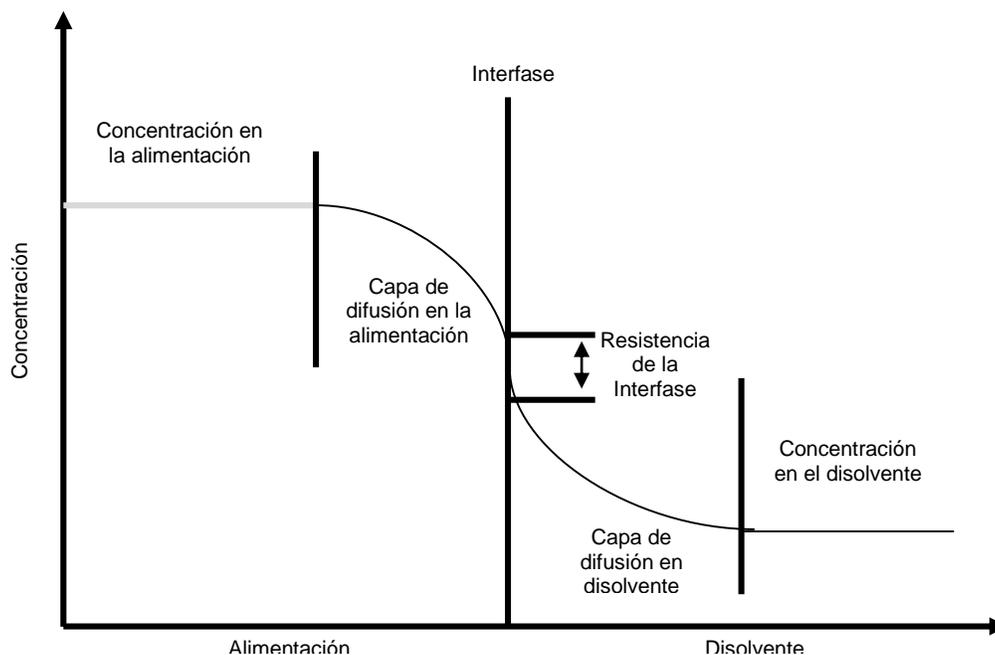


Figura 3. Transferencia de soluto entre dos fases líquidas (Lebovka et al., 2012).

Por lo tanto, tres capas físicas se resisten a la transferencia de masa de la alimentación al disolvente:

- La capa de difusión en el lado de alimentación
- La resistencia a la transferencia de la propia interfase
- La capa de difusión en el lado disolvente



"Por mi raza hablará el espíritu"

En el caso de la elaboración de alimentos, el último de ellos es de poca importancia. Ya que el disolvente es generalmente un líquido de viscosidad baja, lo que significa que puede ser mezclado completamente y el espesor de la capa límite de difusión se puede reducir a un mínimo. El reto en la aplicación de extracción para la elaboración de alimentos es reducir al mínimo las dos primeras resistencias, en la fase de alimentación y en la interfase (Jadhav et al., 2009).

El análisis de una operación de extracción depende de la posibilidad de establecer condiciones de equilibrio y de operación. En una operación de extracción, en la cual el sólido se va a lixiviar con una cantidad de disolvente mayor que la necesaria para disolver todo el soluto soluble, en dicha operación el sólido no adsorbe de modo preferente ni al disolvente ni al soluto. Si se proporciona un tiempo adecuado de contacto entre el sólido y el disolvente, todo el soluto se disuelve, entonces, la mezcla es una suspensión de sólidos insolubles sumergidos en una solución de soluto en el disolvente. Luego, las fases insolubles se separan físicamente por sedimentación, filtración o drenado y toda la operación constituye una etapa.

En el caso de la extracción del soluto contenido en una matriz sólida se supone que todo el soluto se disuelve en una etapa en el cual se obtiene la separación deseada. Sin embargo, no es posible separar todo el líquido del sólido. En la práctica, la eficiencia de las etapas es generalmente bastante menor ya que es posible que el soluto no se haya disuelto por completo debido a un tiempo insuficiente de contacto; o que probablemente sea imposible realizar una perfecta separación mecánica del líquido-sólido, así que los sólidos que salen de la etapa siempre retendrán cierta cantidad de líquido y de soluto disuelto asociado. Cuando el soluto es adsorbido por el sólido, la sedimentación o drenaje imperfectos darán una eficiencia menor de etapa, aunque se logre el equilibrio entre las fases líquida y sólida. Por ejemplo, en la extracción de aceite de semillas de soya por medio de hexano y otros componentes hidrocarbonados, las semillas retienen, una vez sedimentadas, un peso igual al suyo, o mayor, de disolución que contiene una fracción de aceite. Las condiciones de equilibrio son simples porque la concentración del aceite es la misma en la disolución que se ha separado y en la que retenido la semilla (Treybal, 1988; Earle, 1998).

Por lo general, es más sencillo utilizar las condiciones prácticas en el equilibrio, las cuales consideran directamente la eficiencia de las etapas; pueden utilizarse completamente o en parte. En los casos más sencillos se debe trabajar



"Por mi raza hablará el espíritu"

con sistemas de tres componentes, que contienen el disolvente puro (A), el sólido acarreador insoluble (B) y el soluto soluble (C).

La concentración de sólido insoluble B en cualquier mezcla o suspensión se expresará como $N = \text{masa B} / \text{masa (A + C)}$, sin importar si el sólido está o no humedecido con el líquido. Las composiciones del soluto C se van a expresar como fracciones peso en base libre de B: $x = \text{fracción peso de C en la solución efluente de una etapa (en base libre de B)}$; $y = \text{fracción peso de C en el sólido o lechada (base libre de B)}$. El valor de "y" debe incluir todo el soluto C asociado con la mezcla, incluso el que está disuelto en la solución adherida y el soluto no disuelto o adsorbido. Si el sólido está seco, como puede estar antes de que empiecen las operaciones de lixiviación, N es la relación entre los pesos de la sustancia insoluble y la soluble; entonces, $y = 1.0$. Para el disolvente puro A, $N = 0$, $x = 0$.

El sistema de coordenadas se parece entonces al de la Figura 4. En un caso simple de una mezcla de sólido insoluble, de la cual se ha lixiviado todo el soluto; está suspendida en una solución del soluto en un disolvente, como se representa mediante el punto M_1 . La concentración de la solución clara es x y la relación solido insoluble/solución es N_{M1} . Siendo el sólido insoluble no adsorbente. Si esta mezcla se deja sedimentar, el líquido claro que puede separarse estará representado por el punto R_1 ; el lodo restante será el sólido insoluble suspendido en una pequeña cantidad de la solución. La composición de la solución en la suspensión será la misma que la del líquido claro separado, de forma que $y^*=x$. La concentración del sólido B en la lechada N_{E1} dependerá del tiempo θ_1 que se dejó sedimentar, de modo que el punto E representa la suspensión.



"Por mi raza hablará el espíritu"

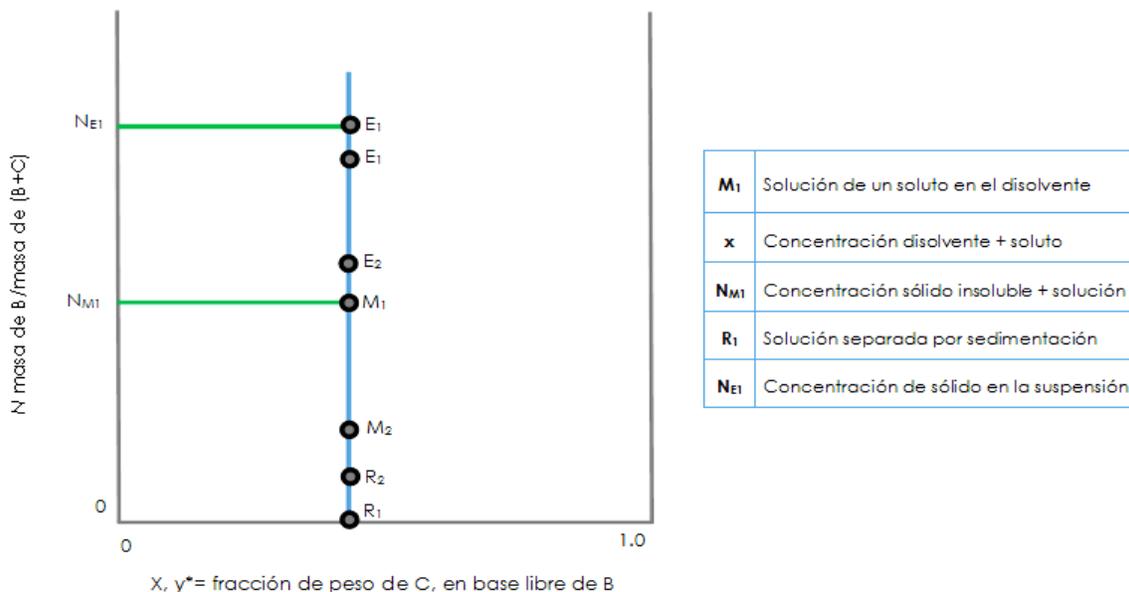


Figura 4. Concentraciones en la lixiviación y lavado (Treybal, 1988).

La línea E_1R_1 es una línea de unión vertical que une los puntos que representan las dos corrientes efluentes, líquido claro y suspensión. Si las circunstancias descritas se mantienen en una lixiviación real, los puntos E_1 y R_1 pueden tomarse como las condiciones prácticas de equilibrio para esa lixiviación. Claramente, si se da menos tiempo para la sedimentación, por ejemplo θ_1' , los lodos estarán menos concentrados en sólidos insolubles y se pueden representar por el punto E_1' . Habrá algún valor máximo de N para el lodo, valor que corresponde a la altura final sedimentada del lodo, sin embargo, en la práctica generalmente se da muy poco tiempo para lograrlo. Puesto que la concentración de sólido insoluble en un lodo sedimentado por cierto tiempo depende de la concentración inicial en la lixiviación, una mezcla M_2 sedimentada durante un tiempo θ_1 puede producir un lodo que corresponda al punto E_2 . Si el sólido no se sedimenta hasta dar una solución absolutamente clara, si se separa demasiada solución del lodo sedimentado de forma que acarree una pequeña cantidad de sólido, o si el sólido B se disuelve un poco en la solución, la solución separada estará representada por algún punto como R_2 , ligeramente arriba del eje inferior de la gráfica. Pueden interpretarse de modo similar las composiciones obtenidas cuando los sólidos húmedos se filtran o drenan de la solución en lugar de sedimentarse o cuando se espesan continuamente.

Las características de la sedimentación o espesamiento de una suspensión dependen de la viscosidad y densidad relativa del líquido en el cual el sólido está



"Por mi raza hablará el espíritu"

suspendido. Como estas dependen a su vez de la composición de la solución, es posible obtener datos experimentales acerca de cómo las composiciones de los sólidos espesados varían con la composición de la solución; estos datos se grafican sobre el diagrama como las condiciones prácticas en el equilibrio. Sin embargo, es evidente que en cualquier caso se deben obtener en condiciones de tiempo, temperatura y concentraciones idénticas a las que se van a utilizar en el proceso para las cuales se están haciendo los cálculos.

La Figura 5 representa un caso en que no hay adsorción de soluto; por eso, la solución separada y la solución asociada con el sólido tienen la misma composición y las líneas de unión son verticales. Esto se muestra en la figura inferior donde una curva xy idéntica a la línea a 45° ; un coeficiente de distribución m , definido como y^*/x , es igual a la unidad. La línea KL es horizontal; esto indica que los sólidos poseen el mismo grado de sedimentación o drenaje en todas las concentraciones de soluto. En algunas aplicaciones prácticas, los sólidos pueden retener cantidades diferentes de disolvente en algunas etapas de la instalación; esto puede ser debido por ejemplo al aumento de la concentración en las etapas en las que la viscosidad del extracto es mayor, siendo recta la línea de operación. A nivel industrial es posible regular la operación de los espesadores continuos para que esto suceda, las condiciones se conocen como "flujo inferior constante". La solución en este caso no contiene sustancia B, ni disuelta ni suspendida (Geankoplis, 1998; Treybal, 1988; Earle, 1998).

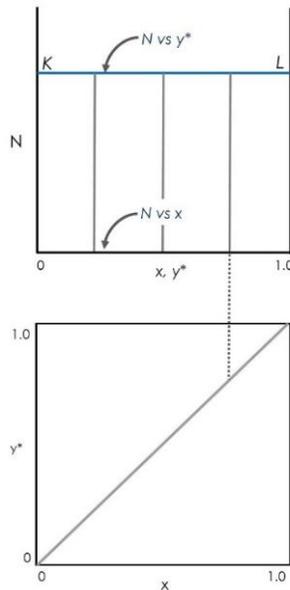


Figura 5. Diagrama en el equilibrio (Geankoplis, 1998).



En la lixiviación de un soluto insoluble disperso a través del sólido, la disminución en la eficiencia de la etapa puede ser el resultado tanto de un tiempo insuficiente de contacto como de la separación mecánica incompleta del líquido y el sólido. En este caso, es posible (aunque no necesario) distinguir experimentalmente entre los dos efectos; con este fin, se efectúan mediciones de la cantidad y composición del líquido retenido sobre el sólido después de un tiempo corto y después de un tiempo largo de contacto; este último se utiliza para establecer las condiciones en el equilibrio.

