

Optimización del proceso de extracción de tocoferol de germen de trigo con dióxido de carbono líquido y supercrítico

Por M.A. Blanco Muñoz *, A. Molero Gómez y E. Martínez de la Ossa

Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente.
Universidad de Cádiz. Apdo. 40. E-11510 - Puerto Real (Cádiz). Spain.

RESUMEN

Optimización del proceso de extracción de tocoferol de germen de trigo con dióxido de carbono líquido y supercrítico.

En el presente trabajo se estudia la extracción de tocoferol a partir de germen de trigo utilizando dióxido de carbono líquido y supercrítico como disolvente. Las variables que intervienen en la extracción se han analizado tanto desde el punto de vista operativo como de adecuación de la materia prima. Los rendimientos obtenidos son muy similares a los encontrados en la extracción convencional utilizando hexano. Esta técnica, por tanto, puede resultar competitiva respecto a la convencional, ya que se evita tener que destilar el extracto para eliminar el disolvente.

PALABRAS-CLAVE: Extracción supercrítica - Germen de trigo - Tocoferol - Vitamina E.

SUMMARY

Optimisation of the extraction process of tocopherol from wheat germ by liquid and supercritical carbon dioxide.

In this work the extraction of tocopherol from wheat germ by liquid and supercritical carbon dioxide has been studied. It has been analysed the operative conditions as well as the raw material pre-treatment. At the optimum operating conditions, the yield of supercritical extraction is similar to the conventional extraction by hexano as solvent. So, this technique can be competitive respect of the conventional technique because the solvent removal by distillation is not necessary.

KEY-WORDS: Supercritical extraction - Tocopherol - Vitamin E - Wheat germ.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación industrial de la Extracción Supercrítica (ESC) al procesado de alimentos se ha desarrollado en gran medida en los últimos 20 años, debido a su enorme interés en este sector. Como ejemplos se pueden citar la descafeinización del café [1][11], la preparación de extractos de lúpulo para la industria cervecera [1][11], la producción de extractos de especias [8][9], o la purificación de los ácidos omega-3 de pescado [1].

Actualmente la ESC en la industria de alimentación se lleva a cabo utilizando como disolvente CO₂ supercrítico. Diversos autores [3][4][5][13] coinciden en afirmar que, para este tipo de aplicaciones, éste es el disolvente idóneo a emplear dado que no es tóxico, ni inflamable, ni corrosivo, ni contaminante, y es químicamente inerte, barato, abundante y, por último, fácilmente obtenible en diversos grados de pureza. Por otra parte, a diferencia de los disolventes orgánicos utilizados en la actualidad, el CO₂ se separa de los extractos por descompresión, pasando a estado gaseoso con lo que no deja rastro en el producto extraído. Finalmente, el dióxido de carbono se puede usar a temperaturas y presiones que son relativamente bajas, seguras y particularmente apropiadas para la extracción de una gama de compuestos más volátiles y termolábiles. Estas propiedades son particularmente significativas cuando se comparan con la seguridad, toxicidad y coste creciente de operación y las restricciones legales de los disolventes tradicionales en alimentación, tales como el hexano y el diclorometano.

El tocoferol (en realidad, la mezcla de cuatro isómeros, α , β , δ y γ -tocoferol) o vitamina E, es un antioxidante natural habitualmente utilizado en alimentación, cosmética y farmacia [10]. El tocoferol es extremadamente sensible a la presencia de oxígeno y luz, por lo que se oxida antes que otros componentes presentes en el producto, siendo ésta la principal razón para su empleo en la industria [2]. Se encuentra distribuido en plantas siendo especialmente abundante en aceites de origen vegetal. Actualmente, gran parte de su producción se realiza a partir de los desodorizados de aceites procedentes del proceso de refinado [12].

En este trabajo se estudia la extracción de tocoferoles a partir de germen de trigo utilizando dióxido de carbono líquido y supercrítico, optimizando las condiciones operativas (presión, temperatura y flujo de disolvente) y de adecuación de la materia prima (tamaño y humedad).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La materia prima utilizada para todas las extracciones fue germen de trigo suministrado por las ins-

talaciones que la empresa CODEC. S.A., tiene en Valladolid.

