

BENEFICIO DE LA NUEZ DEL MARAÑÓN (*A. OCCIDENTALE*) MEDIANTE LA PRODUCCIÓN DE LCNM CON CO₂ PRESURIZADO

CASHEW NUT (*A. OCCIDENTALE*) PROFIT THROUGH THE PRODUCTION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID (CNSL) WITH PRESSURIZED CO₂

Angélica Solano^{1,3}, Sandra Gaitán^{2,5}, Patricia Restrepo^{2,6}, Ignacio Rodríguez^{1,4}, Fabián Parada^{2,7}

Resumen

El presente trabajo se basa en la obtención de líquido de la cáscara de la nuez de marañón (*A. occidentale* L.) (LCNM) empleando CO₂ presurizado. Luego de los ensayos preliminares, mediante los cuales se probó la eficacia de tres equipos de extracción diseñados y ensamblados en nuestro laboratorio, se realizó un diseño experimental con miras a definir las mejores condiciones de extracción. Al realizar tres baches (bache: operación de presurización-despresurización) de extracción a 40, 50 y 60 °C, respectivamente, usando un extractor de contraflujo en cascada, bajo una presión de 2.500-2.700 psi y con un tiempo de duración de 45 min, fue posible obtener un rendimiento del 20,3% en LCNM. Dicho extracto estaba exento de residuos de solvente y de descomposición tanto térmica como oxidativa.

Palabras clave: dióxido de carbono, extracción con fluidos presurizados, fluidos supercríticos, marañón.

Abstract

This investigation is based on the application of pressurized CO₂ to obtain cashew nut shell (*A. occidentale* L.) liquid (CNSL). After preliminary experiments where three made in home extraction equipment were tested, an experimental design was applied to evaluate the best condition of extraction. Making three steps of pressurization-depressurization 40, 50, and 60 °C, respectively, using a cascade counterflow extractor, to 2.500-2.700 psi and 45 min, a yield of the CNSL extracted of 20,3% was obtained. This extract was free of solvent residues and signs of thermal or oxidative degradation.

Key words: carbon dioxide, cashew, pressurized fluid extraction, supercritical fluid.

INTRODUCCIÓN

Con el propósito de aprovechar de mejor manera nuestros recursos naturales y gran biodiversidad, se ha generado la necesidad de desarrollar y adoptar tecnologías que den como resultado productos con

mayor valor agregado, altos rendimientos y bajo impacto ambiental.

En las últimas décadas, se han alcanzado grandes avances en el desarrollo de nuevas tecnologías de extracción, con lo cual ha sido posible remplazar

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Correos electrónicos: ³ <masolano@unal.edu.co>; ⁴ <lrodriguezv@unal.edu.co>.

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Correos electrónicos: ⁵ <sygaitanj@unal.edu.co>; ⁶ <lprestrepos@unal.edu.co>; ⁷ <fparadaa@unal.edu.co>.

muchos solventes orgánicos empleados por la industria (algunos de ellos altamente tóxicos o nocivos para el medio ambiente), aprovechar materiales considerados como desechos u obtener nuevos y mejores productos. Dentro de los muchos adelantos en este campo, vale la pena resaltar, por su aplicación y/o por su grado de innovación, la micro-extracción en fase sólida (Hennion, 2002) o empleando membranas líquidas (Pierre et al., 2002), la extracción asistida por microondas (Eskilsson y Bjorklund, 2000), el desarrollo de novedosos extractores líquido-líquido (Parada et al., 2002) y la extracción con fluidos supercríticos (EFS) (Parada, 2001).

En la EFS, se utiliza como solvente un fluido supercrítico, el cual se define como una sustancia que se encuentra por encima de su temperatura crítica (T_c) y de su presión crítica (P_c), bajo estas condiciones el fluido adquiere características tanto de gas (baja viscosidad, alta difusividad y tensión superficial nula) como de líquido (poder solvatante), convirtiéndose en un solvente extraordinario.

