

Extracción supercrítica de aceite de cachaza

Yurima Hernández Durán,¹ Lourdes Casas Cardoso,² Casimiro Mantell Serrano,² Miguel Rodríguez Rodríguez,² Neybis Casdelo Gutierrez,¹ Enrique Martínez de la Ossa,¹

1. Departamento de Licenciatura en Química, Facultad de Química y Farmacia, UCLV, Santa Clara, Villa

Clara, Cuba. yurima@uclv.edu.cu, ncq@uclv.edu.cu

2. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos,

Facultad de Ciencias,

Universidad de Cádiz, Puerto Real, Cádiz, España.

lourdes.casas@uca.es, casimiro.mantell@uca.es,

miguel.rodri@uca.es, enrique.martinezdelaossa@uca.es

Resumen

La cachaza es un residuo sólido, que se extrae del proceso final de fabricación de azúcar de caña. Su composición contiene, aproximadamente, entre el 10 % y 14 % de cera, aceite y resinas. Como estos compuestos están en bajas concentraciones es preciso desarrollar métodos eficaces y selectivos para la recuperación de los mismos de las materias primas. La extracción con fluidos supercríticos (ESC) es una técnica eficiente que se aplica en la extracción de aceites de origen vegetal. El gran interés que presentan estos fluidos se debe a que exhiben propiedades intermedias entre gases y líquidos que los hacen aptos para ser utilizados en procesos de extracción. La ESC es una operación de transferencia de masa efectuada en condiciones de presión y temperatura superiores a las críticas del disolvente. En el trabajo se realizan extracciones supercríticas con CO₂ a partir de cachazas. Se investiga la influencia de la presión, temperatura y codisolvente sobre el rendimiento y composición de ácidos grasos. Las temperaturas y presiones seleccionadas han sido: 35 °C y 55 °C y 200 y 400 bar, respectivamente. El codisolvente utilizado ha sido el metanol a un 15 %. Los mayores rendimientos de extracción se obtienen cuando se utiliza codisolvente, sin embargo este aumento en el rendimiento se atribuye a la coextracción de alcoholes de alto peso molecular, por lo que la extracción con CO₂ es la forma más viable de obtener dicho aceite. Estos resultados también se comparan con técnicas convencionales de extracción.

Palabras clave: Cachaza, extracción supercrítica.

Abstract

The filter cake, is a solid waste that is removed from the final process of manufacture of cane sugar. Its composition contains approximately between 10 and 14 % of wax, oil and resin. As these compounds are in low concentrations is necessary to develop effective and selective methods for the recovery of the same commodity. The supercritical fluid extraction (ESC) is an efficient technique that is applied in the extraction of vegetable oils. The great interest shown by these fluids is due to exhibit properties intermediate between gases and liquids that take them suitable for use in extraction processes. The ESC is a mass transfer operation on conditions of temperature and pressure above the critical solvent. This work is carried out with supercritical CO₂ extraction from filter cake. We investigate the influence of pressure, temperature and cosolvent on the yield and fatty acid composition. The temperatures and pressures have been selected: 35 to 55 °C and 200 and 400 bar respectively. The co-solvent used was methanol to 15 %. The highest extraction yields are obtained when using co-solvent, but this increase in performance is attributed to the co-extraction of alcohols of high molecular weight, so the CO₂ extraction is the most viable way to get that oil. These results are also compared with conventional extraction techniques.

Keywords: filter cake, supercritical extraction

1. Introducción

En los últimos años, debido a la ilimitada explotación de los yacimientos de combustibles fósiles, estos han llegado a su máximo nivel de aprovechamiento acercándose cada vez más al agotamiento.¹ Si a eso se le une el deterioro que han causado en el medioambiente, se plantea de forma imperiosa encontrar alternativas que retrasen el agotamiento de los yacimientos y reduzcan las emisiones gaseosas que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono y la contaminación del aire. Una de ellas es sustituir, al menos parcialmente, estos combustibles por los llamados biocombustibles.²

Dada la importancia social y medioambiental de la utilización del biodiesel como sustituto de los combustibles convencionales procedentes del petróleo, se han realizado en las últimas décadas numerosos trabajos analizando diversas alternativas para mejorar la producción y el rendimiento. (3)

