

**EXTRACCIÓN DE ACEITE DE GERMEN DE MAÍZ (*ZEAMAYS L.*)
USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO**

**JORGE ANDRÉS GONZÁLEZ CRUZ
KAREN GIOVANNA ARAMBURO DE LA CRUZ**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2011

**EXTRACCIÓN DE ACEITE DE GERMEN DE MAÍZ (*ZEA MAYS L.*)
USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO**

**JORGE ANDRÉS GONZÁLEZ CRUZ
KAREN GIOVANNA ARAMBURO DE LA CRUZ**

**Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar
por el título de Ingeniero Químico**

**Director
Gustavo Bolaños, Ing. Químico, M. Sc, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2011

DEDICATORIA

JORGE

A Dios por permitirme continuar el proceso de aprendizaje a lo largo de mi vida.

A mis padres, mis hermanas y Sofía, por su apoyo y amor en los momentos más importantes de mi vida; en especial a mi madre por su inmensa fortaleza y por enseñarme que detrás de un gran logro siempre hay un gran sacrificio.

A mis amigos y compañeros por compartir experiencias personales y profesionales, que aportan y aportarán a mi formación integral.

KAREN

A Dios porque solo por su bondad he podido culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres y mis abuelos, porque sin su abnegada dedicación, su apoyo y sus valiosos consejos, todos mis logros no habrían pasado de ser una ilusión.

A mis tíos y primos por su calidez y amor fraternal.

A Camilo y mis amigos, por estar a mi lado multiplicando mis alegrías y dividiendo mis tristezas.

Y a todas las personas que de alguna manera, tanto en lo profesional como en lo personal, han aportado a este gran éxito.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Gustavo Bolaños quien lidera el Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos, por su confianza y su total respaldo en el transcurso de este proyecto.

A Isabel Mejía, Catherine Osorio y Juan Fernando Murcillo por su ayuda e incondicional apoyo en el laboratorio durante este proyecto.

A nuestros compañeros del Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos, por su compañía y amistad durante este último año.

Y a todas las personas que nos han acompañado durante estos felices años de vida universitaria.

RESUMEN

En este proyecto se estudió la extracción de aceite de germen de maíz (*Zea Mays L.*) usando CO₂ supercrítico como solvente, utilizando un equipo de extracción supercrítica por lotes. El germen fue suministrado por Industrias del Maíz - Corn Products Andina, la cual obtiene el germen por molienda húmeda.

El germen de maíz se sometió a extracciones con CO₂ supercrítico variando las condiciones de operación. Se realizó un diseño experimental 2² aumentado con 4 puntos centrales, donde las variables manipuladas fueron la temperatura, con valores entre 35 y 50 °C, y la densidad del CO₂ entre 0.7 y 0.9 g/cm³. Las variables de respuesta estudiadas fueron: rendimiento de extracción (%) y capacidad antioxidante (EC₅₀). Esta última se cuantificó por la capacidad que los antioxidantes contenidos en el aceite tienen para capturar radicales libres presentes en una solución de hexano y 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH).

Los resultados muestran que el aceite extraído presenta valores de capacidad antioxidante similares a los del aceite de maíz comercial (refinado, blanqueado y desodorizado), y más altos que los del aceite crudo obtenido por extracción con solventes, y a su vez altos rendimientos. Igualmente se evaluaron otras propiedades características de los aceites presentando resultados similares a los del aceite comercial.

Finalmente se realizó un diseño preliminar de una planta de extracción de aceite de germen de maíz con CO₂ supercrítico con capacidad para producir 190 toneladas anuales. Se estudió la viabilidad económica, obteniendo como resultado la recuperación de la inversión en 4 años, una TIR del 25%, un VPN de 2.4 millones de U\$, y un precio de venta del aceite de 6 U\$/kg.

Palabras claves: ACEITE, GERMEN DE MAÍZ, DIÓXIDO DE CARBONO, EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA, CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN.....	i
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.	5
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 CONSTITUCIÓN DEL GRANO DE MAÍZ	6
2.2 ACEITE DE GERMEN DE MAÍZ.....	7
2.2.1 Obtención del aceite	7
2.3 EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	9
2.3.1 CO ₂ como solvente supercrítico	9
2.4 AUTO-OXIDACIÓN DE LÍPIDOS	10
2.5 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE	11
2.5.1 Método del DPPH.....	11
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL GERMEN DE MAÍZ EMPLEADO.....	13
3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	14
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	15
3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	16
4. RESULTADOS.....	18
4.1 RESULTADOS OBTENIDOS	18
4.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS	19
4.2.1 Análisis de superficie de respuesta para el rendimiento	20
4.2.2 Análisis de superficie de respuesta para el EC ₅₀	22

5. CORRIDA EXHAUSTIVA.....	25
6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EXTRAÍDO	28
7. DISEÑO PRELIMINAR DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	32
7.1 ESCALAMIENTO	32
7.2 PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	33
7.2.1 Descripción del proceso.....	33
7.2.2 Balances de materia	39
7.2.3 Balances de energía	41
8. ANÁLISIS DE RENTABILIDAD	45
8.1 INVERSIÓN DE CAPITAL	45
8.2 COSTOS DE MANO DE OBRA	49
8.3 COSTOS DE SERVICIOS	50
8.4 COSTOS DE MATERIA PRIMA	51
8.5 ANÁLISIS DE RENTABILIDAD	51
9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
APÉNDICE A	58
APÉNDICE B	62
APÉNDICE C	64
BIBLIOGRAFÍA	65

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Conformación y composición másica del grano de maíz en base seca.....	6
Tabla 2. Resultados obtenidos de la extracción	18
Tabla 3. Análisis de varianza para el rendimiento	21
Tabla 4. Análisis de varianza para el EC_{50}	23
Tabla 5. Resultados de las propiedades evaluadas en la caracterización	29
Tabla 6. Concentración de ácidos grasos (%) para los diferentes aceites.....	31
Tabla 7. Parámetros de extracción para el escalamiento por tanda.....	33
Tabla 8. Descripción de los equipos de la Zona 100.....	38
Tabla 9. Descripción de los equipos de la Zona 200.....	38
Tabla 10. Balances de materia	40
Tabla 11. Requerimientos energéticos de los intercambiadores Zona 100.....	42
Tabla 12. Requerimientos energéticos de los intercambiadores Zona 200.....	43
Tabla 13. Requerimientos equipos del proceso.....	44
Tabla 14. Resumen de los equipos del proceso.....	46
Tabla 15. Resumen accesorios e instrumentación.....	48
Tabla 16. Costos totales de inversión.....	49
Tabla 17. Resumen costos de mano de obra (C_{OL})	50
Tabla 18. Costos de servicios (C_{UT}).....	50
Tabla 19. Costos de materia prima (C_{RM})	51
Tabla 20. Resumen de costos de producción	52
Tabla 21. Ingresos acumulados	54

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema del equipo de extracción supercrítica.....	15
Figura 2. Diseño experimental empleado.....	17
Figura 3. Puntos normalizados del diseño experimental.....	20
Figura 4. Superficie de respuesta del rendimiento.....	22
Figura 5. Superficie de respuesta del EC ₅₀	23
Figura 6. Variación del rendimiento de extracción respecto al tiempo.....	26
Figura 7. Comportamiento de la extracción del aceite con respecto al flujo de CO ₂	27
Figura 8. Fotografía de los diferentes aceites usados.....	28
Figura 9. Diagrama de flujo de la Zona 100.	34
Figura 10. Diagrama de flujo de la Zona 200.	35
Figura 11. Diagrama de flujo de caja del proyecto.	53

1. INTRODUCCIÓN

El aceite de germen de maíz es uno de los principales productos obtenidos del maíz (*Zea mays Linnaeus*), es útil para elaborar aceites de cocina, lubricantes, biodiesel, cosméticos, productos farmacéuticos, entre otros. Se reconoce como uno de los aceites de mejor calidad, ya que posee altos niveles de ácidos grasos poli-insaturados que contribuyen a controlar los niveles de colesterol en la sangre y a disminuir la presión arterial, al igual que presenta altos contenidos de tocoferoles (vitamina E), entre otros nutrientes, cuya importancia en la salud resulta trascendental [1].

El germen de maíz se obtiene al separarse, mediante molienda húmeda o seca, de otros componentes presentes en el maíz, como son endospermo, gluten y cáscara. Los aceites en general y en particular el aceite de germen de maíz, se obtienen tradicionalmente por métodos de extracción mecánicos (prensado) y químicos, usando solventes como hexano, cloroformo, heptano, entre otros. Estos solventes son perjudiciales para la salud y deben ser eliminados del aceite.

Los aceites extraídos por estos medios se caracterizan por un intenso color café oscuro, un fuerte sabor, e indeseables altas cantidades de ácidos grasos libres, fosfolípidos, etc. [1]. Además están sujetos a extensos y costosos procesos de refinamiento físicos o químicos (desgomado, neutralización, y destilación al vacío a temperaturas relativamente altas), con el fin de disminuir las impurezas remanentes, como son los finos generados en el proceso de prensado y las trazas remanentes de solvente (además de otras fracciones del petróleo con puntos de ebullición más altos). Estos procesos de refinamiento se hacen también para reducir la acidez y eliminar fosfolípidos, entre otros.

Los procesos de refinamiento requieren considerables incrementos de temperatura y tratamientos químicos, los cuales favorecen la degradación de nutrientes valiosos, y por tanto el detrimento de la calidad del aceite. Por esta razón se deben reponer ciertos nutrientes, usando antioxidantes sintéticos, los cuales son peligrosos a altas concentraciones, y su uso está empezando a ser restringido [2]. Además, el refinamiento

conlleva a pérdidas significativas de tocoferoles, desde el aceite crudo hasta la desodorización, etapa en la cual ocurren las mayores pérdidas [3].

Debido a esto, es de interés desarrollar nuevas técnicas o procesos más efectivos, en los cuales se obtengan productos con alto valor nutritivo, sin afectar la calidad del aceite, que contribuyan a la salud humana, además de evitar las pérdidas de nutrientes valiosos presentes en la materia prima y que al mismo tiempo generen un producto de mayor valor agregado.

Los fluidos supercríticos son una alternativa interesante para la extracción de aceites, debido a que presentan características como [4]:

- Relativa alta densidad (similar a la de los líquidos), la cual es posible variar mediante cambios moderados de presión y temperatura, con el fin de ajustar su capacidad como disolvente, y así optimizar el rendimiento y la selectividad de los procesos separativos.
- Baja viscosidad y alta difusividad, lo que facilita una alta penetración en la matriz que contiene el soluto, produciendo una alta velocidad de transferencia de masa del soluto desde la matriz hacia el fluido supercrítico.
- Tensión superficial cercana a cero, lo cual facilita la entrada y salida del fluido en matrices porosas.

El uso de CO₂ supercrítico es una excelente alternativa para obtener el aceite de germen de maíz, ya que no es tóxico ni explosivo, es barato, ampliamente disponible, y fácilmente removible del producto extraído y del material desgrasado. Además tiene una temperatura crítica (31.1 °C) cercana a la temperatura ambiente, lo cual lo hace extremadamente atractivo para aplicaciones que incluyen materiales sensibles térmicamente, como lo son los alimentos para el consumo humano. Además tiene una presión crítica (72.8 bar) relativamente fácil de alcanzar [5].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, en este proyecto se buscó implementar una técnica de extracción que evite la descomposición de los nutrientes y que no deje residuos de solventes, disminuyendo los procesos posteriores de refinamiento. Se

estudió el potencial extractivo de un solvente en estado supercrítico, en este caso el dióxido de carbono, a diferentes condiciones de operación, asimismo se evaluó la calidad del aceite obtenido y se estimó la viabilidad económica del proyecto a escala industrial, lo cual representaría un gran avance para una posible aplicación industrial.

1.1 ANTECEDENTES

La extracción supercrítica con CO₂ del aceite de germen de maíz fue investigada en 1985 por Donald Christianson [6], obteniendo un aceite que presenta un color más claro, con un contenido de fósforo más bajo y con niveles de tocoferoles similares al aceite crudo obtenido con hexano. Además la torta remanente muestra mejores propiedades nutritivas, debido a que la mayoría de los fosfolípidos quedan en la torta después de la extracción supercrítica. El rendimiento de la extracción varió con la presión, temperatura y tamaño de partícula.

En 1989, Katsuhisa Yamaguchi [7] estudió las características de la torta de germen de maíz después de la extracción con CO₂ supercrítico y etanol como co-solvente, encontrando que esta contiene de 20 a 25% de proteína y cerca de 60% de fibra, además de trazas de otras sustancias fisiológicamente activas. Por lo tanto, esta torta puede ser satisfactoriamente usada como una materia prima de fibras dietéticas, además dicha torta puede absorber agua en una cantidad de dos o más veces mayor que otras fibras dietéticas.

Más adelante, Ronyai [8] encontró que la extracción con CO₂ supercrítico realizada a presiones por encima de 300 bar y 42 °C con etanol como co-solvente, resultó en un rendimiento de 48 a 50%, obteniendo un aceite con buena calidad, agradable sabor y claro. El color varió de amarillo pardo a rojo pálido con la variación del contenido de alcohol en el solvente. Aunque la solubilidad aumentó con la cantidad de alcohol presente en el solvente, el contenido de fosfolípidos también se incrementó, además, el tiempo de extracción y el requerimiento de solvente disminuyeron con la cantidad de alcohol en el solvente. Las propiedades nutritivas y emulsificantes de las tortas de germen extraídas con CO₂ supercrítico y 2.5% de etanol mostraron mejores resultados que el resto de las otras tortas extraídas con CO₂ supercrítico puro o con más altas

cantidades de alcohol, mientras que la composición de ácidos grasos no varió significativamente cuando se realizó la extracción con o sin alcohol como co-solvente.

En el ámbito local, en la Universidad del Valle se han llevado a cabo estudios sobre la extracción con CO₂ supercrítico, en los cuales se logró extraer aceite esencial de limoncillo y manzanilla [9], fracciones antioxidantes a partir de semillas de cilantro [10] y compuestos antioxidantes a partir de residuos de la producción de jugos y pulpa de mora [11]. Todo lo anterior ratifica la necesidad y la gran posibilidad de estudiar la extracción del aceite de germen de maíz usando CO₂ supercrítico, con el propósito de aumentar el rendimiento de extracción y mejorar la calidad del extracto. Con este enfoque se establecieron los objetivos que se presentan a continuación.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial extractivo del CO₂ supercrítico en la obtención de aceite de germen de maíz y la calidad del aceite obtenido, a diferentes condiciones de temperatura y densidad (presión).

Los objetivos específicos de este trabajo fueron:

1. Encontrar las condiciones más adecuadas de extracción para las variables de operación (temperatura y densidad), evaluando el rendimiento de la extracción y la capacidad antioxidante del aceite obtenido.
2. Comparar el rendimiento y la calidad del aceite extraído a las mejores condiciones de operación con el aceite obtenido convencionalmente, mediante las pruebas de caracterización (capacidad antioxidante, índice de acidez, índice de saponificación, índice de yodo y viscosidad).
3. Realizar un diseño preliminar de una planta de extracción supercrítica de aceite de germen de maíz, y mediante un análisis de rentabilidad, determinar la viabilidad del proyecto.