Para llevar a cabo las extracciones con dióxido de carbono supercrítico se utilizó un equipo de la firma «NOVA-SWISS», modelo «HIGH PRESSURE SYSTEM». Se trata de un sistema de extracción dinámico, cuyo diagrama de flujo se recoge en la figura 1.

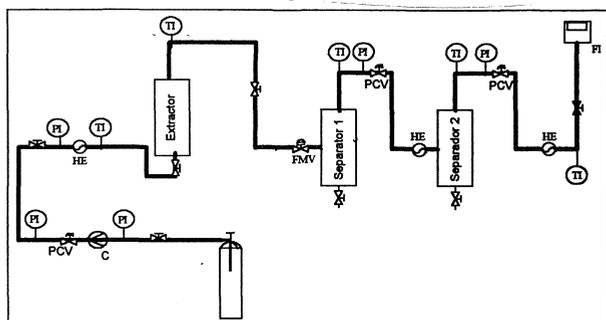


Figura 1
Diagrama de la planta de extracción con fluidos supercríticos

El equipo consta de un extractor cilíndrico para sólidos (E) con una capacidad de 75 mL, de acero inoxidable, que permite operar hasta una presión y temperatura máximas de 700 bares y 80 °C, respectivamente, dos separadores cilíndricos (S-1 y S-2) con una capacidad aproximada de 200 mL, diseñados para operar hasta 700 bares y 80 °C, todos ellos provistos de encamisados que permiten alcanzar y mantener la temperatura de trabajo. La presión de trabajo se alcanza mediante una unidad compresora capaz de operar hasta 1600 bares. La regulación de la presión se hace mediante sendas válvulas reguladoras de presión (de regulación anterior para el primero, FRP, y de regulación posterior para los segundos, BRP). El caudal de disolvente se controla mediante la válvula micrométrica (VM), que está provista de un sistema de calefacción para evitar la congelación del disolvente al despresurizar. El flujo de disolvente se determina con un caudalímetro másico (FM) situado a la salida de los separadores y que además permite conocer la cantidad total de disolvente empleado.

El procedimiento de operación es el que se describe a continuación. Inicialmente, el extractor se carga con el germen de trigo (25 g aproximadamente), colocando lana de vidrio en los extremos para evitar el posible arrastre de la semilla hacia las conducciones del sistema. A continuación, el CO₂ procedente de la botella se introduce en el extractor y se alcanza la presión de trabajo con la ayuda del compresor y la temperatura mediante la calefacción del extractor. Alcanzadas las condiciones de operación (P y T) en el extractor se procede a iniciar el proceso de extracción ajustando el flujo de disolvente mediante la llave micrométrica de flujo y con ayuda del

medidor de caudal másico. Una vez producida la descompresión a su paso por la llave micrométrica, el aceite extraído se recoge en el separador, en tanto que el CO₂, ya en estado gaseoso, circula a través de los filtros hasta el caudalímetro másico.

Para la extracción convencional con disolventes líquidos se utilizó hexano como disolvente en un aparato tipo «Soxhlet». El tiempo de extracción fue de 16 horas, lo que garantiza el agotamiento del grano, como se ha descrito en un trabajo previo [7]. El rendimiento obtenido fue de 2,37 mg de tocoferol por 100 g de germen de trigo sin desecar y sin molturar, siendo su concentración de 2,3 mg por gramo de aceite.

El contenido y composición de tocoferoles en el aceite extraído se determinó por HPLC, utilizando un equipo «Hewlett Packard 1100», con un detector UV-Vis (290 nm.). Se empleó una columna Lichrospher RP-18 (Merck) (250 x 4 mm) con metanol como fase móvil a un flujo de 1 mL/min.

El dióxido de carbono utilizado fue suministrado por *Carburos Metálicos* (pureza 99,95 %).

Para la molienda del germen de trigo en las pruebas en que esta fue necesaria, se utilizó un molinillo «Futurmat», modelo «FP». Se tamizó el germen molido hasta obtener un tamaño medio de 0,500 mm.