La cachaza o torta de filtro, es un residuo sólido, de aspecto fibroso y color oscuro y se extrae del proceso final de fabricación de azúcar de caña. En su composición se estima que tiene aproximadamente entre 10 % y 14 % de cera, aceite y resinas, por lo que es posible extraer aceite de ella.⁴ Las técnicas convencionales empleadas en la extracción de dicho aceite requieren grandes volúmenes de disolventes que luego deben ser eliminados del producto final. La aplicación de técnicas avanzadas como la extracción con disolventes a alta presión o supercríticos, permite, por las excelentes propiedades que adquieren en estas condiciones, realizar la extracción de sustancias de origen natural con rendimientos comparables o superiores a los obtenidos con técnicas convencionales. Además, permiten realizar extracciones más selectivas con el simple cambio de parámetros operacionales tales como presión y temperatura. Por otra parte, la utilización de dióxido de carbono supercrítico se convierte en un disolvente por excelencia ya que, es un gas en condiciones ambientales, abundante y barato; no es tóxico ni inflamable, no es corrosivo y no presenta riesgos de tipo medioambiental.⁵

En este trabajo se estudian diferentes procesos de extracción de aceite de cachaza para su posterior utilización en la obtención de biodiesel.

Materiales y Métodos

2.1 Materia prima



La materia prima utilizada en el proceso de extracción fue cachaza procedente del central azucarero Ifraín Alfonso, ubicado en la provincia de Villa Clara, Cuba. En la figura 1 se muestra una porción de cachaza

Figura 1. Cachaza de caña de azúcar

2.2 Disolventes y reactivos

Los disolventes y reactivos utilizados, así como algunas de sus características, se muestran de forma resumida en la tabla 1.

Los patrones de los ésteres metílicos, (palmitato de metilo (C16), palmiteolato de metilo (C16:1), heptadecanoato de metilo (C17), estearato de metilo (C18), oleato de metilo (C18:1), linoleato de metilo (C18:2), y linolenato de metilo (C18:3) se utilizaron en la determinación cromatográfica, con pureza de 99,9 % Sigma-Aldrich.

Reactivo	Pureza	Empresa	Utilización
Dióxido de carbono	99,995 %	Carbueros Metálicos	Procesos de extracción a alta presión
Metanol	PA	Panreac	Codisolvente
Acetona	Industrial	PQS	Limpieza de equipos
Hexano	Extra puro	Scharlau	Cromatografía
Cloroformo	Extra puro	Scharlau	Cromatografía
Hidrógeno	Alta pureza	Abello Linde	Cromatografía
Helio	Alta pureza	Abello Linde	Cromatografía
Aire sintético zero	Alta pureza	Abello Linde	Cromatografía

Tabla 1. Disolventes y reactivos utilizados en el trabajo

2.2 Métodos de extracción

2.1 Extracción supercrítica

La extracción a alta presión, se llevó a cabo en un equipo de extracción supercrítica de la firma Thar , modelo SF100, dotado de un extractor de 100 mL de capacidad, un separador ciclónico de 500 mL y un sistema de dos bombas de alta presión. En las figuras 2 y 3 se muestra el equipo de extracción supercrítica utilizado y el esquema resumido de este.