1.3 BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.

En el Capítulo 2, bajo el título “Marco Teórico”, se describen las cualidades del aceite de germen de maíz, se hace una breve descripción sobre la extracción con fluidos supercríticos y se explica en qué consiste la capacidad antioxidante. En el Capítulo 3 se describe la metodología experimental que se empleó, la descripción del equipo de extracción supercrítica utilizado y el diseño experimental planteado. En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas experimentales, con su respectivo análisis estadístico. En el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en una corrida exhaustiva realizada a las mejores condiciones de extracción encontradas. En el Capítulo 6 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del aceite extraído con CO₂ supercrítico, el cual se compara con el aceite extraído con solventes y el aceite de germen de maíz comercial. En los Capítulos 7 y 8 se describe el diseño preliminar de una planta de extracción de aceite de germen de maíz usando CO₂ supercrítico y se presenta la viabilidad del proyecto. Finalmente, en el Capítulo 9 se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CONSTITUCIÓN DEL GRANO DE MAÍZ

El maíz, conocido botánicamente como *Zea mays Linnaeus*, es una planta verde que utiliza la energía del sol, dióxido de carbono, agua y minerales para producir una de las especies más versátiles en el mundo [12]. El maíz se destaca por su riqueza en hidratos de carbono, que le proporciona su abundante almidón, por poseer una proporción elevada de aminoácidos como triptófano, lisina, metionina, entre otros, y por presentar una gran riqueza en fibra soluble. En cuanto a los minerales posee porcentajes bastante elevados de potasio, magnesio, hierro, fosforo y zinc, además de ser una de las plantas con más riqueza en vitaminas B1, B7, A y E [13].

La Tabla 1 muestra la conformación y composición másica del grano de maíz en base seca. Al realizar un corte longitudinal de un grano se pueden distinguir cuatro zonas bien diferenciadas: *fécula o endospermo*, que es el constituyente más abundante, rico en hidratos de carbono y a partir de la cual se obtienen las harinas y los endulzantes. El *gluten*, que contiene la mayor parte de la proteína. La *cáscara o salvado*, que es la piel fina que recubre al grano. Por último el *germen*, fuente del aceite de maíz, importante para usos alimenticios, medicinales o industriales, el cual contiene cerca del 85% del aceite y 80% de los minerales contenidos en el grano entero.

Tabla 1. Conformación y composición másica del grano de maíz en base seca [12]

Fracción	%
Endospermo	82.3
Germen	11.5
Cáscara	5.3
Gluten	0.8

El germen de maíz corresponde normalmente al 11.5% del peso del grano. Se caracteriza por un elevado contenido de grasas crudas, cercano al 45%, y en consecuencia posee un alto valor calórico. Es resistente a los efectos oxidantes, siendo estable en el tiempo, presenta un alto contenido de proteínas que proporcionan una

cantidad relativamente alta de aminoácidos esenciales, además es rico en minerales tales como potasio y magnesio. Todo lo anterior conlleva a que los productos y subproductos obtenidos del germen presenten altos niveles nutritivos, y diferentes beneficios en la salud [12].

2.2 ACEITE DE GERMEN DE MAÍZ

El aceite de maíz es muy apreciado por los consumidores debido a su estabilidad, larga vida útil y su alta resistencia a la descomposición en condiciones adversas, como por ejemplo durante la fritura. Este aceite se usa en margarinas, mayonesas, aderezos para ensaladas, salsas, y productos de panadería. También se emplea en la fabricación de productos para el cuidado de la piel, cosméticos, biodiesel, pinturas, textiles, entre otros.

El aceite de maíz presenta un tiempo de vida mayor que los aceites de canola y soya, posee un sabor muy apetecido, es una fuente concentrada de energía y de ácidos grasos esenciales. Tiene un alto porcentaje de ácidos grasos poli-insaturados que contribuyen a controlar los niveles de colesterol en la sangre y a disminuir la presión arterial, como por ejemplo el ácido linoléico (omega 6). Por otro lado, su alto contenido en tocoferoles totales es una de las causas de su elevada estabilidad. Entre un 20 y un 25% de estos tocoferoles totales pertenecen al α -tocoferol (vitamina E), conocido porque previene la formación de radicales libres y cuyo consumo se ha sugerido para retrasar el envejecimiento [14].

2.2.1 Obtención del aceite

Separación del germen. Para aislar el germen del resto del grano se realiza un proceso de molienda, la cual puede ser seca o húmeda (45% de humedad). En ambos procesos se obtiene germen de maíz, pero la cantidad y composición del mismo difieren para cada proceso; en la molienda seca se obtiene un germen con 25% de aceite, mientras que en la molienda húmeda se obtiene un germen con 45% de aceite [15].

Molienda húmeda. El proceso comienza con la limpieza del grano por medio de tamizado y aspirado, con el fin de remover basura, como piedras, insectos, granos rotos y otros materiales no deseados. El maíz perfectamente limpio se introduce en tanques de maceración con una solución al 0.15% de dióxido de azufre, para ablandar el grano y facilitar la separación de la cáscara, el germen y la fibra, y remover solubles, principalmente del germen. Este proceso se realiza a una temperatura entre 49 y 54 °C durante 30 a 50 horas. El grano de maíz ahora contiene cerca de 45% de humedad, se muele grueso para permitir que el germen se separe del resto, a través de un proceso de flotación o centrifugación posterior. El proceso de centrifugación ha remplazado el de flotación, ya que proporciona una mejor eficiencia de separación, un germen más limpio, una capacidad de operación más alta y mejores condiciones sanitarias. En la centrifugación las cáscaras, el endospermo y el gluten (las partículas más pesadas) salen por el fondo, mientras que el germen se obtiene por la cima.

El germen de los separadores se lava para retirar el almidón adherido, se filtra para retirar el exceso de agua y por último se seca para disminuir el contenido de humedad. El germen contiene aproximadamente 45% de aceite, y ahora está listo para su extracción [12].

Extracción del aceite. El germen de maíz obtenido de la molienda húmeda, con un contenido de aceite del 45%, inicialmente se lleva a un extractor mecánico (*expeller*), el cual rompe la estructura celular del germen y facilita la liberación del aceite. De esta operación se obtiene aceite crudo y una torta de germen con un contenido de aceite del 15%. La torta de germen residual se lleva a un extractor donde un solvente (comúnmente hexano), se encarga de disolver las materias grasas, reduciendo el contenido de aceite en la torta a 2%. Luego la mezcla solvente–aceite (miscela) se pasa a evaporación y destilación al vacío, donde se separan (solvente y aceite). La torta prosigue a un proceso de evaporación para eliminar el solvente remanente y después se utiliza como alimento para animales, ya que posee un alto contenido proteico. El aceite extraído por prensado y el obtenido por extracción con solvente se mezclan en un solo aceite crudo [15].

El aceite de maíz crudo contiene componentes grasos no polares y polares, que son nocivos para la salud humana. Dichos componentes son ácidos grasos libres, volátiles, fosfolípidos, pigmentos, materiales sólidos suspendidos y ceras. Debido a esto, para obtener mejores propiedades organolépticas se deben realizar varios procesos de refinamiento a fin de remover las impurezas del aceite crudo, además de sabores, colores u olores extraños [16].

2.3 EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La extracción con fluidos supercríticos es una técnica que emergió durante las cinco últimas décadas como alternativa a los procesos tradicionales de extracción. Los fluidos supercríticos presentan propiedades tanto de gases como de líquidos. Un fluido se considera en estado supercrítico cuando su temperatura y presión son mayores a las del punto crítico. En este estado el fluido adquiere características muy atractivas; ya que propiedades, como la densidad y la viscosidad, pueden manipularse mediante pequeñas variaciones de temperatura o presión, además puede removerse fácilmente [17].

2.3.1 CO₂ como solvente supercrítico

Como se mencionó el CO₂ es el solvente supercrítico más usado para la extracción de productos naturales, alimenticios y medicinales, debido a que es inerte, barato, fácil de adquirir, inodoro, sin sabor y amigable con el medio ambiente. Además no deja residuos en el extracto debido a que es un gas a condiciones ambientales. También, su temperatura crítica (31.1 °C), cercana a la del ambiente, es ideal para productos naturales termo-sensibles. La extracción de los componentes con CO₂ supercrítico depende de sus pesos moleculares y polaridad (a mayor polaridad menor solubilidad en el CO₂), es por esto que ceras, taninos, pesticidas, sales inorgánicas, etc., son altamente insolubles en el CO₂ [6]. La extracción con CO₂ supercrítico a escala industrial ha sido utilizada comercialmente desde finales de 1970 en la descafeinización del café y el té, recuperación de sabores y colores de plantas, separación de reactivos, entre otros [18].

2.4 AUTO-OXIDACIÓN DE LÍPIDOS

Las grasas y los aceites pueden sufrir diferentes transformaciones que además de reducir el valor nutritivo del alimento, producen compuestos volátiles que generan olores y sabores desagradables. El proceso que da lugar a esto se llama auto-oxidación. Es un proceso no enzimático, donde los ácidos grasos insaturados y otras sustancias de interés biológico, como la vitamina A, se oxidan en presencia del oxígeno atmosférico, dando lugar a compuestos que producen dichos olores y sabores.

El nombre “auto-oxidación” se debe a que en la oxidación se generan radicales libres que son altamente reactivos, muy inestables y destructivos, los cuales tienen que adquirir un electrón extra o deshacerse del electrón impar, provocando una reacción en cadena que crea más radicales libres que a su vez mantienen y aceleran la reacción. Entre los productos sintetizados se encuentran algunos de bajo peso molecular que confieren el olor característico a las grasas oxidadas. En la auto-oxidación se pueden distinguir tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Estas reacciones se ven altamente favorecidas y potenciadas por el calor, iones metálicos y la luz, que actúan como catalizadores [19].

Debido a la alta susceptibilidad a la oxidación de los lípidos y los ácidos grasos poli-insaturados usados en la industria alimenticia, se requiere la aplicación de antioxidantes con el fin de proteger los alimentos. Un antioxidante es una molécula capaz de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas, previniendo la formación de las especies reactivas oxigenadas. Esta prevención se puede dar mediante varios mecanismos. Algunos inactivan los pro-oxidantes, otros inactivan los catalizadores metálicos y otros secuestran el oxígeno disponible. Estos antioxidantes actúan principalmente en reacciones de terminación de cadenas de radicales libres, impidiendo la oxidación de lípidos y otras moléculas cediendo átomos de hidrógeno de forma que se neutralizan los radicales libres [20].

Los antioxidantes pueden ser naturales (vitamina E, beta-caroteno, vitamina C, albúmina, flavonoides) o sintéticos. En la industria de alimentos se usan principalmente antioxidantes sintéticos (debido a la baja relación eficiencia/costo obtenida para los

productos naturales), pero su uso no se recomienda, debido a que estos compuestos no solo funcionan como antioxidantes, sino que también intrínsecamente tienen una acción pro-oxidante, sobre todo en la presencia de metales de transición como hierro y cobre, llegando hasta causar cáncer [21]. Los antioxidantes sintéticos de mayor uso son BHT, BHA, PG y TBHQ. Por esta razón hay un creciente interés en estudios de aditivos naturales como potenciales antioxidantes [22].

2.5 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

Se usan muchos métodos para medir la resistencia de un lípido a la oxidación cuando está en presencia de potenciales antioxidantes. Estas pruebas se realizan generalmente en medio lípido o en emulsión, la mayoría se desarrollan acortando el periodo de inducción de la reacción en cadena, ya sea usando alta temperatura o incrementado el suministro de oxígeno [23].

Un subconjunto de tales métodos se basan en el potencial para secuestrar radicales libres, entre los cuales están el 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), el ABTS, la reacción con óxido nitroso (test NO), el DMPD, la generación de radicales peroxilo, superóxido e hidroxilo, entre otros [24].

2.5.1 Método del DPPH

Este método fue desarrollado por Brand-Williams y es uno de los métodos más usados para medir la capacidad antioxidante, es decir, la capacidad que tiene un posible antioxidante para neutralizar un radical. El compuesto 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) es un radical estable que presenta una intensa coloración violeta y una máxima absorción de radiación a 515 nm, decolorándose a amarillo pálido por la reacción con una sustancia antioxidante. Cuando una solución de DPPH (DPPH[•]) se mezcla con una sustancia que puede donar un átomo de hidrógeno (AH), se llega a la forma reducida (DPPH-H) con la pérdida del color violeta (tornándose amarillo), según la reacción:



Esta reacción proporciona el vínculo con las reacciones que toman lugar en un sistema oxidante, tal como la auto-oxidación de un lípido u otra sustancia insaturada, la molécula de DPPH representa los radicales libres formados en el sistema los cuales serán suprimidos por la sustancia con actividad antioxidante [21]. Por consiguiente, la capacidad antioxidante de una sustancia se puede determinar mediante métodos espectrofotométricos, es decir, estudiando la concentración del DPPH mediante la medición de la absorbancia [20].

Este método presenta una excelente estabilidad en ciertas condiciones por presentar un radical libre que puede obtenerse directamente sin una preparación previa, mientras que otros como el ABTS tienen que ser generados tras una reacción que puede ser química, enzimática o electroquímica, además no se dimeriza como en el caso de muchos otros radicales libres, requiere pequeñas cantidades de muestra y permite evaluar sustancias lipofílicas e hidrofílicas [23].

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos por el método del DPPH se definió el parámetro EC_{50} o “concentración eficiente”. Este se define como la concentración de sustrato que disminuye la concentración inicial de DPPH al 50% [21].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El germen de maíz (amarillo) usado en este proyecto fue suministrado por Industrias del Maíz S.A. – Corn Products Andina, el cual se obtiene mediante molienda húmeda del maíz. En este trabajo el germen de maíz recibido de la compañía se caracterizó por su contenido de humedad y de aceite, al igual que por su granulometría. Posteriormente, muestras del mismo se sometieron a extracción supercrítica con dióxido de carbono de acuerdo con un diseño experimental que permitió estudiar el efecto de las variables del proceso (temperatura y densidad del CO₂) sobre el rendimiento y la capacidad antioxidante del aceite extraído. En este capítulo se describe en detalle esta metodología.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL GERMEN DE MAÍZ EMPLEADO

El germen de maíz recibido presentó un diámetro de partícula promedio de 0.74 mm. Este material se sometió a tamizado y se escogió como materia prima para las pruebas el pasante malla 10 y el retenido malla 20 (diámetro de partícula promedio 1.3 mm). Se midió la densidad de empaque de este material obteniendo un valor de 0.536 g/mL. Luego se procedió a caracterizar el germen de maíz mediante una prueba de humedad, la cual se realizó usando una balanza de humedad y se rectificó mediante secado durante 24 horas en un horno a 80 °C. El contenido de humedad se calculó con la pérdida de peso de la muestra, obteniendo un valor de 2%.

El contenido de aceite en el germen se determinó mediante extracción Soxhlet. Para esto el germen se congeló en nitrógeno líquido y se maceró finamente. Posteriormente una muestra del germen macerado se colocó en un equipo Soxhlet y se procedió a realizar una extracción con éter de petróleo. Se usaron 4 ciclos de extracción por hora, durante 8 horas. El contenido de aceite se calculó como el porcentaje de pérdida de peso de la muestra después de la extracción Soxhlet. Se realizaron 2 extracciones Soxhlet y se obtuvo un contenido de aceite de 44% en peso. El solvente en el aceite disuelto se sometió a evaporación en un rotaevaporador para separar el aceite, el cual se almacenó para efectuar pruebas de capacidad antioxidante.

3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

La Figura 1 muestra un esquema del equipo de extracción supercrítica, en el cual se realizaron las extracciones de aceite. Este equipo está disponible en el laboratorio del grupo de investigación de Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos de la Escuela de Ingeniería Química. El equipo está dividido en 4 zonas: enfriamiento de CO₂, bombeo de CO₂, extracción y despresurización y recolección.

La zona de enfriamiento está compuesta por un cilindro de CO₂ (suministrado por Cryogas, pureza 99.9%) y un sistema de refrigeración, en el cual el CO₂ se enfría indirectamente con una solución acuosa de etilenglicol (50%) a una temperatura de -10 a -15 °C. Esto se hace con el fin de mantener el CO₂ en estado líquido, reduciendo la energía necesaria para su compresión. La zona de bombeo está compuesta por una bomba dosificadora neumática (Williams-Milton Roy), que está diseñada para trabajar hasta aproximadamente 7200 psig y utiliza aire a 100 psig como suministro; un manómetro Bourdon de 0 a 5000 psig (Ashcroft), el cual indica la presión del sistema; y una válvula de seguridad o de purga (High Pressure Company, PA USA) en caso de sobrepresurización.

