

ACEITE DE CANOLA: ESTUDIO EXPLORATORIO DE EXTRACCIÓN CON ETANOL

R. J. Sánchez*¹, M. B. Fernández^{1,2}, S. M. Nolasco¹.

¹Grupo TECSE – Facultad Ingeniería

(Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aries)

Av. Del Valle 5737 – Olavarría – Argentina

²CIFICEN

(Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aries - CONICET)

Pinto 399 – Tandil – Argentina

*E-mail: (ramiro.sanchez@fio.unicen.edu.ar)

Resumen. El objetivo del presente trabajo fue comparar los rendimientos de extracción sólido-líquido de aceite de canola empleando como solvente etanol respecto al utilizado convencionalmente (hexano). La extracción para ambos solventes se realizó en un sistema batch agitado a una temperatura constante de 50 °C, a distintos tiempos (desde 5 hasta 1080 minutos) y con una relación solvente:sólido de 17:1. Los rendimientos de extracto total libre de solvente expresados en base seca (% b.s.) obtenidos con etanol fueron significativamente mayores a partir de los 30 minutos con respecto a las extracciones con hexano (ANOVA, Test de Duncan p 0,05). Los extractos totales libres de solvente correspondientes a los experimentos con etanol fueron lavados con hexano, obteniendo a partir de las micelas el aceite como fracción del extracto soluble en hexano. Para los primeros tiempos de extracción (5 y 15 minutos) y los últimos (240 y 1080 minutos), los rendimientos de aceite (%b.s.) obtenidos con hexano fueron significativamente mayores a los alcanzados con etanol (p 0,05), mientras que en los tiempos intermedios (30, 60 y 120 minutos) no se detectaron diferencias significativas (p>0,05). Los resultados preliminares obtenidos muestran la factibilidad del uso de etanol como solvente para la extracción

de aceite de canola, siendo necesario estudios futuros que permitan optimizar el proceso en función de la temperatura y relación de solvente:sólido y analizar la calidad tanto del aceite como del extracto insoluble en hexano. Asimismo, sería conveniente estudiar el método de separación de los sólidos insolubles en hexano.

Palabras clave: EXTRACCIÓN DE ACEITE, CANOLA, ETANOL.

1. Introducción

El aceite de canola es uno de los aceites vegetales comestibles considerado nutricionalmente equilibrado, con una buena relación de ácidos linoleico/linolénico (2:1), y saludable debido al contenido de diferentes compuestos bioactivos, los cuales pueden actuar como antioxidantes, inhibidores de enzimas y receptores, etc. (Thiyam-Höllander y col., 2012). A su vez, la harina presenta un contenido de proteínas de 38-43 % con una adecuada composición de aminoácidos, generalmente destinada a la elaboración de concentrados proteicos para el consumo humano y animal (Eklund y col, 1971; Shahidi, 1990).

La obtención del aceite se realiza por procesos de prensado y/o extracción por solvente. Generalmente, el 60-70 % del aceite es extraído por prensado seguido de una extracción por solvente del aceite restante. Comercialmente el solvente más utilizado en la industria es el hexano, ya que es estable, presenta un alto poder solubilizante y un conveniente punto de ebullición lo que favorece su recuperación (Sicaire y col., 2015). No obstante, este solvente obtenido de combustibles fósiles, es altamente inflamable, originando un aumento en los costos de los sistemas de seguridad industrial, y ocasionando efectos negativos al medioambiente y la salud. A su vez, la harina obtenida luego del proceso de extracción debe ser desolventizada para su posterior uso (elaboración de concentrados proteicos, alimentación animal), proceso que representa un alto costo energético.

En los últimos años han adquirido importancia en el ámbito académico e industrial las investigaciones sobre solventes biodegradables y seguros, los llamados solventes “verdes”. Dentro de este grupo se destaca el etanol, un solvente obtenido biotecnológicamente, que no genera residuos tóxicos y no afecta la salud. La posibilidad del uso de este solvente para la extracción de aceites vegetales y sus solubilidades, entre ellos el aceite de colza, ha sido estudiada en décadas previas (Rao y Arnold; 1956). Recientemente se estudió la extracción de aceite de soja utilizando distintas proporciones de etanol-agua como solvente, dando como resultado la extracción de una fracción de proteínas además del aceite (Sawada y col, 2014). Al mismo tiempo, debido a la naturaleza polar de este solvente podría lograrse la extracción de compuestos

minoritarios de importancia nutricional, como fitoesteroles y compuestos fenólicos, elevando la calidad del aceite obtenido.