La deshidratación de la materia prima, cuando fue necesaria, se realizó mediante calefacción a 60 °C en una estufa «Heraeus» durante un período de tiempo de 4 horas hasta peso constante.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 2 muestra el efecto de la presión sobre el rendimiento de la extracción (expresada como relación másica entre el tocoferol extraído y el germen de trigo cargado en el extractor) en experimentos llevados a cabo en el intervalo de temperaturas seleccionado durante 4 horas. Tiempo de operación superiores no suponen en ningún caso, aumentos apreciables del rendimiento [7].

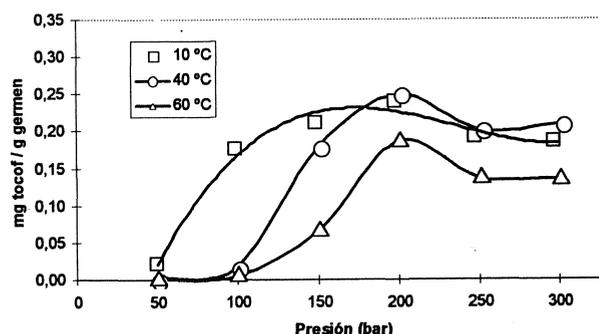


Figura 2
Efecto de la presión sobre el rendimiento de la extracción de tocoferol referida al trigo cargado

Como puede observarse, el rendimiento sufre un cambio pronunciado en las proximidades de la presión crítica del dióxido de carbono (72 bares). Este cambio obedece a variaciones de las propiedades físicas del CO_2 , tales como la densidad, estrechamente relacionadas con su poder disolvente.

En el caso de utilizar CO_2 supercrítico (temperaturas de 40 y 60 °C) el rendimiento de la extracción depende de la presión, encontrándose rendimientos apreciables a partir de los 150 bar y un rendimiento máximo a 200 bares. En todo caso, la extracción a 60 °C conduce siempre a rendimientos sensiblemente inferiores a los encontrados a 40 °C.

Si se utiliza CO_2 líquido (temperatura de 10 °C), el rendimiento es poco dependiente de la presión, pero también se encuentra un máximo a 200 bar. A esta presión, los rendimientos de la extracción líquida y supercrítica a 40 °C (es decir, los máximos) son similares: 23,9 mg/g y 24,9 mg/g, respectivamente.

Este hecho tiene una especial importancia de cara al diseño de los procesos de extracción, ya que los extractores pueden ser construidos sin necesidad de incorporar un sistema de termostatación. Ello se debe a que si se trabaja a 200 bar y la temperatura ambiental no excede el intervalo 10-40 °C (lo que es habitual en el sur), siempre se estará en condiciones que garantizan un rendimiento máximo.

Por otra parte, conviene señalar que los rendimientos que se obtienen con CO_2 líquido son buenos aunque la presión baje hasta 100 bares, presión a la que el rendimiento que se obtiene con CO_2 supercrítico es prácticamente nulo. Esto da pie a la posibilidad de una separación del soluto-disolvente sin despresurizar totalmente el sistema.

En la figura 3 se ha representado la concentración de tocoferol en el aceite extraído frente a la presión de extracción para las distintas temperaturas de operación. Se observa que para la extracción con dióxido de carbono líquido no existe una variación significativa de la concentración de tocoferol en el aceite extraído al aumentar la presión. Esto refleja que para la extracción en estas condiciones no existen diferencias apreciables a la hora de solubilizar entre los distintos compuestos del aceite; es decir, no se extrae específicamente un compuesto respecto a otro. La extracción con dióxido de carbono supercrítico, tanto cuando se realiza a 40 °C como cuando se realiza a 60 °C, presenta un máximo de concentración para una presión de 150 bares. La concentración máxima es de 6 mg. de tocoferol por gramo de aceite, y se consigue para la extracción a 150 bares y 60 °C.

Se observa además que a partir de los 250 bares, superada la máxima concentración para las extracciones con dióxido de carbono supercrítico, la concentración de tocoferoles en el aceite se iguala para las tres condiciones de temperatura probadas, es decir, que las extracciones supercríticas son tan poco selectivas como la líquida.

En la figura 4 se representa la evolución temporal del proceso de extracción de tocoferol de germen de trigo a 200 bares y 40 °C para distintos caudales de flujo de CO_2 .