La bomba tiene la capacidad de regular el flujo de CO₂ mediante dos perillas: una que permite ajustar la carrera del pistón entre 0 y 1 in, y otra que permite ajustar la frecuencia de movimiento del pistón entre 0 y 100%.

La zona de extracción consiste de un extractor, diseñado en el laboratorio del grupo de investigación de Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos, de acero inoxidable 316 resistente a alta presión y a alta temperatura (10000 psi y 200 °C), con un volumen de 15 cm³, en el cual se carga la muestra. Este extractor se sumerge en un baño isotérmico de agua, el cual está compuesto por un recipiente con agua, una resistencia eléctrica, una termocupla tipo K y un controlador e indicador de temperatura (Design Instruments). Para mantener la temperatura homogénea en todo el recipiente se utiliza un agitador magnético. Además de calentar el extractor, este sistema también cumple la función de aumentar la temperatura del CO₂ hasta la temperatura de operación deseada.

La zona de despresurización y recolección consta de una válvula de paso (High Pressure Company, PA USA) que permite o no la salida de fluido; una válvula micrométrica o

reguladora de flujo (High Pressure Company, PA USA), con la cual se controla la presión de extracción; una resistencia eléctrica con la que se evita el taponamiento de la tubería debido al enfriamiento del CO₂ por el efecto Joule-Thompson y finalmente un tubo de ensayo que se usa como recipiente recolector del extracto, con una salida en la parte superior que permite el escape de CO₂.

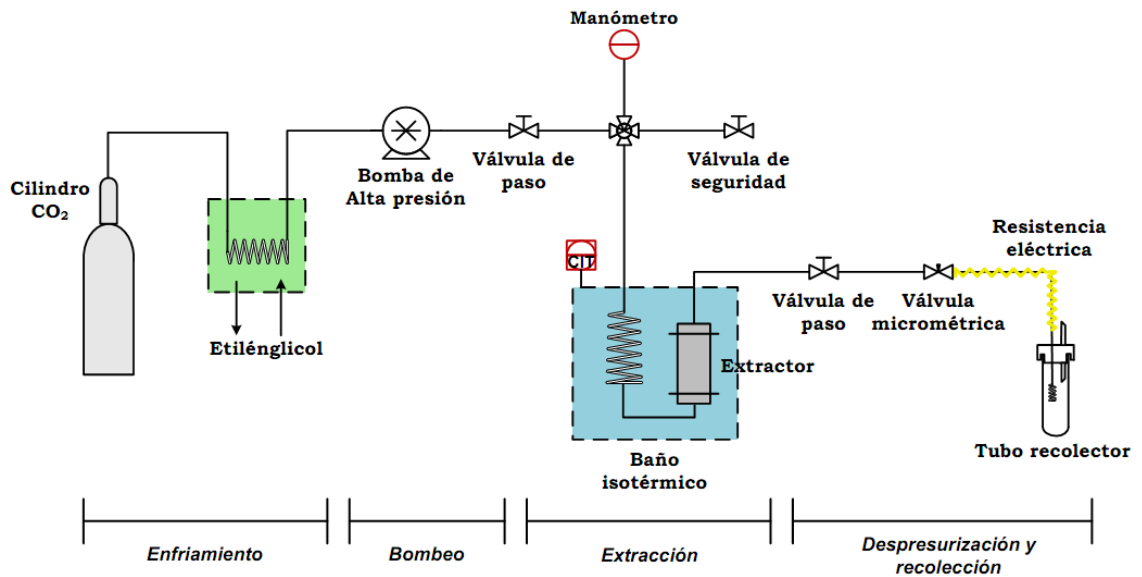


Figura 1. Esquema del equipo de extracción supercrítica.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En un experimento de extracción supercrítica se carga el germen de maíz en el extractor. En cada extremo del extractor se ubica un pequeño filtro de fibra de vidrio, el cual actúa como distribuidor de flujo, y evita la fuga de partículas de germen que puedan taponar las tuberías. Luego se ensambla el extractor al equipo y se sumerge en el baño isotérmico, en el cual se alcanza la temperatura de operación. Cuando se alcanza la temperatura deseada, se inicia el bombeo de CO₂ hasta llegar a la presión de trabajo. En este momento se abre la válvula de paso de manera tal que se controla la presión mediante la válvula micrométrica, y se mantiene un flujo de CO₂ constante en el tubo recolector.

Después de finalizado el tiempo de extracción, se suspende el bombeo y se procede a despresurizar el sistema. Finalmente se retira el tubo colector con el extracto y se

registra su peso. Los tubos con el extracto se sellan y envuelven en papel de aluminio, con el fin de protegerlos del efecto de la luz y finalmente se almacenan en una nevera a 10 °C.

Se efectuaron algunas pruebas preliminares con el fin de definir algunos parámetros para las corridas experimentales. Por ejemplo, se probó que en un tiempo de extracción de 2 horas se garantizaba una cantidad de extracto apreciable (0.6 g aproximadamente) para una carga de germen fresco de aproximadamente 7.5 g. El flujo de CO₂ se obtuvo ajustando la bomba para una longitud de carrera del pistón de 0.5 in y una velocidad del pistón de 70%. Con estos valores se obtuvo una pequeña variación en la presión de extracción durante toda la corrida (± 100 psi), permitiendo un fácil control de la presión y un flujo constante de CO₂.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para obtener la mayor cantidad de información con el menor número de corridas, se planeó un diseño experimental factorial 2² aumentado con cuatro puntos centrales, en el cual las variables de respuesta fueron el rendimiento de extracción del aceite, y la capacidad antioxidante del mismo.

El rendimiento está expresado como:

$$R (\%) = \frac{W_{A,E}}{W_{A,T}} \times 100 \quad (4.1)$$

donde $W_{A,E}$ = gramos de aceite extraído,

$W_{A,T}$ = gramos totales de aceite en el germen (determinados mediante extracción Soxhlet).

La capacidad antioxidante, por su parte, está representada por el EC₅₀, el cual está definido, como se mencionó, como la cantidad de antioxidante necesaria para disminuir la concentración inicial de DPPH al 50% (concentración eficiente = EC₅₀ (g/mL)). El EC₅₀ se midió basándose en el método desarrollado por Brand-Williams [23], el cual se presenta en el Apéndice A. Cabe anotar que a menor EC₅₀, mayor es la capacidad

antioxidante, ya que con una concentración de antioxidante menor se logra disminuir la concentración de DPPH al 50%.

Las variables independientes en el estudio fueron temperatura y densidad del CO₂. Sus valores se escogieron con el objetivo de obtener altos rendimientos de extracción, pero sin alterar considerablemente las propiedades físicas y/o químicas del aceite. Se fijó un rango de densidades altas a las cuales el CO₂ tiene mayor poder solvente y temperaturas relativamente bajas en las cuales no existiera modificación química de los componentes termosensibles (valiosos) del aceite.

La Figura 2 muestra el diseño experimental empleado. En ella se observan los niveles de temperatura y densidad escogidos. Note que para cada punto factorial se muestra la presión de trabajo. La presión se calculó haciendo uso de la ecuación de estado de Bender [25] para cada conjunto de valores de temperatura y densidad. Esta ecuación de estado es muy precisa para representar las propiedades PVT del CO₂, especialmente en la región supercrítica. La Figura también muestra las condiciones de temperatura y presión a las cuales se realizaron 4 puntos centrales necesarios para obtener una estimación del error experimental.

Otras variables que influyen en las variables de respuesta se mantuvieron constantes en todas las corridas. El diámetro de partícula promedio del germen fue 1.3 mm, el tiempo de extracción se fijó en 2 horas y el flujo de CO₂ se mantuvo constante en 30 mL/s.

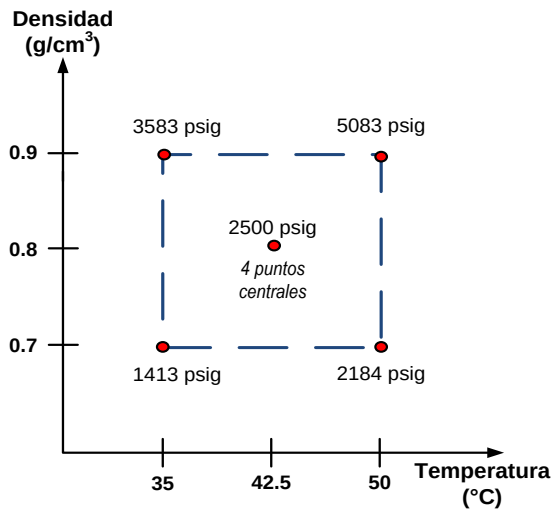


Figura 2. Diseño experimental empleado.

4. RESULTADOS

4.1 RESULTADOS OBTENIDOS

Después de realizar las pruebas, se observaron características similares en todos los extractos obtenidos, tales como el color, que siempre fue amarillo brillante variando de un amarillo claro a pardo en las diferentes corridas. El olor fue un poco fuerte y característico de los aceites de cocina. Estas características fueron bastante apreciables al comienzo de las extracciones y disminuyeron al finalizar las corridas, posiblemente debido a que en las etapas iniciales de extracción se extraen la mayoría de los componentes mas volátiles (causantes del olor) y después se extraen ácidos grasos libres, triglicéridos y pigmentos.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en cada extracción. En ella se puede observar que el rendimiento aumenta al incrementarse la temperatura y la densidad en los rangos estudiados, indicando que no hay efecto de interacción entre las variables de operación. Para el EC_{50} , en los rangos de temperatura y densidad estudiados se presenta un “efecto cruzado” (a bajas densidades un aumento en la temperatura disminuye el EC_{50} , mientras que a altas densidades un aumento en la temperatura conlleva a un aumento del EC_{50}).

Tabla 2. Resultados obtenidos de la extracción

Corrida	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm³)	Rendimiento (%)	EC₅₀ (% g/mL)
1	50.0	0.9	54.54	16.10
2	35.0	0.9	41.57	15.08
3	50.0	0.7	15.27	2.86
4	35.0	0.7	3.19	10.71
5	42.5	0.8	22.64	13.98
6	42.5	0.8	24.75	11.22
7	42.5	0.8	24.80	14.23
8	42.5	0.8	18.75	10.92

El comportamiento obtenido para el rendimiento se debe a que la capacidad de solvatación, y por ende, el poder disolvente del CO₂ supercrítico depende de su densidad, y por lo tanto un aumento de la densidad conlleva a un incremento en la cantidad de aceite extraído. Con respecto al EC₅₀, un aumento en la densidad favorece la extracción de los componentes mayoritarios en el germen, como son los triglicéridos, o la extracción de componentes con menor actividad antioxidante, lo cual conlleva a un efecto de dilución para los compuestos antioxidantes (disminución de la capacidad antioxidante). Note también que los valores de las réplicas en los puntos centrales son muy similares, indicando un mínimo error experimental.

Como se puede observar en la Tabla 2, las extracciones que tuvieron el mayor rendimiento fueron aquellas corridas que se realizaron a las condiciones de extracción más altas, es decir, los valores más altos de temperatura (50 °C) y densidad (0.9 g/cm³). Y para la capacidad antioxidante, el menor EC₅₀ se obtuvo a la menor densidad (0.7 g/cm³) y a la mayor temperatura (50 °C).

4.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS

Con el fin de efectuar un estudio más detallado de los datos obtenidos se realizó un análisis estadístico, el cual se llevó a cabo mediante el paquete estadístico Design Expert® versión 8.0.2. Con el objetivo de estandarizar los datos, es decir, darle un mismo “peso” a las variables y además eliminar la interferencia por la magnitud de sus valores, se realizó una normalización (transformación lineal) de las mismas, para llevarlas al intervalo -1 a 1. La Figura 3 muestra los puntos normalizados del diseño experimental, los cuales se hallaron con las ecuaciones:

$$T^* = 0.133 T - 5.655 \quad (5.1)$$

$$\rho^* = 10 \rho - 8 \quad (5.2)$$

donde T = temperatura (°C),

T^* = temperatura normalizada,

ρ = densidad (g/cm³),

ρ^* = densidad normalizada.

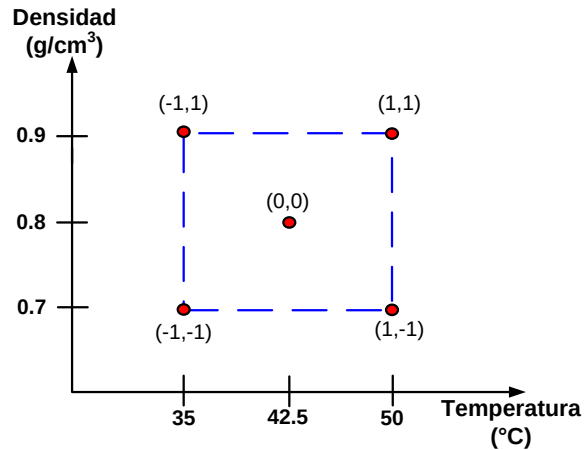


Figura 3. Puntos normalizados del diseño experimental.

Con el fin de modelar y analizar como las variables de respuesta se ven afectadas por las variables de proceso (temperatura y densidad), se realizó un análisis de superficies de respuesta.

4.2.1 Análisis de superficie de respuesta para el rendimiento

Se ajustaron los datos a un modelo matemático lineal que expresa el rendimiento en términos de las variables de operación. El modelo obtenido fue:

$$R(\%) = 25.69 + 6.26 T^* + 19.41 \rho^* \quad (5.3)$$

$$R^2 = 0.963$$

Se puede concluir que la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales, ya que el coeficiente de correlación obtenido para el modelo fue 0.963.

La Tabla 3 muestra el análisis de varianza para el rendimiento. En ella se observa que para un nivel de significancia del 7%, la densidad es el factor más influyente en el rendimiento (valor-p = 0.0010, solamente hay un 0.1% de probabilidad de que el rendimiento no varíe debido a un cambio en la densidad), mientras que la temperatura es menos influyente en el rendimiento y la interacción entre la temperatura y la densidad no es un factor significativo. Además, la falta de ajuste no es significativa, lo cual

indica que el modelo obtenido es una buena aproximación para el rango de datos estudiado.

Tabla 3. Análisis de varianza para el rendimiento

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor-p
<u>Modelo</u>				
Temperatura (T^*)	111.03	1	111.03	0.0686
Densidad (ρ^*)	1356.58	1	1356.58	0.0010
Interacción ($T^* \rho^*$)	2.39	1	2.39	0.7350
<u>Residual</u>				
Falta de ajuste	48.31	1	48.31	0.1921
Error puro	24.24	3	8.08	
Total	1542.55	7		

Note que en la Ecuación 5.3 no se presenta el término de la interacción entre las variables de operación debido a que esta no tiene influencia en el rendimiento en el rango estudiado, como se vio anteriormente.

La Figura 4 muestra la superficie de respuesta obtenida para el rendimiento. En ella se puede observar claramente que para valores altos de las variables de operación se obtendrán mayores rendimientos, lo cual concuerda con lo hallado anteriormente. Finalmente se obtiene que el rendimiento más alto (54.5%) se alcanza a las condiciones más altas (50 °C y 0.9 g/cm³).