En este trabajo de carácter exploratorio se evaluó la factibilidad del uso de etanol como solvente en la extracción sólido-líquido de aceite de canola, para lo cual se compararon los rendimientos de extracción a distintos tiempos y temperatura constante (50 °C) con los obtenidos con un solvente convencional (hexano).

2. Materiales y métodos

2.1. Materia prima

Se contó con una partida de 10 kg de granos de canola variedad invernal suministrados por AL HIGH TECH S.R.L. (Argentina).

Los granos se caracterizaron en lo que respecta al contenido de aceite (IUPAC 1.122 1992) y humedad (ASAE S352.2 DEC 97, 1999); mientras que, el aceite se caracterizó por su acidez libre (IUPAC 2.201,1992) y su concentración de tocoferoles.

Los tocoferoles se cuantificaron según la metodología AOCS Ce 8-89 (AOCS, 1997). Se utilizó un equipo Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific, Germany) provisto de un detector de fluorescencia (Agilent, 1100 Series Fluorescence Detector G1321A, Palo Alto, CA, USA) empleando una longitud de onda de excitación de 292 nm y una longitud de onda de emisión de 330 nm, con una columna HicCHROM, Lichrosorb Si 60, 250x4,6 mm d.i. y 5 µm de tamaño de partícula. Se usó hexano:isopropanol (99,5:0,5 v/v) como fase móvil, con un flujo de 1,5 ml/min.

2.2. Acondicionamiento de las muestras

Los granos se molieron en un molino de cuchillas y se seleccionó un rango de partículas de 0,42-1,00 mm utilizando un tamiz vibratorio (ZONYTEST, EJR 2000, Industria Argentina). Posteriormente se homogeneizaron los granos molidos, de los cuales se tomaron las muestras para los ensayos.

2.3. Extracciones

Para ambos solventes (etanol y hexano), los ensayos se llevaron a cabo a diferentes tiempos: 5, 15, 30, 60, 120, 240 y 1080 minutos a una temperatura constante de 50°C.

El proceso de extracción se realizó en un sistema batch agitado (agitador magnético) con un baño termostáticamente controlado. Se utilizó una relación 17 ml de solvente/g de harina, previamente al contacto el solvente y la harina se llevaron a temperatura de extracción durante 5 minutos. Se mantuvo la temperatura y agitación constantes en todos los ensayos, para asegurar un buen contacto entre el solvente y la muestra.

Transcurrido cada tiempo preestablecido, se centrifugó el contenido en un equipo Thermo SCIENTIFIC, SORVALL LEGEND X1 durante 5 minutos a 14069 G. Posteriormente se filtró el contenido, la micela se recogió en un balón y el solvente se evaporó en un evaporador rotatorio R-3000 Büchi (Suiza).

En el caso de las experiencias con etanol, el extracto total libre de solvente (extracto_{etanol}) fue lavado con hexano y filtrado. De la solución recogida, se evaporó el solvente, obteniendo la fracción de aceite (aceite_{etanol}). En las experiencias de extracción con hexano, el extracto total libre de solvente correspondió directamente al aceite obtenido (aceite_{hexano}).

Para eliminar el resto de hexano en los diferentes balones, los mismos fueron colocados en estufa de aire forzado (Drying oven DHG-9123) a 105°C por una hora.

La cantidad de aceite_{etanol} obtenida y los sólidos insolubles en hexano se determinaron gravimétricamente, mientras que, el extracto_{etanol} extraído se determinó por adición de estos pesos.

A los fines de detectar diferencias entre los rendimientos de aceite observados se utilizó el análisis de la varianza (ANOVA) en conjunto con el Test de Duncan, considerándose que las medias eran significativamente diferentes si $p < 0,05$ (Infostat, 2004). Los ensayos se realizaron por duplicado.

