

PROCESO PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN ALIMENTOS

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención pertenece al campo de la industria de alimentos, particularmente en procesos de remoción de cadmio en nibs de cacao mediante solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

10

La industrialización de los diferentes sectores económicos ha incrementado la contaminación en aspectos como la calidad del agua, los alimentos, los animales y el clima. Particularmente, industrias como la química, alimentos, textiles y metalurgia producen grandes cantidades de desechos, en las que se destacan sustancias tóxicas para el medio ambiente y el consumo humano, en donde específicamente los pesticidas y fertilizantes químicos y los vehículos de transporte liberan grandes cantidades de contaminantes que contienen metales pesados a la atmósfera y que se depositan en el suelo y en el aire.

15

La contaminación química en alimentos se produce por la presencia de determinados productos químicos en los alimentos, que pueden resultar nocivos o tóxicos a corto, mediano o largo plazo. Entre los grupos de contaminantes químicos se destacan los contaminantes ambientales, que son aquellos que se encuentran en el medio ambiente y que se depositan en los alimentos, como es el caso de los metales pesados. Particularmente, los metales como el cadmio, plomo, hierro, cobre, zinc, manganeso, níquel, mercurio, cromo, selenio y arsénico, forman parte de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

20

25

Particularmente, se ha identificado una alta presencia de cadmio en alimentos como las semillas de cacao, y se ha determinado una transmisión directa al chocolate de consumo humano. Esta situación ha alarmado a la comunidad mundial por ser el chocolate un producto de alto consumo y el cadmio un metal pesado que se acumula en el organismo, es tóxico, de

30

alta permanencia y se moviliza a través de agua y aire. Por esta razón, los productores de cacao y sus derivados se enfrentan a una fuerte legislación emanada por la Unión Europea respecto a los contenidos máximos de plomo y cadmio. Particularmente, los chocolates con leche con un contenido de materia seca total de cacao $< 30\%$ deberían contener un máximo de 0,10 mg/kg de cadmio, los chocolates con un contenido de materia seca total de cacao $< 50\%$ y chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 30\%$ deberían contener un máximo de 0,30 mg/kg de cadmio, chocolates con un contenido de materia seca total de cacao $\geq 50\%$ deberían contener un máximo de 0,80 mg/kg de cadmio y cacao en polvo (chocolate para beber) debería contener un máximo de 0,60 mg/kg de cadmio (Reglamento (UE) N° 488/2014 de la Comisión de 12 de mayo de 2014). Por todo lo anterior, el planteamiento de estrategias para resolver el problema de la contaminación en alimentos por metales pesados, alimentos como el cacao, han atraído una atención cada vez mayor.

Entre la información disponible se encuentra CN105231106A que esta dirigido a un método para la remoción de cadmio en polvo de arroz grueso o polvo de arroz refinado utilizando soluciones acuosas de ácidos orgánicos seleccionados entre ácido cítrico, ácido tartárico y ácido L-málico, que comprende las etapas de preparar una mezcla acuosa con uno o más ácidos orgánicos seleccionados entre ácido cítrico, ácido tartárico y ácido L-málico, en donde el ácido tiene una concentración de 0,01-0,10 mol/L, en una relación molar de 1:0,2-5 si la mezcla contiene dos ácidos; o 1:0,2-5:0,2-5 si la mezcla contiene 3 ácidos; sumergir la harina de arroz con tamaño de partícula entre 100 y 800 μm en la mezcla de ácidos orgánicos en una proporción de 2 a 40 L de la mezcla por kg de harina de arroz, durante 5 a 300 min en agitación a 50 a 300 RPM a temperatura de 15 a 55 °C; separar la harina de arroz de la mezcla por métodos convencionales como precipitación estática, centrifugación o filtración; y finalmente lavar la harina de arroz con agua, secarla y pulverizarla.

Adicionalmente, se encuentra CN108783193A que esta dirigido a un proceso de remoción de cadmio de harina de arroz utilizando solventes eutécticos. El proceso comprende las etapas de añadir harina de arroz (que contiene 2.0 mg de cadmio/kg) a un solvente eutéctico conformado por 1,2-PD/glicina en una relación molar 3:1, en una proporción sólido:líquido de 1:5-25, mezclar uniformemente, y someter la mezcla (mezcla de extracción) a

ultrasonificación a potencia de 75 W; añadir agua desionizada a la mezcla de elución en una proporción de 5 a 10:1 y centrifugar a 8000 RPM, posteriormente secar el precipitado al vacío.

- 5 Si bien, el estado de la técnica enseña procesos de remoción de cadmio, es necesario el desarrollo de nuevos procesos de bajos costos y con la implementación de solventes biodegradables y amigables con el medio ambiente que sea integrable a los procesos de la industria cacaotera durante la conversión de granos de cacao en licor de cacao y que eliminen de forma eficiente y económica los altos niveles de cadmio en nibs de cacao, haciendo que
- 10 la cantidad de cadmio se encuentren en las cantidades permitidas para la dieta en humanos, lo cual es útil en la prevención y control de enfermedades en el sistema renal, cardiovascular y los trastornos del sistema nervioso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