Figura 2. Equipo de extracción supercrítica

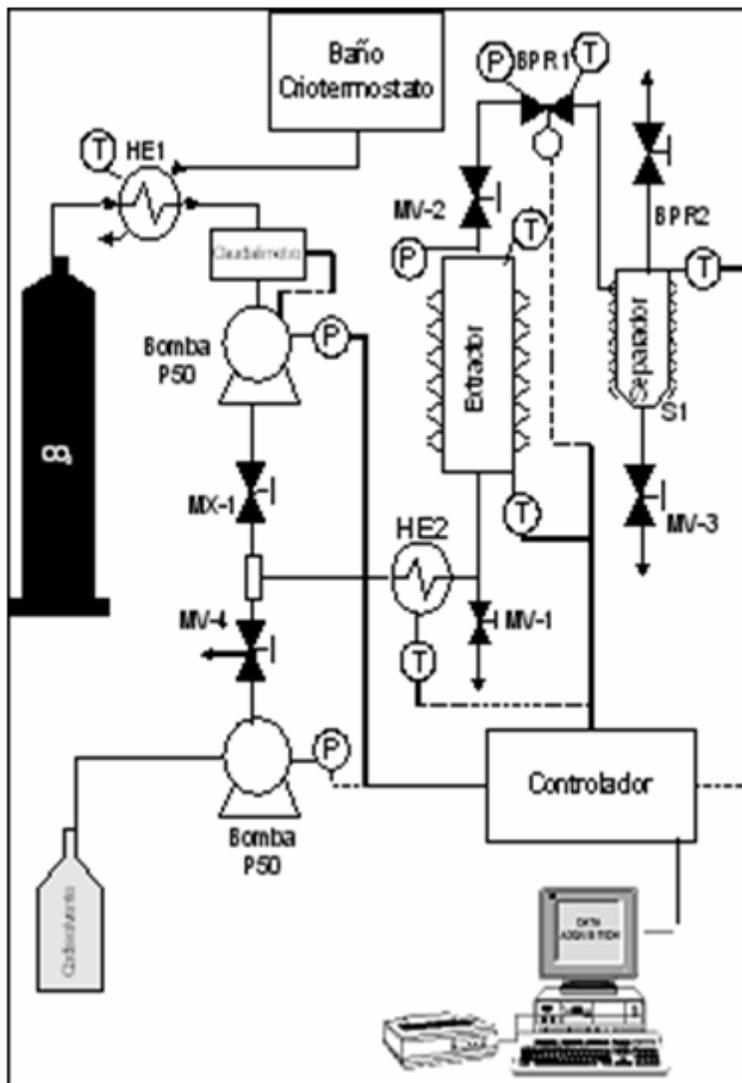


Figura 3.

Esquema del equipo de extracción supercrítica

2.1.1 Metodología de extracción

Inicialmente, se enciende el baño refrigerante y mientras se espera a que alcance temperaturas por debajo de 5 °C, se carga el extractor con 130 g, aproximadamente, de cachaza. Seguidamente, se comprueba que las válvulas MV-1 y MV-2 estén cerradas, en cambio la válvula de la bomba, MX-1, debe estar abierta. Si la extracción se realiza con codisolvente la válvula MV-4 también debe permanecer abierta durante todo el proceso.

Cuando el intercambiador de calor a baja presión marque una temperatura próxima a 1 °C se abre la llave de la botella de dióxido de carbono, en ese momento los manómetros situados encima del extractor y en la bomba de dióxido de carbono, deben marcar 50 bar aproximadamente.

A continuación se indica al controlador, la conexión de la bomba de dióxido de carbono, modelo P50, la válvula reguladora de presión (BPR1) y los controladores de temperatura, estableciendo todas las condiciones de trabajo a excepción del caudal. Cuando se estabiliza el sistema, que sucede cuando el caudal de dióxido de carbono está por debajo de 5 g/min, se comienza a aumentar este parámetro progresivamente hasta el valor establecido. En el momento que la presión en el interior del extractor alcanza un valor cercano a la de trabajo, se abre la válvula MV-2 para que comience a pasar el disolvente.

Si se va a trabajar con codisolvente también se conecta la bomba P50 imponiéndole el caudal de codisolvente adecuado. El programa utilizado también posee un menú para dicha bomba. Una vez igualadas las presiones en las bombas con la de la válvula reguladora de presión (BPR1) y con la de la presión de extracción, comienza de forma automática el proceso de extracción. Transcurrido el tiempo seleccionado para dicho proceso, se detienen las bombas y los sistemas de calentamiento, comenzando a bajar la presión del extractor al abrir la válvula reguladora (BPR1) hasta lograr la total despresurización del sistema. Este proceso se agiliza al abrir, además, la válvula MV-1 del extractor. Para coleccionar el extracto, se abre la tapadera del separador S1 y se adiciona acetona para disolver el extracto, luego se abre la válvula MV-3 para recoger dicho extracto sobre botes de vidrio, los cuales se almacenan preservados de la luz, hasta su posterior análisis. Finalmente, el extractor, el separador y todas las conducciones se limpian con acetona.

2.2. Métodos convencionales de extracción

Para la extracción con métodos convencionales, se utilizaron 4 variantes. La extracción con n-hexano con agitación orbital, se ensayó con 4 relaciones cachaza/solvente, 1/3, 1/5, 1/7 y 1/9; la extracción con n-hexano, pero en este caso con agitación mecánica, se realizó con relación 1/5, durante 3 h y 55 °C. También se realizaron extracciones con ultrasonidos por intervalos durante la extracción y manteniéndolo constante y conservando la relación 1/5. Además, se utilizó un equipo soxhlet, para ello se pusieron en contacto 30 g de cachaza con 250 mL de n-hexano durante 6 horas.