El dióxido de carbono (CO_2 ; T_c : 31.0 °C, P_c : 73.8 bar) es el solvente mas empleado en este tipo de extracciones ya que es inerte, químicamente estable, no es tóxico ni inflamable, es económico, de fácil consecución y los extractos se obtienen sin ningún tipo de deterioro tanto térmico como oxidativo y totalmente libres de solvente. Es así como, a nivel industrial, se han implementado metodologías en las que emplean CO_2 supercrítico para obtener extractos con interés terapéutico (Guba, 2002), aromatizantes naturales (Novak y Robey, 1988) y café descafeinado (Eggers y Sievers, 1988), entre otros. Adicionalmente, a nivel de laboratorio, dicha técnica se ha empleado para la determinación de una gran cantidad de sustancias, entre las que se cuentan fenoles en suelos (Llompart, 1996), pesticidas (Schäfer y Baumann, 1989) y PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, hidrocarburos aromáticos policíclicos) (Ong et al., 2003). Por otra parte, la tecnología de los fluidos supercríticos no solo se limita al campo de las extracciones limpias

sino que aborda muchos otros, tales como la síntesis química (Oakes et al., 2001), los sistemas de esterilización (Kumagai et al., 1997) o de inactivación de enzimas (Yoshimura et al., 2002).

Al sumar las características inherentes a la EFS con las del dióxido de carbono, la extracción con CO_2 supercrítico se posiciona como una tecnología limpia y promisoría, principalmente en el campo de la industria de alimentos y en la agroindustria. Sin embargo, la alta inversión inicial requerida para el montaje a nivel industrial ha impedido el empleo masivo de ésta.

Según Guba (2002), la extracción con fluidos presurizados (EFP) se perfila como una posibilidad para la obtención de nuevos productos, ya que mediante ésta es posible obtener extractos de óptima calidad, dadas las bondades de la técnica y de los solventes utilizados.

Teniendo en cuenta que el líquido de la cáscara de la nuez del marañón, LCNM, es un subproducto importante del *Anacardium occidentale* y que la producción industrial de éste presenta como inconveniente el deterioro térmico (Tyman, 1996), dentro del proyecto “*Aplicación de métodos de extracción con fluidos presurizados (EFP) en el aprovechamiento de productos agrícolas*”, el grupo de investigación “*Estudio de los cambios químicos, bioquímicos y sensoriales de alimentos frescos y procesados*” se dio a la tarea de obtener, a nivel de laboratorio, LCNM empleando CO_2 presurizado con N_2 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal. Las nueces de marañón (*A. occidentale* L.) fueron suministradas por la Corporación Colombiana de Investigaciones Agropecuarias CORPOICA, éstas se recolectaron en Puerto López (Meta), Colombia. El respectivo espécimen reposa en el Herbario Nacional Colombiano bajo el código COL 505738.

Diseño experimental. Dentro del desarrollo experimental se planteó una fase preliminar (cuyo propósito era el de adecuar el equipo de extracción) y una fase complementaria (en la cual se determinó la influencia de la presión y del tiempo de extracción sobre el rendimiento).

Con miras a la adecuación del extractor, se diseñaron y ensamblaron tres equipos de extracción por baches (un bache corresponde a la operación de presurización-despresurización, mediante ésta los analitos son transferidos del extractor al separador) con diferente configuración: (A) extractor de flujo horizontal, (B) extractor de flujo en cascada y (C) extractor de contraflujo en cascada. En la figura 1 se observan los equipos empleados en esta fase del estudio.

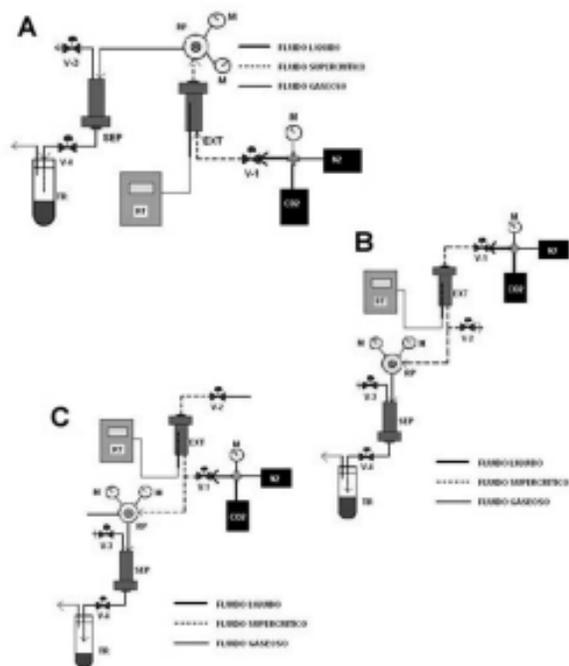


Figura 1. Equipos de extracción con fluidos presurizados. **A.** Extractor de flujo horizontal. **B.** Extractor de flujo en cascada. **C.** Extractor de contraflujo en cascada

