

Extracción de aceite de Chía con CO₂ supercrítico. Estudio preliminar

M. P. Cornejo¹ | G. J. Tita¹

Resumen

En este trabajo se tratarán de analizar cómo afectan el pre tratamiento y/o las condiciones iniciales de la materia prima en los fenómenos de transferencia de masa, difusión y disolución necesarios para lograr una curva de extracción típica para aceite esencial en una matriz vegetal, chía, con CO₂ supercrítico. Se analizarán las curvas obtenidas y se las comparará con los modelos presentados en la bibliografía especializada.

Palabras clave: supercrítico, chia, aceite esencial, extractos vegetales

Introducción

La Chía (*Salvia hispánica* L.) es una planta anual, de verano, que pertenece a la familia de las Lamiaceae; es originaria de áreas montañosas de México.

En la época precolombina era para los mayas uno de los cuatro cultivos básicos destinados a su alimentación, junto al maíz, el poroto y el amaranto. Con el paso del tiempo su uso cayó en el olvido y fue a finales del siglo pasado

que el interés por la chía resurgió, ya que se la puede considerar una buena fuente de fibra dietaria, proteína y antioxidantes. (Di Sapio, 2008)

El contenido de aceite en semillas de chía se encuentra entre el 22 y 38 % (Ixtaina, 2010).

Las semillas de chía tienen están entre las de mayor concentración de Omega 3 de origen vegetal. Poseen un 33 % de aceite, del cual el ácido linolénico representa el 62 % y el linoleico el 20 %. (Di Sapio, 2008).

¹⁻¹ LES.I.ING, Facultad de Ingeniería e Informática. Universidad Católica de Salta.

Los fluidos supercríticos:

Un fluido supercrítico es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico. Esto es, por encima de los parámetros establecidos como presión crítica y temperatura crítica. El estado supercrítico se alcanza cuando se somete a cualquier fluido a valores de P y T tales que la sustancia deja de encontrarse en fase gaseosa o líquida propiamente dicha, y, es en ese estado de agregación que los solventes adquieren propiedades físicas tanto de uno como de otro estado, entre ellas densidad y viscosidad. El punto crítico queda definido por el diagrama de fases de cada sustancia.

Un fluido en estado supercrítico puede comportarse, para ciertos materiales, como un excelente solvente, propiedades que no tiene cuando está en el estado líquido o en estado gaseoso. Esta propiedad entonces, se aprovecha al momento de utilizarlo en extracciones de aceites de origen vegetal, como alternativa a los solventes orgánicos utilizados tradicionalmente.

Las ventajas que poseen, además de su eficiencia como solventes, es que los fluidos supercríticos que se utilizan en general son CO₂ o agua, los cuales son elementos inocuos desde el punto de vista de la sanidad y seguridad alimentaria y en el cuidado del medio ambiente

En la industria alimentaria, luego de la extracción, debe ser posible eliminar por completo al solvente del produc-

to obtenido, e impedir la presencia involuntaria pero técnicamente inevitable, de residuos o de sus derivados en el alimento o en el ingrediente. Y es ahí donde reside otra de las ventajas presentadas por el CO₂, que es la de ser gas a temperatura y presión ambiental con lo que la eliminación del disolvente es inmediata y la presencia de residuos es prácticamente nula.

Es por ello que los fluidos supercríticos como CO₂ entre otros, se utilizan en procesos de extracción, durante el pre tratamiento de materias primas, de productos alimenticios, de componentes o de ingredientes de dichos productos. El uso de CO₂ en estado supercrítico varía desde la obtención de extractos naturales como alternativa al uso de solventes orgánicos tradicionales, hasta en la ciencia de materiales. Esta amplia variedad de utilidades lo convierte en un proceso ideal principalmente para las industrias farmacéutica, cosmética y alimenticia. (Tita, 2010).

Cuando un lecho fijo de sólidos se pone en contacto con un flujo de CO₂ en estado supercrítico, los mecanismos de transporte de masa involucrados son la difusión y la disolución del aceite en el solvente en estado supercrítico, seguido por una desorción del soluto, una difusión a través de los poros y el transporte convectivo junto con el flujo de solvente supercrítico a través de todo el lecho. El factor crucial en la primera etapa es la distribución de la sustancia extractable dentro del sólido (Brunner, 1994).

Una curva típica de extracción con

CO₂ supercrítico está claramente dividida en tres periodos, cada uno de ellos gobernados por diferentes mecanismos de transferencia de masa.