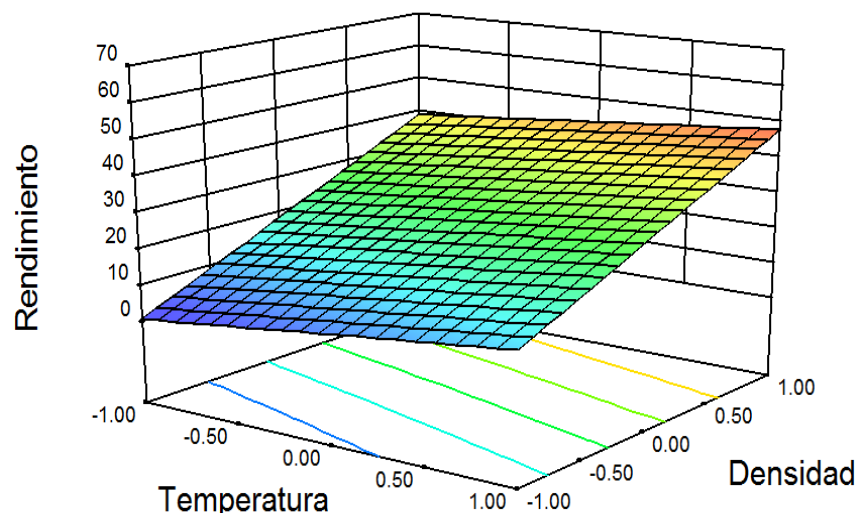


Figura 4. Superficie de respuesta del rendimiento.

4.2.2 Análisis de superficie de respuesta para el EC_{50}

Se ajustaron los datos a un modelo matemático lineal que expresa el rendimiento en términos de las variables de operación. El modelo obtenido fue:

$$EC_{50} = 11.89 - 1.71 T^* + 4.40 \rho^* + 2.22 \rho^* T^* \quad (5.4)$$

$$R^2 = 0.932$$

Se puede concluir que esta ecuación se ajusta bien a los datos experimentales, ya que el coeficiente de correlación obtenido para el modelo fue 0.932.

La Tabla 4 muestra el análisis de varianza para el EC_{50} . En ella se observa que para un nivel de significancia del 7%, la densidad es el factor más influyente en la capacidad antioxidante- EC_{50} (valor-p = 0.0084, solamente hay un 0.84% de probabilidad de que el EC_{50} no varíe debido a un cambio en la densidad), mientras que la temperatura no es influyente en el EC_{50} y la interacción entre la temperatura y la densidad es poco significativa. Además, la falta de ajuste no es significativa, lo cual indica que el modelo obtenido es una buena aproximación para el rango de datos estudiado.

Tabla 4. Análisis de varianza para el EC₅₀

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor-p
<u>Modelo</u>				
Temperatura (T^*)	11.66	1	11.66	0.1334
Densidad (ρ^*)	77.53	1	77.53	0.0084
Interacción ($T^* \rho^*$)	19.67	1	19.67	0.0712
<u>Residual</u>				
Falta de ajuste	3.92	1	3.92	0.3424
Error puro	9.29	3	3.10	
Total	122.07	7		

La Figura 5 muestra la superficie de respuesta del EC₅₀. En ella se observa claramente cómo es el comportamiento del EC₅₀ con la temperatura y la densidad, evidenciando el “efecto cruzado”, el cual concuerda con lo hallado anteriormente. Finalmente se obtiene que el EC₅₀ más bajo (2.86%) o la mayor capacidad antioxidante, se obtiene a la temperatura más alta y a la densidad más baja (50 °C y 0.7 g/cm³).

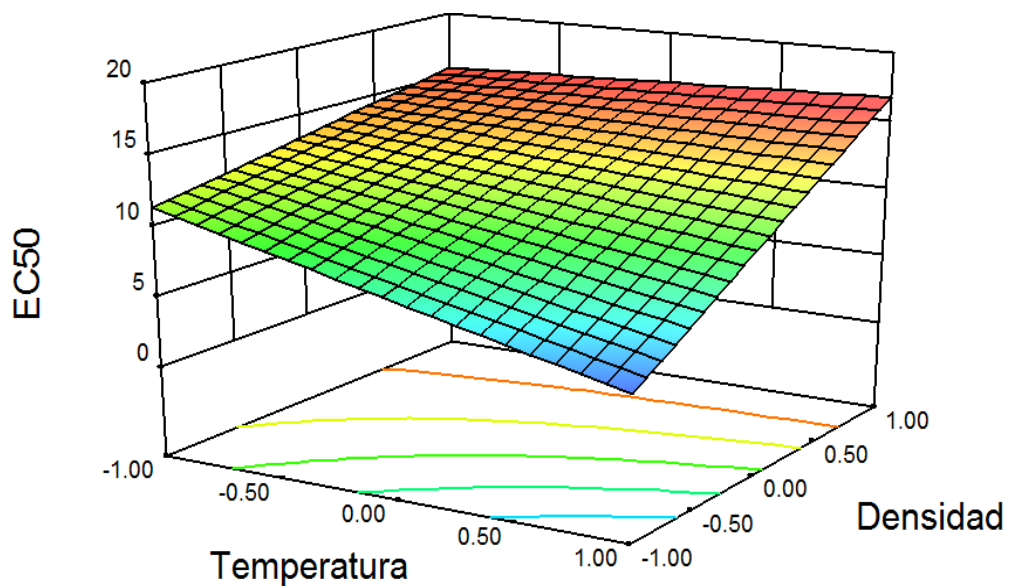


Figura 5. Superficie de respuesta del EC₅₀.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se encontró que el mayor rendimiento se obtuvo a 50 °C y 0.9 g/cm³ y que el menor EC₅₀ fue a 50 °C y 0.7 g/cm³. Ya que las mejores condiciones de extracción halladas en la región de estudio son diferentes para las dos variables de respuesta, se debió darle prioridad a una de las dos. Debido a que este proyecto está encaminado a la producción de aceite con valor agregado, las mejores condiciones de extracción se seleccionaron como 50 °C y 0.9 g/cm³, debido a que en estas se tiene un rendimiento mucho mayor (54%) y a las cuales se realizará el escalamiento de la planta industrial.

Esto no quiere decir que las mejores condiciones de extracción para el EC₅₀ no sirvan, ya que a estas condiciones se obtendría un aceite con mayor valor agregado, pero con un rendimiento menor. Este aceite con mayor concentración de antioxidantes naturales tendría un mercado diferente al aceite extraído a las más altas condiciones de operación.

5. CORRIDA EXHAUSTIVA

Usando las mejores condiciones de extracción se realizó una corrida exhaustiva, es decir, una corrida en la cual se agotó el aceite presente en el germen de maíz. Esta se realizó con el objetivo de estudiar el comportamiento de la extracción (cuando el CO₂ entra en contacto con la matriz vegetal) y así encontrar el mecanismo que la controla, con el fin de realizar el escalamiento de la planta de extracción supercrítica.

La extracción se llevó a cabo a 50 °C y 0.9 g/cm³ (5000 psig). Se cargaron 6.3789 g de germen al extractor (2.9631 g de aceite) y la prueba tuvo una duración de 440 minutos, tiempo en el cual se extrajo todo el aceite contenido en el germen, lográndose recolectar 2.9767 g de aceite, cabe anotar que se extrajo mayor cantidad que en la extracción Soxhlet, lo cual se puede deber a que se extrajeron otros componentes no grasos presentes en la matriz vegetal. El peso del aceite extraído se registró cada 10 minutos y los tubos recolectores del extracto se cambiaron cada 40 minutos durante los primeros 120 minutos y cada 100 minutos durante el tiempo restante de extracción. Esto con el fin de evitar las pérdidas de extracto en la salida de CO₂ causada por la descompresión del flujo proveniente del extractor.

Para realizar una adecuada representación del proceso es necesario conocer el flujo másico de CO₂ que atraviesa el extractor. El flujo de CO₂ se midió a la salida del tubo recolector, teniendo en cuenta que si el flujo en el extractor es constante, el flujo de CO₂ expandido también será constante y directamente proporcional al flujo másico de solvente en el extractor. Esta medición se realizó por desplazamiento de agua con el CO₂ proveniente de la línea de extracción, así se obtuvo un flujo volumétrico promedio de 10 mL/s y un flujo másico promedio de 58 g/h (asumiendo comportamiento ideal y condiciones ambiente).

La Figura 6 muestra la variación del rendimiento de extracción respecto al tiempo. En ella se puede observar que el rendimiento de extracción fue del 100%, es decir, que a las condiciones de extracción estudiadas, el CO₂ supercrítico es capaz de extraer todo el aceite presente en el germen. Durante casi toda la extracción se mantiene el

comportamiento lineal creciente (velocidad de extracción constante) y al final cuando la extracción se encuentra casi completa (95%) la gráfica se convierte en una curva.

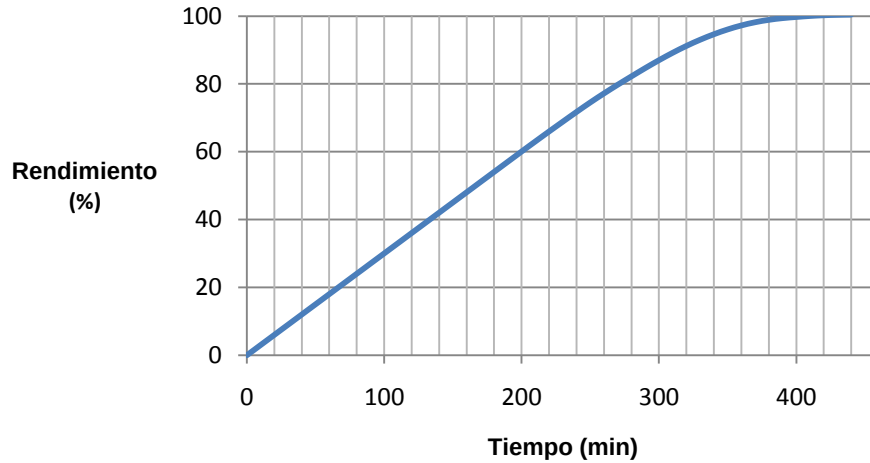


Figura 6. Variación del rendimiento de extracción respecto al tiempo.

La Figura 7 muestra el comportamiento de la extracción del aceite de germen de maíz con respecto al flujo de CO_2 . En ella se observa una etapa de velocidad de extracción relativamente constante (hasta 0.42 kg aceite/kg germen), donde la superficie externa del germen de maíz está cubierta completamente con aceite y el flujo saliente de CO_2 está saturado (contiene la máxima cantidad de aceite solubilizable a las condiciones de extracción - solubilidad). Esta etapa es seguida por un período de transición donde la velocidad de extracción disminuye (curva), debido a un agotamiento de la capa de aceite en la superficie del germen. Una vez todo el aceite superficial se remueve, se llega a una etapa donde la extracción depende solamente de la velocidad de difusión del aceite desde los intersticios hacia la superficie del germen, esto quiere decir que la extracción está limitada por la solubilidad del aceite en el CO_2 supercrítico y un valor aproximado de dicha solubilidad se determinó como el valor de la pendiente de la curva en la Figura 7, dando como resultado 0.0094 kg de aceite/kg de CO_2 . Cabe aclarar que este valor aunque no es exacto, es del mismo orden de magnitud de la solubilidad real.

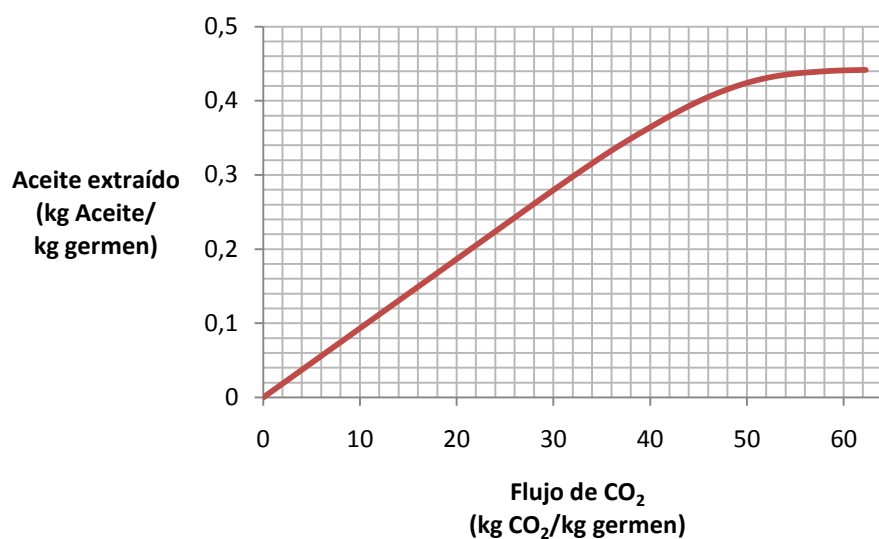


Figura 7. Comportamiento de la extracción del aceite con respecto al flujo de CO₂.

La solubilidad del aceite en el CO₂ supercrítico es fundamental para el diseño del proceso de extracción, ya que controla las condiciones de operación ideales y ajusta la mínima cantidad de solvente necesario para completar la extracción. Puesto que si se usa una relación extracto/solvente mucho mayor que la solubilidad, la concentración del aceite en el flujo de salida es menor debido al bajo tiempo de residencia del solvente, esto implicaría un desperdicio de CO₂, y por lo tanto, se produciría un incremento innecesario en el requerimiento energético de la bomba y por ende, en el costo de la planta.

6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EXTRAÍDO

Para evaluar la calidad del aceite de germen de maíz obtenido mediante extracción con CO₂ supercrítico (EFS), se midieron algunas propiedades típicas que se utilizan en la industria aceitera. Adicional a esto, se realizaron las mismas pruebas al aceite crudo obtenido por extracción con solventes (CES), el cual se obtuvo mediante extracción Soxhlet (el solvente se separó por rota-evaporación), y al aceite comercial de germen de maíz refinado, blanqueado y desodorizado (RBD), con el objetivo de comparar los métodos de extracción.

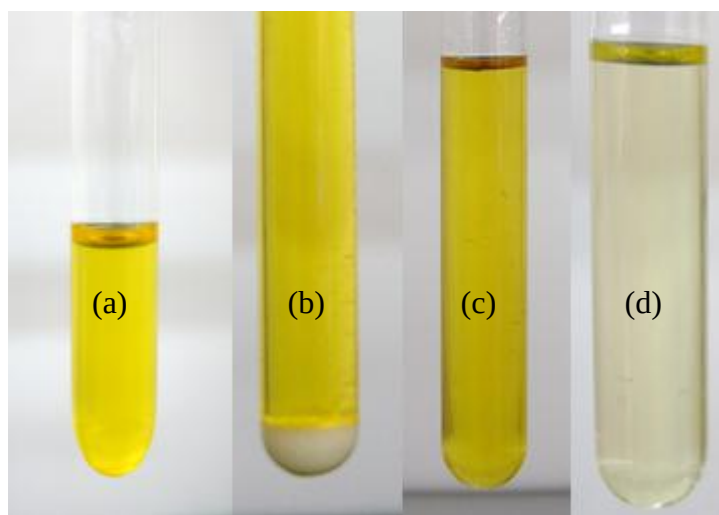


Figura 8. Fotografía de los diferentes aceites usados: (a) EFS, (b) CES sin filtrar, (c) CES filtrado y (d) RBD.

La Figura 8 muestra una fotografía de los diferentes aceites analizados. Se puede observar que los aceites EFS y CES no presentan una diferencia significativa en su color, aunque el aceite EFS presenta un color amarillo brillante, mientras que el aceite CES presenta un color un poco más verdoso. Además se observa que el CES presenta gran turbiedad debido a la presencia de una cantidad considerable de gomas, las cuales se sedimentan, como se puede apreciar en la Figura 8. Esto se debe a que el solvente extrae todos los compuestos afines en polaridad, incluyendo los más pesados

(fosfolípidos). Por otro lado, se nota que el aceite RBD es casi transparente, muy diferente al EFS. La diferencia radica en que el aceite comercial ha pasado por un proceso de decolorado con tierras de blanqueo, donde se eliminan los compuestos que le aportan el color [1].