3. Resultados

3.1. Caracterización de la muestra

En la Tabla 1 se muestra la caracterización de los granos de canola variedad invernada utilizados en el presente trabajo.

Tabla 1. Caracterización de los granos de canola

Componente	% b.s.
Humedad	5,71±0,02
Aceite	46,34±0,31

Los granos presentaron un contenido de aceite dentro del rango reportado en la literatura (33-55%, Windauer y Ploschuk, 2006).

El aceite (Tabla 2) presentó un contenido de tocoferoles similar a los reportados por en bibliografía (701 ppm, Fernández y col, 2012), siendo los isómeros predominantes el alfa y el gamma tocoferol.

El aceite presentó una acidez libre menor al máximo especificado para aceite de canola crudo (2 % oleico, Trading Rules, 2013).

Tabla 2. Caracterización del aceite de canola

Característica	Valores
Acidez libre (% oleico)	0,89±0,04
Tocoferoles totales (µg/g)	752,2±44,3
-tocoferol (µg/g)	343,0±20,9
-tocoferol (µg/g)	3,4±0,4
-tocoferol (µg/g)	405,9±23

3.2. Rendimientos

En la Figura 1 se muestran los rendimientos de extracto total libre de solvente ($\text{extracto}_{\text{etanol}}$) y de aceite ($\text{aceite}_{\text{hexano}}$), expresados en base seca, obtenidos utilizando etanol y hexano como solvente, respectivamente, para los distintos tiempos de extracción ensayados. A partir de los 30 minutos de extracción el rendimiento de $\text{extracto}_{\text{etanol}}$ fue significativamente mayor que el de $\text{aceite}_{\text{hexano}}$, llegando a la diferencia máxima a los 120 minutos de extracción (6% b.s.).

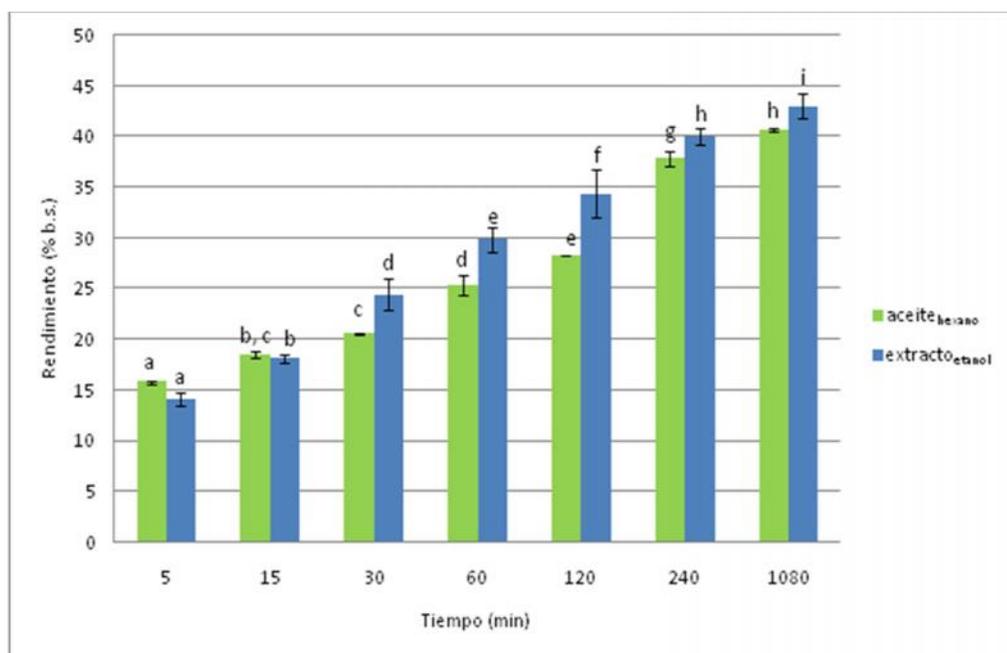


Figura 1. Rendimientos de extracto total libre de solvente (extracto_{etanol}) y aceite (aceite_{hexano}), expresado en % base seca. Letras distintas indican diferencias significativas (Test de Duncan, $p < 0,05$).