- Primera parte (periodo velocidad constante de extracción) VCE: donde la superficie externa de las partículas está cubierta por el solvente (con el soluto fácilmente accesible) y la convección es el mecanismo de transferencia de masa dominante.
- Segunda parte (llamada periodo de velocidad decreciente) PVD: donde aparecen huecos en la capa de aceite superficial y entonces empiezan los mecanismos de difusión, operando combinadamente con la convección.
- La tercera etapa (periodo controlado por la difusión) PCD: cuando la capa externa de aceite prácticamente desaparece, y la transferencia de masa ocurre principalmente por la difusión en el lecho y dentro de las partículas del sustrato sólido. (Mezzomo, 2009)

La resistencia a los fenómenos de transferencia de masa es irrelevante si el material es triturado o bien las estructuras celulares están rotas, para la primera etapa del proceso. (Mamata, 2000), y la velocidad de extracción disminuye en las etapas siguientes.

La extracción supercrítica de productos naturales como romero, albahaca y hojas de mejorana (Reverchón, 1996) muestra claramente que la extracción de ceras cuticulares en el periodo inicial de la extracción ocurre de acuerdo a un régimen de transferencia de masa constante, mientras que la extrac-

ción posterior de aceite esencial exhibe una caída en la tasa de transferencia de masa. Esta variación en el rendimiento de la extracción para dos productos con igual tipo botánico se puede atribuir al hecho de que las ceras se encuentran en la superficie de las hojas y en consecuencia su extracción no se ve obstaculizada por los procesos de difusión interna dentro de un sustrato sólido, resultando en una velocidad de transferencia de masa constante. Por el contrario, los aceites esenciales están distribuidos uniformemente en el interior de todas las células de las hojas del vegetal y su extracción si está gobernada por la resistencia a la difusión en el interior del sustrato, resultando en una caída de la tasa de extracción. Esto puede observarse claramente graficando el rendimiento de la extracción versus el tiempo (Mamata, 2000)

Materiales y métodos

Se usaron semillas trituradas de chía y expeller de semillas de chía, gentilmente cedidas por el Laboratorio Dr. Madaus (Madaus, 2011).

El expeller de chía es el residuo que queda luego de la extracción por prensado. Es una técnica muy utilizada en la obtención de aceites en la industria alimentaria.

Para extraer el aceite de las muestras se utilizó el equipo diseñado y construido en la Universidad Católica de Salta, (Tita, 2010) empleando CO₂ grado industrial. Para cada extracción se trabajó con una masa de 300 g de ma-

terial y un tiempo total de extracción de 150 min, evaluando la cantidad de extracto a intervalos regulares de 30 minutos. Ambos ensayos se llevaron a cabo, una presión de 450 bar, una temperatura de 60 °C, y un caudal de CO₂ de 15 ciclos por minuto, equivalente a 17 L/h. No se calcula caudal másico de CO₂, ya que este varía críticamente con la densidad.

Resultados y discusión

- Extracción del aceite a partir de expeller de semilla de chía:

Para el caso de la extracción del aceite contenido en los expeller de chía, los datos obtenidos se detallan en la siguiente Tabla donde en la primera columna se muestran los tiempos, en la segunda los gramos de aceite extraídos, en la tercera los gramos de aceite acumulado en todas las etapas del proceso de extracción y en la cuarta el porcentaje de aceite recuperado, respecto del total teórico contenido en la muestra.

Tabla 1

| Tiempo (min) | Aceite (g) | Acumulado de Aceite (g) | Extracto (%) |
|--------------|------------|-------------------------|--------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 16 | 16 | 41 |
| 60 | 12 | 28 | 72 |
| 90 | 5 | 33 | 85 |
| 120 | 3 | 36 | 92 |
| 150 | 3 | 39 | 100 |

Cantidad de extracto recuperado del expeller en intervalos de 30 min.

El total de aceite extraído para los 300 g de muestra luego de 150 minutos, fue de 39 g, los que representan el 13% p/p del total. Se sabe que el expeller de chía contiene entre un 12 – 14 % de aceite (Ou-Smolinski, 2011) por lo tanto, se observa que cumplidos los 150 minutos, se logra extraer el 100% del aceite. Por otra parte, observamos de los datos de la tabla 1 que a partir de los 90 minutos existe una importante disminución en la cantidad de extracto obtenido para iguales intervalos de tiempo, en la etapa EVD.

- Extracción del aceite a partir de semillas de chía:

Los datos obtenidos para esta extracción, se detallan en la tabla siguiente

Tabla 2

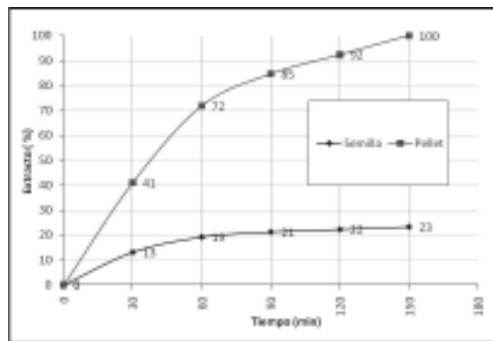
| Tiempo (min) | Aceite (g) | Aceite (acumulado) | Extracto (%) |
|--------------|------------|--------------------|--------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 13 | 13 | 13 |
| 60 | 6 | 19 | 19 |
| 90 | 2 | 21 | 21 |
| 120 | 1 | 22 | 22 |
| 150 | 1 | 23 | 23 |

Cantidad de extracto recuperado de las semillas en intervalos de 30 min.