- FIG. 1 (A)** Diagrama de flujo del proceso convencional de transformación de granos de cacao para la producción de chocolate, cocoa y manteca de cacao mediante el tostado, descascarillado, triturado, molienda y refinado para la obtención de licor de cacao. El licor de cacao se suele utilizar para la producción de chocolates o para la producción de manteca de cacao y cocoa. **(B)** Diagrama de flujo del proceso para la remoción de cadmio durante la transformación de granos de cacao en licor de cacao. En el recuadro se muestran las nuevas etapas que se adicionan a los procesos convencionales de transformación de granos de cacao para la eliminación del cadmio en los nibbs de cacao.
- 20

BREVE DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

- 25 La presente invención corresponde a un proceso de remoción de cadmio en nibs de cacao que se integra a los procesos de la industria cacaotera durante la conversión de granos de cacao en licor de cacao a partir de solventes eutécticos profundos o mezclas de ácidos orgánicos,
- 30 con porcentaje de remoción de cadmio entre 1 a 99%.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención corresponde a un proceso para la remoción de cadmio en nibs de cacao a partir de solventes eutécticos profundos o mezclas de ácidos orgánicos. Particularmente, el proceso desarrollado es integrable a los procesos industriales o artesanales que actualmente ocurren en la transformación de granos de cacao a licor de cacao como se muestra en la FIG. 1A y 1B. Para efectos de la presente invención el término “cacao” hace referencia al fruto obtenido del árbol de cacao y cuyo nombre científico es *Theobroma Cacao*. De acuerdo con la presente invención el término “nibs de cacao” hace referencia al producto obtenido del procesamiento tradicional en la industria cacaotera para la transformación de granos de cacao a licor de cacao al disminuir el tamaño de partícula de los granos de cacao de manera sistemática, desde granos de cacao de 1 a 3 centímetros, nibs de cacao de 0,5 a 3 milímetros, masa de cacao de 100 a 300 micrómetros hasta, finalmente, licor de cacao de 20 a 30 micrómetros.

El proceso para la remoción de cadmio de nibs de cacao de la presente invención comprende: preparar una solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos; poner en contacto los nibs de cacao con la solución acuosa mediante lixiviación, agitación o ultrasonido en una proporción entre 1 a 60 L/kg de nibs de cacao; separar los nibs de cacao libres de cadmio de la solución acuosa remanente; lavar los nibs de cacao libres de cadmio con disolventes de grado alimenticio, secar los nibs de cacao libres de cadmio; y remover el cadmio de la solución acuosa remanente, como se resume en la FIG. 1. El proceso de la presente invención puede repertirse en ciclos de hasta 2 a 10 veces, dependiendo de la concentración de cadmio final de interés. En una modalidad, el proceso se repite hasta obtener nibs de cacao con concentraciones de cadmio entre 0 ppm y 1 ppm, entre 0 ppm y 0,2 ppm, entre 0,2 ppm y 0,4 ppm, entre 0,4 ppm y 0,6 ppm, entre 0,6 ppm y 0,8 ppm y entre 0,8 ppm y 1 ppm.

Con el proceso de la presente invención se obtiene una remoción de cadmio en nibs de cacao entre 1% a 99%, entre 1% a 10%, entre 10% a 30%, entre 30% a 60% y entre 60% a 99%.

Particularmente, el proceso desarrollado se implementa exclusivamente sobre los nibs de cacao, es decir, entre los procesos de descascarillado y molienda del proceso de transformación tradicional del cacao, cuando el grano ya está expuesto y puede entrar fácilmente en contacto con las soluciones acuosas, ya que el tamaño de las nibs de cacao favorece que las etapas de separación del solvente y lavado se simplifiquen por métodos más sencillos. Las experimentaciones realizadas han permitido determinar que si se aplica el proceso de la invención al final del procesamiento tradicional de los granos de cacao, cuando se tiene licor de cacao, se forma una mezcla homogénea entre el licor de cacao y las soluciones acuosas, requiriendo el uso de métodos de separación complejos y demandantes en tiempo y consumo de energía. Por el contrario, si se aplica el proceso de la invención al inicio de este procesamiento, cuando se tiene granos de cacao, la cascarilla de los granos impide que las soluciones acuosas entren en contacto con los granos de cacao, disminuyendo la efectividad de la extracción.

15 Solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos

De acuerdo con el proceso de la invención para remover cadmio de nibs de cacao se prepara una solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos. Para efectos de la presente invención el término “*solventes eutécticos profundos*” o “*DES*”, se refiere a mezclas formadas a partir de al menos un aceptor de enlaces de hidrógeno (*hydrogen bond acceptor*, HBA), que funciona como una base de Lewis, y al menos un donador de enlaces de hidrógeno (*hydrogen bond donor*, HBD), que actúa como un ácido de Lewis. Cuando se mezclan en las relaciones molares adecuadas, los puentes de hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals y las interacciones electrostáticas entre los HBA y los HBD resultan en la formación del DES, cuyas principales características son poseer un punto de fusión inferior al de los componentes puros, una muy baja volatilidad, ser poco tóxicos y ser biocompatibles.

Para efectos de la presente invención el término “*aceptor de enlaces de hidrógeno*” o “*base de Lewis*” hace referencia a una sustancia que tiene pares de electrones libres, capaces de ser donados para formar enlaces covalentes dativos con ácidos de Lewis. Entre los aceptores de enlaces de hidrógeno que comprende la presente invención se encuentran, pero no se limitan

a sales de amonio cuaternaria seleccionadas entre cloruro de colina, cloruro de amonio, cloruro de tetrabutilamonio y mezclas de los mismos.