1.2.2. Lixiviación en una etapa

Considérese la lixiviación real o etapa de lavado simple de la Figura 6. El círculo representa la operación completa, incluyendo el mezclado del sólido y del disolvente de lixiviación y la separación mecánica de las fases insolubles resultantes mediante cualquier recurso utilizable. Los pesos de las distintas corrientes se expresan como masa en una operación por lotes, o como masa-tiempo [o masa/área (tiempo)] para flujo continuo. Como para la mayoría de los fines el sólido B es insoluble en el disolvente y dado que se obtiene una solución de lixiviación líquida clara, el sólido B descargado en los sólidos lixiviados se tomará como el mismo que en los sólidos por lixiviar. Por definición de N,

$$N = N_F F = E_1 N_1 \tag{1}$$

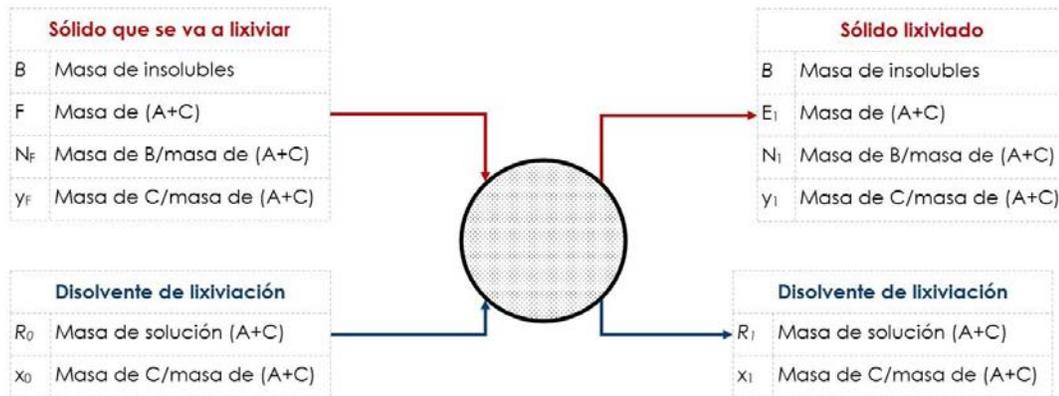


Figura 6. Lixiviación en una etapa (Treybal, 1988).

Un balance de soluto (C),

$$F y_F + R_0 x_0 = E_1 y_1 + R_1 x_1 \tag{2}$$



"Por mi raza hablará el espíritu"

Un balance de disolvente (A),

$$F(1 - y_F) + R_0(1 - x_0) = E_1(1 - y_1) + R_1(1 - x_1) \quad (3)$$

Y un balance de la "solución" (soluto + disolvente),

$$F + R_0 = E_1 + R_1 = M_1 \quad (4)$$

El mezclado de los sólidos que se van a lixiviar y el disolvente de lixiviación produce una mezcla de masa M_1 libre de B tal que

$$N_{M_1} = \frac{B}{F+R_0} = \frac{B}{M_1} \quad (5)$$

$$y_{M_1} = \frac{y_F F + R_0 x_0}{F + R_0} \quad (6)$$

Estas relaciones pueden mostrarse en el sistema de coordenadas de la Figura 7, el punto F representa el sólido por lixiviar y R_0 el disolvente de lixiviación. El punto M_1 , que representa la mezcla global, debe caer sobre la línea recta que une R_0 y F. Los puntos E_1 y R_1 que representan las corrientes efluentes, están ubicados en extremos opuestos de la línea de unión a través de M_1 ; sus composiciones se pueden leer en el diagrama.

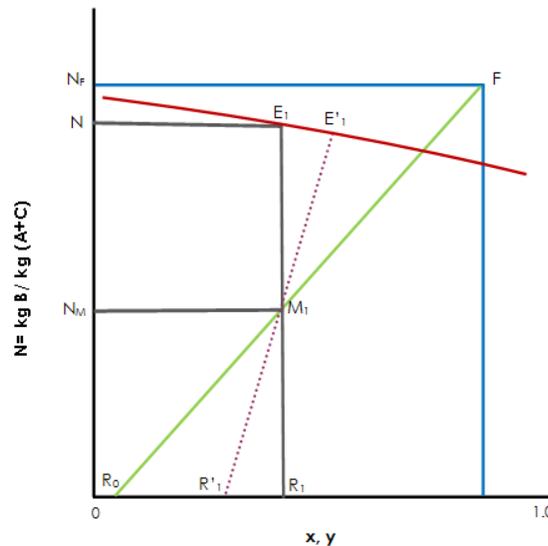


Figura 7. Lixiviación en una etapa (Treybal, 1988).



"Por mi raza hablará el espíritu"

Si los datos en el equilibrio de la Figura 7 se obtuvieran experimentalmente después de un tiempo largo de contacto entre el sólido y el líquido, y si por lo tanto representan la mala separación mecánica del líquido y el sólido únicamente, entonces en una etapa real habrá una ineficiencia adicional debida al tiempo corto de contacto. Por tanto, las corrientes efluentes pueden representarse mediante los puntos E'_1 y R'_1 en la figura; puede adscribirse a esta representación una eficiencia de la etapa $(y_F - y_1')/(y_F - y_1)$. Cuando la curva en el equilibrio se haya obtenido con un tiempo de contacto que corresponde a la lixiviación real, la línea de unión $E_1 R_1$ dará directamente la composición del efluente (Treybal, 1988).

De este modo se obtiene el comportamiento de una extracción en la experimentación y la diferencia entre los diferentes métodos, ya que la ubicación de las corrientes efluentes cambiará en base a las concentraciones obtenidas y al tiempo de extracción.

1.2.3. Transferencia de masa por difusión

La difusión se refiere a la propiedad de transporte de materia a escala molecular de cada componente del sistema de un lugar a otro. Tiene su origen conceptual en la teoría cinética de los gases. Usualmente en sistemas complejos se utiliza para describir la velocidad con que un determinado componente del sistema se transfiere de un lugar a otro del mismo, aunque los mecanismos por los que esta transferencia ocurre no respondan a una pura difusión molecular, que tiene lugar cuando existen en el sistema gradientes de concentración, y las sustancias se transfieren de una región a otra impulsadas por el movimiento aleatorio de las moléculas. En algunas ocasiones la transferencia de materia ocurre por la acción de gradientes de presión (flujo capilar, flujo hidrodinámico) (Martínez, et al., 1998).

La ecuación general del transporte de masa molecular, está dada por:

$$\begin{array}{l} \text{[velocidad} \\ \text{de} \\ \text{transferencia} \\ \text{de masa]} \end{array} = \begin{array}{l} \text{[coeficiente de} \\ \text{transferencia de} \\ \text{masa]} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{[fuerza} \\ \text{impulsora]} \end{array}$$

La fuerza impulsora puede ser el gradiente de concentración, de presión o composición de acuerdo al sistema de estudio (Carrasco, 2011).



"Por mi raza hablará el espíritu"

En alimentos, los fenómenos difusionales son la base de todos los procesos de transferencia de materia ocurridos durante el procesado o almacenamiento de los alimentos. Por tanto el conocimiento de sus bases físicas (ecuaciones y modelos) así como su análisis experimental es de gran importancia para el estudio y modelización de procesos alimentarios, como los procesos extractivos de café, té, azúcar, grasas etc. La velocidad de los diferentes procesos de transferencia de masa dependen de:

- La velocidad de transporte en el interior del producto: propiedades del producto, difusión etc.
- La velocidad de transporte en la interfase y en el medio exterior: coeficientes de transferencia.
- Longitud característica del producto en que ocurre el transporte: relación superficie/volumen del producto.

El control de los procesos de transferencia de masa son responsables del deterioro de los alimentos, la definición de vida útil de un producto se hace necesariamente en función de la difusión de: agua, aromas, grasas y otros componentes en el alimento (Martínez et al., 1998).

La velocidad de difusión de una sola especie en un solo fluido puede ser descrita por la ley de Fick.

$$J_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (7)$$

Donde J_A es la velocidad de difusión ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), C es la concentración (mol m^{-3}), D_{AB} es el coeficiente de difusión del soluto A en el disolvente B ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), x_A es la fracción molar de A en B, y z es la dirección de la difusión.

Cuando un alimento sólido se somete a un proceso de reducción de tamaño este puede ser tan intenso que la energía producida puede hacer que las sustancias lábiles se alteren. Sin embargo, la regla general es válida, un área superficial grande acelerará la tasa de extracción (Lebovka et al., 2012).

A partir de la ecuación de velocidad (primera Ley de Fick) y realizando un balance de materia en el sistema en estado estacionario se llega a la segunda Ley de Fick que describe en forma diferencial la relación entre la concentración y el tiempo en un punto dado del sistema.



"Por mi raza hablará el espíritu"

$$\frac{dx_A}{dt} = D_{AB} \frac{d^2 x_A}{dz^2} \quad (8)$$

Se han descrito dos tipos de soluciones para la ecuación diferencial (Crank, 1975 citado por Martínez *et al.*, 1998):

- Series de la función error, adecuadas para la solución numérica a tiempos cortos, es decir, en las estadías tempranas del proceso de difusión.
- Series trigonométricas que convergen mejor para tiempos largos o cuando el proceso de difusión ha progresado.

La aplicación de las ecuaciones *fickianas* para modelar los cambios de composición ocurridos en el sistema durante un proceso de transferencia de masa suele dar buenos resultados. No obstante, como consecuencia de la simultaneidad de actuación de distintos mecanismos y la imposibilidad de desacoplamiento de los mismos, las ecuaciones difusionales se utilizan de forma empírica, siendo los coeficientes obtenidos de pseudodifusión, o difusividades aparentes o eficaces y no una verdadera difusividad molecular.

Las ecuaciones difusionales son aplicables a datos experimentales, de la concentración media del producto vs tiempos obtenidos de experiencias diseñadas en aras a determinar el coeficiente de difusión de un determinado componente del producto. La utilización de las ecuaciones debe cumplir con las condiciones de entorno en que la ecuación ha sido deducida (geometría del producto, concentración inicial homogénea, concentración constante de la interfase).

La integración se ha realizado para distancias geométricas del sistema con flujo unidireccional: placa infinita, cilindro infinito y esfera; en la Tabla 5 de muestran las ecuaciones difusionales con un solo término de la serie.



"Por mi raza hablará el espíritu"

Tabla 5. Ecuaciones difusionales con un solo término del desarrollo en serie.

Condiciones	Placa infinita	Cilindro infinito	Esfera
Tiempos cortos	$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2}$	$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi r^2} \right)^{1/2}$	$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{\pi r^2} \right)^{1/2}$
Tiempos largos	$Y = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{4l^2}\right)$	$Y = \frac{4}{5.783} \exp\left(\frac{-5.783Dt}{r^2}\right)$	$Y = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{r^2}\right)$

(Martínez et al., 1998)

Si los datos experimentales cumplen las condiciones para una convergencia de las ecuaciones de tiempos cortos o largos, la ecuación correspondiente ajusta bien estos datos utilizando un solo término del desarrollo en serie. Por consiguiente, es frecuente tratar los datos experimentales representando los valores $\ln Y$ vs tiempo (t), para ajustar la ecuación de tiempos largos (siendo $Y=1 - M_t/M_\infty$ la fuerza impulsora reducida), o bien M_t/M_∞ vs la raíz cuadrada del tiempo para ajustar la ecuación de tiempos cortos.

El valor de la pendiente del tramo lineal de las curvas obtenidas según estas representaciones está relacionado con el coeficiente de difusión.

Desde un punto de vista práctico en la Tabla 6 se muestran los intervalos donde converge mejor cada una de las soluciones de la ecuación de Fick. En cada uno de estos intervalos pueden utilizarse la correspondiente ecuación con un solo término del desarrollo en serie.

Tabla 6. Intervalos aproximados de aplicación de las soluciones de la ecuación de Fick para tiempos cortos y tiempos largos.

Ecuación	Número Fick	Tiempo	Y	M_t/M_∞
Tiempos cortos	$D_t/l^2 < 0.5 - 0.6$	$\ll 1/D$	$1 - 0.4$	$0 - 0.6$
Tiempos largos	$D_t/l^2 > 0.5$	$\gg 1/D$	$0.6 - 0$	$0.4 - 1$

(Martínez et al., 1998)

Un aspecto importante en la utilización de las ecuaciones difusionales en alimentos, consecuencia de su aplicación empírica, es que no son extrapolables



"Por mi raza hablará el espíritu"

fuera del intervalo de condiciones experimentales en que han sido ajustadas; así como también el producto puede sufrir cambios dependiendo de las condiciones de experimentación que puede afectar el valor de D (coeficiente de difusión) como cambios de estructura, volumen, reacciones irreversibles, etc. en función al nivel de humedad o cambios de temperatura en el proceso (Martínez *et al.*, 1998).

1.2.4. Difusión en una esfera

Si nos limitamos a los casos en los que la difusión es únicamente radial, la ecuación de difusión para un coeficiente de difusión constante puede escribirse en coordenadas esféricas como sigue:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) \quad (9)$$

Si consideramos la esfera con una concentración inicialmente uniforme C_0 y una concentración superficial constante C_1 , la solución de la ecuación de difusión para tiempos largos es la siguiente:

$$\frac{C-C_1}{C_0-C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{r n \pi}{a} \exp \frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2} \quad (10)$$

La concentración en el centro de la esfera puede calcularse tomando límites cuando $r \rightarrow 0$, lo que resulta,

$$\frac{C-C_1}{C_0-C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2} \quad (11)$$

La cantidad global de sustancia que entra o sale de la esfera viene dada por la ecuación integrada,

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2} \quad (12)$$

Siendo M_t la cantidad de sustancia que entra por difusión en la esfera en un tiempo t , y M_{∞} la cantidad que entraría por difusión si se dejará el tiempo suficiente como para que alcanzara el equilibrio.

La selección de la ecuación respecto a los tiempos resultará del cálculo de Y (fuerza impulsora reducida) que es la relación de las concentraciones y el ajuste a cada ecuación, donde:



"Por mi raza hablará el espíritu"

$$Y = \frac{C - C_1}{C_0 - C_1} \quad (13)$$

C_0 es la concentración uniforme o inicial, C_1 es la concentración constante o al equilibrio y C es la concentración en esa etapa.

Para el presente trabajo se calculó el coeficiente de difusión para una geometría esférica considerando que el soluto se difundirá de manera desordenada de un punto de mayor concentración a otro de menor en las direcciones x , y , z (Carrasco, 2011).