Tabla 5. Resultados de las propiedades evaluadas en la caracterización

Propiedad	Unidades	Aceites		
		EFS	CES	RBD
EC ₅₀	%p/v	15.9	19.0	13.7
Índice de Yodo ^[26]	g I ₂ / 100 g muestra	125.0	125.1	123.5
Índice de Saponificación ^[26]	mg KOH/ g muestra	191.9	191.5	191.7
Índice de acidez ^[27]	% ácido oleico	2.16	2.13	0.02
Color (método Lovibond) ^[27]	rojo y amarillo	2.0 Rojo	1.6 Rojo	0.2 Rojo
		36.0 Amarillo	14.0 Amarillo	1.4 Amarillo
Índice de refracción (25°C)	-	1.4720	1.4700	1.4715
Densidad (25 °C)	g/cm ³	0.9209	0.9150	0.9224
Viscosidad (25 °C)	cP	44.64	41.72	42.01

La Tabla 5 muestra los resultados de las propiedades evaluadas en la caracterización. En ella se observa que la capacidad antioxidante fue similar para el aceite RBD y para el aceite EFS, aunque para el aceite comercial fue un poco mayor, ya que al aceite comercial se le adicionan antioxidantes sintéticos. El aceite CES presentó una capacidad antioxidante más baja, debido a que este proceso no es selectivo y además se realiza a temperaturas en las cuales los compuestos antioxidantes se descomponen, cabe anotar que la capacidad antioxidante del CES será aún más baja ya que debe pasar por más procesos de refinamiento.

Los índices de yodo y saponificación obtenidos para los aceites fueron muy similares, lo que indica que los triglicéridos se extraen como una asociación de moléculas, y su alto valor refleja la significativa presencia de ácidos grasos insaturados, lo cual es una característica del aceite de germen de maíz.

Los ácidos grasos libres de los aceites crudos fueron altos con respecto al aceite comercial y el aceite EFS presentó un porcentaje de ácidos grasos libres un poco mayor que el CES. El índice de acidez se midió siguiendo el método oficial AOCS Ca 5a-40 [27]. El cual fue alto para el aceite EFS, debido a que los ácidos grasos libres son moléculas pequeñas solubilizadas fácilmente por el CO₂ supercrítico al comienzo de la extracción. Se puede notar que los ácidos grasos libres disminuyen aproximadamente un 90% en el aceite refinado en comparación con el aceite crudo. Otra causa del alto contenido de ácidos grasos libres pudo haberse dado porque el germen había sido separado con gran anterioridad del maíz, conllevando a la formación de ácidos grasos libres por auto-oxidación. Cabe aclarar que aún así el índice de acidez del aceite EFS se encuentra dentro del margen de aceptación para los aceites crudos (<4%).

Respecto al color Lovibond, se observa que el color amarillo y el rojo de los aceites EFS y CES fueron mayores a los obtenidos para el aceite RBD, debido a que este es un aceite blanqueado. Esto indica la presencia de mayor cantidad de pigmentos en los aceites crudos. Por otro lado se puede ver que el EFS presenta un color rojo apropiado (<5) y un color amarillo un poco alto, aunque esto no quiere decir que el aceite sea de mala calidad, ya que indica que el aceite tiene una alta presencia de pigmentos como carotenoides. Esta propiedad se midió siguiendo el método oficial AOCS Cc 13c-92 [27].

Por lo anterior, se concluye que el aceite crudo obtenido por extracción supercrítica presenta características más deseables (dentro de los estándares de calidad) para el consumo alimenticio, que las del aceite crudo obtenido por extracción con solventes, además sus propiedades no difieren a las del aceite refinado, lo cual ratifica las ventajas que aporta la extracción con CO₂ supercrítico del aceite de germen de maíz.

Perfil de ácidos grasos

La identificación del perfil de ácidos grasos de los aceites se realizó mediante cromatografía de gases, en el cromatógrafo de gases disponible en el laboratorio del Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos, siguiendo el método oficial AOCS Ce 1-62 [27]. En el Apéndice C se muestra el procedimiento utilizado para hallar el perfil de ácidos grasos.

Tabla 6. Concentración de ácidos grasos (%) para los diferentes aceites

Aceite	Ácido graso					
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2 (ω 6)	C18:3 (ω 3)	C20:0
EFS	12.77	1.48	26.93	57.66	0.94	0.23
CES	11.66	1.77	28.06	57.28	0.90	0.33
RBD	12.65	1.71	28.19	56.25	0.91	0.29

La Tabla 6 se muestra la concentración de ácidos grasos para los diferentes aceites. El análisis indica que los tres aceites tienen un perfil de ácidos grasos muy similar, donde el ácido linoléico (C18:2) fue el compuesto mayoritario (57% aproximadamente) en todos los aceites. Además el aceite EFS presentó el mayor contenido de ácidos grasos poli-insaturados (C18:2 y C18:3), mientras que el aceite RBD presentó el mayor contenido de ácidos grasos saturados (C16:0 y C18:0). Los ácidos de cadenas más pequeñas (<C16:0) y los de cadenas más grandes (>C20:0) no representaron más del 0.1% de la composición de los aceites. Además el aceite EFS presentó el mayor contenido de ω 3 y ω 6, 0.94% y 57.66% respectivamente. Se observa que no existen variaciones significativas en cuanto a los ácidos grasos y a la composición de los mismos en el aceite refinado, blanqueado y desodorizado con respecto a los aceites crudos, indicando que el refinamiento no altera significativamente el perfil de ácidos grasos.

7. DISEÑO PRELIMINAR DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

7.1 ESCALAMIENTO

Se desea producir aceite de germen de maíz con valor agregado mediante una tecnología diferente a las convencionales. Teniendo en cuenta que este estudio es exploratorio, no se pretende realizar un proyecto de una planta con una capacidad similar a las de extracción por solventes o extrusión mecánica, sino un pequeño porcentaje de las mismas que pueda suplir el mercado de productos naturales. Teniendo en cuenta lo anterior se desean producir aproximadamente 200 ton/año de aceite de germen de maíz, equivalente al 5% de las ventas de aceite de germen de maíz crudo en Colombia [28], asumiendo un factor de trabajo de 0.94 (343 días/año), se procesarían 1.33 Ton/día de germen.

El método de escalamiento desde resultados experimentales a escala laboratorio, depende de la naturaleza de la extracción y principalmente del mecanismo que la controla. Ya que la extracción de aceite de germen de maíz con CO₂ supercrítico a las mejores condiciones encontradas está limitada por la solubilidad del aceite en el CO₂, la relación $M_{\text{solvente}}/M_{\text{alimento}}$ (kg CO₂ / kg germen) es el parámetro que se mantiene constante durante el escalamiento. La relación corresponde a la cantidad de solvente necesaria para procesar un kilogramo de alimento y obtener una cantidad de extracto deseada. En este caso, este es el factor clave para el diseño de la planta. Por lo tanto, para la extracción se usó una relación $M_{\text{solvente}}/M_{\text{alimento}}$ de 49 kg CO₂ / kg germen, que corresponde al 95% del contenido de aceite en el germen y a un tiempo de extracción de 5.8 horas. Manteniendo estos valores constantes se calculan los parámetros de la extracción por cada tanda, los cuales se reportan en la Tabla 7.

Para garantizar una extracción continua de aceite y evitar grandes pérdidas de tiempo, debido a los procesos de carga, descarga, y de alcance de las condiciones del proceso, la planta contará con dos extractores por tandas, operados en paralelo para crear un sistema de extracción cuasi-continuo, en el cual, mientras en un extractor se realiza la

extracción el siguiente se carga con germen fresco. Al terminar la extracción en el primero, mientras en este se descarga el germen agotado y se carga germen fresco, en el segundo comienza la extracción. Es por esto que se realizarán 4 tandas por día, 2 para cada extractor. El dimensionamiento de los extractores se muestra en el Apéndice B.

Tabla 7. Parámetros de extracción para el escalamiento por tanda

Parámetros	Valor
Numero de Tandas al día	4
Cantidad de germen (kg/tanda)	331
Aceite extraído (kg/tanda)	138
Cantidad de CO ₂ (kg/tanda)	14,732
Flujo de CO ₂ (kg/h)	2541

Teniendo en cuenta lo anterior se producirán 0.554 ton/día de aceite y 0.772 Ton/día de germen agotado, estos valores se calcularon teniendo en cuenta que la extracción se realizará en la etapa controlada por la solubilidad, y por lo tanto, se extraerá el 95% del aceite cargado, en un tiempo de extracción de 5.8 horas.

7.2 PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

7.2.1 Descripción del proceso

La planta de extracción de aceite de germen de maíz usando CO₂ supercrítico se divide en dos zonas. Las Figuras 9 y 10 muestran el diagrama de flujo de las zonas 100 y 200 respectivamente.

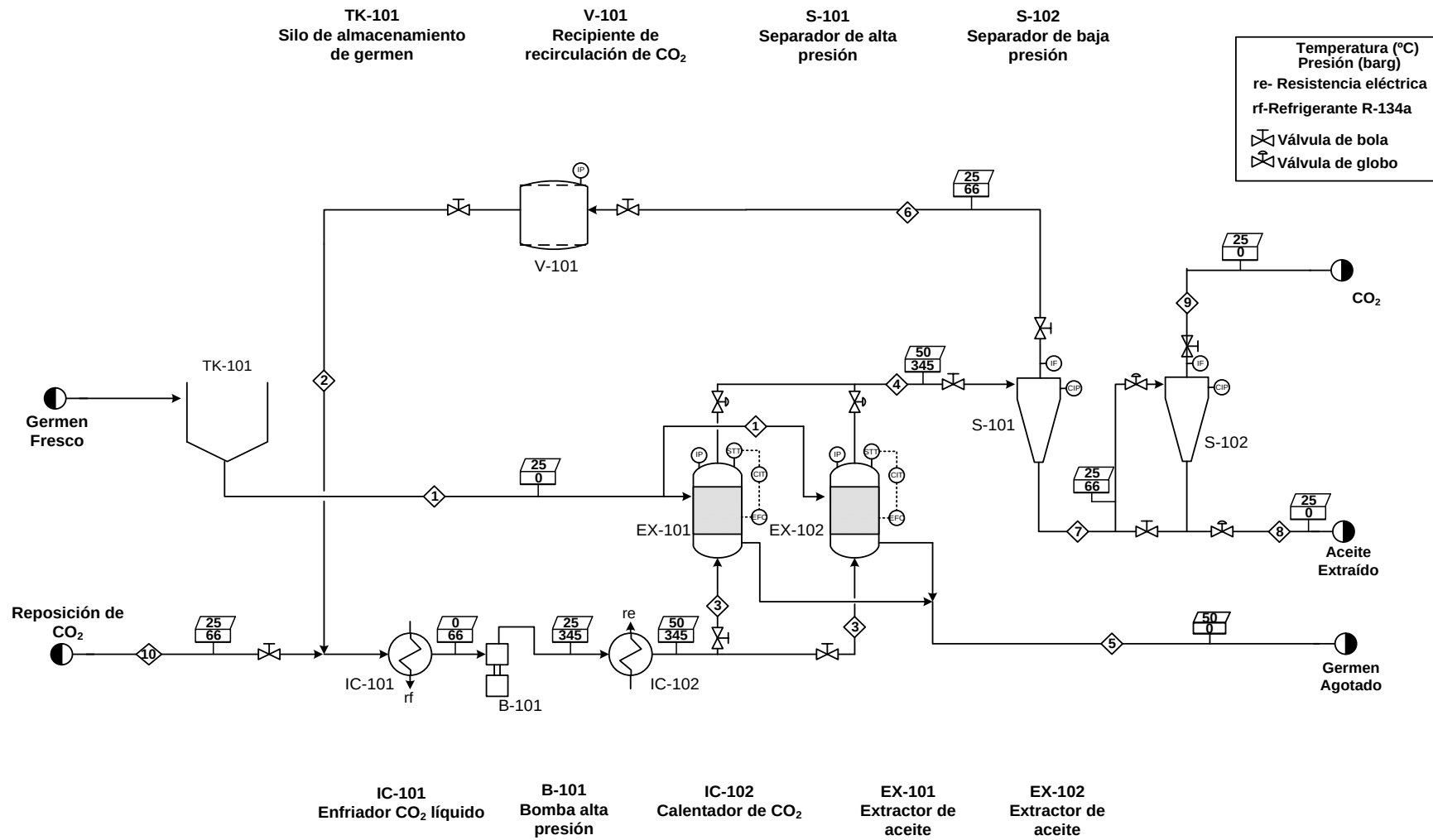


Figura 9. Diagrama de flujo de la Zona 100.

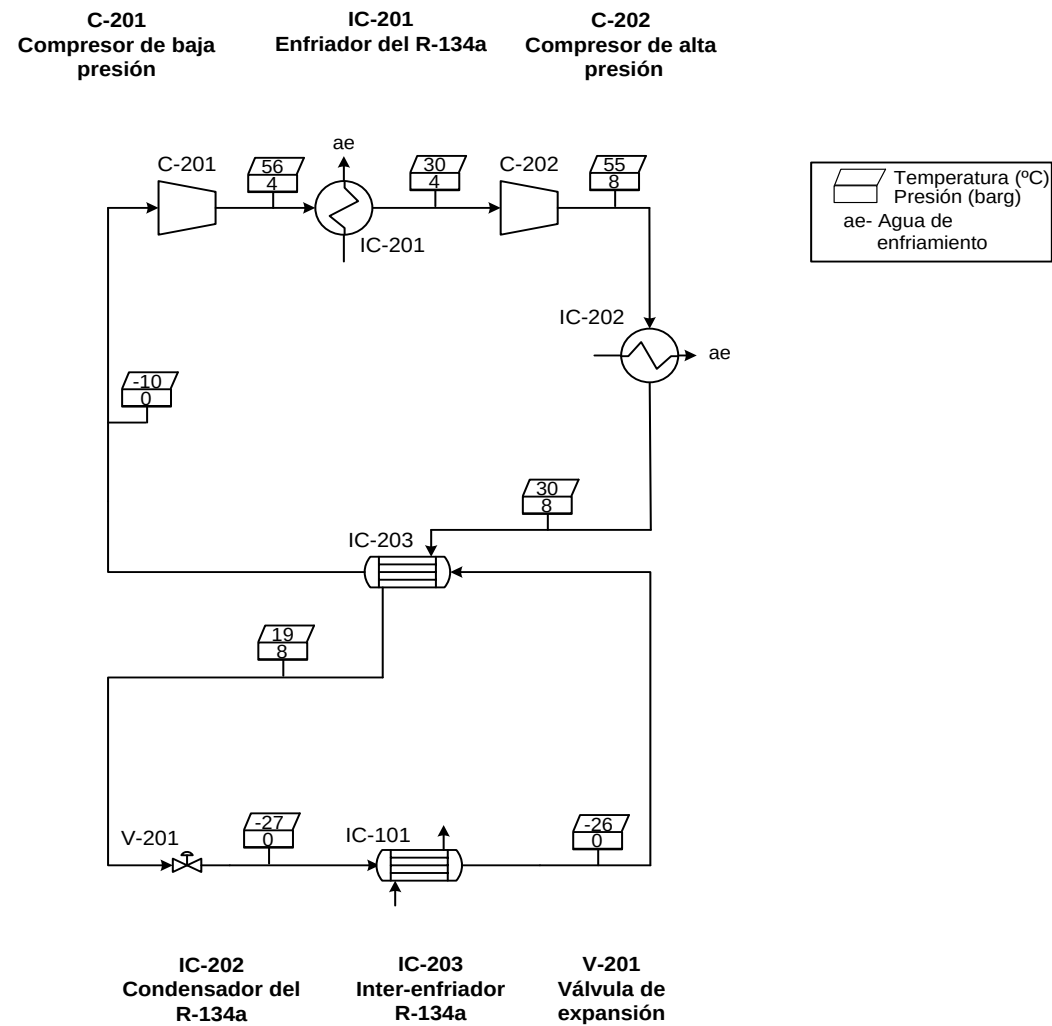


Figura 10. Diagrama de flujo de la Zona 200.