Por su parte, el término “*donador de enlaces de hidrógeno*” o “*ácido de Lewis*” hace referencia a sustancia que puede aceptar un par de electrones de otros grupos de átomos, generalmente provenientes de bases de Lewis, para formar un enlace covalente dativo. Entre los donadores de enlaces de hidrógeno que comprende la presente invención se encuentran, pero no se limitan a ácidos orgánicos seleccionados entre ácido tartárico, ácido cítrico, ácido acético, ácido peracético, ácido oxálico, ácido láctico, ácido succínico, ácido malónico, ácido sórbico y mezclas de los mismos; y azúcares y polialcoholes seleccionados entre glucosa, fructosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, glicerol, eritritol y mezclas de los mismos.

A su vez, para efectos de la presente invención el término “*ácidos orgánicos*” hace referencia a los compuestos resultantes de la oxidación potente de los alcoholes primarios o de la oxidación moderada de los aldehídos, cuya acidez está asociada con el grupo carboxilo en su estructura. Entre los ácidos orgánicos que comprende la presente invención se encuentran, pero no se limitan a ácido cítrico, ácido acético, ácido peracético, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido láctico, ácido malónico, ácido sórbico o mezclas de los mismos.

Particularmente, cuando la mezcla acuosa es a partir de solventes eutécticos se prepara bajo condiciones de agitación constante entre 100 RPM a 2500 RPM, entre 100 RPM A 500 RPM, entre 500 RPM a 1000 RPM y entre 1000 RPM a 2500 RPM y temperaturas entre 90 °C a 105 °C, entre 90 °C a 95 °C, entre 95 °C a 100 °C y entre 100 °C a 105 °C; con una relación molar entre el aceptor de enlaces de hidrógeno:donador de enlaces de hidrógeno:agua que se selecciona de cualquier combinación entre 1:1:1 a 6:6:6. En una modalidad la relación molar de la mezcla de solventes eutécticos es 1:1:2, 5:2:5, 2:3:1, 4:2:2, 6:1:6 o 3:4:2. De acuerdo con la presente invención, la mezcla acuosa de solventes eutécticos se caracteriza por un pH entre 0 y 7; entre 0 y 3; entre 3 a 5; entre 3 a 7.

Por otro lado, cuando la mezcla acuosa es partir de ácidos orgánicos se prepara bajo condiciones de agitación constante entre 100 RPM a 2500 RPM, entre 100 RPM A 500 RPM, entre 500 RPM a 1000 RPM y entre 1000 RPM a 2500 RPM y temperaturas entre 15 °C a 90 °C, entre 15 °C a 40 °C, entre 40 °C a 60 °C, entre 60 °C a 80 °C y entre 80 °C a 90 °C.

- 5 Particularmente, la mezcla acuosa de ácidos orgánicos tiene una concentración entre 0,01 M a 4 M, entre 0,0 1M a 1 M, entre 1 M a 2 M, entre 2 M a 3 M y entre 3 M a 4 M.

Remoción de cadmio

- 10 De acuerdo con el proceso de remoción de metales pesados de la presente invención, la solución acuosa a partir de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos se pone en contacto con los nibs de cacao, que generalmente presentan tamaños de 0,5 a 3 mm, entre 0,1 mm a 1 mm y entre 1 mm a 3 mm. Particularmente, los nibs de cacao se ponen en contacto con la solución acuosa a partir de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos entre 1
- 15 L a 60 L, entre 1 L a 10 L, entre 10 L a 20 L, entre 20 L a 30 L, entre 30 L a 40 L, entre 40 L a 50 L y entre 50 L a 60 L por cada kilogramo de nibs de cacao.

- De acuerdo con el proceso desarrollado, los nibs de cacao se ponen en contacto con la solución acuosa de a partir de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos mediante
- 20 lixiviación, agitación, ultrasonido o combinaciones de los mismos, que se realizan a condiciones especificadas por un periodo entre 1 min a 120 min, entre 1 min a 15 min, entre 15 min a 30 min, entre 30 min a 60 min, entre 60 min a 90 min y entre 90 min a 120 min. Adicionalmente, cuando la solución acuosa es a partir de de ácidos orgánicos, la temperatura debe estar entre 15 °C a 90 °C, entre 15 °C a 40 °C, entre 40 °C a 60 °C, entre 60 °C a 80 °C
- 25 y entre 80 °C a 90 °C.

- Particularmente, cuando se ponen en contacto nibs de cacao con la solución acuosa mediante lixiviación esta se realiza a condiciones de flujo de solución acuosa de entre 0,1 L/min y 10 L/min, entre 0,1 L/min y 1 L/min, entre 1 L/min y 3 L/min, entre 3 L/min y 6 L/min y entre
- 30 6 L/min y 10 L/min.

Por otro lado, cuando se ponen en contacto nibs de cacao con la solución acuosa mediante agitación esta se realiza a condiciones entre 100 RPM a 2500 RPM, entre 100 RPM a 500 RPM, entre 500 RPM a 1000 RPM, entre 1000 RPM a 1500 RPM y entre 1500 RPM a 2000 RPM.