1.3. Métodos de extracción

1.3.1. Extracción de aceite con equipo Soxhlet

La determinación del contenido total de aceite en semillas oleaginosas es de suma importancia para la industria ya que el precio de la materia prima es una función de su riqueza en el producto final, comercial. Tradicionalmente, esta determinación se ha basado en la lixiviación de semillas molidas con un disolvente orgánico y pesando el residuo después de la evaporación del disolvente a partir del extracto. El procedimiento más utilizado para la eliminación de la grasa de la matriz sólida sigue siendo la extracción Soxhlet convencional (IUPAC Standard Method 1.122 (IUPAC, 1992)), que es sencillo y barato.

La extracción por Soxhlet consiste en un método de extracción sólido-líquido. El fundamento radica en la afinidad de los disolventes por la fracción no polar que compone al aceite, lo que permite su total solvatación y facilitando la obtención del aceite eliminado el disolvente con una destilación simple y además permitiendo su recuperación para volver a ser empleado en el proceso.

En el esquema del equipo de extracción (Figura 8), el matraz es calentado hasta que el disolvente orgánico se evapora; el vapor del disolvente atraviesa el cartucho que contiene la muestra ascendiendo por el contenedor hasta el refrigerante. Cuando el vapor del disolvente llega al refrigerante éste condensa y cae en forma líquida de nuevo en dirección al matraz pero, en su camino éste baña a la muestra (para que esto ocurra la muestra debe estar perfectamente seca y finamente dividida).



"Por mi raza hablará el espíritu"

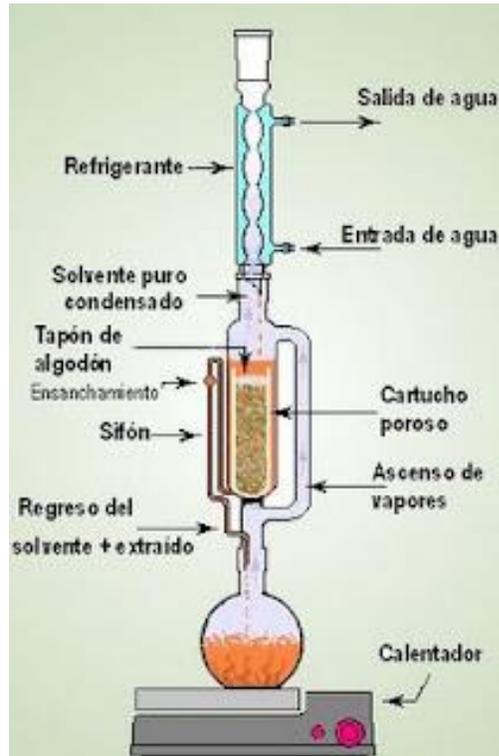


Figura 8. Equipo de extracción por método Soxhlet.

Cuando el proceso de disolución se da por finalizado se añade una última etapa: la evaporación. El disolvente se evapora por calentamiento concentrando la muestra. Las ventajas de extracción son:

- El disolvente y la muestra están en contacto íntimo y repetido. De manera que se mejora la extracción porque siempre se emplea un disolvente limpio.
- El disolvente proviene de una condensación luego pasa a estado líquido con alta temperatura, favoreciendo la solubilidad del compuesto.
- No se requiere filtración posterior. El disolvente orgánico se evapora quedando solo el compuesto a extraer.
- Gran capacidad de recuperación.
- Instrumentación simple.

Los inconvenientes de la extracción Soxhlet son:

- Es un proceso extremadamente lento e imposible de acelerar.
- Se requiere gran cantidad de disolvente.



"Por mi raza hablará el espíritu"

- Inaplicable a compuestos termolábiles, que se descompongan con el calor o reaccionen.
- Necesidad de una etapa final de evaporación.

El éxito de una extracción y la técnica que se va a utilizar dependen con mucha frecuencia de cualquier tratamiento anterior que se le pueda dar al sólido. En algunos casos, las pequeñas partículas del material soluble están completamente rodeadas de una matriz de materia insoluble. Entonces el disolvente se debe difundir en la masa y la solución resultante hacia el exterior antes de poder lograr una separación. La trituración y molienda de estos sólidos acelerará bastante la acción de lixiviación, porque las porciones solubles son entonces más accesibles al disolvente. Cuando la sustancia soluble está distribuida más o menos uniformemente en el sólido o aún en solución del sólido, la acción de lixiviación puede proporcionar canales para el paso del disolvente fresco y tal vez no sea necesaria una molienda muy fina (Treybal, 1988).

1.3.2. Extracción asistida por ultrasonido

Se define ultrasonido como una forma de energía que viaja en ondas de sonido iguales o mayores a 20000 vibraciones por segundo (Knorr et al., 2004 citado por Robles & Ochoa, 2012). Otra definición dada por Chemat, Khan & Zill-e-Huma (2010), señalan que los ultrasonidos son ondas mecánicas que necesitan un medio elástico para extenderse y que la diferencia entre el sonido y el ultrasonido es la frecuencia de la onda, las frecuencias de onda de sonido son percibidas por el oído humano (de 16 Hz a 16-20 kHz) mientras los ultrasonidos tienen frecuencias por encima de la percepción del oído humano pero por debajo de las frecuencias de las microondas (de 20 kHz a los 10 MHz).

Las ondas de sonido pueden ser paralelas o perpendiculares a la dirección del desplazamiento a través del material (Figura 9), y son denominadas como ondas longitudinales y transversales. En las ondas longitudinales (Figura 9a), la dirección de las partículas en movimiento es la misma que el movimiento de la onda. Estas ondas son capaces de viajar en sólidos, líquidos, o gases, y son por lo tanto ampliamente utilizadas en las aplicaciones ultrasónicas. Las ondas longitudinales tienen una longitud de onda corta con respecto a las dimensiones del transductor que producen haces bien definidos, y tienen una alta velocidad. En las ondas transversales (Figura 9b) (cizallamiento), el movimiento de las partículas es perpendicular a la dirección de propagación de la onda, por lo tanto los líquidos y los gases no soportan el esfuerzo de cizallamiento en condiciones normales, las



"Por mi raza hablará el espíritu"

ondas transversales sólo se pueden propagar a través de los sólidos. La velocidad de estas ondas depende del material (Rahman, 2007).

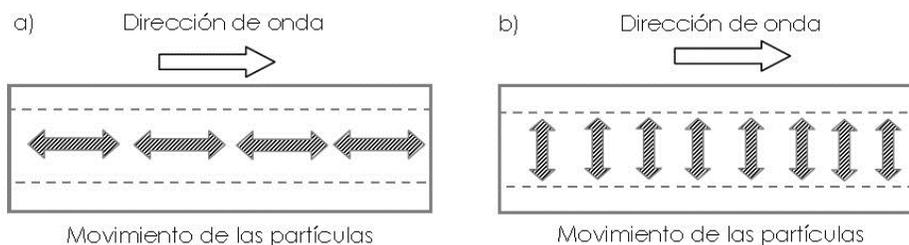


Figura 9. Tipos de onda: a) Ondas longitudinales, b) Ondas transversales (cizalla) (Rahman, 2007)

Debido a que las ondas de sonido pasan a través de un medio elástico, que induce un desplazamiento longitudinal de las partículas, la fuente de la onda de sonido actúa como un pistón en la superficie del medio, resultando en una sucesión de fases en el medio de compresión y descompresión. Cuando el pistón está en su posición abierta induce una compresión en el medio y cuando el pistón está en su posición contraída crea una fase expansiva.

Cada medio tiene una distancia molecular crítica: por debajo de este valor crítico, el líquido se mantiene intacto, pero por encima de esta distancia, el líquido se descompone y se pueden generar vacíos en el líquido. En el caso de ultrasonidos, si el ciclo de descompresión es lo suficientemente fuerte, la distancia entre las moléculas contiguas puede alcanzar o incluso superar la distancia molecular crítica del líquido. Los vacíos creados en el medio son las burbujas de cavitación que son responsables del efecto ultrasónico. De hecho las burbujas de cavitación son capaces de crecer durante las fases de expansión y disminuir de tamaño durante los ciclos de compresión. Cuando el tamaño de estas burbujas alcanza un punto crítico estas colapsan durante un ciclo de compresión y liberan grandes cantidades de energía. La temperatura y la presión en el momento del colapso han sido estimadas en hasta 4,727 °C y 2,000 atm en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente. Esto crea puntos de acceso que son capaces de acelerar drásticamente la reactividad química en el medio. Cuando estas burbujas se colapsan sobre la superficie de un material sólido, liberan alta presión y temperatura generando microjets dirigidos hacia la superficie sólida. Estos microjets son los responsables del efecto desengrasante de ultrasonidos en superficies metálicas que se utilizan ampliamente para materiales de limpieza y en



"Por mi raza hablará el espíritu"

la industria alimentaria para la extracción de compuestos vegetales (Chemat, Khan & Zill-e-Huma, 2010).

La cavitación ultrasónica es descrita como un fenómeno físico basado en la creación de un pequeño vacío y burbujas de gas-vapor, y de su pulsación e implosión. Esto sucede cuando el líquido está bajo la influencia de presiones cambiantes causada por las ondas de ultrasonido. Cuando la intensidad de ultrasonidos excede el umbral de cavitación, las fuerzas de cohesión del líquido pueden ser superadas. En los espacios de menor presión, son creadas pequeñas burbujas de vacío. Las burbujas aumentan su tamaño en poco tiempo, se llenan con vapores o líquidos y gases disueltos en el líquido, y, después de algún tiempo, desaparecen.

La cavitación en la frontera líquido-sólido causa un rápido flujo del líquido que crea fuerzas de cizallamiento significantes. Estas se someten a cambios físicos, resultando en la superficie de separación, erosión y desintegración de las partículas. Debido a que en este fenómeno son expuestas nuevas capas de la superficie, en las cuales se intensifica la difusión. Observaciones microscópicas de tejidos vegetales y animales que fueron sometidos a extracción con ayuda de ultrasonido confirman que hay dos fenómenos responsables del proceso (Lebovka, 2012):

- a) Aumento de la difusión de elementos a través de las membranas celulares.
- b) Extracción de las estructuras celulares de las células dañadas por la cavitación.

Cuando una burbuja de cavitación colapsa, una de las paredes de la burbuja pasa a través de otra, formando así un microjet de alta velocidad. Esto se muestra en la Figura 10. El impacto de la cavitación aumenta el número de colisiones entre partículas e intensifica el flujo del líquido dentro del medio.



"Por mi raza hablará el espíritu"

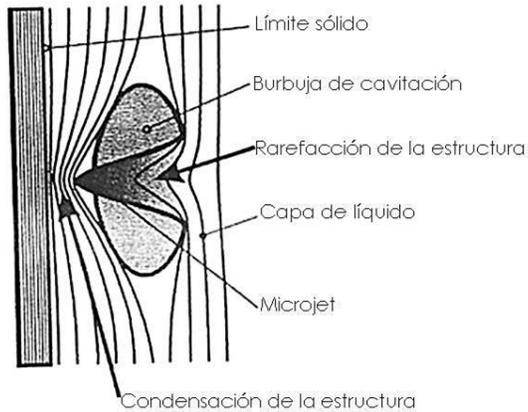


Figura 10. Fenómeno de cavitación en el límite de la fase sólida (Lebovka, 2012)

Como se muestra en la Figura 11 una burbuja de cavitación se genera cerca de la superficie del material vegetal (a), después durante el ciclo de compresión, esta burbuja colapsa (b) y un microjet es creado y dirigido hacia la matriz de la planta (b y c). La alta presión y temperatura involucrados en el proceso destruirá las paredes celulares de la matriz del material vegetal y su contenido será liberado al medio (d).

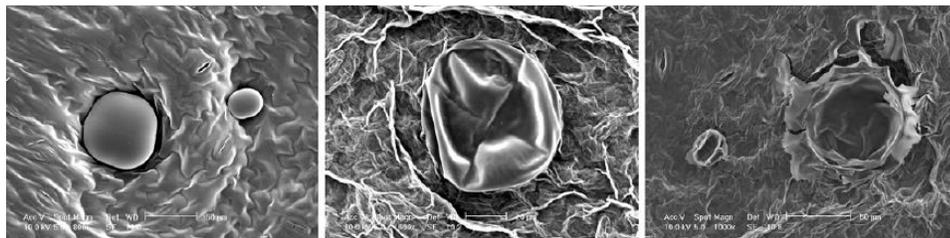
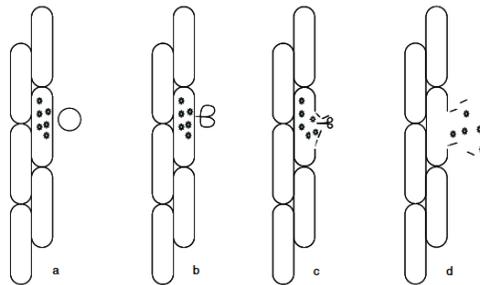


Figura 11. Colapso de la burbuja de cavitación y la liberación de material vegetal: ejemplo de extracción de aceite esencial de albahaca (Chemat et al., 2010).



"Por mi raza hablará el espíritu"

Cuando la extracción sólido líquido es asistida por ultrasonidos los posibles beneficios de su aplicación en la extracción son la intensificación de la transferencia de masa, mejorando la penetración de disolvente en el tejido vegetal y los efectos capilares. Todos estos efectos hacen fácil el acceso del solvente a la célula de la planta. El colapso de las burbujas de cavitación cerca de las paredes espera producir la ruptura celular junto con una buena penetración del disolvente en ellas, a través de los jets de tipo ultrasónico (Da Porto, et al., 2013).

En la Figura 12 se muestra el proceso de extracción asistido por ultrasonido el cual es parecido a la lixiviación.

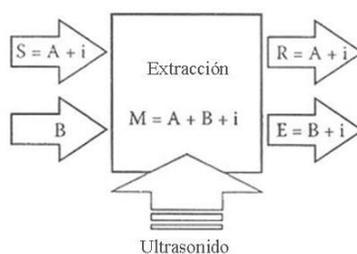


Figura 12. Principio de extracción asistida por ultrasonido (S, sólido; A, matriz sólida; i, soluto; B, disolvente; M, mezcla; E, extracto; R, residuo) (Lebovka et al., 2012).