- ZONA 100:

El germen almacenado en la tolva (TK-101) se carga a los extractores (EX-101 y EX-102), donde se pone en contacto con el CO₂ supercrítico, el cual viene desde el recipiente de almacenamiento (V-101). El CO₂ se enfría (IC-101), se comprime (B-101) y finalmente se calienta (IC-102) hasta la temperatura de extracción. Los extractores están dotados de resistencias que garantizan la temperatura de extracción en el sistema, el flujo continuo de CO₂ al proceso se logra mediante válvulas, ubicadas a la entrada de los extractores, cerrándose y abriéndose dependiendo del extractor que esté operando.

De los extractores se obtiene germen agotado o desgrasado y un flujo continuo de CO₂ y aceite, el cual se despresuriza hasta 66 barg, para luego llevarse al separador ciclónico de alta presión (S-101), donde por acción de la fuerza centrífuga se separan las dos fases (CO₂ líquido y aceite con CO₂ disuelto). La fase pesada (aceite con CO₂ disuelto) se despresuriza nuevamente hasta 10 barg y se lleva a un segundo separador ciclónico (S-102), del cual se obtiene el aceite de germen de maíz por debajo y CO₂ gaseoso por arriba.

El CO₂ separado en el ciclón de alta presión (S-102) se recircula al proceso con el fin de garantizar su viabilidad, ya que no recuperarlo representaría pérdidas significativas de dinero, este flujo se lleva al tanque de almacenamiento. El CO₂ obtenido en el segundo ciclón se envía a la atmósfera. A pesar de la recirculación, se presentan pérdidas de CO₂, las cuales son restablecidas por un flujo de CO₂ de reposición.

- ZONA 200:

Encargada de garantizar el enfriamiento del CO₂ en el equipo IC-101. El refrigerante usado es R-134a (1,1,1,2-Tetrafluoretano), el cual es ampliamente empleado en refrigeración. El ciclo de refrigeración aplicado es el proceso de vapor-frío, en el cual el refrigerante cambia de estado líquido a gas y de nuevo a líquido, usando el calor latente de vaporización del refrigerante líquido en el ciclo

cerrado para refrigerar. El refrigerante circula en el ciclo gracias a la energía en forma de trabajo y calor que se suministra al sistema.

El refrigerante gaseoso a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se lleva a una etapa de compresión, que consta de 2 partes, primero se comprime hasta presión intermedia (C-201), luego se enfría con agua (IC-201), para eliminar el calor generado por la compresión y finalmente se comprime hasta la presión de operación (C-202). El refrigerante gaseoso comprimido se enfría nuevamente con agua (IC-202) y a esta presión cambia de estado gaseoso al estado líquido. Luego el refrigerante líquido se subenfía con el refrigerante gaseoso que viene de enfriar la corriente de CO_2 de la zona 100 (IC-101). Este procedimiento se realiza para disminuir la temperatura de expansión y comenzar la compresión en la región sobrecalentada en vez de la región saturada (evitando daños en el compresor por entrada de refrigerante líquido).

Este refrigerante subenfriado se despresuriza súbitamente (V-201), convirtiéndose en una mezcla líquido-vapor, para luego llevarse al intercambiador de la Zona 100 (IC-101), donde el refrigerante adquiere la energía necesaria para vaporizarse (calor latente de vaporización) y se convierte en un vapor saturado. Finalmente este vapor saturado enfría el refrigerante líquido saturado para comprimirse nuevamente.

Tabla 8. Descripción de los equipos de la Zona 100

Equipos	Descripción
TK-101	Silo de almacenamiento de germen
V-101	Tanque de almacenamiento de CO ₂
EX101/EX102	Extractores de aceite
B-101	Bomba de CO ₂ a alta presión
IC-101	Enfriador de CO ₂ de baja temperatura
IC-102	Calentador de CO ₂ a estado supercrítico
S-101	Separador ciclónico de alta presión
S-102	Separador ciclónico de baja presión

Tabla 9. Descripción de los equipos de la Zona 200

Equipos	Descripción
C-201	Compresor de baja presión
C-202	Compresor de alta presión
IC-201	Enfriador del R-134a
IC-202	Condensador del R-134a
IC-203	Inter-enfriador del R-134a

7.2.2 Balances de materia

Para la realización de los balances de materia se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- Cada tanda dura 8 horas aproximadamente, de las cuales 5.8 horas corresponden a la extracción, y el tiempo restante corresponde al tiempo de carga y descarga, equilibrio térmico, presurización y despresurización. Por lo anterior, se usan dos extractores para que los tiempos muertos no interfieran con la extracción de aceite.
- La concentración del CO₂ en la fase pesada después del ciclón de alta presión es de 20%, y después del ciclón de baja presión es de 5%.
- Las pérdidas de CO₂ se presentan en el ciclón de separación a baja presión, ya que el CO₂ se solubiliza en el aceite (fase pesada) y no se recircula al proceso, dichas pérdidas como se mencionó en el inciso anterior, son equivalentes al 5% de concentración en esta fase. Por otro lado, también se presentan pérdidas en el extractor en el momento de descarga, las cuales son equivalentes a 5 kg/tanda (CO₂ retenido en el extractor y en las tuberías).

Los balances de materia, tomando como base de cálculo una tanda, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Balances de materia

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	25	25	50	50	50	25	25	25	25	25
Presión (barg)	0	66	345	345	0	66	66	10	10	66
Fracción de vapor	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Flujo másico (kg/tanda)	331.52	14732.32	14732.32	14865.80	198.04	14692.70	173.10	145.77	27.33	39.62
Flujo másico por comp/te (kg/tanda)										
Aceite	145.77	-	-	138.48	7.29	-	138.48	138.48	-	-
Sólidos insolubles	185.75	-	-	-	185.75	-	-	-	-	-
CO ₂	-	14732.32	14732.32	14727.32	5.00	14692.70	34.62	7.29	27.33	39.62

7.2.3 Balances de energía

Con los balances de materia completos, se procede a encontrar los requerimientos energéticos para alcanzar las condiciones de temperatura y presión dadas. Por lo tanto, se calculan los requerimientos energéticos para cada equipo.

ZONA 100

- E-101 y E-102: Los extractores en el transcurso de la extracción deben permanecer a la temperatura de operación, por tanto, se calculó la energía necesaria que deben suministrar las resistencias a los extractores, usando la ecuación:

$$\dot{Q} = \dot{m}C_p\Delta T \quad (8.1)$$

- S-102: La despresurización conlleva a una disminución de la temperatura, por consiguiente, es necesario mantener el separador a 25 °C para evitar el congelamiento de las tuberías, empleando resistencias eléctricas. La energía requerida se calculó mediante la Ecuación 8.1.
- Intercambiadores de calor: Con el fin de evitar la cavitación, disminuir el consumo energético, condensar el CO₂, o llevarlo al estado supercrítico, entre otros, se utilizan intercambiadores; los cuales requieren adicionar o retirar energía. Estos requerimientos energéticos se calculan mediante la Ecuación 8.2 y se resumen en la Tabla 11.

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (8.2)$$

Donde las entalpías se calcularon mediante el diagrama de Mollier para el CO₂.

Tabla 11. Requerimientos energéticos de los intercambiadores Zona 100

Equipo	Requerimiento energético (kJ/h)*
IC-101	-207,655.310
IC-102	114,121.046

*Calculado usando la Ecuación 8.2

Cabe recordar que el enfriamiento de CO₂ se realizó mediante el ciclo de refrigeración (zona 200), por lo tanto, los consumos energéticos de este enfriamiento se ven reflejados en los requerimientos de esta zona. Sólo se tiene en cuenta, el calor suministrado al CO₂ para llevarlo al estado supercrítico (IC-102), calculado mediante la Ecuación 8.2, y la energía necesaria para mantener el calentador a dicha temperatura, mediante la Ecuación 8.1.

- Bombas y compresores: Se utilizan para aumentar la presión del CO₂ líquido y/o gaseoso, para su especificación se deben tener en cuenta principalmente, la relación de compresión, el flujo a comprimir y la densidad del fluido a las condiciones dadas. La potencia requerida para realizar la compresión se calcula mediante la Ecuación 8.3, para las bombas, y la Ecuación 8.4, para los compresores.

$$P_b = 1.67 F_b \Delta P \quad (8.3)$$

$$P_c = F_c Z_1 R T_1 \frac{[(P_2/P_1)^a - 1]}{a} \quad (8.4)$$

donde P_b = potencia requerida bomba (kW),

P_c = potencia requerida compresor (kW),

F_c = flujo(m³/min),

F_c = flujo(kmol/s),

ΔP = caída de presión (bar),
 Z_1 = compresibilidad,
 T_1 = temperatura a la entrada (K),
 R = constante de los gases (8.314 kJ/kmol K),
 $a = [(C_p/C_v)-1]/[C_p/C_v]$.

Finalmente, la potencia requerida real se calculó asumiendo una eficiencia del 80%. Es decir:

$$P_R = \frac{P_{b,c}}{\epsilon} \quad (8.5)$$

donde P_R = potencia requerida real (kW),
 P_b = potencia requerida bomba (kW),
 P_c = potencia requerida compresor (kW),
 ϵ = eficiencia.

ZONA 200

- Intercambiadores de calor: Con el fin de evitar la generación de temperaturas altas en la compresión, el refrigerante comprimido en la primera etapa se enfría después del compresor C-201, y se condensa luego del compresor C-202, este enfriamiento se lleva a cabo con agua a temperatura ambiente. Estos requerimientos energéticos se calcularon mediante la Ecuación 8.2 y se resumen en la Tabla 12. Donde las entalpías se calcularon mediante el diagrama de Mollier para el R-134a.

Tabla 12. Requerimientos energéticos de los intercambiadores Zona 200

Equipo	Requerimiento energético (kJ/h)*
IC-201	-26,870
IC-202	-206,038

*Calculado usando la Ecuación 8.2

- Compresores: Se utilizan para aumentar la presión del refrigerante gaseoso, para su especificación se deben tener en cuenta principalmente, la relación de compresión, el flujo a comprimir y la densidad del fluido a las condiciones dadas. La potencia requerida para realizar la compresión se calcula mediante la Ecuación 8.4 y la Ecuación 8.5, asumiendo una eficiencia del 80%.

Finalmente los requerimientos de energía eléctrica y los consumos de agua de enfriamiento se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Requerimientos equipos del proceso

Equipo	Requerimiento
	Eléctrico (kW-h)
E-101/102	57.28
S-102	0.20
IC-102	31.70
B-101	32.28
C-201	12.62
C-202	4.48
	Agua de enfriamiento (kg/h)
IC-201	641.43
IC-202	4,918.56

Por lo tanto, los requerimientos anuales de energía eléctrica y agua son:

$$\text{Energía} = 1'102,605 \text{ kW-h}$$

$$\text{Agua} = 44,205 \text{ m}^3$$

8. ANÁLISIS DE RENTABILIDAD

El análisis económico se realizó usando el método propuesto por Turton [29]. Donde los costos de manufactura (C_M) pueden ser determinados cuando se conocen 5 costos:

1. Inversión de capital fijo (C_F)
2. Costo de mano de obra (C_{OL})
3. Costo de servicios (C_{UT})
4. Costo de tratamiento de residuos (C_{WT})
5. Costo de materia prima (C_{RM})

Los costos de manufactura sin depreciación, se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$C_M = 0.18C_F + 1.73C_{OL} + 1.23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (9.1)$$

Esta ecuación incluye costos como mantenimiento, reparación, patentes, costos de administración, costos de distribución y ventas, investigación y desarrollo, entre otros.

8.1 INVERSIÓN DE CAPITAL

La inversión de capital corresponde a la inversión de capital fijo, costo del terreno, costo de instalación y preparación del terreno, costo de carga inicial de CO_2 y del refrigerante, además de un capital de trabajo que se requiere para la ejecución de los primeros meses de operación (este dinero se recupera al final del proyecto).

Inversión de capital fijo (C_F)

Este valor corresponde al costo de todos los equipos del proceso (Zona 100 y Zona 200), además de accesorios e instrumentación. Los equipos disponibles en la planta, su descripción y costo, se reportan en la Tabla 14, los accesorios e instrumentación se reportan en la Tabla 15.

Tabla 14. Resumen de los equipos del proceso

Equipo	EX-101/102	S-101	S-102	TK-101	V-101
Tipo	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Horizontal
Material	SS-316	SS-316	SS	SS	SS
Diámetro (m)	0.55	0.38	0.22	0.86	2.10
Longitud o altura (m)	2.68	1.10	0.64	5.16	6.30
Presión de diseño (barg)	380	95	20	0	95
Costo (U\$)	90,000	6,600	1,300	23,000	80,000

Tabla 14. Resumen de los equipos del proceso (Continuación)

Equipo	IC-101	IC-102	IC-201	IC-202	IC-203
Tipo	Doble tubo	Tubo en espiral	Doble tubo	Doble tubo	Doble tubo
Área (m ²)	3.7	5.0	0.5	4.0	1.0
Presión coraza (barg)	0	0	0	0	0
Presión tubo (barg)	66	345	9	9	9
Material	CS-SS	CS-SS	CS-SS	CS-SS	CS-SS
Presión de diseño (barg)	80	380	12	12	12
Costo (U\$)	6,300	48,500	4,800	5,800	5,100

Tabla 14. Resumen de los equipos del proceso (Continuación)

Equipo	B-101	C-201	C-202
Tipo	Desplaz. positivo	Rotatorio	Rotatorio
Material	SS	SS	SS
Presión de diseño (barg)	380	15	15
Potencia (kW)	32.28	0.10	0.08
Presión de succión (barg)	66	1	4
Costo (U\$)	282,504	7,700	7,900

El costo total de los equipos es de **569,500 U\$**.

Tabla 15. Resumen accesorios e instrumentación

Accesorio	Descripción	Cantidad	Costo unitario (U\$)	Costo total (U\$)
Válvula de globo	1/4 de pulgada, material SS	4	2000	8000
Válvula de bola	1/4 y 1/2 pulgada, material SS	9	300	2,700
Manómetro	Bourdon, presión de diseño 10000 psig	6	300	1,800
Controlador de temperatura	PID, Relé de estado sólido (resistencias)	2	700	1,400
Controlador de presión	PID, electrónico	4	1,000	4,000
Sensor de temperatura	Tipo RTD, material platino, longitud de inmersión de 2 in	2	300	600
Transmisor de presión	Presión manométrica, rango 0-10000 psig, material SS	4	2,000	8,000
Medidor de flujo	Flujo másico gaseoso, SS	2	3,500	7,000
Disco de ruptura	Presión de ruptura de 10000 psig	2	150	300
	Presión de ruptura de 5000 psig	3	120	360
Resistencias	Abrazadera, termopozo, Hastelloy	3	250	750
	Tubular, termopozo, Hastelloy	1	200	200
Costo total de accesorios e instrumentación (U\$)				35,110

Por lo tanto, la inversión de capital para los equipos y accesorios es **604,614 U\$**.

Los costos del terreno se calcularon como el 4% del costo de los equipos, la preparación e instalación del terreno como el 4% y el costo de obras civiles como el 12% [29]. Los anteriores costos, los costos de carga inicial y finalmente el costo total de inversión se reportan en la Tabla 16, obteniendo una inversión de capital fijo (C_F) de **725,536 U\$**.

Los costos de carga inicial se calcularon para 14,733 kg de CO₂ y 20 kg de R-134a, con un costo unitario de 1.1 U\$/kg y 35 U\$/kg, respectivamente.