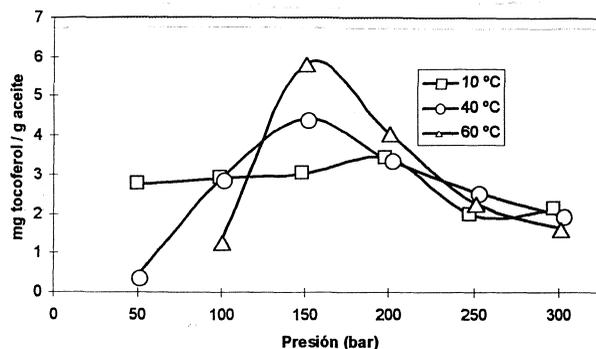


Figura 3
Efecto de la presión sobre la concentración de tocoferol en el aceite extraído

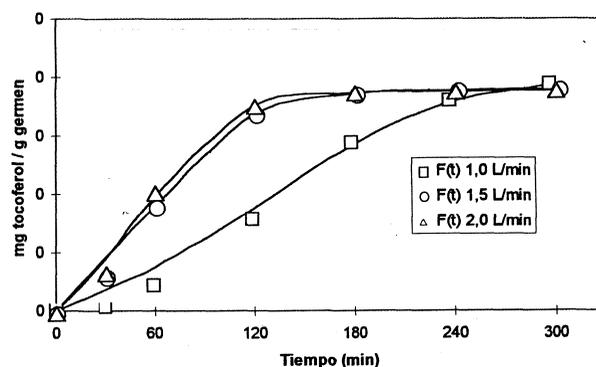


Figura 4
Efecto del caudal en el rendimiento de extracción de tocoferol

Para cualquiera de los tres flujos de disolvente probados se observa que el rendimiento de la extracción aumenta conforme transcurre el tiempo. Sin embargo, la velocidad de extracción disminuye a lo largo del tiempo. Así, para las series de 1,5 y 2,0 L/min, el 98 % del tocoferol extraído se consigue a las tres horas de extracción. Un aumento en el tiempo de la extracción se traduce en un ligero aumento del rendimiento de la extracción, pero a costa de un importante aumento del gasto de disolvente.

Por otra parte, para el menor flujo empleado, 1 L/min se tardan cuatro horas en alcanzar un 92 % en el rendimiento de la extracción. En estas condiciones también se llega a alcanzar los rendimientos de los otros dos flujos, pero tras 5 horas de extracción.

Sin embargo, conviene tener en cuenta que a pesar de que una disminución del flujo de disolvente conlleva un aumento del tiempo de residencia dentro del extractor, es decir, un aumento del tiempo de contacto del disolvente con el tocoferol, no se produ-

ce entrada de disolvente «fresco» al extractor que contribuya a desplazar el equilibrio en favor del rendimiento de la extracción. Por tanto parece razonable utilizar un flujo de 1,5 L/min. en los primeros estadios de la extracción, para más tarde pasar a flujos menores [3].

Estos hechos coinciden con los publicados en trabajos previos con la misma materia prima [7], en los que se ha encontrado que los máximos rendimientos se obtienen para un flujo de 1,5 L/min. tras 3 horas de extracción.

En la figura 5 se muestra la variación de la concentración de tocoferol en el aceite extraído con dióxido de carbono supercrítico (200 bar y 40 °C) para los distintos flujos de disolvente. Se puede observar que aparece un máximo de concentración en la primera hora de extracción para los flujos mayores, mientras que para el flujo de 1,0 L/min. se produce a las tres horas de extracción.

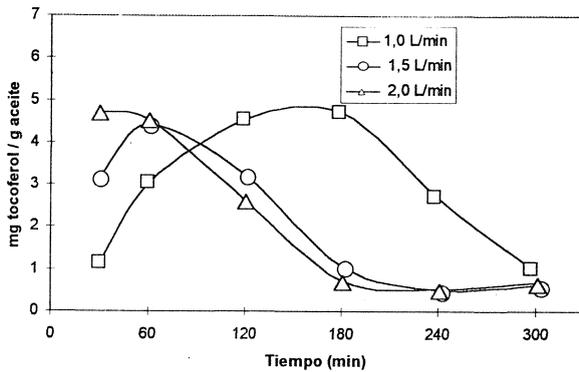


Figura 5
Efecto del caudal sobre la concentración de tocoferol en el aceite extraído

Esta gráfica manifiesta que para los flujos mayores, uno de los primeros compuestos del aceite de germen de trigo extraídos es el tocoferol como consecuencia del desplazamiento del equilibrio de solubilidad. Esto viene a corroborar lo que se puede observar también en la figura 4 en relación a la tendencia del tocoferol a ser extraído con las primeras fracciones de aceite.