El componente deseado (i) contenido en el componente sólido (A) es separado usando un disolvente líquido (B) en el cual el soluto (i) es soluble. La mezcla (M) es tratada con ultrasonido. Durante el contacto del solvente (B) y el componente sólido (A), el soluto (i) es extraída del sólido (S) en el disolvente (B). Por lo tanto, las composiciones de la fase cambian. Después del periodo de contacto, la mezcla (M) es dividida en dos corrientes: la de desbordamiento (E) que consiste en el soluto (i) en el disolvente (B) y la de agotamiento (R) que consiste en los componentes sólidos insolubles (A) con un poco de solución (i) adherida a ellos.

Por lo tanto el uso de ultrasonido es de gran ventaja ya que el proceso de separación es en una sola etapa favoreciendo los tiempos de obtención de componentes y en la transferencia de masa.

1.4. Reducción de tamaño

La reducción de tamaño es una operación unitaria que aumenta la biodisponibilidad de los contenidos de nutrientes presentes en los alimentos. La molienda es una operación mecánica donde uno o más número de fuerzas actúan sobre el material para reducir el tamaño a partículas más finas. Mientras mayor sea



"Por mi raza hablará el espíritu"

la cantidad de fuerza aplicada, más fino será el tamaño de las partículas del producto terminado. Después de la reducción mecánica del sólido en partículas más pequeñas o finas estas se clasifican o agrupan de acuerdo a su tamaño. La molienda es una operación muy extensa, en ella se utiliza solo 1% de la energía impartida al material que es utilizada para crear nuevas áreas de superficie o el debilitamiento de los enlaces entre las partículas y el 99% de energía restante se disipa en forma de calor y otra forma de energía, en el aumento de la temperatura del producto molido (Meghwal & Gaswani, 2013).

Las características del material a procesar afectan en mucho a la operación y constituyen una guía insustituible en la elección del equipo a utilizar. Una lista por orden de importancia es la que sigue:

- Propiedades abrasivas
- Resistencia a la ruptura
- Friabilidad
- Estructura
- Coeficiente de fricción
- Contenido de humedad
- Contenido de aceites y grasas
- Tendencia en adherirse, empastarse
- Inflamabilidad, toxicidad, carácter explosivo
- Posibilidad de deterioro y contaminación por oxidación o temperatura elevada
- Propiedades corrosivas

Considerando que las características más importantes para este trabajo son el alto contenido de aceites que exigen trabajar a temperaturas bajas que transforman el producto en uno altamente friable y que de no ser así el equipo no funcionaría por empastamiento. Siendo la friabilidad la tendencia a la fractura de cada material que va variando con la reducción de tamaño. En general, la potencia necesaria aumenta mucho con la disminución de tamaño y la disminución de temperatura favorece la operación. Así como también la influencia de la temperatura es importante ya que de controlarse se controlarían dos tipos de dificultades; primero, el ablandamiento del material y la obturación del en la salida del producto y segundo, si el material es termosensible, podrá deteriorarse, buscándose como solución proveer entradas y circulación de aire en los equipos, el uso de fluidos a presión o el enfriamiento de la alimentación con nieve carbónica o nitrógeno líquido (Helman, 1984).



"Por mi raza hablará el espíritu"

Los cuerpos vegetales y animales tienen una estructura celular, los productos que se van a lixiviar a partir de estos materiales se encuentran generalmente dentro de las células. Si las paredes celulares permanecen intactas después de la exposición a un disolvente adecuado, entonces en la acción de lixiviación interviene la ósmosis del soluto a través de las paredes celulares. Este puede ser un proceso lento. Sin embargo, es recomendable moler el material lo suficientemente pequeño como para liberar el contenido de las células. Por ejemplo en las semillas vegetales y los cereales los aceites se ponen más fácilmente en contacto con el disolvente. Durante la lixiviación la solución aceite-disolvente, que por lo general contiene una pequeña cantidad de sólidos suspendidos, finamente divididos, se conoce como "miscela" y los sólidos lixiviados como "marca" (Treybal, 1988). Existe un claro interés al trabajar sobre partículas finas ya que los intercambios osmóticos serán más importantes cuanto mayor sea la superficie total expuesta por las partículas y cuanto mayor el radio de ellas (Mafart & Béliard, 1994). En la molienda a temperatura ambiente el aumento de temperatura va de 42 hasta 93 °C. Este aumento de temperatura conduce a una reducción en el componente volátil, el deterioro de los componentes nutricionales y medicinales (Meghwal & Gaswani, 2013).

1.4.1. Molienda criogénica

El aumento de la temperatura en la molienda se puede reducir con el uso de un fluido criogénico, tal como el nitrógeno líquido. Los fluidos criogénicos deben ser lo bastante inertes como para no ceder a los alimentos componentes que puedan suponer un peligro para la salud del consumidor. Tampoco deben originar una modificación inaceptable en la composición del alimento ni alterar sus características organolépticas. La Directiva 89/108 de la Unión Europea autoriza como sustancias congelantes, exclusivamente, al nitrógeno, el anhídrido carbónico y el aire. El uso de esta técnica se basa en el contacto del líquido a muy bajas temperaturas con el alimento que se va a congelar; la transmisión térmica es notablemente superior y el proceso de congelación se realiza de manera muy rápida. Estos fluidos no son tóxicos ni transmiten gusto u olor al alimento (Gimferrer, 2009). El nitrógeno líquido es un compuesto inerte, incoloro, inodoro, no corrosivo, no inflamable y extremadamente frío, sus propiedades se muestran en la Tabla 7. Este constituye parte principal de la atmósfera (78,03% en volumen, 75,5% en peso). Es inerte y no cede a la combustión, también es un líquido criogénico ya que tiene un punto de ebullición normal por debajo de -196 °C (www.airproducts.com).



"Por mi raza hablará el espíritu"

Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del nitrógeno líquido.

Formula química	N ₂
Peso molecular	28.01
Punto de ebullición a 1 atm	-195.8 °C
Punto de congelación a 1 atm	-210.0 °C
Temperatura crítica	-146.9 °C
Presión crítica	33.4 atm
Densidad, líquido a BP, 1 atm	50.45 lb/scf
Densidad, gas a 68 °F (20 °C), 1 atm	0.967

(www.airproducts.com)

El nitrógeno no produce ninguna reacción química cuando hace contacto con alimentos; al llevar a cabo la congelación, el nitrógeno cambia de estado de líquido a gas desplazando al oxígeno del espacio de almacenamiento. De esta manera, el uso de nitrógeno líquido modifica la atmosfera porque disminuye la concentración de oxígeno muy cercana al 0% del espacio de almacenamiento, deteniéndose así las reacciones de oxidación (Goswami, 2010, Castillo, 2014).

La molienda criogénica es una técnica de reducción de tamaño a bajas temperaturas que conduce a menores tamaños de partícula, las principales características de la técnica de molienda criogénica por impacto son la protección de componentes termo-lábiles, tiempos cortos de proceso por muestra, incorporación a la liofilización para facilitar la manipulación y el almacenamiento y la rápida limpieza del equipo (Gouveia *et al.*, 2002).

La molienda a baja temperatura mantiene frágil el material durante la molienda y ayuda a conseguir un tamaño de partícula más fino en el producto final. Además, la baja temperatura de la molienda ayuda a superar cambios indeseables como la decoloración y la oxidación. Para este trabajo se consideró que al ser sometidas las semillas de chí a una criomolienda quedaría una masa granular de diferentes tamaños, llevándose posteriormente a cabo un análisis de tamizado y el cálculo del diámetro respecto a la superficie, ya que la determinación de este diámetro es recomendado para procesos que utilicen el paso de fluidos a través de un lecho poroso (Helman, 1984).



2. Metodología experimental

2.1. Problema

Efecto de la aplicación de ultrasonido y criomolienda en la extracción de aceite de chía (*Salvia hispánica L.*).

2.2. Objetivos

Objetivo General

Evaluar la influencia de la aplicación de ultrasonido durante la extracción de aceite de semillas de chía (*Salvia hispánica L.*) a partir del análisis de la transferencia de masa.

Objetivos particulares

1. Evaluar el proceso de la extracción, por agitación y por aplicación de ultrasonido, en una sola etapa de aceite de chía criomolida para comparar el rendimiento.
2. Evaluar la transferencia de masa durante la extracción por agitación y por aplicación de ultrasonido de aceite de chía por medio del coeficiente de difusión.

2.3. Materiales y métodos

A continuación se describe el desarrollo experimental realizado para cumplir las actividades y objetivos planteados. Para las pruebas experimentales se trabajó con semillas de chía provenientes de un mercado local del Estado de México, las semillas ocupadas se adquirieron del mismo lote y marca.

2.3.1. Actividades preliminares

Establecimiento de las condiciones de criomolienda y selección de tamaño de partícula.

Las condiciones de criomolienda fueron elegidas para llevar a cabo el mismo proceso para toda la materia prima y también para estandarizar el tamaño de partícula ya que posteriormente se tomará el diámetro respecto a la superficie



"Por mi raza hablará el espíritu"

como referencia para el cálculo del coeficiente de difusión en una geometría esférica.

Se pesaron 120 g de semillas de chíá en una balanza analítica APX-200 (Denver Instruments) y se depositaron en un molino A11 Basic (IKA Works Inc., E.U.A.) y se colocó a 1 cm de separación de la base del molino un termopar tipo K conectado a un multímetro (Extech Instruments N.H., E.U.A.) para registrar la temperatura cada 5 segundos después de agregarse 0.2 L nitrógeno líquido. Una vez congeladas las semillas se realizó una molienda con cuchilla de impacto durante 60 segundos hasta obtener una harina y finalmente se registró la temperatura de la harina para saber los grados que ganó la muestra debido al proceso.

Para la separación de tamaños de partícula se utilizaron tamices normalizados USA con número de malla 30, 40, 50, 70, 100, 140 y 200; se registró su masa y después se apilaron de tal forma que el tamiz de diámetro mayor sea el primero y el último el de menor diámetro. Se agregó en la parte superior de la pila de tamices 10 g de harina criomolida y se realizó un tamizado por 10 minutos.

Análisis granulométrico

Después del tamizado se pesaron los tamices y la charola de finos para obtener la masa de la muestra que se retuvo en cada uno de ellos (PMR).

$$PMR = PTaM - PT \quad (14)$$

Donde

PMR = Masa de la muestra retenida (g)
PTaM = Masa del tamiz con muestra (g)
PT = Masa del tamiz (g)

Se llevó a cabo el análisis granulométrico para semillas criomolidas con cuchilla de impacto y corte. Para este análisis es necesario el número de mallas que se emplean y los diámetros de las aberturas, para después calcular el diámetro promedio (D_{pi})

$$D_{pi} = \frac{Ab_i + Ab_{i+1}}{2} \quad (15)$$



"Por mi raza hablará el espíritu"

Donde

- D_{pi} = Diámetro promedio (mm)
- Ab_i = Abertura de la malla que pasa (mm)
- Ab_{i+1} = Abertura de malla que retiene (mm)

Se registró el peso retenido de la muestra y se calculó la fracción de peso retenido (X_i)

$$X_i = \frac{PMR}{PTM} \quad (16)$$

Donde

- X_i = Fracción de peso retenido
- PTM = Peso total de la muestra (g)

Se obtuvo la fracción de peso retenido acumulado (FRA) al paso de los tamices.

$$FRA = (X_{i-1} + X_i) \quad (17)$$

Donde

- X_{i-1} = Fracción de peso retenido en la malla que pasó
- X_i = Fracción de peso retenido en la malla que retiene

Finalmente se obtuvo la fracción de peso que pasa por los tamices (FP)

$$FP = 1 - FRA \quad (18)$$

Donde

FRA = Fracción de peso retenido acumulado



"Por mi raza hablará el espíritu"

Con base a los resultados, se realizó un gráfico diferencial siendo la fracción de peso retenido (X_i) respecto a D_{pi} para conocer el intervalo de diámetros que se alcanzaron durante la criomolienda. Ya que este diámetro intermedio resultante no es un resultado representativo y se toma en cuenta otra propiedad como lo es la superficie. Así que utilizando los valores de x_i , D_{pi} y considerando a las partículas de densidad uniforme y de igual forma en todas las fracciones se tiene que

$$x_i = n_i * a_i * d_{pi}^3 * \rho_p \quad (19)$$

Donde

- a_i Factor de forma para el volumen de una partícula
- x_i Fracciones de peso
- d_{pi} Diámetro inicial de la partícula
- n_i Número de partículas en la fracción i
- ρ Densidad

Y se define el diámetro medio respecto a la superficie, que es utilizado en procesos que supongan el pasaje de fluidos a través de lechos porosos, en trituración y molienda. Es un valor tal que elevado a cuadrado y multiplicado por un valor de forma y por el número de partículas nos informa del área de la muestra (Helman, 1984)

$$\begin{aligned} \bar{d}_{ps} &= \sqrt{\frac{\sum n_i b_i d_{pi}^2}{b \sum n_i}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{x_i b_i}{a_i d_{pi}}}{\sum \frac{x_i}{a_i d_{pi}^3}}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}^3}}} \quad (20) \end{aligned}$$

Donde

- d_{ps} Diámetro medio respecto de la superficie
- a_i Factor de forma para el volumen de una partícula



"Por mi raza hablará el espíritu"

- b_i Factor de forma para la superficie de una partícula
- d_{pi} Diámetro inicial de la partícula
- n_i Número de partículas en la fracción i
- x_i Fracciones de peso

Extracción de aceite de chía por método Soxhlet

La extracción de aceite a partir de harina de chía criomolida se llevó a cabo utilizando un extractor Soxhlet para posteriormente calcular el rendimiento de extracción. Se utilizó éter de petróleo como solvente en relación 1:10, con tiempo de extracción de 6 horas y se mantuvo una temperatura de extracción de 54 a 58 °C.