Tabla 16. Costos totales de inversión

Descripción del costo	Valor (U\$)
Inversión de capital fijo (C_F)	604,614
Costo del terreno	24,184
Preparación e instalación del terreno	24,184
Obras civiles	72,554
<u>Carga inicial</u>	
CO ₂	16,206
R-134 ^a	700
Costo total de inversión (U\$)	742,440

El dinero necesario para la inversión será aportado por inversores extranjeros, con la garantía de obtener una tasa interna de retorno de al menos 21%, mayor a la otorgada por los bancos o bonos del gobierno.

8.2 COSTOS DE MANO DE OBRA

La planta cuenta con dos tipos de trabajadores, operarios e ingenieros, los operarios encargados de la operación de la planta y los ingenieros encargados principalmente de su supervisión. La planta trabajará 360 días al año, pero operará 343 días, debido a las paradas efectuadas para el mantenimiento de los equipos, instrumentación y accesorios. El número de operarios por turno en la planta son tres, dos encargados del proceso de extracción (Zona 100) y uno encargado del ciclo de refrigeración (Zona 200), además de

estos, se debe tener en cuenta el cuarto turno. Por lo tanto, se requieren 12 operarios y 4 ingenieros en la planta. El costo de la mano obra se resume en la Tabla 17.

Tabla 17. Resumen costos de mano de obra (C_{OL})

Mano de obra	Cantidad	Salario Base (U\$/Año)	Salario total (U\$/Año)
Operario	12	64,800	93,960
Ingeniero	4	36,000	52,200
Costo total de la mano de obra-C_{OL} (U\$/Año)			146,160

*El salario total se calculó considerando un factor prestacional de 1.45, el cual abarca cesantías, prima de servicios, vacaciones, caja de compensación, y aportes a pensión, EPS, ICBF y SENA.

8.3 COSTOS DE SERVICIOS

El costo de los servicios se compone por la energía eléctrica consumida por las bombas, compresores y resistencias eléctricas, el agua de enfriamiento consumida en el ciclo de refrigeración y el CO_2 usado para reponer las pérdidas en la extracción. Dichos costos se reportan en la Tabla 18.

Tabla 18. Costos de servicios (C_{UT})

Costo	Consumo anual	Costo unitario (U\$/Unidad)	Costo total (U\$)
Energía (kWh)	1'102,605	0.125	137,825
Agua (m^3)	44,205	0.600	26,523
CO_2	54,360	1.1	59,796
Costo de servicios-C_{UT} (U\$/Año)			224,144

8.4 COSTOS DE MATERIA PRIMA

En este proyecto la única materia prima es el germen de maíz, a partir del cual se obtiene el aceite, mediante la extracción con CO₂ supercrítico. El costo de materia prima se resume en la Tabla 19.

Tabla 19. Costos de materia prima (C_{RM})

Materia prima	Cantidad (kg/Año)	Costo unitario (U\$/kg)	Costo total (U\$/Año)
Germen	454,850	0.3	136,455
Costos de materia prima-C_{RM} (U\$/Año)			136,455

El germen de maíz agotado obtenido del proceso de extracción por solventes o por prensado, se vende como alimento proteínico para animales, por lo tanto, el germen de maíz agotado que se obtiene por extracción supercrítica se incluye como un subproducto. Teniendo en cuenta lo anterior, en este proceso no se debe realizar ningún tratamiento de residuos. Finalmente se obtiene, que los costos de manufactura equivalen a **826,990 U\$/Año.**

Por último, se calculó la depreciación mediante el método de la línea recta, en el cual, una igual cantidad de dinero es sumada en cada periodo de depreciación [29]. Los equipos y los edificios se depreciaron para un tiempo de vida útil de 10 años, obteniendo **72,500 U\$/Año.**

8.5 ANÁLISIS DE RENTABILIDAD

En el proceso se obtiene un producto principal, el aceite de germen de maíz y un producto secundario, germen de maíz agotado. El precio de venta de estos dos productos se fijó teniendo en cuenta que: primero, el aceite obtenido es un producto natural, no contiene residuos de solvente y además, conserva componentes antioxidantes y otro tipo de nutrientes termo-sensibles (contrario de lo que sucede en los procesos convencionales). Segundo, el germen agotado tampoco presenta residuos de solvente, lo cual no limita su uso a alimento animal y además su contenido proteínico no se afecta, pues no se expuso a altas temperaturas.

Teniendo en cuenta lo anterior se fijaron los costos de venta para el aceite y el germen agotado de 6 U\$/kg y 0.5 U\$/kg, respectivamente. El precio del aceite EFS se fijó de acuerdo al precio de venta del aceite comercial RBD (4.5 U\$/kg), asignándole un 35% más del mismo, el cual es un precio aceptable para productos destinados a un mercado creciente de productos alimenticios completamente naturales y de alta calidad nutricional. En la Tabla 20 se presenta el resumen de los datos económicos con relación a la cantidad de aceite producido.

Tabla 20. Resumen de datos económicos de producción

Costos	Valor
Costos de manufactura (U\$/Año)	826,990
Inversión de capital (U\$)	725,536
Ingresos por ventas de aceite (U\$/Año)	1'140,000
Utilidad Bruta (U\$/Año)	313,010
Depreciación (U\$/Año)	72,500
Costos de inversión (U\$/kg aceite)	3.82
Costos de fabricación (U\$/kg aceite)	2.77
Costo de producción (U\$/kg aceite)	4.35
Precio de venta del aceite (U\$/kg aceite)	6

La Figura 11 muestra el diagrama de flujo de caja del proyecto, en el cual se presenta el dinero acumulado en el transcurso del proyecto. Para ello se realizaron las siguientes consideraciones:

- La proyección se hizo a 11 años, 1 año para la construcción, adecuación y puesta a punto de la planta y 10 años de producción.
- La planta operará inicialmente al 60% de su capacidad y llegará al 100% al final del sexto año, con un incremento del 8% anual en su capacidad de operación.
- El capital de trabajo se calculó como el 10% del capital de inversión fijo, por lo tanto, el capital de trabajo es 77,321 U\$, este capital es el dinero requerido para arrancar la planta y financiar los primeros meses de operación, antes de que las ganancias por las ventas inicien.
- El capital de trabajo y el costo del terreno son recuperados a los 10 años.
- Efecto de crecimiento de un 6% en precios de venta y costos, equivalentes a la inflación promedio del país en los últimos diez años.

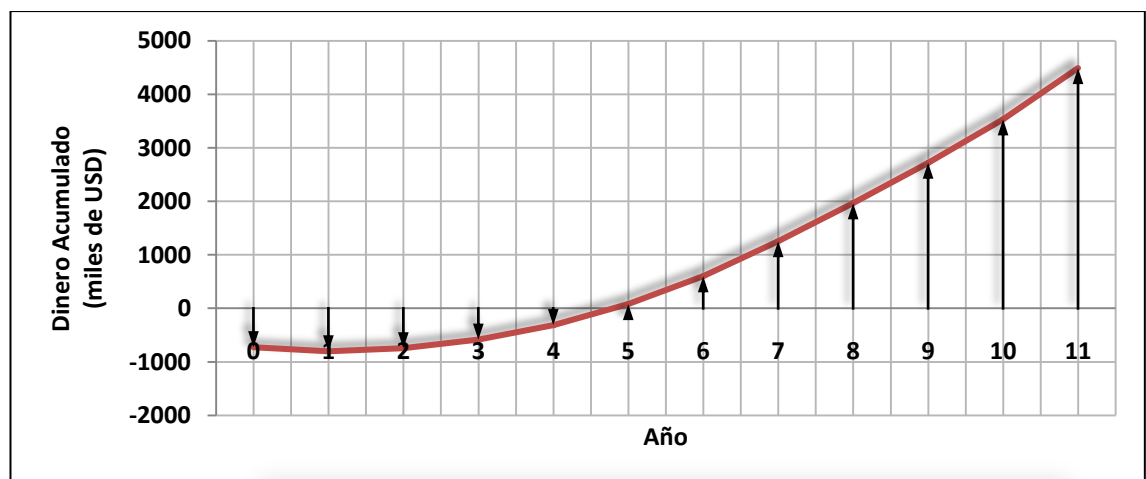


Figura 11. Diagrama de flujo de caja del proyecto.

Tabla 21. Ingresos acumulados

Año	Flujo de caja
	acumulado (miles U\$)
0	-725,53
1	-802,89
2	-745,68
3	-585,13
4	-313,04
5	78,79
6	598,59
7	1254,57
8	1961,87
9	2720,49
10	3530,44
11	4488,44

De lo reportado anteriormente, se puede concluir que el proyecto es viable, con un tiempo de recuperación de la inversión de 4 años, además de obtener 4.4 millones de dólares al finalizar el proyecto. Visto de otra forma, el proyecto presenta una tasa interna de retorno (TIR) del 25% y un valor presente neto (VPN) de 2.4 millones de dólares. Cabe anotar que en este proyecto sólo se consideró el aceite de germen de maíz como producto principal, ya que si se optimiza el proceso para la obtención de aceite de germen de maíz y un extracto de germen de maíz con alto poder antioxidante, la viabilidad del proyecto sería mayor, pues se tendría otro producto con un alto valor agregado (mayores ganancias), con los mismos equipos de la planta, es decir, no se necesitaría posterior inversión.

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Los resultados encontrados para el diseño experimental planteado muestran que el rendimiento de extracción (54.54%) fue mayor, a las condiciones más altas de operación (50 °C, 0.9 g/cm³); mientras que la capacidad antioxidante (2.86 g/mL) fue alta a bajas condiciones de operación (50 °C, 0.7 g/cm³). Los extractos corresponden básicamente a triglicéridos y componentes minoritarios, tales como fenoles y tocoferoles, los cuales le confieren el poder antioxidante.

La determinación de la capacidad antioxidante de los extractos indica claramente que la extracción supercrítica con CO₂ es una forma efectiva para concentrar los antioxidantes contenidos en el germen de maíz a baja densidad. De acuerdo con esto, si se desea un extracto con un alto poder antioxidante, y por lo tanto un producto con mayor valor agregado, se debe operar a dichas condiciones de operación.

Por otro lado, se calculó un valor aproximado de la solubilidad a las mejores condiciones de extracción, obteniendo como resultado 9.4 g de aceite/kg de CO₂. La extracción comenzó con una etapa de velocidad relativamente constante, a esta etapa la sigue un periodo de transición donde la velocidad de extracción disminuye (curva) y tiende a cero.

El aceite de germen de maíz obtenido mediante extracción con CO₂ supercrítico a 50 °C y 0.9 g/cm³ exhibió una capacidad antioxidante similar a la del aceite de maíz comercial (refinado, blanqueado y desodorizado), y mayor a la del aceite crudo extraído por solventes. Sin embargo, a los aceites comerciales se les adicionan antioxidantes sintéticos, como BHA, BHT y TBHQ durante su producción, por lo tanto; se puede inferir que el aceite de germen de maíz obtenido mediante extracción supercrítica tiene una mayor capacidad antioxidante que los aceites comerciales, lo cual indica que este es un aceite con elevadas concentraciones de antioxidantes naturales.

El aceite extraído con CO₂ supercrítico presentó características similares a las del aceite refinado y mejores que las del aceite crudo extraído por solventes, a excepción del contenido de ácidos grasos libres, el cual fue similar al del aceite crudo y mayor cuando se comparó con el aceite refinado.

El proyecto para la extracción de 190 ton/año de aceite de germen de maíz usando CO₂ supercrítico es viable, a un precio de venta de 6 U\$/kg, con un tiempo de recuperación de la inversión (730,000 U\$) de 4 años, una tasa interna de retorno del 25% y un valor presente neto de 2.4 millones de dólares.

La extracción con CO₂ supercrítico es un método apropiado para la obtención de aceite de germen de maíz, pues su rendimiento es similar al obtenido por Soxhlet. No sólo se obtiene un aceite con alto poder antioxidante, sino que además los productos (aceite y germen desgrasado) están libres de solventes y no se han expuesto a altas temperaturas, dándoles un mayor valor agregado. Esto permite su uso no sólo en la industria alimenticia, sino también en la cosmética y farmacéutica. Asimismo la extracción supercrítica es un proceso flexible que permite obtener productos con diferentes mercados, variando las condiciones de extracción y/o separación, sin modificar los equipos de la planta.

Recomendaciones

Se recomienda, para estudios posteriores, analizar el efecto de la humedad en la extracción del aceite, ya que la humedad del germen usado en este proyecto fue baja (1 a 2%), y por ello el germen podría ceder el aceite con mayor dificultad a cuando tiene una humedad un poco mayor (6 a 8%), ya que al eliminar el agua se puede dar un proceso de impermeabilización de la película que retiene el aceite, dificultando la extracción.

Por otra parte, se pueden estudiar diámetros de partícula menores, ya que al disminuirlos se aumenta el área superficial, facilitando el transporte de aceite desde la matriz hasta el seno del solvente, conllevando a un aumento de la cantidad de aceite solubilizado en el CO₂ supercrítico. Pero el diámetro de partícula no debe ser menor de 0.6 mm, ya que material muy fino puede introducirse en los intersticios de las partículas más grandes, formando una pasta que impide el flujo de solvente, además diámetros más pequeños generan mayor consumo energético en los molinos, importantes daños en las paredes celulares del germen y aumentos significativos en la temperatura del germen debido a la fricción.

Es recomendable estudiar la adición de un co-solvente en el CO₂ supercrítico que mejore la solubilidad del aceite, gracias a su afinidad por el soluto (modifica la polaridad del CO₂) o a que modifica la morfología del sólido (dilatando los poros), este co-solvente podría ser etanol.

Finalmente, puede ser factible usar los separadores ciclónicos de forma independiente para realizar la separación a unas condiciones, tales que, por un lado se obtenga principalmente el extracto con alto poder antioxidante y por el otro aceite de germen de maíz. Esto se obtendría con sólo variaciones en el poder de solvatación del CO₂, es decir, cambiando presión y/o temperatura en los separadores y esto no conllevaría a cambios en los equipos o en la estructura del proceso. Además de realizar estudios analíticos más profundos, en los cuales se puedan identificar los compuestos antioxidantes presentes en los extractos, y definir completamente el mercado de dicho producto.

APÉNDICE A

MÉTODO DEL DPPH PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

La capacidad antioxidante es representada por el EC_{50} , la cual se midió basándose en el método desarrollado por (Brand-Williams, W., 1995), el procedimiento consistió en tomar 3.9 mL de una solución 6×10^{-5} M de DPPH en hexano (grado analítico) y adicionarle 0.1 mL del extracto obtenido (diluido en hexano a diferentes concentraciones). La disminución en la absorbancia se determinó a 515 nm (a esta longitud de onda se presenta la mayor absorbancia del DPPH) mediante un espectrofotómetro UV-VIS EVO60, el cual está en las instalaciones del laboratorio de alta presión (Grupo de Investigación de Termodinámica Aplicada y Fluidos Supercríticos) y se usó hexano como blanco en el espectrofotómetro.

La absorbancia del DPPH (6×10^{-5} M) se midió en el tiempo cero, luego de esto se adicionaron los 0.1 mL de extracto a diferentes concentraciones (5, 7.5, 10, 12.5 y 15 %p/v) y la absorbancia se registró durante dos horas (tiempo suficiente para evaluar la actividad antioxidante del extracto). Esta se leyó cada minuto durante los primeros cinco minutos, luego cada cinco minutos durante la primera hora y finalmente cada diez minutos, hasta completar las dos horas; usando hexano como blanco. La concentración de DPPH se calculó mediante una curva de calibración (regresión lineal), en la cual se relacionaba la concentración de DPPH con la absorbancia. La capacidad antioxidante se definió como la cantidad de antioxidante necesaria para disminuir la concentración inicial de DPPH al 50% (concentración eficiente = EC_{50} (g/mL)). A continuación se muestra un ejemplo del cálculo del EC_{50} para la corrida 1.