5

Finalmente, cuando se ponen en contacto nibs de cacao con la solución acuosa mediante ultrasonido esta se realiza a condiciones de sonicación por ultrasonido a potencia entre 50 W y 1500 W, entre 50 W a 500W y entre 500 W a 1500W; frecuencia entre 20 kHz y 80 kHz, entre 20 kHz a 40k Hz y entre 40 kHz a 80 kHz y amplitud entre 1% y 80 %, entre 1% y 20%, entre 20% y 40%, entre 40% y 60% y entre 60% y 80%.

10

Separación

La mezcla líquida remanente se separa de los nibs de cacao. Dicha separación se puede realizar mediante cualquier tecnología de separación, pero no se limita a sedimentación, filtración, centrifugación, decantación o combinación de los anteriores. Para efectos de la presente invención el término “mezcla líquida remanente” o “solución acuosa remanente”, se refiere a la solución acuosa de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos que contiene cadmio en solución, materia orgánica, o mezcla de los mismos.

20

Lavado

Posterior a la separación de los nibs de cacao de la mezcla líquida remanente, los nibs de cacao obtenidos son lavados con disolventes de grado alimenticio. El proceso de lavado puede repetirse de 1 a 10 veces o las necesarias para garantizar suficiente remoción de la solución acuosa usada para la extracción de cadmio. Particularmente, si la solución acuosa usada para la extracción fue un solvente eutéctico profundo, el lavado se repite hasta obtener una viscosidad inferior a 10 mPa.s a temperatura ambiente. Por otro lado, si la solución acuosa usada fue de ácidos orgánicos, el lavado se repite hasta obtener un pH de 5-7. El término “disolvente de grado alimenticio” se refiere a una sustancia química en la que se diluye un soluto, que además se caracteriza por tener un porcentaje de pureza específico, un

25

30

contenido microbiológico específico y que no produzca toxicidad. Entre los disolventes de grado alimenticio que comprenden la presente invención se encuentra, pero no se limitan a agua, etanol, alcohol bencílico, alcohol polivinílico, propilenglicol, etilenglicol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de isopropilo, acetato de propilo, ácido acético o mezcla de los mismos.

Secado

Los nibs de cacao resultante de la etapa de lavado son secados por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo calentamiento por convección, aire caliente, microondas o combinaciones de los anteriores, hasta obtener una humedad entre 0,1% y 1,5%, entre 0,1% y 0,5%, entre 0,5% y 1% y entre 1% y 1,5% en los nibs de cacao. Estas condiciones de humedad son necesarias para incorporar los nibs de cacao en el procesamiento tradicional del cacao, que corresponde a la molienda de los nibs de cacao, para la obtención de masa de cacao y sus otros derivados.

Remoción de cadmio de la mezcla líquida remanente

Finalmente, se realiza la remoción de cadmio de la mezcla líquida remanente para la reincorporación de la solución acuosa a partir de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos al proceso de la invención. Particularmente, la remoción de cadmio de la mezcla líquida remanente se realiza por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, extracción por solventes, filtración, electrólisis, coagulación, intercambio iónico, adsorción y combinaciones de los mismos. En una modalidad, la remoción de cadmio de la mezcla líquida remanente se realiza por intercambio iónico con zeolitas o columnas con resinas sulfonadas, tecnologías de adsorción con carbón activado, materiales magnéticos o biosorbentes a partir de residuos lignocelulósicos o nanocelulosa, o combinaciones de las mismas.

La presente invención será presentada en detalle a través de los siguientes ejemplos, los cuales son suministrados solamente con propósitos ilustrativos y no con el objetivo de limitar su alcance.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de soluciones acuosas de DES

Se prepararon 13 mL de una solución acuosa de DES-1 con una relación molar 1:1:2 para el HBA:HBD:agua, donde el HBA es cloruro de colina y el HBD es ácido cítrico. Para esto, en un recipiente con tapa hermética se agregaron 10 g de cloruro de colina (sólido) con 6,95 g de ácido cítrico (sólido) y 0,7 mL de agua. Inicialmente la mezcla se agitó manualmente para que el cloruro de colina y el ácido cítrico empezaran a disolverse en el agua dentro del recipiente. A continuación, el recipiente que contiene la mezcla de DES se sumergió en un vaso de precipitados con agua previamente calentada a punto de ebullición por 50 min (tiempo necesario para obtener la solución acuosa de DES), durante este periodo de tiempo, el recipiente se sacó 2 veces del agua caliente a los 20 y 40 minutos, para agitar durante 5 minutos a 1500 RPM en el *shaker* hasta obtener una mezcla homogénea y estable con un pH de 0-1.