En un dedal de extracción previamente pesado fueron introducidos 10 gramos de muestra (m) y se registró la masa total. El matraz de extracción se llevó a peso constante mediante un secado por 30 min a 103 ± 2 °C y se registró su masa (m_1).

Se adicionaron 0.12 L de éter de petróleo al matraz. Se extrajo la muestra con el solvente por 6 horas y una vez terminada la extracción, se eliminó el solvente a baño María bajo campana de extracción durante 30 minutos.

Finalmente se secó el matraz con el aceite en un horno a 100 °C por 15 min, se enfrió en un desecador y se pesó para registrar su masa (m_2). Se expresó el resultado como porcentaje en aceite total y se promediaron los valores, haciéndose tres repeticiones.

$$\% \text{aceite total} = \frac{m_2 - m_1}{m} * 100 \quad (21)$$

Dónde:

- m masa de la muestra (g)
- m_1 masa del matraz vacío a peso constante (g)
- m_2 masa del matraz con aceite (g)



"Por mi raza hablará el espíritu"

2.3.2. Objetivo Particular 1

Para el cumplimiento del Objetivo Particular 1 se realizaron las siguientes actividades.

Extracción de aceite por agitación

En un matraz Erlenmeyer a peso constante se colocaron 10 g de harina de chíca criomolida y 100 ml de éter de petróleo. Se colocó el matraz en una plancha de termoagitación bajo una campana de extracción y se realizó a diferentes tiempos: 10, 20, 40, 60 y 90 min.

Extracción de aceite por ultrasonido

Para la extracción se agregaron 10 g de muestra y 100 ml de solvente a un matraz Erlenmeyer que después se acomodó dentro de un sonicador Cole Parmer con una frecuencia de 40 KHz y 25 °C con una separación de 4 cm del fondo como se muestra en la Figura 13. Se seleccionó el tiempo para los diferentes tratamientos: 10, 20, 40, 60 y 90 min.

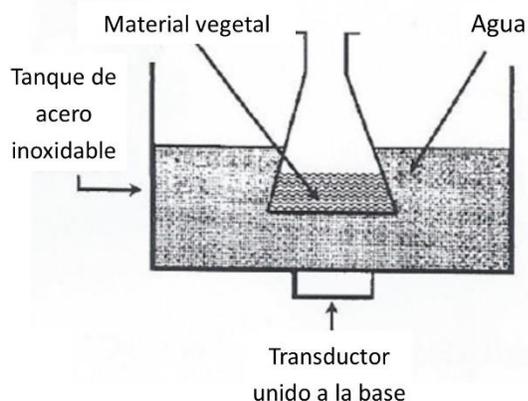


Figura 13. Sonicación indirecta usando un baño ultrasónico (Vinatoru, 1997)

Una vez cumplido el tiempo de extracción se filtró a vacío con un embudo y un matraz Kitasato con el fin de recuperar la masa de los inertes; al terminar se evaporó la mayor cantidad de éter a baño María a 45 a 55 °C. Después de disminuir en gran parte el volumen, se extrajo con una pipeta el extracto y se agregó a 6 viales para centrifugarlos; se obtuvieron dos fases: una de aceite y otra de sólidos finos y mucílago, que fueron separados para calcular la masa de aceite extraído y de inertes. De los datos obtenidos de masa extraída de aceite y de sólidos inertes, se obtiene el rendimiento de extracción:



"Por mi raza hablará el espíritu"

$$\text{Rendimiento} = \frac{Mg}{Mt} \times 100 \quad (22)$$

Dónde

Mg: masa de la grasa extraída de la muestra (g)

Mt: masa total de la muestra (g)

Se graficó el rendimiento de extracción respecto al tiempo de extracción. Los experimentos se realizaron por triplicado con dos tipos de extracción (agitación y ultrasonido) y empleando cinco tiempos (10, 20, 40, 60 y 90 min). Se realizó la prueba de análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia (α) de 95% con el uso del programa Minitab 16, para encontrar si había diferencias en los dos métodos de extracción.

Observación micrográfica de los sólidos después de las extracciones

Para el análisis fotográfico se utilizaron muestras de 2 g de los sólidos inertes de las extracciones por asistencia de ultrasonido y agitación a 90 min, una de sólidos inertes pertenecientes a la extracción por método Soxhlet, así como una de semillas de chía recién criomolidas durante 60 s a una temperatura alcanzada de entre -80 y -85 °C y una toma de la misma chía criomolida hidratada con 2 ml de agua destilada. Se utilizó un Estereomicroscopio Leica EZ4D.

Transferencia de masa durante la extracción

Para la representación de datos en un sistema de coordenadas rectangulares, se tomaron en cuenta tres componentes, que contiene el solvente puro (A), el sólido inerte (B) y el soluto soluble (C). Las masas obtenidas de aceite (C) a diferentes tiempos son la base para los balances de masa. Como datos iniciales se tiene: el porcentaje de aceite de chía extraído por método Soxhlet y el peso de solvente. Se consideró que los sólidos insolubles (B) tendrán el mismo valor durante el proceso ya que la masa alimentada es igual a la de descarga. Posteriormente se calcula y_F y N_F , que son las coordenadas de la línea de alimentación; ya que al inicio de la extracción el sólido está seco, N_F será la relación de pesos de la masa soluble e insoluble y por lo tanto $y_F=1$; después se calcularon N_M y Y_M para graficar el punto de mezcla (M) a partir de las ecuaciones 5 y 6. El punto M es la unión de las dos fases y también indica que si la línea de proceso está por arriba de M la lixiviación se lleva a cabo y al prolongar verticalmente a la línea de proceso se obtendrán los valores al equilibrio. Finalmente se calcularon las masas de (A+C) en las corrientes de salida, E_1 para el sólido lixiviado y R_1 para la solución lixiviada de las ecuaciones 3 y 4.



"Por mi raza hablará el espíritu"

Para la curva de equilibrio, se tiene que la concentración de sólidos inertes (B) en la mezcla (soluto, solvente y sólidos) se expresará como

$$N = \frac{\text{kg de B}}{\text{kg de A} + \text{kg de C}} = \frac{\text{kg de sólido}}{\text{kg de solución}} \quad (23)$$

Las composiciones del aceite extraído C se expresan en fracción de peso base libre de sólidos (B), en la corriente líquida

$$x = \frac{\text{kg de C}}{\text{kg de A} + \text{kg de C}} = \frac{\text{kg de soluto}}{\text{kg de solución}} \quad (\text{C en el extracto}) \quad (24)$$

y^* la fracción de peso de C libre de B en la corriente de suspensión (sólido-líquido)

$$y^* = \frac{\text{kg de C}}{\text{kg de A} + \text{kg de C}} = \frac{\text{kg de soluto}}{\text{kg de solución}} \quad (\text{C en la suspensión}) \quad (25)$$

Para la alimentación del sólido de entrada, N es kg de inertes/ kg de soluto C y $y^*=1.0$. Para el éter de petróleo puro $N=0$ y $x_A=0$. Las composiciones para cada tiempo fueron calculadas y se graficaron en el programa de análisis de datos Origin 8. Para la corriente de suspensión se utiliza N contra y^* que representará el sólido separado y la corriente de derrame, N contra x representa la composición del soluto con el disolvente libre de sólidos.

2.3.3. Objetivo Particular 2

Cálculo de coeficiente de difusión

La difusión molecular puede ser definida por la segunda ley de Fick para el estado no estacionario (ecuación 9).

A partir de la cinética de extracción del objetivo 1 se calculó el coeficiente de difusión. Se considera que la difusión es únicamente radial y se propone una geometría esférica que se encuentra inicialmente a una concentración uniforme C_0 y que la superficie se mantiene a una concentración constante C_1 . La fuerza impulsora del proceso se define por:

$$Y = \frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (26)$$



"Por mi raza hablará el espíritu"

Donde

- X_0 Concentración inicial de aceite (g)
- X_{eq} Concentración de aceite en el equilibrio (g)
- X_t Concentración parcial de aceite en el tiempo t (s)

Generalmente se asume que para la extracción en matrices vegetales la resistencia externa es despreciable, el primer término de la solución de la ecuación de difusión en serie por lo general se puede utilizar con poco error. La fuerza impulsora (Y) fue calculada con los datos de X_t (concentración de aceite extraído). La ecuación integrada del coeficiente de difusión con un solo término para geometría esférica en tiempos largos es (Martínez et al., 1998):

$$Y = \frac{6}{\pi^2} \exp \frac{-D\pi^2 t}{r^2} \quad (27)$$

Donde

- D Coeficiente de difusión (m^2/s)
- t Tiempo (s)
- r Radio (mm)

A partir de Y se calculó el $\ln Y$ para linealizar el comportamiento de extracción:

$$\ln Y = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{D\pi^2 t}{r^2} \quad (28)$$

Se representaron los valores $\ln Y$ versus tiempo (t) y con el valor de la pendiente se obtuvo el coeficiente de difusión. El valor del radio se basó en el cálculo del diámetro medio respecto de la superficie resultante del análisis granulométrico después de la criomolienda. El principal interés es conocer el efecto que tendrá sobre la transferencia de masa el uso de ultrasonido durante la extracción comparado con la extracción por agitación.



3. Resultados y discusión

3.1. Actividades preliminares

Condiciones de criomolienda

Se observó que al momento de verter el nitrógeno líquido en el recipiente con semillas de chía se registró una temperatura de $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y pasado el primer minuto cuando el nitrógeno líquido cambio de estado se conservó una temperatura más uniforme entre los -85 y $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 14). Una vez congeladas las semillas se llevó a cabo la molienda con el objetivo de alcanzar tamaños pequeños de partícula y al mismo tiempo se protejan los componentes o se disminuya el daño a las propiedades químicas de los aceites, evitando alto grado de oxidación. Después de la molienda, la temperatura promedio registrada fue de -4°C , por lo tanto la energía del proceso hace que la temperatura de la harina aumente aunque sigue siendo suficiente para evitar la exposición de los componentes antes de las extracciones, finalmente se recuperó la muestra de la molienda y se realizó el tamizado.

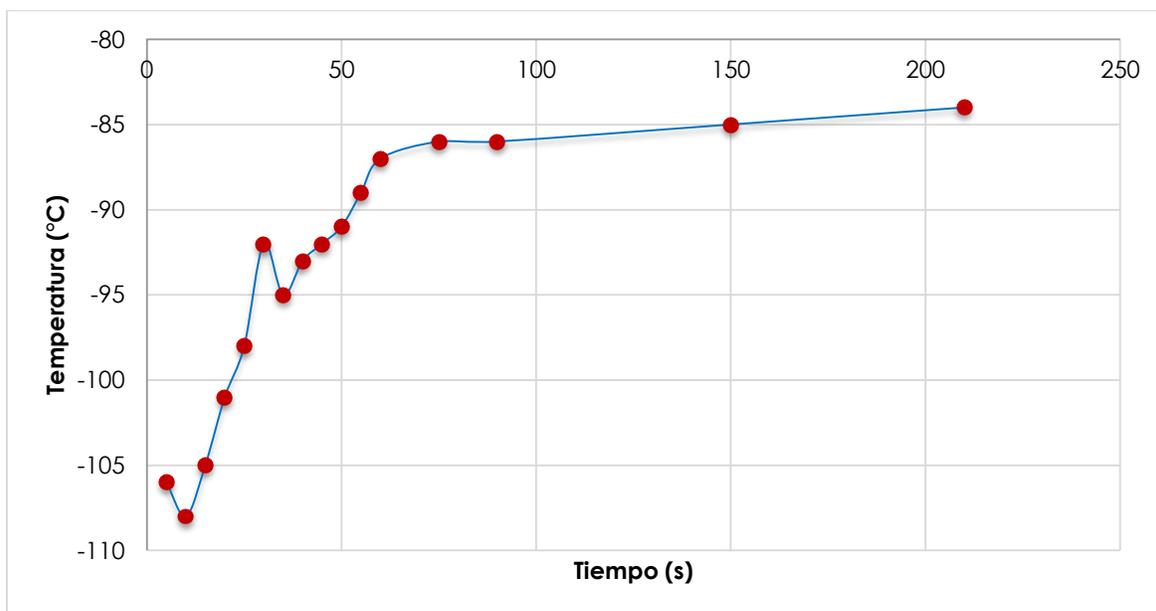


Figura 14. Historia térmica de la inmersión de nitrógeno líquido en semillas de chía.



Análisis granulométrico

La distribución de tamaños se muestra en el grafico diferencial de la Figura 15 donde se tiene mayor tendencia a las partículas gruesas, ya que se presenta un valor elevado a la derecha del gráfico, obteniéndose como resultado una fracción de peso retenida de 0.8 en la malla 30 y un Dpi elevado que hace al producto heterogéneo; por lo tanto hace al diámetro medio de partícula poco representativo utilizándose el cálculo para obtener el diámetro medio respecto a la superficie que es utilizado para procesos donde se supone el paso de un fluido a través de un lecho, ya que durante la experimentación una de las etapas es el movimiento del solvente a través las partículas y como última etapa la separación de fases mediante una filtración al vacío.