Según la bibliografía (Di Sapia, 2008), en el caso de la semilla de chía, ésta contiene entre un 32 – 34 % de aceite, por lo que claramente puede verse que no se obtuvo un buen rendimiento en este ensayo, ya que deberíamos haber recuperado aproximadamente 99 g de aceite y sólo logramos extraer 23.

- Curvas de extracción:

Con los datos obtenidos en ambas experiencias, se construye la curva de extracción (Figura 1)



Curvas de extracción

En el gráfico, podemos ver que para el expeller de chía se obtuvo una curva típica para una extracción con CO₂ supercrítico y que además se logró extraer el 100 % de aceite contenido en la muestra.

En el caso de las semillas de chía, no se obtuvo una curva típica, y además no se logró extraer el 100 % de aceite contenido en la muestra. Inferimos que estos resultados pueden deberse principalmente a dos causas muy diferentes: a) que los fenómenos de transferencia de masa que tienen que tener lugar en este tipo de extracciones, pudieron verse afectados de alguna manera por el tratamiento previo de la materia prima y en consecuencia las características del lecho (tamaño de partícula, humedad, compactación, etc.), o bien b) al caudal másico del CO₂, el cual puede sufrir variaciones durante el

proceso de extracción, por las condiciones operativas de la Planta Piloto en la cual se obtuvieron las muestras y por las características de una extracción con CO₂ supercrítico.

- Comparación con otros ensayos:

En la Figura 3 comparamos nuestros resultados con los obtenidos en otro trabajo de extracción de aceite de semillas de chía (rocha Uribe, et al)

Si observamos la Figura 2 para la curva A (expeller de chía) pueden observarse claramente las tres regiones descritas en los modelos trazados para una típica extracción con CO₂ supercrítico, algo que no ocurre cuando trabajamos con semillas de chía como es el caso de la curva B (nuestra) y la Curva C (Rocha Uribe).

La primera sección de la curva A, se acerca a lo predicho por el modelo presentado por la bibliografía especializada (Brunner, 1994, Taylor 1996, Mamata 2000) y podemos inferir entonces que los fenómenos que gobiernan la extracción en este caso son los convectivos, pues en el expeller los aceites en la matriz vegetal están muy disponibles para la extracción, manteniendo constante la concentración del extracto en el solvente, y por lo tanto, saturando su capacidad de solvatación.

Si ahora miramos las curvas B y C, podemos ver que en la primer etapa ambas difieren demasiado respecto del modelo analizado y eso puede tener que ver con el pre tratamiento sufrido por

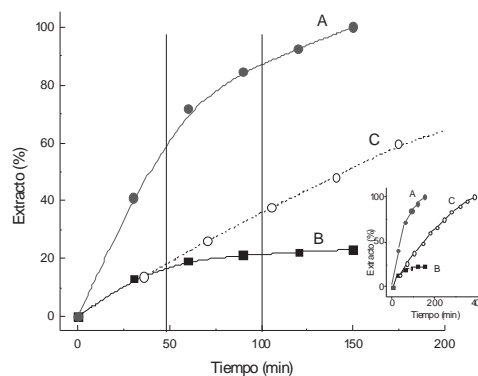
la muestra y en consecuencia la disponibilidad del aceite y los fenómenos de transferencia de masa que se dan en este caso: para las semillas, el aceite no se encuentra en las superficie de las células y resulta más trabajoso su disolución en el solvente y por lo tanto la extracción se hace más lenta en esta etapa y la pendiente de la curva es menor a la esperada.

Si observamos la segunda sección de la curva A podemos ver que se mantiene la forma descrita por la bibliografía y podemos inferir que en este caso la extracción está gobernada por fenómenos de transferencia de masa del tipo convectivos y difusivos, lo que no vemos que ocurra en el caso de las curvas B y en el C.

En una tercera etapa, donde la extracción, según el modelo analizado, está gobernada por fenómenos de difusión del CO₂ dentro de las células y la fase sólida que forma la partícula, para el caso del expeller de chía (Curva A) nos acercamos mucho a este modelo pues se observa que la curva toma la pendiente asintótica esperada, con un porcentaje de extracción cercano al 100 % y en los casos de las semillas (Curvas B y C) este porcentaje es mucho más bajo y es necesario un periodo de tiempo mayor para lograr una extracción completa.E

En el gráfico inserto en la Figura 2, pueden observarse las tres curvas de extracción completas.