En la figura 6 se representa el rendimiento de la extracción sobre muestras de germen de trigo parcialmente hidratadas y deshidratadas, junto con la variación de concentración de tocoferol en el aceite extraído. Como puede observarse no existen grandes diferencias, tanto en los rendimientos obtenidos como en la concentración de tocoferol, cuando las extracciones se llevaron a cabo con muestras de germen de trigo deshidratado o parcialmente hidratado.

Resultados similares se obtuvieron cuando se estudió la influencia del tamaño del germen. En la figura 7 se observa la variación del rendimiento y de la concentración de tocoferol en el extracto, en extrac-

ciones en las que se han utilizado muestras molturadas y tamizadas con un tamaño de luz de 0,50 mm, comparándolo con la extracción realizada sobre muestras sin molturar. Como puede apreciarse, no existen diferencias considerables en el rendimiento de la extracción cuando el germen de trigo ha sido sometido a un proceso de acondicionamiento de tamaño, como tampoco existen diferencias significativas en la concentración de tocoferol en el aceite de germen de trigo durante el transcurso de la extracción.

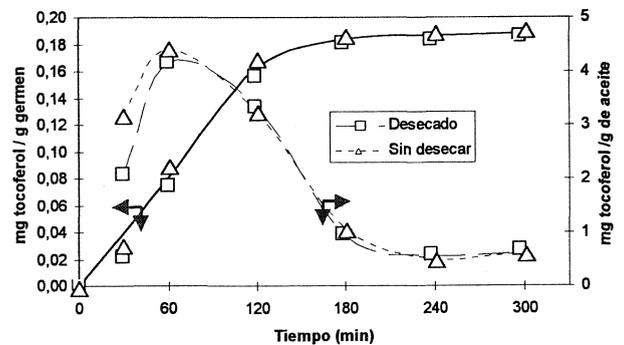


Figura 6
Efecto de la hidratación sobre el rendimiento de la extracción y la concentración de tocoferol en el aceite extraído

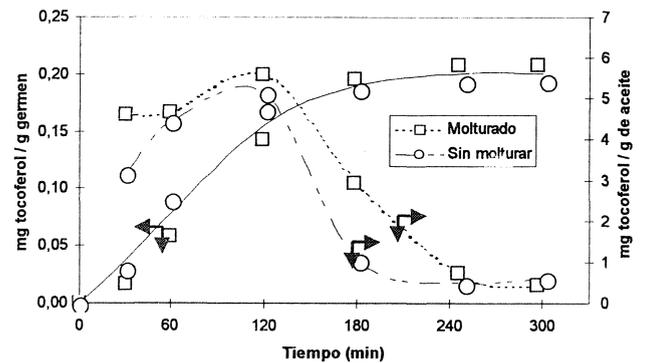


Figura 7
Efecto del diámetro de partícula sobre el rendimiento de la extracción y la concentración de tocoferol en el aceite extraído

A tenor de los resultados obtenidos en relación a las condiciones de adecuación de la materia prima, el germen de trigo no precisa ningún tipo de pretratamiento. A estas mismas conclusiones han llegado varios autores [7][13] para el caso de la extracción de aceite de germen de trigo, a diferencia de otras materias primas como la semilla de uva [6], en las que existe una resistencia apreciable a la transferencia de materia.

4. CONCLUSIONES

El rendimiento de la extracción depende de la presión y la temperatura de trabajo, por lo que a es-

cala industrial se requiere una acertada combinación de estas variables de operación. El empleo de presiones en torno a los 200 bares, donde se consigue el mayor rendimiento de extracción, hace igualmente viable la extracción de tocoferol de germen de trigo con dióxido de carbono líquido a 10 °C y supercrítico a 40 °C. Por tanto desde el punto de vista operativo, para el diseño de un proceso que se lleve a cabo en un clima cálido, donde la temperatura oscile entre 10 y 40 °C, no es necesario el control de la temperatura del proceso; sino tan sólo nos centraríamos en el control de la presión.