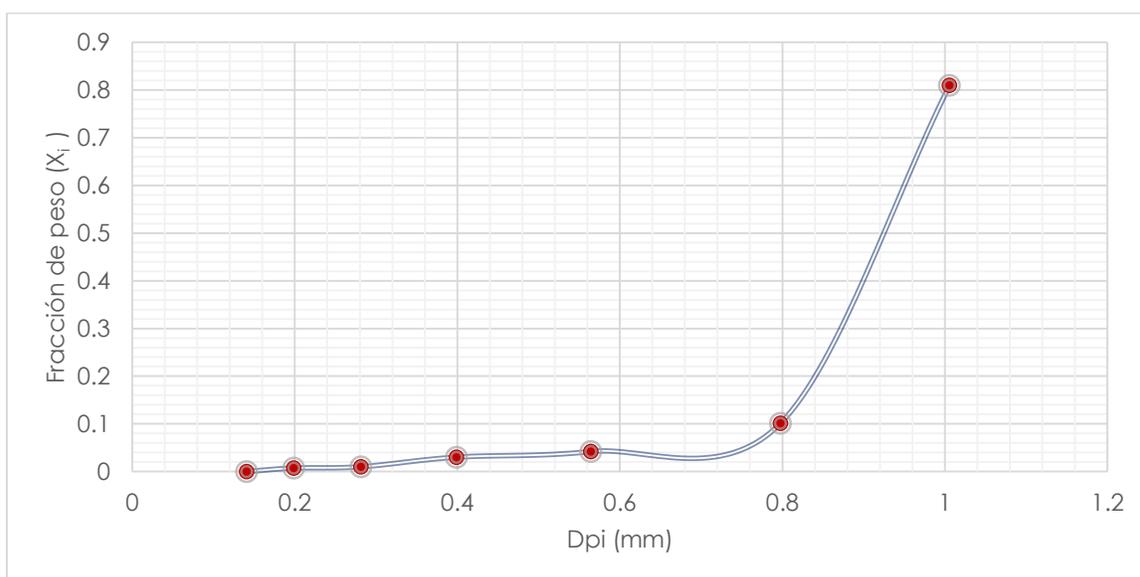


Figura 15. Curva de distribución de tamaños de partícula para experimentos realizados con cuchilla de corte e impacto

El diámetro medio respecto de la superficie es igual a 0.61 mm donde al compararlo con el diámetro equivalente de semillas de chía 1.32 – 1.39 mm reportado por Ixtaina, et al., 2008 se tiene que el tamaño de las partículas disminuyo entre un 43-46%, esto debido a las diferentes propiedades que tiene la chía como su forma y el contenido de aceite o al poco tiempo de molienda proporcionado a la muestra. Mani et al., 2007 estudiaron que el tamaño de partícula es el que causa mayor significancia en el rendimiento durante la extracción de aceite de moringa; es por eso que la criomolienda da mayor facilidad para alcanzar un menor tamaño de partícula permitiendo que los productos sensibles se protejan de la oxidación y



"Por mi raza hablará el espíritu"

por otro lado al reducir el tamaño de las partículas del material se aumenta el área de exposición al solvente y a la cavitación producida por el ultrasonido así como también la criomolienda previno el apelmazamiento de la muestra durante el proceso de molienda y el de tamizado.

Extracción de aceite total de chía criomolidada por método Soxhlet

La extracción por método Soxhlet muestra mayor porcentaje de extracción comparado con la extracción por prensa (Ixtaina et al., 2011), ultrasonido y agitación, debido a que la afinidad de los disolventes por la fracción no polar que compone al aceite, permite su total solvatación y facilitando su obtención eliminando el disolvente con una destilación, aunque este acarrea mayor tiempo y temperatura de extracción y cantidad de disolvente.

El porcentaje promedio de aceite extraído fué de 31.505 ± 0.079 g, que será tomado como la cantidad máxima (100%) de aceite a extraer y será utilizado para los cálculos relacionados con el rendimiento de extracción y la transferencia de masa.

3.2. Objetivo Particular 1

Rendimiento de extracción

Se compararon dos métodos de extracción, por agitación simple y por sonicación indirecta a diferentes tiempos (10, 20, 40, 60 y 90 minutos).

En la Tabla 8 se presentan las cantidades extraídas de aceite de chía en cada tiempo con los dos tipos de tratamientos. Se puede observar que hay mayor rendimiento en el tratamiento con ultrasonido, donde aumentó la masa extraída debido a que durante el proceso el mecanismo de transferencia de masa se intensificó y fue más fácil el acceso del solvente al interior de las fracciones de semillas de chía. Se tiene que a los 20 y 90 minutos el rendimiento de extracción es superior en aproximadamente $\pm 10\%$ en la extracción asistida por ultrasonido que en la extracción por agitación.



"Por mi raza hablará el espíritu"

Tabla 8. Rendimientos de extracción.

Tiempo (min)	Rendimiento %	
	Agitación	US
10	29.5	30.4
20	36.1	46.6
40	42.5	55.5
60	65.3	68.3
90	69.1	79.3

Robles & Ochoa, 2012 destacaron que el efecto de la cavitación favorece la liberación de los compuestos a extraer y mejora el transporte de masa debido al rompimiento de la pared celular. Vinatoru et al., 1997, demostraron que la extracción asistida por ultrasonido, de manera directa o indirecta con solventes, produce buenos rendimientos y que el mecanismo de intensificación del proceso de extracción ha sido atribuido al fenómeno de cavitación resultando en una mayor turbulencia y corriente de circulación del líquido en el sistema.

En la Figura 16 se muestra la masa obtenida por cada tipo de tratamiento. Tomando en cuenta que el 100% de aceite extraíble en 10 g de muestra son 3.15 g aceite (método Soxhlet), para la agitación a los 90 minutos de extracción se tiene 2.18 g aceite (69.2% rendimiento de extracción) y para la EAU 2.5 g aceite (79.3% rendimiento de extracción). Se puede observar que a este tiempo la masa resultante de la extracción con ultrasonido supera con aproximadamente un 10% al de la agitación; por lo tanto el tiempo requerido para extraer la cantidad máxima de aceite de chía por ultrasonido será menor que el ocupado en la agitación. Por otra parte, también se analiza que la extracción por agitación ocupó 40 min para aproximarse a la masa que en 20 min alcanzó la EAU y que a los 90 minutos de extracción se tenía aproximadamente la misma masa que a los 60 min de la concentración obtenida por ultrasonido. El aumento de rendimientos debidos al ultrasonido han sido reportados en la literatura, por ejemplo Jadhav et al., 2009 estudiaron la extracción asistida por ultrasonido de vainillina, que solo requirió una hora para la liberación de vainillina frente a la extracción Soxhlet durante 8 horas a 95 °C para obtener el compuesto.



"Por mi raza hablará el espíritu"

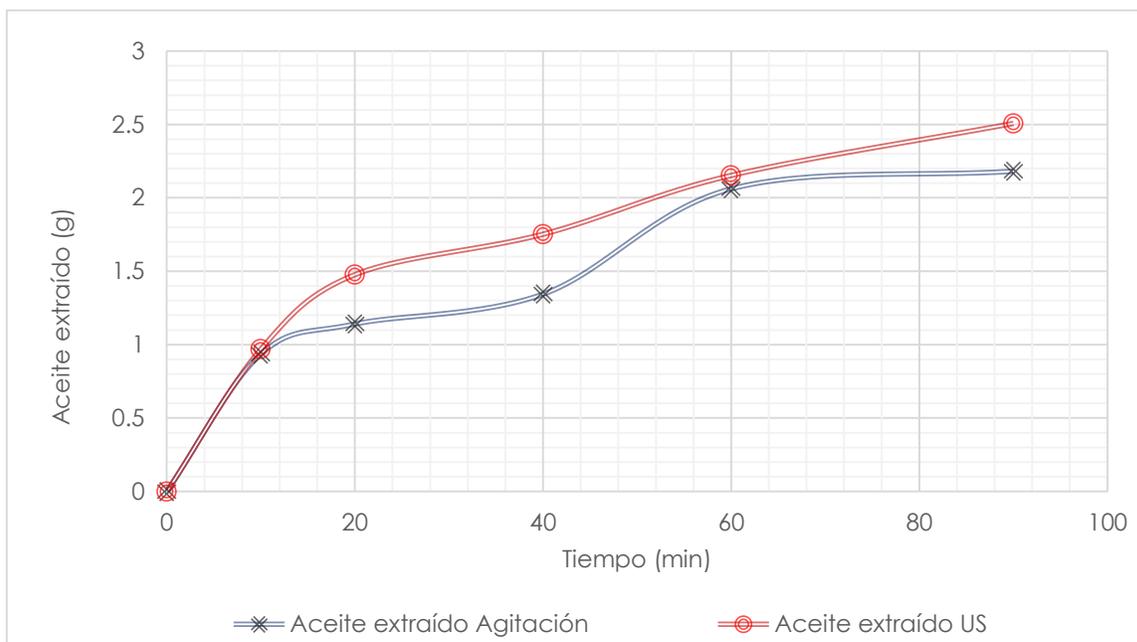


Figura 16. Cinética de extracción por agitación y ultrasonido de aceite de chía.

Da Porto et al., 2013 reportaron que al comparar la extracción asistida por ultrasonido con métodos de extracción convencional (Soxhlet y maceración) de aceite de semillas de uva, el rendimiento de aceite aumenta cuando aumenta el poder ultrasónico y también concluyeron que la aplicación del ultrasonido no alteró significativamente la composición de ácidos grasos y los valores de oxidación fueron menores que el aceite extraído por método Soxhlet.

En este estudio se obtuvo un buen rendimiento y tiempos cortos de obtención de aceite de chía durante la extracción asistida por ultrasonido, por lo tanto se recomienda estudios posteriores sobre esta técnica y como afecta a los ácidos grasos y los valores de oxidación, ya que se considera serán menores que los de aceite extraído por métodos tradicionales.

Balance de transferencia de masa para extracción por agitación y ultrasonido

En las figuras 17 y 18 se observan las representaciones gráficas de las relaciones obtenidas de los balances de masa y las condiciones al equilibrio, se utiliza un sistema de tres componentes: disolvente puro (A), el sólido insoluble (B) y soluto soluble (C). Para la representación en la línea de equilibrio (N vs y^*) se



"Por mi raza hablará el espíritu"

consideró que el soluto C es infinitamente soluble en el disolvente A y que los sólidos libres de soluto son insolubles.

Debido a la filtración de las muestras se obtiene la misma cantidad de masa pero en distintas proporciones debido a que no hay absorción de soluto en el sólido inerte y se obtienen solo diferentes concentraciones de aceite así que para ambas extracciones el valor de N en la corriente de suspensión es constante, para la extracción asistida por ultrasonido $N=0.263$ kg de sólido insoluble/ kg de solución retenida y para la extracción por agitación $N=0.294$ kg de sólido insoluble/ kg de solución retenida. Por lo tanto, el poder ultrasónico y el fenómeno de cavitación mejoran la transferencia de masa provocando un valor menor de N ya que hay mayor porcentaje de aceite extraído. Treybal, 1988 señaló que la línea horizontal que representa N vs y^* indica que los sólidos insolubles poseen el mismo grado de sedimentación o drenaje en todas las concentraciones de soluto. Es decir, no importa el tipo de proceso una vez extraído el aceite, los inertes no lo adsorberán de nuevo. Por lo tanto en las relaciones ubicadas en las figuras, se consideró que para ambos experimentos: el punto F representa los sólidos por lixiviar, el punto R_0 el disolvente puro y el punto de mezcla global (M) que es el resultado de la mezcla libre de sólidos.

En la figura 17 E'_2, R'_2 corresponde a la corriente efluente a los 90 minutos de extracción, mientras E'_1, R'_1 a los primeros 10 minutos del proceso y E_1, R_1 a las condiciones del proceso en el equilibrio. Debido a que las líneas de unión entre la corriente de suspensión y la de suspensión (N vs x) no son verticales se determina que el tiempo de contacto o la cantidad de solvente no fue suficiente. Durante este proceso las condiciones de equilibrio fueron alcanzadas entre los 10 y 20 min ya que el poder ultrasónico aumenta la concentración de aceite extraído en la corriente líquida dejando a la suspensión con una solución retenida diferente, esto es que $y_A \neq x_A$.



"Por mi raza hablará el espíritu"

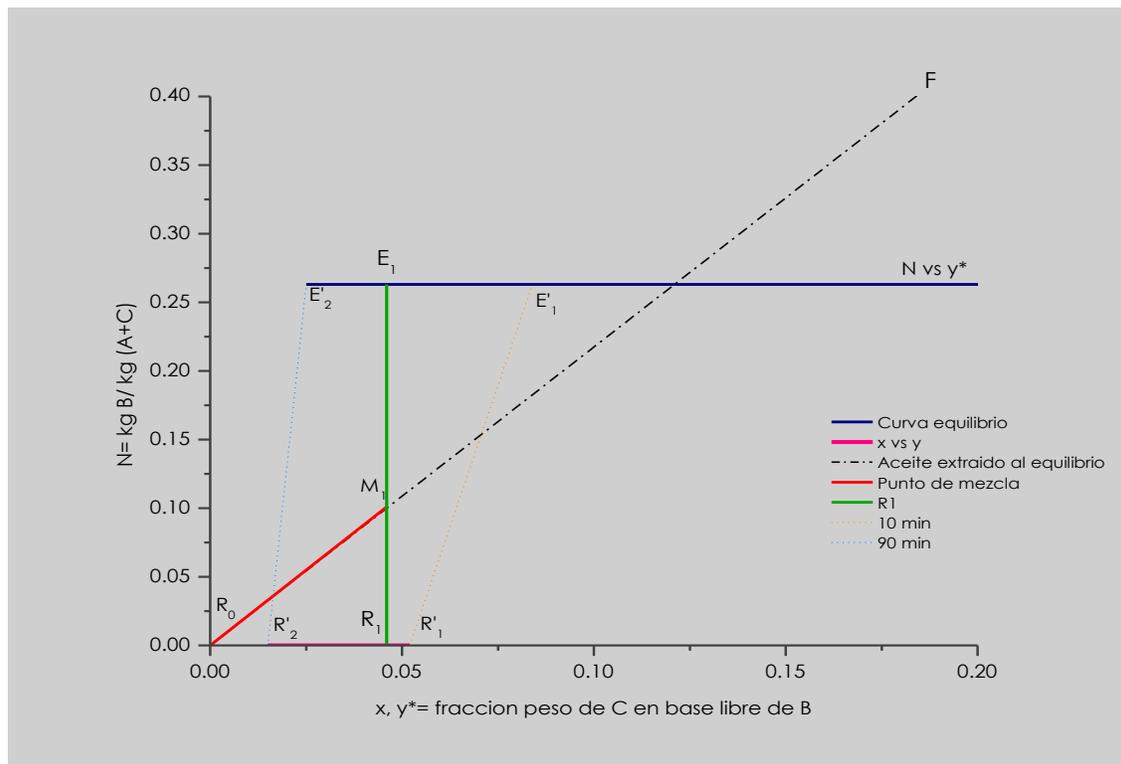


Figura 17. Gráfica de condiciones al equilibrio durante el proceso de extracción asistida por ultrasonido en una etapa.