2.3. Análisis por cromatografía de gases.

En el análisis cromatográfico de los extractos obtenidos se utilizó un cromatógrafo de gases con detector FID de marca Agilent Technologies 6890N Network GC System. Las muestras de extracto fueron disueltas en 10 mL de cloroformo. Luego se tomó 1 mL de esta disolución, se le adiciona 200 μ L de agua y se extrae con n-hexano hasta un volumen de 5 mL. De esta disolución se inyectaron al cromatógrafo 5 μ L. La columna utilizada es una capilar Supra WAX-280 (30 m longitud x 0,25 mm diámetro interno x 0,25 μ m de tamaño de partícula), y el gas usado como fase móvil es hidrógeno a una presión de 7,45 psi. El gradiente usado para el análisis fue: 30 °C (1 min), calentando desde 2 °C /min hasta 195 °C y luego desde 2 °C /min hasta 214 °C, y dejando 10 min entre ejecuciones.

Resultados

En este trabajo se analizó tanto el rendimiento de la extracción como la composición de los ácidos grasos presentes en cada una de las muestras de aceite extraídas, ya que no solo interesa la cantidad de aceite que se extrae, sino también la calidad de este. En la tabla 2, se muestra a modo de leyenda la denominación de cada método de extracción utilizado para una mejor comprensión de los resultados.

Tabla 2. Condiciones de extracción ensayadas

Abreviatura	Descripción
FSC 1	Extracción supercrítica con CO ₂ a 35 °C 200 bar
FSC 2	Extracción supercrítica con CO ₂ a 55 °C 200 bar
FSC 3	Extracción supercrítica con CO ₂ a 35 °C 400 bar
FSC 4	Extracción supercrítica con CO ₂ a 55 °C 400 bar
Soxhlet	Extracción con hexano en Soxhlet
Ext 1	Extracción con hexano 1/3 con agitación orbital
Ext 2	Extracción con hexano 1/5 con agitación orbital
Ext 3	Extracción con hexano 1/7 con agitación orbital
Ext 4	Extracción con hexano 1/9 con agitación orbital
US 5	Hexano 1/5 con ultrasonidos-intervalos 15 min
US 6	Hexano 1/5 con ultrasonidos durante 3 h
Ext 7	Hexano 1/5-55°C-agit. mecánica (700rpm -3h)
FSC 1M	ESC con codisolvente (metanol) a 35 °C 200 bar
FSC 2M	ESC con codisolvente (metanol) a 55 °C 200 bar
FSC 3M	ESC con codisolvente (metanol) 35 °C 400 bar
FSC 4M	ESC con codisolvente (metanol) 55 °C 400 bar.

A continuación se muestran los resultados resumidos en las figuras 4 y 5

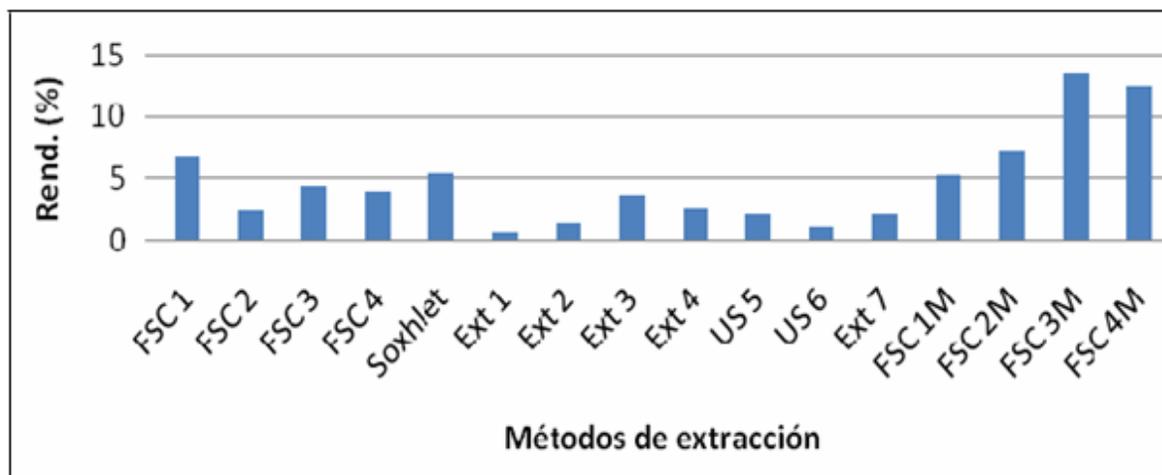


Figura 4. Rendimientos de extracción (%) de aceite de cachaza con diferentes técnicas de extracción