20

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y variando el tipo y cantidad de HBA, HBD y agua; y las condiciones de la mezcla, temperatura, velocidad y tiempo de agitación, se preparan las soluciones acuosas DES 2 a 8 como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones preparación de soluciones acuosas con DES

Solución DES	1	2	3	4	5	6	7	8
Volumen final (mL)	13	12,5	13	13	13	13	36	43
Relación molar (HBA:HBD:agua)	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	5:2:5	5:2:5
pH	0-1	0-1	4-5	5-6	5-6	5-6	4-6	6-7
Tipo HBA (g)	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina	Cloruro de colina
HBA (g)	10	10	10	10	10	10	35	40
Tipo HBD (g)	Ácido cítrico	Ácido tartárico	Sorbitol	Xilosa	Fructosa	Glucosa	Fructosa	Sorbitol
HBD (g)	6,95	5,42	6,6	5,5	6,62	7,15	9,19	10,45
Agua (mL)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	2,25	2,57
Agitación(RPM)	1500	1500	150	1500	2500	1500	2000	2500
Temperatura (°C)	90	90	105	90	90	100	105	90
Tiempo (min)	50	60	45	45	40	40	510	560

Ejemplo 2: Proceso de remoción de Cadmio con solución acuosa de DES en nibs de cacao

Remoción de cadmio de los nibs de cacao

5

Se diluyó en agua el DES-1, preparado de acuerdo al ejemplo 1, hasta obtener una solución al 77,5 % p/p. Posteriormente, se mezclaron 40 mL del DES-1 diluido con 2 g de nibs de cacao con un contenido inicial de cadmio de 2,93 mg/kg. La mezcla obtenida se sonicó aplicando ultrasonido (750 W, 22 kHz) durante 1 minuto, con amplitud del 40 % y en pulsos de 1:1 a 25 °C. Posteriormente, la mezcla se puso en un *shaker* en agitación constante a 1000 RPM durante 15 minutos. Seguidamente, se repitió la sonicación y agitación una vez más.

10

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y empleando los DES 2-8 de acuerdo al ejemplo 1, se realizó la remoción de cadmio sobre nibs de cacao variando la proporción DES:cacao y la concentración del DES diluido como se indica en la Tabla 2.

15

Tabla 2. Condiciones etapa de remoción de metales pesados para DES

PRUEBA	Solución DES	Concentración DES [%p/p]	Proporción DES:cacao [L/kg]
2-A	DES-1	77,5	20
2-B	DES-2	80,0	15
2-C	DES-2	70,0	50
2-D	DES-3	80,0	15
2-E	DES-4	90,0	40
2-F	DES-5	90,0	60
2-G	DES-6	77,5	15
2-H	DES-7	95,5	60
2-I	DES-8	95,5	40

Separación, lavado y secado

Finalmente, la mezcla se centrifugó a 7000 RPM durante 15 minutos. El líquido remanente fue almacenado para su posterior tratamiento y se extrajo el residuo sólido (nibs de cacao).

- 5 El residuo sólido se lavó 3-4 veces con 100 mL de agua y se seco al sol por 48 h.

Al residuo sólido obtenido después del lavado y secado se le determinó el contenido de Cd^{2+} mediante la técnica de absorción atómica y siguiendo la metodología de la norma AOAC 999.11 para la determinación de cadmio en matrices alimenticias. Usando esta técnica se determinó una concentración Cd^{2+} de 0,2 mg/kg en residuo sólido (nibs de cacao), correspondiente a una remoción del 93,2 % teniendo en cuenta que el contenido de Cd^{+} inicial de la muestra era de 2,93 mg/kg.

10

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y empleando los DES 2-8 de acuerdo al ejemplo 1, se realizó la separación y lavado de los nibs de cacao, con valores de remoción como se indica en la Tabla 3.

15

Tabla 3. Porcentaje de remoción de Cadmio con DES-1 a 8

PRUEBA	Solución DES	Concentración final Cd^{2+} [mg/kg]	Remoción [%]
2-A	DES-1	0,200	93,2
2-B	DES-2	0,094	96,8
2-C	DES-2	0,036	98,8
2-D	DES-3	1,494	49,0
2-E	DES-4	1,266	56,8
2-F	DES-5	2,397	18,2
2-G	DES-6	2,318	20,9
2-H	DES-7	2,534	13,5
2-I	DES-8	2,628	10,3

De acuerdo a los resultados obtenidos referenciados en la Tabla 3 se observa que los mejores resultados en cuanto a la remoción de cadmio se obtienen usando DES con pH bajo (0-1) y con proporciones DES:cacao iguales o mayores a 15 L/kg. Esto se explica tomando en cuenta que al momento de mezclar los DES con los matrices de cacao se introducen iones H^+ , los cuales atacan los sitios ricos en electrones del cacao (material orgánico) y compiten con el Cd^{2+} para quedarse con dichos electrones, lo que deriva en la extracción del Cd^{2+} del cacao. Es decir, los DES actúan como ácidos de Lewis que interactúan preferentemente con las bases de Lewis en el cacao (material orgánico), desplazando y capturando los iones Cd^{2+} de la matriz (cacao) a través de las interacciones con los aniones DES en solución

El procedimiento descrito en el ejemplo 2 puede aplicarse en varios ciclos sobre los nibs de cacao hasta obtener concentraciones de cadmio inferiores a 0,1 mg/kg en los nibs de cacao.

Remoción de cadmio de la solución acuosa remanente

El líquido remanente obtenido de la etapa de separación que consiste en la solución acuosa de solventes eutécticos profundos que contenía el cadmio extraído de los nibs de cacao se sometió a un proceso de intercambio iónico. Para este proceso se usó una columna de intercambio iónico con una resina altamente ácida y un grupo funcional sulfonato. Inicialmente, la resina se lavó con ácido clorhídrico diluido, luego con agua destilada para remover el exceso de ácido y, finalmente, se secó antes de iniciar el proceso de remoción de cadmio de la solución acuosa.