En la figura 18 se observa el balance de materia para la extracción por agitación, E'_2 , R'_2 corresponden a la corriente efluente a los 90 minutos de extracción, mientras que E'_1 , R'_1 a los 10 minutos del proceso y E_1 , R_1 a las condiciones en el equilibrio, donde las últimas coordenadas están ubicadas en un intervalo de tiempo entre 20 y 25 min. En el flujo inferior ($N \text{ vs } y^*$) hay mayor concentración de soluto en la suspensión en la extracción por agitación en cada tiempo que en la extracción por ultrasonido, por lo tanto el rendimiento de aceite es menor.

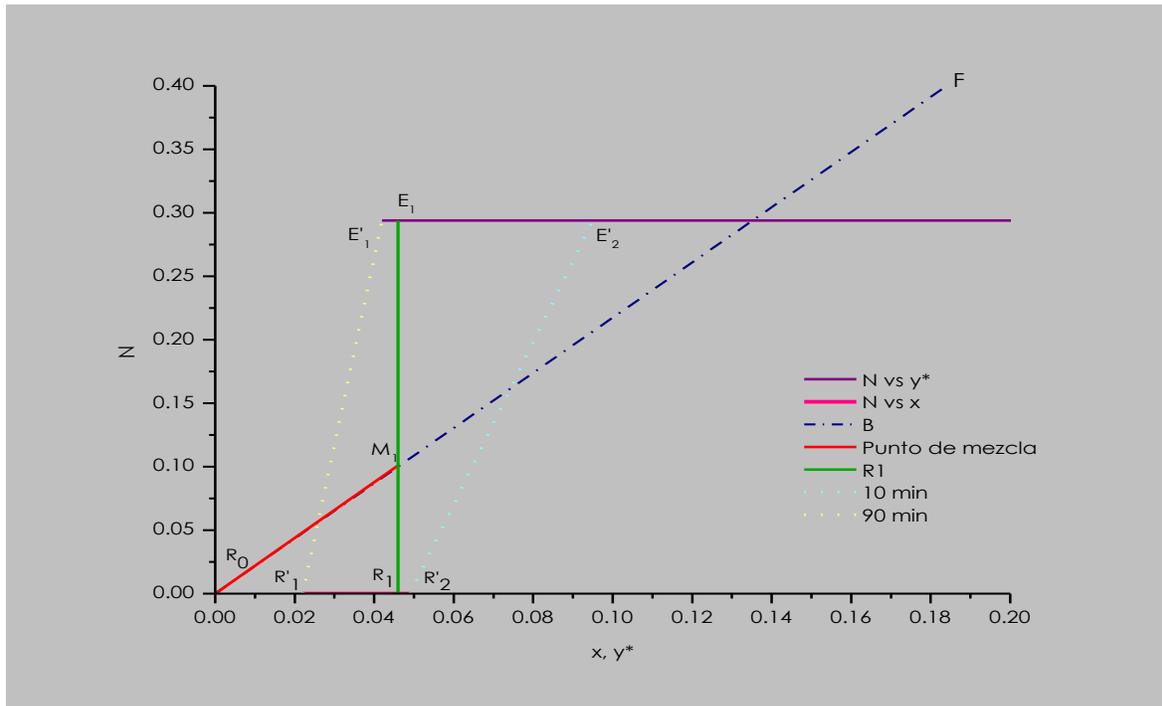


Figura 18. Gráfica de condiciones al equilibrio durante el proceso de extracción por agitación en una etapa.

La corriente de derrame (N vs x) depende de la concentración de soluto en el solvente y del tipo de proceso, es por eso que el valor de x en la extracción por ultrasonido a los 10 min es mayor que en la extracción por agitación y a los 90 min el valor de x es menor para el ultrasonido que el de la agitación, comprobando que la extracción por ultrasonido posee mayor rendimiento que la agitación. Las condiciones al equilibrio se alcanzan primero en la extracción asistida por ultrasonido ya que el fenómeno de cavitación hace más eficiente y rápido el proceso.

Observación micrográfica de semillas criomolidas de chía después de la extracción

En la Figura 19a se muestran las semillas de chía criomolidas con una magnificación de 35x, se puede observar la separación de la semilla y el pericarpio, en la cual la semilla verdadera se observa brillante debido a la congelación de los compuestos expuestos y por lo tanto la protección a la exposición del aceite para los experimentos planteados. En la Figura 19b se observa la misma muestra pero hidratada en donde el mucílago ha sido rápidamente expuesto debido a que el exocarpio tiene mayor área de contacto y es donde se reporta se encuentran las



"Por mi raza hablará el espíritu"

células responsables de la producción de mucílago, aunque este no representa un obstáculo durante la extracción de aceite debido a la baja capacidad de retención de aceite por la presencia de celulosa (Capitani, Nolasco & Tomás, 2013; Muñoz et al., 2012).

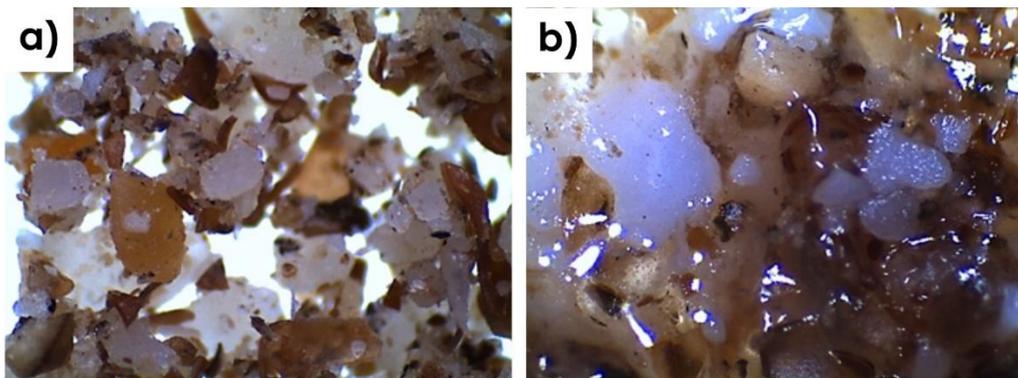


Figura 19. Micrografía (35x) de semillas de chía a) después de tratamiento criogénico, b) criomolidas e hidratadas

En la Figura 20 se muestran las semillas de chía sin solvente después de una extracción por método Soxhlet durante 6 horas con éter de petróleo a una temperatura entre los 54 –58 °C donde se observan partículas de menor tamaño de semilla verdadera, esto puede ser debido a las continuas recirculaciones del solvente sobre la muestra, los tiempos largos y la alta temperatura, así como la ausencia de la mayor parte de aceite.

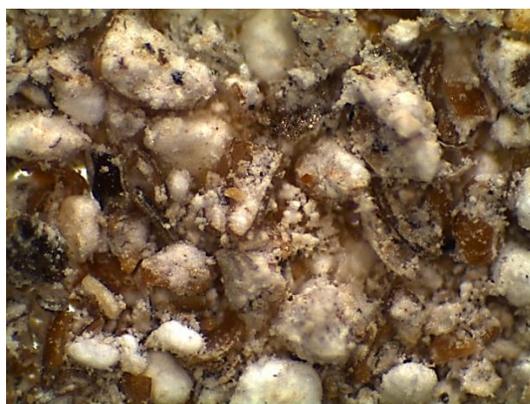


Figura 20. Micrografía (35x) de semillas de chía criomolidas después de extracción Soxhlet.

En las imágenes de las semillas de chía criomolidas después de la extracción asistida por ultrasonido (Figura 21 a) durante 90 min sin solvente se observa que la



"Por mi raza hablará el espíritu"

semilla verdadera disminuyó su tamaño adhiriéndose a las fracciones de pericarpio, por lo tanto la presión de las ondas ultrasónicas que generan el fenómeno de cavitación no solo contribuyen al incremento en el rendimiento de aceite sino que también causan daño en la estructura y disminuyen el tamaño de las partículas. Este fenómeno se produjo de forma similar en un estudio de Farahnaky et al., 2013 donde se aisló mucílago de *Salvia macrosiphon* con extracción asistida por ultrasonido en el cual las ondas ultrasónicas mostraron ser capaces de raspar las capas de mucílago hinchadas capa por capa de las semillas y cuando las capas de hidrocoloides son retiradas de las semillas, la aplicación de mayor frecuencia conduciría a desgastar las capas duras de los núcleos de semillas.

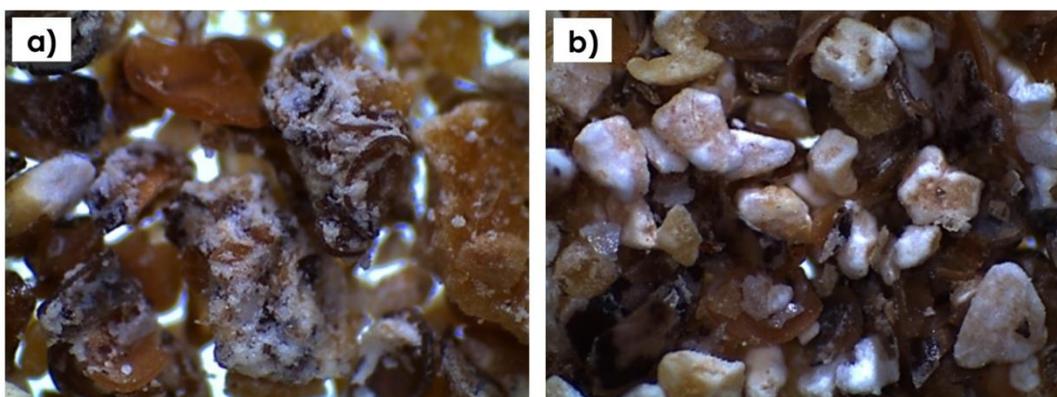


Figura 21. Micrografía (35x) de semillas de chía criomolidas a) después de extracción por ultrasonido a 90 min, b) después de extracción por agitación a 90 min

En la figura 21b las semillas criomolidas después de la extracción con agitación durante 90 minutos muestran que solo hubo transferencia de aceite hacia la fase líquida y aunque se distingue mejor la diferencia entre la testa y la semilla verdadera estas no fueron dañadas como en la muestra donde se llevó a cabo la extracción con ultrasonido.

Según Ixtaina et al., 2011, el método de extracción de aceite de las semillas de chía afecta las propiedades fisicoquímicas y funcionales de las harinas residuales y sus correspondientes fracciones ricas en fibra y en proteínas. Dicha influencia está asociada al contenido de lípidos residuales de los subproductos estudiados. La harina residual proveniente de las extracciones de aceite conserva propiedades y componentes como lo es el mucílago y la fibra que pueden ser utilizados en la industria de alimentos, por ejemplo en la aplicación en bebidas, productos de panificación, salsas y helados como espesante o emulsificante.



3.3. Objetivo Particular 2

Determinación del coeficiente de difusión.

El tratamiento matemático de los resultados obtenidos de las cinéticas (figura 22) de extracción está basado en la segunda ley de Fick para la difusión aplicada a una geometría esférica con los siguientes supuestos:

- 1) Las semillas de chía criomolida son esferas y tienen un diámetro medio respecto a la superficie 0.614 mm
- 2) La difusión de las partículas es radial
- 3) Al iniciar el experimento ($x=0$) el aceite está igualmente distribuido en las semillas
- 4) La temperatura de extracción para ambos tratamientos fue la misma (24-26°C)

A partir de las cinéticas se calculó la fuerza impulsora Y ; para esto los valores de equilibrio se obtuvieron considerando una cinética de primer orden (Rastogui & Raghavarao, 2004).

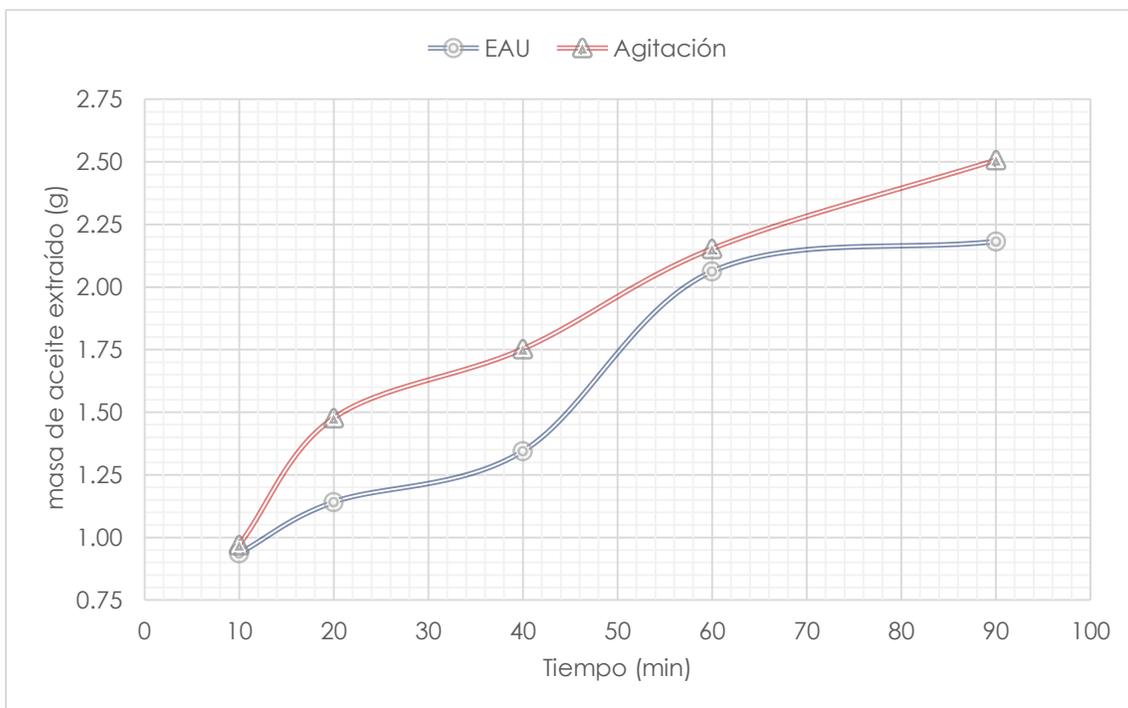


Figura 22. Cinética de extracción de aceite de chía.