Figura 2



Curvas A, B, C

Conclusiones

Podemos afirmar que, según nuestros resultados, sería interesante realizar un pre tratamiento de la materia prima de modo tal de romper las estructuras celulares donde se alojan los aceites antes de realizar una extracción supercrítica, ya que de esa manera se logran rendimientos mucho mayores en una extracción de aceite con CO₂ supercrítico.

Podemos inferir también, que entre las causas que provocan que se obtengan curvas típicas para una extracción con CO₂ supercrítico, las condiciones iniciales de la materia prima influyen más críticamente que el equipo de extracción utilizado ya que nosotros obtenemos curvas similares al modelo presentado por la bibliografía, usando expeller de chía en lugar de las semillas, y otros autores (Rocha Uribe, 2011) obtienen resultados similares a los nues-

tros para semillas de chía, la que podemos considerar una materia prima sin un tratamiento previo como podría ser la molturación o el pelletizado, pero utilizando otro equipamiento para la extracción supercrítica.

Agradecimientos

Queremos agradecer a la Universidad Católica de Salta, por el constante sostén a nuestros trabajos. Al Ing. Alejandro Ambrogi, por su incansable apoyo, dirección técnica y su motivación permanente, hasta su trágico fallecimiento. Al Dr. Javier Moya por sus aportes invalorable y a todos los profesionales que integran el IESIING.

Además queremos mencionar especialmente la generosa colaboración de Laboratorios Dr. Madaus, quien nos proveyó de la materia prima necesaria para los ensayos, y nos asesoró sobre las características de la misma.

Referencias

1. Gerardo Tita, M. Cornejo, y A. Ambrogi (†) *Diseño y construcción de una Planta Piloto multipropósito de CO₂ supercrítico*. World Congress & Exhibition Engineering 2010-Argentina. October 17th–20th, 2010, Buenos Aires, AR.
2. José Antonio Rocha Uribe, Jorge Iván Novelo Pereza, Henry Castillo Kauila, Gabriel Rosado Rubio, Carlos Guillermo Alcocer. *Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂* J. of Supercritical Fluids 56 (2011) 174–178
3. V.Y. Ixtaina, A. Vega, S.M. Nolasco, M.C. Tomas, M. Gimeno, E. Barzana, A. Tecante. *Supercritical carbon dioxide extraction of oil from Mexican chia seed (Salvia hispanica L.): characterization and process optimization*. J. Supercritical Fluids 55 (2010) 192–199.
4. G. Brunner. *Gas Extraction, An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*. Steinkopff, Darmstadt (1994).
5. Natália Mezzomo, Julian Martínez, Sandra R.S. Ferrei-ra. *Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up* J. of Supercritical Fluids 51 (2009) 10–16
6. Farm. Osvaldo Di Sapio, Ing. Agr. (MSc) Mirian Bueno, Dr. Héctor Busilacchi, Ing. Agr. Cecilia Severin. *Chía: importante antioxidante vegetal*. Revista Agromensajes de la Facultad. Facultad de Ciencias Agrarias UNR. ISSN 16698584. (2008)
7. Beltrán-Orozco M. C. y Romero M. R. (2003). *La Chía, alimento milenario*. Industria Alimentaria. Septiembre - octubre: 20-29.
8. Mukhopadhyay, M. *Natural Extracts using supercritical carbon dioxide*. CRC Press, 2000,
9. Taylor, L., *Supercritical fluid extraction*. John Wiley & Sons Inc., 1996
10. Ambrogi, A, Cardarelli, D.A, Eggers, R. *Fractional extraction of p  prika using Supercritical Carbon Dioxide and on-line determination of Carotenoids*. Journal of Food Science, Vol. 76, nro 9,

- 2002, 3236-3241.
11. Palmer, M. V., Ting S. S. T. *Applications for Supercritical fluid technology in food processing*. Food chemistry, 52, 1995, 345-352 (1995)
 12. Uður Salgýna, Onur Dökerb and Ayla Çalýmly. *Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: Experiments and modeling*. The Journal of Supercritical Fluids Volume 38, Issue 3. October 2006, Pages 326-331
 13. E. Reverchon, *Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil*, J.American Institute of Chemical Engineers 42 (1996) 1765-1771
 14. Busway, P. R. BEelyea, R. J. Busway. *Chia Seed as a Source of Oil, Polysaccharide, and Protein*. Journal of Food Science Volume 46, Issue 5, pages 1349-1350, September 1981
 15. Laboratorios Dr. Madaus & Co. S.AAv. Luis María Campos 585 (C1426BOD) Buenos Aires, Argentina. info@chiatotal.com www.chiatotal.com (011) 4771-1734 / 4772-2428 Fax: (011) 4775-4380
 16. Ou-Smolinski, Christian. Director Ejecutivo de Laboratorios Dr. Madaus. Comunicación personal