Flujos de disolvente de 1,5 y 2,0 L/min. permiten desplazar el equilibrio de solubilidad de forma que se obtengan rendimientos máximos de extracción, aunque el flujo que conduce a un máximo rendimiento con un menor gasto de disolvente es el primero de ellos, 1,5 L/min. En estas condiciones el tiempo óptimo de extracción es de 2 horas.

La extracción de tocoferol de germen de trigo, tanto con dióxido de carbono líquido como supercrítico, no requiere ningún tipo de pretratamiento de adecuación de la materia prima.

El aceite extraído con CO₂ supercrítico, y por tanto el tocoferol en él contenido, está exento de restos de disolvente, a diferencia del aceite extraído con disolventes orgánicos. Este hecho es de vital importancia desde el punto de vista de la industria alimentaria, y permite que la ESC pueda ser económicamente competitiva con la convencional.

La obtención de un concentrado de tocoferol a partir de germen de trigo con dióxido de carbono líquido o supercrítico da lugar a la posibilidad de, variando la presión de operación, dar lugar a un mayor rendimiento con una menor concentración, o bien, una mayor concentración renunciando a obtener el máximo rendimiento. Para producir un concentrado de tocoferol a partir de la extracción directa habrá que recurrir a otras técnicas acopladas on-line a la extracción, como puede ser la adsorción sobre un relleno o cromatografía preparativa con CO₂ supercrítico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bork, M.; Körner, J.P. (1991).—«Extraction by use or Supercritical Solvents».—Z.F.L. **42** (12), 732-738.
2. Freira, M.J.; Freira, M.C. (1994).—«Antioxidantes en alimentos».—Alimentación, Equipos y Tecnología N.º **2**, marzo, 31-38.
3. Friedrich, J.P.; List, G.R. (1982).—«Characterization of Soybean Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Hexane».—J. Agric. Food Chem. **30**, 192-193.
4. Guerrero, L. (1992).—«El CO₂ en la Industria Alimentaria».—Alimentación, Equipos y Tecnología, **11** (10), 95-100.
5. Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M.; Tena, M.T. (1993).—«Extracción con Fluidos Supercríticos en el Proceso Analítico».—Ed. Reverté, S.A.
6. Molero, A.; Pereyra, C.; Martínez de la Ossa, E. (1995).—«Optimización del proceso de extracción de aceite de semilla de uva con dióxido de carbono líquido y supercrítico».—Alimentación, Equipos y Tecnología, Junio, 35-40.
7. Molero, A.; Blanco, M.A.; Martínez de la Ossa, E. (1997).—«Optimización del proceso de extracción de aceite de germen de trigo con dióxido de carbono líquido y supercrítico».—Alimentación, Equipos y Tecnología, Junio, 63-67.
8. R.A.P.S. (1993).—«Information sheet».—Kulmbach, Germany.
9. Rustan, I.; Damiano, M.A.; Legards, G. (1993).—«Mise au point de la recherche d'antioxyants a usage alimentaire et applications».—Ann. Fals. Exp. Chim. **86** (919), p. 201-214.
10. Shenoy, V. R. (1995).—«Vitamin E-An appraisal».—J. Sci. & Ind. Res., **54**, pp. 357-382.
11. Stahl, E.; Quirin, K.W.; Gerard, D. (1988).—«Dense Gases for Extraction and Refining».—Dev. Food Sci. **24**, 855-863.
12. Stenberg, O. (1996).—«Improved deodorising technology from Alfa Laval».—Lipid-Technology, **8** (5) 105-106.
13. Taniguchi, M.; Kamihira, M.; Tsuji, T.; Kobayashi, T. (1986).—«Application of Supercritical CO₂ Extraction to Food Processing».—World Congress of Chemical Engineering. 1040-1043. Tokyo (Japón).

Recibido: Junio 1998
Aceptado: Noviembre 1998