"Por mi raza hablará el espíritu"

La cantidad de aceite extraído depende del tipo de tratamiento (ultrasonido o agitación) en función del tiempo. Como se puede observar en la Tabla 9 se muestran los valores del coeficiente de difusión para cada tratamiento. Se demuestra que la transferencia de masa es más acelerada en el tratamiento con ultrasonido, siendo mayor que el valor de difusión alcanzado en la extracción por agitación. Por lo tanto, el rendimiento mejora y el tiempo de extracción se reduce; esto es debido en gran parte a la cavitación. Durante la EAU, mientras viajan las ondas en el medio líquido, son creadas burbujas que cuando su temperatura y presión se elevan lo suficiente para colapsar; éstas crean junto con las ondas un choque violento y un jet de alta velocidad que genera la mejora en la penetración del solvente en los tejidos celulares y acelera la liberación del producto intracelular al solvente mediante la ruptura de las paredes celulares. Además la EAU puede llevarse a cabo a bajas temperaturas evitando el daño térmico a los extractos y minimizar la pérdida de componentes bioactivos (Zhen-Shan et al., 2008).

Tabla 9. Coeficiente de difusión de la extracción de aceite chía.

Tratamiento	Coeficiente de difusión (D)
Agitación	9.95 E-12 m ² /s
EAU	1.04 E-11 m ² /s

La agitación sin duda es uno de los métodos más comunes empleados para la extracción de algunos componentes alimenticios; tiene como ventaja aumentar el área superficial de contacto entre el solvente y los compuestos específicos al permitir buena penetración en la matriz de la muestra. En ausencia de ultrasonido, la liberación de aceite ocurre pero en una tasa más baja. Por lo tanto la acción de la energía ultrasónica es para acelerar el proceso difusional y la posibilidad de mejorar la permeabilidad de las paredes celulares para la fácil liberación de aceite.

En otros estudios sobre el cálculo de coeficientes de difusión como el de Álvarez (2001) se obtuvo que el coeficiente de difusión durante la extracción de aceite de almendras de zapote de mamey, con un contenido promedio de 0.5181 g aceite/ g almendra seca, para una placa infinita a diferentes tiempos y temperaturas tiene como resultado valores de 6.9×10^{-13} m²/s para 20 °C, 8.7×10^{-13} m²/s para 40 °C y 22.3×10^{-13} m²/s para 60 °C. Fan et al. (1948) y Krasuk et al., 1967 citado por Álvarez, 2001 reportaron que para el aceite de cacahuete desde rodajas y cubos se tienen valores de D de 8.2×10^{-13} m²/s a 21 °C extraídos con una mezcla de pentanos y de 5.6×10^{-13} m²/s extraídos con una mezcla de hexanos;



"Por mi raza hablará el espíritu"

para aceite proveniente de cacahuete extraído con pentano a 25 °C se reporta un valor de D de $3.24 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ y para aceite de semilla de soya extraído con tricloroetileno a 26 °C el D es de $1.15 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Por lo tanto los coeficientes de D para la extracción de aceite de semillas de chía están en el orden de magnitud de otros reportados en la literatura.

El uso de la irradiación ultrasónica resulta en la intensificación del proceso de extracción debido a la cavitación generada que provoca efectos físicos en las corrientes de circulación y turbulencia ayudando al aumento del rendimiento y la tasa de transferencia de masa.



"Por mi raza hablará el espíritu"

4. Conclusiones

La criomolienda es un procedimiento efectivo y rápido para la reducción de tamaño, proporciona protección a los compuestos expuestos y aumenta el área superficial del material coadyuvando al mejoramiento de la transferencia de masa y a la reducción de tiempos de extracción.

Al comparar los tres procesos de extracción (Soxhlet, extracción por agitación simple y EAU) la extracción por ultrasonidos suele ser mejor ya que permite un contacto íntimo entre el solvente y el alimento; debido a la acción de la cavitación se reduce la resistencia a la transferencia de masa por lo tanto menor tiempo de proceso y temperaturas de proceso más bajas.

La transferencia de masa está en mayor proporción en la extracción asistida por ultrasonido, ya que el ultrasonido promueve una velocidad de transporte de la matriz sólida al medio líquido superior ya que la presión de las ondas que resultan de la cavitación incrementan la transferencia de masa, haciendo del proceso una opción efectiva y factible para la producción de aceites vegetales.

El uso de ultrasonido es una tecnología emergente que reduce la dependencia de los solventes, aumentan el rendimiento de los componentes a extraer y reduce el tiempo de extracción.

Este trabajo sirve como una referencia para estudiar más a fondo sobre las variables durante la extracción de aceite de chía asistida por ultrasonido así como se sugiere el estudio de las propiedades funcionales y fisicoquímicas de las harinas residuales y el aceite obtenido, ya que la criomolienda y el tipo de extracción las modifica.



"Por mi raza hablará el espíritu"

5. Bibliografía

- Álvarez, A. R. (2001). Coeficientes de difusividad aparente durante la extracción de aceite de almendras de zapote mamey (*Pouteria sapota*). *Tecnología y ciencia. Ed IMIQ*, 20-27.
- Ayerza Jr., R. (1997). Oil content and fatty acid composition of Chia (*Salvia hispanica* L.) from five northwestern locations in Argentina. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (72) 1079-1081.
- Ayerza, R., & Coates, W. (1999). An omega-3 fatty acid enriched chia diet: its influence on egg fatty acid composition, cholesterol and oil content. *Canadian Journal of Animal Science*(79), 53-58.
- Ayerza, R., & Coates, W. (2001). Chia seeds: new source of omega-3 fatty acids, natural antioxidants, and dietetic fiber. *Southwest Center for Natural Products Research & Commercialization*, 3.
- Ayerza, R., & Coates, W. (2005). Chia: Rediscovering a forgotten crop of the aztecs. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press.
- Backhurst, J. R., Harker, J. H., & Porter, J. E. (1974). Lixiviación. En *Problemas sobre transferencia de masa y química* (págs. 295-306). Newcastle, U.S.: El manual moderno.
- Capitani, M. I. (2013). *Caracterización y funcionalidad de subproductos de chía (Salvia hispanica L.). Aplicación en tecnología de alimentos*. Buenos Aires, Argentina: Tesis doctoral de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.
- Capitani, M. I., Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2013). Effect of mucilage extraction on the functional properties of chia meals. *InTech*.
- Carrasco , L. (2011). *Fenómenos de transporte. Aplicaciones con métodos numéricos*. Perú: Macro.
- Castillo, J. P. (2014). *Comportamiento de la formación-fusión de escarcha de hielo sobre carne porcina congelada*, Tesis de licenciatura de Química en Alimentos: Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México.



"Por mi raza hablará el espíritu"

- Chemat, Khan, & Zill-e-Huma. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*(18), 813-835.
- Coates, W., & Ayerza Jr., R. (1996). Production potential of Chia in northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products* (5), 229-233.
- Coates, W., & Ayerza, R. (1996). Production potential of Chia in northwestern Argentina. *Ind. Crops Prod*, 229-233.
- Cooper, B. L. (2006). Obtención de un concentrado de ácidos poliinsaturados a partir del aceite de chía (*Salvia hispanica*). *Tesis de licenciatura de Química en Alimentos* . D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Da Porto, C., Porretto, E., & Decorti, D. (2013). Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry* (20), 1076-1080.
- Dibert, K., Cros, E., & Andrieu, J. (1989). Solvent extraction of oil and chlorogenic acid from green coffee. Part II: Kinetic data. *Journal of Food Engineering* (10), 199-214.
- Farahnaky, A., Bakhshizadeh-Shirazi, S., Mesbahi, G., Majzoobi, M., Rezvani, E., & Schleining, G. (2013). Ultrasound-assisted isolation of mucilaginous hydrocolloids from *Salvia macrosiphon* seeds and studying their functional properties. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (20), 182-190.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias* . University of Minnesota, USA: CECSA, 3a edición.
- Gimferrer, N. (2009). *Ultracongelación de alimentos*, España.
- Goswami, T. (2010). Role of cryogenics in food processing and preservation. *International Journal of Food Engineering* (6),1-29.
- Gouveia, T., Lopes, G., Fatibello-Filho, O., Nogueira, A., & Nóbrega, J. (2002). Homogenization of breakfast cereals using cryogenic grinding. *Journal of Food Engineering*, 59-63.



"Por mi raza hablará el espíritu"

- Helman, J. (1984). *Farmacotecnia teorica y practica, Molienda y Tamizado*, (págs. 1147-1185). Tomo IV. Continental.
- IUPAC. (1992). *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivates*. Oxford, UK.: International Union of Pure and Applied Chemistry, 7th ed. Blackwell Scientific Publications Inc.
- Ixtaina, V. Y., Martínez, M. L., Spotorno, V., Mateo, C. M., Maestri, D. M., Diehl, B. W., Tomás, M. C. (2011). Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*(24), 166-174.
- Ixtaina, V. Y., Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2008). Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Industrial Crops and Products* (28), 286-293.
- Ixtaina, V.Y. (2010). *Caracterización de la semilla y el aceite de chía (Salvia hispanica L.) obtenido mediante distintos procesos. Aplicación en tecnología de alimentos*. Tesis doctoral: Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina
- Jadhav, D., Rekha, B.N., Gogate, P. R., & Rathod V.K. (2009). Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction. *Journal of Food Engineering*(93), 421-426.
- Lebovka, N., Vorobiev, E., Chemat, F., Lloyd, P., & van Wyk, J. (2012). *Enhancing extraction processes in the food industry*. E.U.A.: CRC Press.
- Ledesma, F. L. (2008). *Caracterización de fracciones de proteínas de la semilla de chia (Salvia hispanica)*. Tesis para obtener el título de *Química de Alimentos*. D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- López, O., Márquez, T., Salomón, S., & Gonzalez, M. (2009). Extracción de lípidos de las semillas de cucurbita pepo L. (calabaza). *Revista Cubana de Plantas Medicinales* (14).
- Mafart, P., & Béliard, E. (1994). *Ingeniería Industrial Alimentaria. Vol II, Técnicas de Separación* (págs. 29-53). Ed.Acribia, España.



"Por mi raza hablará el espíritu"

- Mani, S., Jaya, S., & Vadivambal, R. (2007). Optimization of solvent extraction of moringa (*moringa oleifera*) seed kernel oil using response surface methodology. *Trans IChemE (85)*, 328-335.
- Martínez, M. L., Marín, M. A., Salgado Faller, C. M., Revol, J., & Penci, M. C. (2012). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters. *LWT - Food Science and Technology (47)*, 78-82.
- Martínez, N., Andrés, A., Chiralt, A., & Fito, P. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno* (págs. 283-206). Universidad Politecnica de Valencia-Instituto Politecnico Nacional, Valencia, España.
- Meghwal, M., & Gaswani, T. (2013). Evaluation of size reduction and power requirement in ambient and cryogenically ground fenugreek powder-. *Advanced Powder Technology*, 427-435.
- Molina, N. (2008). *Caracterización bioquímica y estudio de las propiedades funcionales de la fracción de globulinas obtenida a partir de la semilla de chíá (Salvia hispanica)*. D.F., México: UNAM. Tesis de Licenciatura para obtener el título de Química en Alimentos.
- Muñoz, L. A., Cobos, A., Díaz, O., & Aguilera, J. M. (2012). Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*(108), 216-224.
- Olivos, B. (2005). *Estudio de las propiedades térmicas, funcionales y nutritivas de la fracción proteínica de la semilla de chíá (Salvia hispanica)*, Tesis de licenciatura para obtener título en Química de Alimentos: Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México.
- Perry, R. H. (1982). Lixiviación. En *Manual del Ingeniero Químico 5a edición* (págs. 19-47 - 19-48). Mc Graw-Hill.
- Pinelo, M., Sineiro, J., & Núñez, M. (2005). Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts. *Journal of Food Engineering*, 57-63.
- Rahman, S. (2007). Ultrasound in Food Processing and Preservation. En S. Rahman, *Handbook of Food Preservation* (págs. 713-719). E.U.A. Ed. CRC Press.



"Por mi raza hablará el espíritu"

- Rastogi, N., & Raghavarao, K. (2004). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple; considering Fickian diffusion in cubical configuration (37), 43-47.
- Robles, L. E., & Ocha, L. A. (2012). Ultrasonido y sus aplicaciones en el procesamiento de alimentos. *Revista Iberoamericana de Tecnología de Postcosecha*, XIII(2), 109-122.
- SAGARPA-OEIDRUS. (2012). *Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable*, Obtenido de Chía: www.oeidrusjalisco.gob.mx/agricultura
- Treybal, R. (1988). *Operaciones de transferencia de masa* (págs. 792-822) 2° ed. McGraw-Hill.
- Vázquez, A., Rosado, G., Chel, L., & Betancur, D. (2009). Physicochemical properties of fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). *LWT- Food Science and Technology*(42), 168-173.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., & Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*(9), 161-169.
- Vinatoru, M., Toma, M., Radu, O., Filip, P.I., Lazurca, D., & Mason, T.J., (1997). The use of ultrasound for extraction of bioactive principles from plant materials. *Ultrasonics Sonochemistry* (4), 135-139.
- Zhen-Shan, Z., Li-Jun, W., Dong, L., Shun-Shan, J., Xiao, D., & Zhi-Huai, M. (2008). Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and purification technology* (62), 192-198.



"Por mi raza hablará el espíritu"

Páginas web

www.unionpuebla.mx

www.qb.uson.mx

www.oeidrus-jalisco.gob.mx

www.airproducts.com

www.siiit.conabio.gob.mx