La resina se puso en contacto con la DES-1 remanente que contenía 2,47 mg/kg de cadmio y se dejó en equilibrio durante 2 h a 40 °C y pH 6-8. A continuación, la resina se separó de la DES-1 remanente mediante filtración. Finalmente, la resina se recuperó lavando con un pequeño volumen de ácido clorhídrico al 6% para remover el cadmio. La DES-1 tratada por intercambio iónico se le determinó el nuevo contenido de Cd^{2+} mediante la técnica de absorción atómica y se determinó una concentración de Cd^{2+} de 0,18 mg/kg en la DES-1, correspondiente a una remoción del 92,7% teniendo en cuenta que el contenido de Cd^{2+} inicial en la DES-1 era de 2,47 mg/kg.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y empleando los DES 2-8, se realizó la remoción de Cd^{2+} .

- 5 Las soluciones DES 1-8 obtenidas después del proceso de remoción de cadmio por intercambio iónico son reincorporadas al proceso, lo que reduce los costos asociados a solventes y hacen el proceso medioambientalmente sostenible.

Ejemplo 3: Proceso de remoción de cadmio con solución acuosa de cloruro de colina y ácido cítrico (DES-1)

Remoción de metales pesados

Se diluyó en agua el DES-1, preparado de acuerdo al ejemplo 1, hasta obtener una solución diluida del DES con una concentración de 77,5 % p/p. Posteriormente, se adicionaron 40 mL del DES-1 diluido con 2 g de nibs de cacao con un contenido inicial de cadmio de 2,93 mg/kg. La mezcla obtenida se sonicó con ultrasonido en pulsos 1:1 y posteriormente, la mezcla se sometió a agitación constante en un *shaker*. Seguidamente, se repitió el ciclo de sonicación y agitación.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, se realizó la remoción de cadmio sobre nibs de cacao variando las condiciones de sonicación y agitación, así como los ciclos en los que se repiten las mismas, como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones etapa de remoción de metales pesados con DES-1

PRUEB A	Sonicación				Agitación		N° ciclos
	Potencia [W]	Frecuencia [kHz]	Amplitud [%]	Tiempo [min]	RPM	Tiempo [min]	
3-A	750	22	40	1	1000	15	1
3-B	1500	80	80	3	1000	30	3
3-C	140	40	40	30	1500	15	2

3-D	140	40	60	60	2500	30	4
------------	-----	----	----	----	------	----	---

Separación y lavado

Finalmente, la mezcla se centrifugó a 7000 RPM durante 15 minutos. Se extrajeron los nibs de cacao, se lavaron 4 veces con 100 mL de agua y se secaron en un horno a 40 °C durante 48 horas. Se determinó el contenido de Cd^{2+} en los nibs de cacao mediante la técnica de absorción atómica y siguiendo la metodología de la norma AOAC 999.11 para la determinación de cadmio en matrices alimenticias.

Tabla 5. Porcentaje de remoción de Cadmio con DES-1

PRUEBA	Concentración final Cd^{+2} [mg/kg]	Remoción [%]
3-A	0,200	93,2
3-B	0,152	94,8
3-C	0,841	71,3
3-D	0,413	85,9

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 5 puede concluirse que en el proceso de extracción de cadmio es más eficiente el uso de ultrasonidos con más potencia. La frecuencia, amplitud y tiempo de sonicación no influyen significativamente en el porcentaje de remoción de cadmio. Adicionalmente, se observó que hacer más ciclos de sonicación-agitación también aumenta el porcentaje de remoción de cadmio.

Ejemplo 4: Preparación de soluciones acuosas de ácidos orgánicos

Se prepararon 50 mL de una solución acuosa de ácido cítrico a una concentración 2 M (AO-1). Para esto, en un recipiente se adicionan 19,2 g de ácido cítrico y agua hasta completar el volumen de 50 mL. Se agitó a 1500 RPM y 25 °C durante 15 minutos. Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, y variando el tipo de ácido; la concentración de la

solución y las condiciones de temperatura y tiempo de agitación, se prepararon las soluciones acuosas de ácidos orgánicos AO-2 a 4 como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones preparación de soluciones acuosas con ácidos orgánicos

Solución ácidos orgánicos	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4
Tipo ácido	Ácido cítrico	Ácido cítrico	Ácido acético	Ácido tartárico
Cantidad ácido	19,2 g	38,4 g	4,3 mL	3,8 g
Volumen agua [mL]	~38,4	~26,9	~45,7	~47,9
Concentración solución [M]	2	4	1,5	0,5
Temperatura [°C]	25	40	80	25
Agitación [RPM]	1500	2500	200	1000
Tiempo [min]	15	15	60	5

5

Ejemplo 5: Proceso de remoción de Cadmio con solución acuosa de ácidos orgánicos en nibs de cacao

Remoción de metales pesados

10

Se adicionaron en un recipiente 45 mL del AO-1 con 3 g de nibs de cacao caracterizados por un contenido inicial de cadmio de 2,93 mg/kg. La mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 40 °C durante 5 minutos y posteriormente se agitó en un *shaker* durante 15 minutos a 1500 RPM. Seguidamente, se repitió el ciclo de calentamiento y agitación tres veces.

15

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente se realizó la remoción de cadmio sobre nibs de cacao variando las condiciones de temperatura y agitación, así como los ciclos en los que se repiten las mismas, como se indica en la Tabla 7.