Por otro lado, en la Figura 2 se comparan los rendimientos de aceite obtenidos con ambos solventes. Se obtuvieron mayores rendimientos de aceite para las extracciones con hexano a cortos y prolongados tiempos de extracción (5, 15, 240 y 1080 minutos), mientras que a tiempos intermedios (30, 60 y 120 minutos) no se detectaron diferencias significativas con los extraídos con etanol, estas diferencias podrían atribuirse al mayor poder solubilizante del hexano respecto a los triglicéridos (Ferreira-Dias y col., 2003). Sin embargo, el etanol puede extraer mayor cantidad de fosfátidos y compuestos insaponificables que el hexano debido a su elevada polaridad (Johnson y Lusas, 1983). Asimismo, considerando esa polaridad del etanol, es posible la extracción con este solvente de compuestos del grano que son insolubles en hexano, explicando el mayor valor de extracto_{etanol} con respecto al aceite obtenido con hexano (Figura 1). Sawada y col. (2014) extrajeron con etanol un 1 % de proteínas de collectos de soja en un sistema batch a 50 °C de temperatura a 60 minutos de extracción.

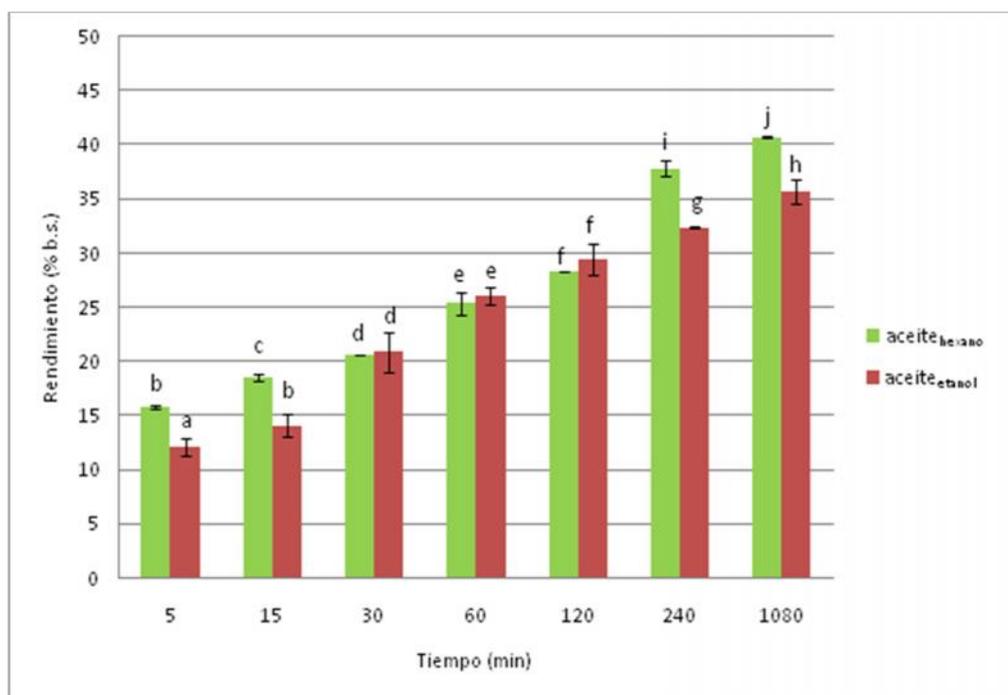


Figura 2. Rendimientos de aceite (% base seca) obtenidos con etanol y hexano (aceite_{etanol} y aceite_{hexano}, respectivamente). Letras distintas indican diferencias significativas (Test de Duncan, $p < 0,05$).

Con respecto a la fracción del extracto total libre de solvente (etanol) que es insoluble en hexano (extracto_{etanol} – aceite_{etanol}), su valor fue máximo a los 240 minutos (8,2 % b.s.), siendo significativamente diferente al obtenido a tiempo menores.