Del análisis de la figura 4 se puede concluir que los mayores rendimientos de aceite se obtienen cuando se utilizan técnicas de extracción supercríticas, siendo mayor cuando se adiciona codisolvente (metanol) al dióxido de carbono. No obstante, este aumento en el rendimiento se atribuye a la co-extracción de alcoholes de alto peso molecular que luego interfieren en el proceso de obtención de biodiesel.⁶ Por ello, los métodos empleados de extracción por fluidos supercríticos sin codisolvente es la forma más viable de obtener dicho aceite. Si se analiza cómo varía el rendimiento con cada método de extracción a alta presión, es posible observar que es tradicional en este tipo de procesos un efecto diferente de la temperatura que depende de la presión de operación, siendo este efecto más acusado cuando se trabaja con codisolvente.

Considerando que el objetivo global del trabajo de investigación es el aprovechamiento de este subproducto de la industria azucarera cubana para su transformación en biodiesel, en la figura 5 se representan los datos de rendimiento de extracción de ácidos grasos para los diferentes métodos de extracción ensayados. Los resultados indican que las técnicas a alta presión son mucho más selectivas para la recuperación de estas sustancias obteniéndose los mejores resultados a las condiciones de 35 °C 400 bar (FSC3) y 55 °C 400 bar (FSC4)

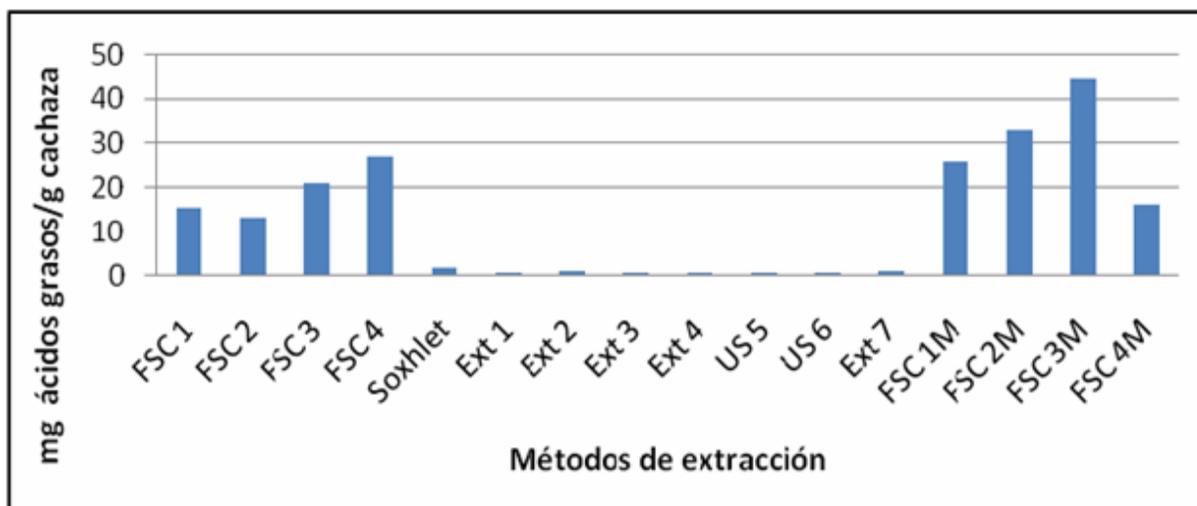


Figura 5. Rendimiento de extracción de ácidos grasos a partir de cachaza

Conclusiones

Los métodos de alta presión son más selectivos y eficientes que los métodos convencionales estudiados para la extracción de aceite de cachaza, mientras el rendimiento de los ácidos grasos en este aceite se beneficia a medida que se aumenta la presión.

Bibliografía

1. Demirbas, A.: "Progress and recent trends in biodiesel fuels", *Energy Conversion and Management* 50: 14-34, 2009.
2. _____: "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review", *Applied Energy* 86 S108-S117, 2009.
3. _____: "Importance of biodiesel as transportation fuel", *Energy Policy* 35 4661- 4670.
4. Guerrero, L. y G. Villanueva Informe de Investigación, comportamiento de la variación de la extracción con la temperatura, Facultad Química y Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Villa Clara, Cuba, 1996.
5. Ugur, S.: "Extraction of jojoba seed oil using supercritical CO₂ + ethanol mixtures in green and high-tech separation process," *J. of Supercritical Fluid.* 39: 330-337, 2007.
6. Lucas, A.: Supercritical extration of long chain n-alcohols from sugar cane crude wax," *J. of Supercritical Fluid.* 41: 267-271, 2007.