Con el fin de poder relacionar la absorbancia con la concentración de DPPH se realizó una curva de calibración, en la cual se puede determinar los valores de absorbancia para diferentes concentraciones de DPPH, como se muestra en la Figura A1.1.

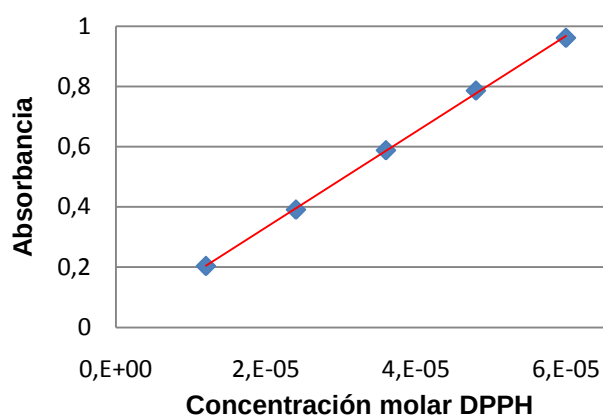


Figura A1.1 Curva de calibración para la concentración de DPPH - Corrida 1.

La ecuación de la regresión lineal es:

$$A = 15,908 C_{\text{DPPH}} + 0.013 \quad (\text{A.1.1})$$

donde A = absorbancia,

C_{DPPH} = concentración de DPPH.

Los datos de absorbancia obtenidos para la prueba de capacidad antioxidante para la corrida 1, se muestran en la Tabla A1.1.

Tabla A1.1 Valores de absorbancia obtenidos a diferentes concentraciones de extracto - Corrida 1

Tiempo	Concentración del extracto (g/mL)				
	0.15	0.125	0.10	0.075	0.05
0	0.967	0.983	0.971	0.966	0.955
1	0.645	0.659	0.723	0.79	0.812
2	0.608	0.627	0.692	0.765	0.800
3	0.596	0.609	0.673	0.752	0.790
4	0.583	0.596	0.661	0.745	0.781
5	0.572	0.586	0.651	0.737	0.776
10	0.538	0.552	0.616	0.717	0.764
15	0.529	0.529	0.597	0.701	0.747
20	0.507	0.513	0.583	0.692	0.743
25	0.498	0.500	0.572	0.686	0.743
30	0.486	0.486	0.562	0.679	0.732
35	0.478	0.480	0.554	0.674	0.730
40	0.470	0.469	0.550	0.668	0.725
45	0.464	0.465	0.547	0.665	0.719

Tabla A1.1 Valores de absorbancia obtenidos a diferentes concentraciones de extracto - Corrida 1 (Continuación)

Tiempo	Concentración del extracto (g/mL)				
	0.15	0.125	0.10	0.075	0.05
50	0.458	0.459	0.538	0.663	0.716
55	0.454	0.454	0.533	0.657	0.713
60	0.447	0.446	0.528	0.657	0.709
70	0.439	0.436	0.518	0.650	0.706
80	0.431	0.428	0.510	0.643	0.699
90	0.425	0.419	0.503	0.638	0.695
100	0.418	0.412	0.497	0.634	0.688
110	0.412	0.407	0.491	0.630	0.681
120	0.408	0.398	0.485	0.626	0.673

Al transformar los anteriores valores a concentraciones de DPPH mediante la curva de calibración, se obtienen los datos mostrados en la Tabla A1.2.

Tabla A1.2 Concentraciones de DPPH obtenidas a diferentes concentraciones de extracto - Corrida 1

Tiempo	Concentración del extracto x 10⁵ (g/mL)				
	0.15	0.125	0.10	0.075	0.05
0	5.99698	6.0976	6.0221	5.9907	5.9215
1	3.97280	4.0608	4.4632	4.8843	5.0226
2	3.74026	3.8597	4.2683	4.7272	4.9472
3	3.66482	3.7465	4.1489	4.6455	4.8843
4	3.58310	3.6648	4.0734	4.6015	4.8278
5	3.51396	3.602	4.0106	4.5512	4.7963
10	3.30023	3.3882	3.7905	4.4254	4.7209
15	3.24365	3.2437	3.6711	4.3249	4.6140
20	3.10536	3.1431	3.5831	4.2683	4.5889
25	3.04878	3.0614	3.5140	4.2306	4.5889
30	2.97335	2.9733	3.4511	4.1866	4.5197
35	2.92306	2.9356	3.4008	4.1551	4.5072
40	2.87277	2.8665	3.3757	4.1174	4.4757
45	2.83505	2.8413	3.3568	4.0986	4.4380
50	2.79733	2.8036	3.3002	4.0860	4.4192
55	2.77219	2.7722	3.2688	4.0483	4.4003
60	2.72819	2.7219	3.2374	4.0483	4.3752
70	2.67790	2.6590	3.1745	4.0043	4.3563
80	2.62761	2.6088	3.1242	3.9603	4.3123
90	2.58989	2.5522	3.0802	3.9288	4.2872
100	2.54589	2.5082	3.0425	3.9037	4.2431
110	2.50817	2.4767	3.0048	3.8786	4.1991
120	2.48303	2.4202	2.9671	3.8534	4.1489

Los anteriores datos se pueden entender de forma más clara en la Figura A1.2.

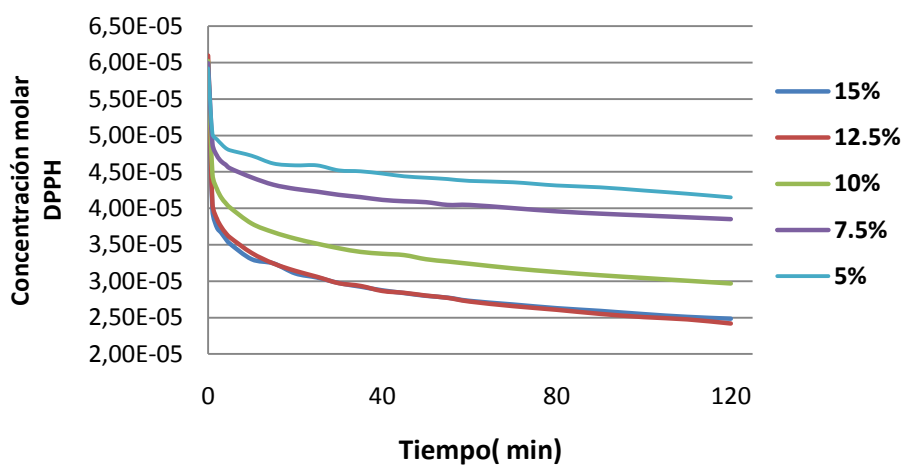


Figura A1.2 Curva de concentración de DPPH a diferentes concentraciones de extracto- Corrida 1.

Finalmente, se realiza una gráfica (Figura A2.3.) de concentraciones de DPPH finales versus la concentración del extracto y se obtiene un valor para el EC_{50} (concentración de extracto necesaria para disminuir la concentración de DPPH al 50% (3.0×10^{-5})) de 10.92%.

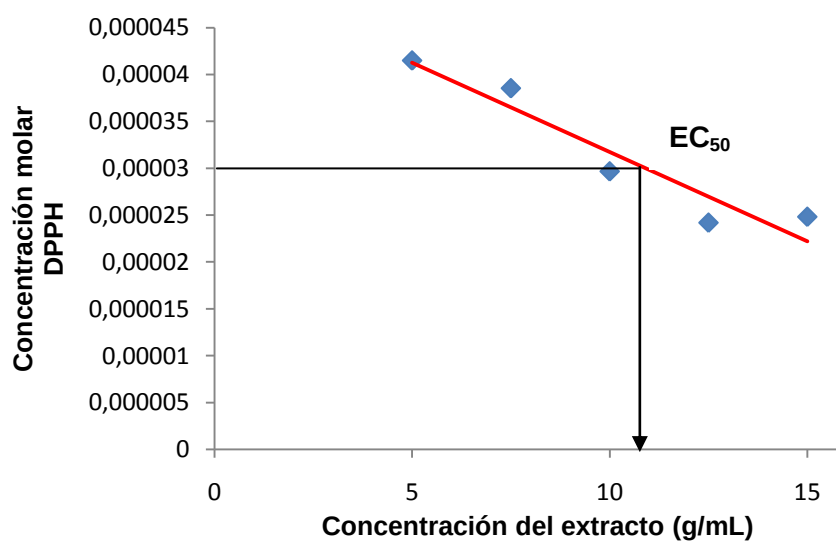


Figura A1.3 Concentración Eficiente (EC_{50}) – Corrida 1.

APÉNDICE B

DIMENSIONAMIENTO DE LOS EXTRACTORES

Ya que se procesarán 331.52 kg de germen/tanda, y como se reportó anteriormente, el germen presenta una densidad de empaque de 0.536 g/mL, el volumen del extractor es 619 L. Por lo tanto, se necesitan dos extractores de 619 L cada uno. Los extractores se construirán en acero inoxidable 316 (SS 316) y cada extractor estará dotado con una canastilla interna (SS 316) provista por una malla superior e inferior, la cual sirve como distribuidor del flujo de CO₂, evita la fuga de los sólidos insolubles a las tuberías y facilita la carga y descarga del germen. Como los extractores están expuestos a altas presiones, se calcula el espesor mínimo que deben tener para resistir las condiciones de extracción, basándose en la teoría de Lamé, cuya ecuación es:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} \quad (A.2.1)$$

donde t = grosor mínimo de pared (in),

P = presión de diseño (psia),

R = radio interno del extractor (in),

S = esfuerzo máximo permisible (psia),

E = eficiencia de junta.

Para el diseño de las celdas de extracción cilíndricas normalmente se usan relaciones L/D entre 5 y 10, en este proyecto se usará un valor de 7. Por lo tanto, para el volumen dado, se tiene:

$$D_I = 0.38 \text{ m}$$

$$L = 2.68 \text{ m}$$

Además, la presión de diseño de los extractores será de 6,000 psia, para tener un margen de seguridad. El esfuerzo máximo permisible para el acero inoxidable 316 es de 17,430 psia y la eficiencia de junta es de 1. Finalmente se obtiene que el espesor del extractor es de 0.08 m y el diámetro externo es 0.55 m.

APÉNDICE C

DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS

En un tubo de ensayo se adicionó 2 gotas (0.05 g) de muestra, 1 mL de hexano, y 0.3 mL de solución 2M de KOH en etanol. Esta mezcla se agitó fuertemente por 1 minuto. Se dejó separar las fases y se tomó el sobrenadante. Por último, el sobrenadante se transfirió al vial cromatográfico para obtención de los picos.

Estos picos se compararon con los tiempos de retención de los estándares, y por medio de las áreas correspondientes de cada éster se obtuvo la composición de los ácidos grasos en el aceite.

Se utilizó un cromatógrafo Agilent 7890, dotado con un inyector Agilent 7683B, dos puertos de inyección y un detector de ionización de llama. Se utilizó una columna DB-23 (J&W Scientific) con 60 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y espesor de recubrimiento 0.25 μm . El gas portante fue helio, con un flujo de 2 mL/min. El volumen de inyección fue 1 μL con una relación splitratio 50:1. La temperatura del inyector fue 250 °C. El programa de temperatura usado para la columna fue el siguiente: inicialmente 50 °C durante 1 min, luego una rampa de 25 °C/min hasta 175 °C, seguida por una rampa a 4 °C/min hasta 230 °C, temperatura que se mantuvo por 5 min. Los flujos utilizados en el detector fueron 30 mL/min de hidrógeno, 400 mL/min de aire y 25 mL/min de nitrógeno (gas make-up).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] STOLP, Klaus Dieter; STUTE, Rolf Wilhelm. Process for obtaining corn oil from corn germ. US Patent 4341713, 1982.
- [2] KENSHIRO FUJIMOTO, S. [et al]. Method for inhibiting oxidation of unsaturated hydrocarbon compounds and food and drink containing such compounds. US Patent 5120556, 1992.
- [3] DUMONT, M.J.; NARINE, S.S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetables oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Res Int.* 40(10), 957–974, 2007.
- [4] BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J. of Food Engineering* 67, 21-33, 2005.
- [5] MCKETTA, J.J. Supercritical fluid technology: theory and application to Technology forecasting. Encyclopedia of chemical processing and design, vol 56. McGraw Hill, New York, 1996.
- [6] MUKHOPADHYAY, M. Natural extracts using supercritical carbon dioxide. CRC Press, Florida, 2000.
- [7] YAMAGUCHI, K.; YAMAGUCHI, M. Method for the preparation of defatted corn germs. European Patent 19890119957, 1990.
- [8] RONYAI, E.; SIMANDI, B. Supercritical fluid extraction of corn germ with carbon dioxide-ethyl alcohol mixture. *J Supercrit Fluid.* 14, 75–81, 1998.
- [9] RIVERA, A.; YÉPEZ, B. Diseño de una planta piloto para la extracción de aceites esenciales con dióxido de carbono supercrítico. Trabajo de grado de Ingeniería Química, Universidad del Valle, 1999.

- [10] ESPINOSA, M.. Producción de fracciones antioxidantes de semillas de cilantro por extracción con dióxido supercrítico. Tesis de maestría en Ingeniería Química, Universidad del Valle, 2000.
- [11] FLOREZ R., I.; FORERO D., C. Diseño preliminar de una planta de extracción de fracciones antioxidantes a partir de residuos de la producción de jugos y pulpa de mora (*Rubus glaucus Benth*) con CO₂ supercrítico. Trabajo de grado de Ingeniería Química, Universidad del Valle, 2007.
- [12] INGLET, G.E. Corn: culture, processing, products. Avi Publishing Co., Westport, CN, 1970.
- [13] ALDANA, A. Producción agrícola I. Enciclopedia agropecuaria 2ed., vol 2. Terranova, Colombia, 2001.
- [14] SAGPYA. www.sagpya.mecon.gov.ar/agricu/publicaciones/aceite/carac.html Consultada en Noviembre de 2009.
- [15] SHAHIDI & FEREIDOUN. Edible oil and fat products: specialty oils and oil products. Bailey's industrial oil & fat products. 6 ed. Wiley-Interscience, New Jersey Vol 3, 2005.
- [16] DURÁN R. Manual del ingeniero de alimentos. Grupo Latino, Colombia, 2006.
- [17] CALVO, L.; COCERO, M.J. Extracción supercrítica de aceite de semillas de girasol con dióxido de carbono. *Información tecnológica*, 6(3), 89-93, 1995.
- [18] RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A.; DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction fundamental principles and modeling methods. *Food Technol.*, 40, 55-65, 1986.
- [19] PEREZ, J.M. Lípidos en los alimentos. Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- [20] SHAIDI, F. Natural Antioxidants: an overview. Natural Antioxidants: chemistry, health effects and applications. *Amer. Oil Chem. Soc.*, 1997.

- [21] MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *J. Sci. Technol.*, 26(2), 211-219, 2004.
- [22] KULISIC, T.; RADONIC, A.; KATALINIC, V. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. *Food Chem.*, 85, 633–640, 2004.
- [23] BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 28, 25-30, 1995.
- [24] Ramos, E.; CASTAÑEDA, B.; IBÁÑEZ, L.A. Evaluación de la capacidad antioxidante de plantas medicinales peruanas nativas e introducidas. *Revista Académica Peruana de Salud*. 15, 42-46, 2008.
- [25] BRUNNER, G., Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer, New York, 1994.
- [26] KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the Iodine Value?. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 79, 847-854, 2002.
- [27] AOCS. Official methods and recommended practices of the AOCS. 6 ed., Champaign, Illinois, 2009.
- [28] El mercado del aceite de oliva en Colombia. Oficina económica y comercial de la embajada de España en Colombia. Instituto Español de Comercio Exterior, 2008.
- [29] TURTON, R. Analysis, synthesis and design of chemical process. Prentice Hall, New Jersey, 1998.