El etanol puede extraer compuestos como hidratos de carbono, proteínas (Chien y Joff, 1990), entre otros, por lo cual es necesario realizar estudios posteriores para determinar la composición de este extracto. A su vez, se destaca que esta fracción se solubilizó completamente en agua destilada a temperatura ambiente, por lo cual se podrían realizar estudios que permitan optimizar la separación del aceite del extracto insoluble en hexano.

4. Conclusiones

El proceso de extracción sólido-líquido con etanol aplicado a granos de canola permitió obtener rendimientos de extracto total libre de solvente superiores al 42 % b.s. y rendimientos de aceite superiores a 35 %. Si bien en general los rendimientos de aceite resultaron inferiores a los obtenidos con hexano, los resultados preliminares muestran la factibilidad del uso de etanol como solvente para la extracción de aceite de

canola, siendo necesario estudios futuros que permitan optimizar el proceso en función de la temperatura y relación de solvente:sólido. Asimismo, sería conveniente analizar la calidad del aceite extraído con etanol y compararla con el obtenido por procesos convencionales (prensado, extracción con hexano) y determinar la composición del extracto insoluble en hexano; así como desarrollar estudios tendientes a optimizar el método de separación de esta fracción con respecto al aceite.

Reconocimientos

Los autores agradecen el financiamiento a la Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires), a CONICET y a la ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica). También agradecen en forma especial AL HIGH TECH S.R.L. (Argentina) por donar la canola utilizada durante este trabajo.

Referencias

- ASAE. (1999). Standard Engineering Practices data, 46 th edn. Publ by American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, USA.
- AOCS. (1997). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 5th edn., D. Firestone (ed), AOCS Press, Champaign.
- Chien, J. T., Hoff, J. E., Lee, M. J., Lin, H. M., Chen, Y. J., Chen, L. F. (1990). Oil extraction of dried ground corn with ethanol. *The Chemical Engineering Journal*, 43(3), B103-B113.
- Eklund, A., Ågren, G., & Langter, T. (1971). Rapeseed protein fractions: I.—Preparation of a detoxified lipid-protein concentrate from rapeseed (*Brassica napus* L.) by a water-ethanol extraction method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 22(12), 650-652.
- Fernández, M. B., Perez, E. E., Crapiste, G. H., Nolasco, S. M. (2012). Kinetic study of canola oil and tocopherol extraction: parameter comparison of nonlinear models. *Journal of Food Engineering*, 111(4), 682-689.
- Ferreira-Dias, S., Valente, D. G., & Abreu, J. M. (2003). Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from *Quercus suber* L. fruits. *Grasas y Aceites*, 54(4), 378-383.
- Infostat. Grupo Infostat. Universidad Nacional de Córdoba: *Facultad de Ciencias Agropecuarias*. 2004.
- IUPAC. (1992). Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 7th edn., edited by C. Paquot and A. Hautfenne, International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific, Oxford.
- Johnson, L., Lusas, E. W. (1983). Comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60(2), 229-242.

- Rao, R. K., Arnold, L. K. (1956). Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. *Journal of the american oil chemists society*, 33(9), 389-391.
- Sawada, M. M., Venâncio, L. L., Toda, T. A., Rodrigues, C. E. (2014). Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. *Food Research International*, 62, 662-670.
- Shahidi, F. (1990). Canola and rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology. *Springer Science & Business Media*.
- Sicaire, A. G., Vian, M., Fine, F., Joffre, F., Carré, P., Tostain, S., Chemat, F. (2015). Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing. *International journal of molecular sciences*, 16(4), 8430-8453.
- Thiyam-Holländer, U., Eskin, N. M., Matthäus, B. (Eds.). (2012). *Canola and Rapeseed: Production, Processing, Food Quality, and Nutrition*. CRC Press.
- Trading Rules, (2013). *Canadian Oilseed Processors Association, Canada*, pp. 6, 7, 23, 33.
- Windauer L.B., Ploschuk E.L. (2006). Cultivos productores de aceites. En de la Fuente E.B., Gil A., Gimenez P.I., Kantolic A.G., López Pereira M., Ploschuk E.L., Sorlino D.M., Vilariño P., Wassner D.F., Windauer L.B. (Eds). *Cultivos Industriales*. Editorial Facultad de Agronomía (UBA). Buenos Aires, Argentina. 65.