20

Tabla 7. Condiciones etapa de remoción de metales pesados con AO

PRUEBA	5-A	5-B	5-C	5-D
--------	-----	-----	-----	-----

Solución AO		AO-1	AO-2	AO-3	AO-4
Tamaño de partícula [mm]		2-4	15-20	10-15	2-4
Proporción AO:cacao [mL/g]		15	60	15	30
Calentamiento	Temperatura [°C]	40	80	60	20
	Tiempo [min]	5	15	10	10
Agitación	RPM	1500	2500	1500	1000
	Tiempo [min]	15	15	5	10
N° de ciclos		3	4	2	3

Separación y lavado

Finalmente, la mezcla se filtró haciendo 3-4 lavados con 200 mL de agua. Se extrajo el
5 residuo sólido (nibs de cacao) obtenido después de los lavados y se determinó el contenido de Cd^{2+} mediante la técnica de absorción atómica y siguiendo la metodología de la norma AOAC 999.11 para la determinación de cadmio en matrices alimenticias.

Tabla 8. Porcentaje de remoción de Cadmio

PRUEBA	Solución AO	Concentración final Cd^{2+} [mg/kg]	Remoción [%]
5-A	AO-1	0,411	86,0
5-B	AO-2	0,290	90,0
5-C	AO-3	1,42	51,5
5-D	AO-4	0,636	78,3

10

A partir de los resultados obtenidos se observó que aumentar la proporción AO:cacao, la temperatura, el tiempo de calentamiento y de agitación, aumenta el porcentaje de remoción de cadmio. Sin embargo, el porcentaje de remoción de cadmio alcanza un *plateau* en el que sin importar que tan drásticas se hagan las condiciones de extracción, no se extraerá más
15 cadmio de la muestra. En cuanto al tipo de ácido, se observaron mejores resultados con el

ácido cítrico y tartárico, similar a lo que se observó con los DES que involucraban uno de estos ácidos en su estructura.

Remoción de cadmio de la solución acuosa remanente

5

El líquido remanente obtenido de la etapa de separación que consiste en la solución acuosa de ácidos orgánicos que contenía el cadmio extraído de los nibs de cacao se puso en contacto con un material de sílice mesoporosa magnetizada con magnetita y modificada con piridina para la remoción y concentración del cadmio extraído de los nibs de cacao. La mezcla se llevó a pH 7 agregando una solución acuosa de NaOH y se dejó agitando por 10 min a 1000 RPM. Posteriormente, el material fue separado de la solución acuosa remanente usando un imán permanente. Finalmente, se usó HCl 1 M como eluyente para lavar el material y separar los iones de Cd^{2+} adsorbidos.

10

15 A la solución acuosa remanente se le determinó el nuevo contenido de Cd^{2+} mediante la técnica de absorción atómica. Usando esta técnica se determinó una concentración de Cd^{2+} de 0,11 mg/kg en la solución acuosa, correspondiente a una remoción del 94,5%, teniendo en cuenta que el contenido de Cd^{2+} inicial en la solución remanente era de 2,01 mg/kg.

20 **Ejemplo 6: Proceso de remoción de cadmio con solución acuosa de ácidos orgánicos en nibs de cacao**

Remoción de cadmio de los nibs de cacao

25 Se adicionaron en un recipiente 2 g de nibs de cacao caracterizados por un contenido inicial de cadmio de 2,93 mg/kg. A continuación, se agregaron 80 mL del AO-1 con flujo de solución acuosa de 1 mL/min para hacer una extracción por lixiviación. La mezcla obtenida se dejó en equilibrio durante 60 minutos.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, se realizó la remoción de cadmio sobre nibs de cacao variando las condiciones de flujo y tiempo en equilibrio, como se indica en la Tabla 8.

5 *Tabla 9. Condiciones etapa de remoción de cadmio con AO*

PRUEBA	6-A	6-B	6-C	6-D
Solución AO	AO-1	AO-1	AO-1	AO-1
Proporción AO:nibs de cacao [mL/g]	40	40	40	40
Flujo [mL/min]	1	2	10	5
Tiempo en equilibrio [min]	60	30	30	60

Separación, lavado y secado

10 Finalmente, la mezcla se separó por filtración y los nibs de cacao se lavaron 3 veces con 200 mL de etanol de grado alimenticio y se secaron en un horno a 40 °C durante 48 h. Se determinó el contenido de Cd²⁺ a los nibs de cacao mediante la técnica de absorción atómica y siguiendo la metodología de la norma AOAC 999.11 para la determinación de cadmio en matrices alimenticias.

15 *Tabla 10. Porcentaje de remoción de Cadmio*

PRUEBA	Solución AO	Concentración final Cd²⁺ [mg/kg]	Remoción [%]
6-A	AO-1	0,106	96,4
6-B	AO-1	0,297	89,9
6-C	AO-1	0,936	68,1
6-D	AO-1	0,352	88,0

A partir de los resultados obtenidos se observó que flujos altos y tiempos de equilibrio bajos disminuyen significativamente el porcentaje de remoción de cadmio cuando la extracción se

hace mediante lixiviación. Sin embargo, cabe anotar que flujos altos y tiempos de equilibrio bajos hacen que el proceso sea mucho más corto, pudiendo repetirse varias veces el proceso de extracción hasta llegar a los niveles de cadmio requeridos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la remoción de cadmio en nibs de cacao durante la transformación de granos de cacao en licor de cacao, que comprende:

5

- a) preparar una solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos;
- b) poner en contacto nibs de cacao con la solución acuosa mediante lixiviación, agitación o ultrasonido;
- 10 c) separar los nibs de cacao libres de cadmio de la solución acuosa remanente;
- d) lavar los nibs de cacao libres de cadmio;
- e) secar los nibs de cacao libres de cadmio;
- f) remover el cadmio de la solución acuosa remanente;

15 2. El proceso según la Reivindicación 1, caracterizado porque el proceso se puede repetir entre 2 a 5 veces hasta obtener nibs de cacao con concentraciones entre 0 y 0,1 ppm.

3. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos de la etapa a) se prepara con agitación entre 100 a
20 2500 RPM y temperatura entre 15 a 105 °C.

4. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución con solventes eutécticos de la etapa a) tiene un pH entre 0 y 7.

25 5. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución acuosa de solventes eutécticos de la etapa a) contiene al menos un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), que funciona como una base de Lewis, y al menos un donador de enlaces de hidrógeno (HBD), que actúa como un ácido de Lewis.

30 6. El proceso según la Reivindicación 5, en donde el solvente eutéctico tiene una relación molar entre aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA):donador de enlaces de hidrógeno (HBD):agua que se selecciona de cualquier combinación entre 1:1:1 a 6:6:6.

7. El proceso según la Reivindicación 5, en donde el aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) del solvente eutéctico es una sal de amonio cuaternaria como, por ejemplo, cloruro de colina, cloruro de amonio, cloruro de tetrabutilamonio y mezclas de los mismos.

5

8. El proceso según la Reivindicación 5, en donde el donador de enlaces de hidrógeno (HBD) del solvente eutéctico se selecciona entre ácidos orgánicos (ácido tartárico, ácido cítrico, ácido acético, ácido peracético, ácido oxálico, ácido láctico, ácido succínico, ácido malónico, ácido sórbico), azúcares y polialcoholes (glucosa, fructosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, glicerol, eritritol) y mezclas de los mismos.

10

9. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución acuosa de ácidos orgánicos de la etapa a) contiene al menos uno de los ácidos seleccionados entre ácido cítrico, ácido acético, ácido peracético, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido láctico, ácido malónico o ácido sórbico.

15

10. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución acuosa de ácidos orgánicos de la etapa a) se encuentra a una concentración entre 0,01 a 4 M.

11. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la solución acuosa de la etapa a) se pone en contacto con nibs de cacao en una proporción de 1 a 60 L de solución acuosa por kilogramo de nibs de cacao.

20

12. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la etapa b) mediante lixiviación se realiza a un flujo de solución acuosa de 0,1 L/min a 10 L/min por entre 1 a 120 minutos.

25

13. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la etapa b) mediante agitación se realiza a una velocidad de 100 a 2500 RPM por entre 1 a 120 minutos.

30

14. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la etapa b) mediante ultrasonido se realiza a una potencia entre 50 y 1500 W, frecuencia entre 20 y 80 kHz, amplitud de 1 y 80 % por entre 1 y 120 minutos.
- 5 15. El proceso según la Reivindicación 1, caracterizado porque cuando la solución acuosa es de ácidos orgánicos se realiza a temperatura entre 15 y 90 °C.
16. El proceso según la Reivindicación 1, en donde en la etapa c) los nibs de cacao libres de cadmio y la solución acuosa remanente se separa por decantación, sedimentación, 10 filtración, centrifugación o combinación de los mismos.
17. El proceso según la Reivindicación 1, en donde en la etapa d) los nibs de cacao libres de cadmio se lavan con disolventes de grado alimenticio hasta lograr una viscosidad menor a 10 mPa.s cuando la solución acuosa es con solventes eutécticos o un valor 15 de pH entre 5 y 7 cuando la solución acuosa es con ácidos orgánicos.
18. El proceso según la Reivindicación 1, en donde en la etapa e) los nibs de cacao libres de cadmio se secan por calentamiento por convección con energía eléctrica, solar, aire caliente, microondas o combinaciones de los anteriores hasta lograr una humedad 20 entre 0,1 y 1,5%.
19. El proceso según la Reivindicación 1, en donde en la etapa f) la remoción de cadmio de la solución acuosa remanente se realiza por intercambio iónico, materiales sorbentes magnéticos, biosorbentes o mezclas de los mismos. 25
20. El proceso según la Reivindicación 1, en donde la remoción de cadmio en nibs de cacao es entre 1% y 99%.

30

RESUMEN

La presente invención se refiere a un proceso para la remoción de cadmio en nibs de cacao durante la transformación de granos de cacao en licor de cacao que comprende preparar una solución acuosa con solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos; poner en contacto los nibs de cacao con la solución acuosa en una proporción 1 a 60 L de solución acuosa por cada kilogramo de alimento; separar los nibs de cacao de la mezcla remanente, lavar los nibs de cacao, secar los nibs de cacao y finalmente remover el cadmio en solución de la mezcla remanente de solventes eutécticos profundos o ácidos orgánicos para reincorporarlos al proceso reduciendo los costos y haciendo el proceso medio ambientalmente sostenible. Con el proceso de la presente invención se obtienen porcentajes de remoción entre 1 a 99%.