Cada uno de los equipos empleados estaba conformado por: reservorios para CO₂ y para N₂ (gas de presurización), recipiente extractor (EXT), recipiente

separador (SEP), regulador de presión (RP), regulador de temperatura (RT), manómetros (M), válvulas (V) y recipiente para tomar la muestra (TM). Para seleccionar el equipo con mejor configuración se realizaron extracciones bajo las mismas condiciones en cada uno de ellos. De tal forma, el rendimiento en el proceso de extracción se evaluó a dos niveles de presión (nivel bajo 1300-1600 psi, nivel alto 2500-2700 psi) y a tres niveles de tiempo de duración de cada bache (15, 30, 45 min), llevándose a cabo un diseño experimental de tipo factorial 2*3. Cada ensayo se realizó por triplicado.

Obtención del LCNM. Cada uno de los extractos fue obtenido luego de someter la muestra a tres baches a 40, 50 y 60 °C, respectivamente. Introducida la muestra en el extractor (35 g de cáscara de nuez de marañón, aproximadamente) se procedía a dar paso a los fluidos, empezando con CO₂ y siguiendo con N₂. Una vez alcanzadas la presión y la temperatura de trabajo, teniendo en cuenta el tiempo de duración de cada bache, se llevaba a cabo la extracción. El extracto obtenido era pesado y analizado por cromatografía en capa delgada (CCD).

RESULTADOS

Al llevar a cabo la fase preliminar, al nivel bajo de presión y con el menor tiempo de duración de bache (ensayos 1 a 3, figura 2), se observó que el extractor de contraflujo en cascada permitía obtener un mayor rendimiento en LCNM (7.5%); con el equipo de flujo horizontal el rendimiento fue nulo mientras que con el equipo de flujo en cascada el rendimiento fue de 4.2%. Razón por la cual se seleccionó el equipo de contraflujo en cascada para desarrollar el diseño experimental.

En la fase complementaria (los ensayos 3 a 5, corresponden al nivel bajo de presión, con tiempos de bache de 15, 30 y 45 min, respectivamente; los ensayos 6 a 8, corresponden al nivel alto de presión, con tiempos de bache de 15, 30 y 45 min, respectivamente) se determinó que el mejor rendi-

miento en LCNM obtenido (20.3%) se logró a 2500-2700 psi, con tiempo de duración de bache de 45 min, ver la figura 2.

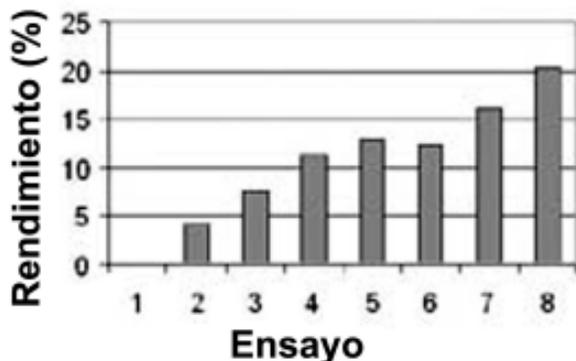


Figura 2. Porcentaje de LCNM obtenido en cada ensayo

Por otra parte, al comparar el perfil cromatográfico, mediante CCD, del LCNM extraído con CO₂ y el LCNM extraído en frío con solventes orgánicos (Gaitán, 2005), se hace evidente que la composición química de los anteriores es muy similar. Esto permite asegurar que el extracto obtenido con CO₂ estaba libre de degradaciones térmicas y oxidativas.

DISCUSIÓN

Este estudio permite contemplar la posibilidad de desarrollar un nuevo paquete tecnológico en el beneficio de la nuez del marañón (*A. occidentale*), mediante la obtención de LCNM empleando CO₂ pre-

surizado con N₂, dicha innovación permite obtener un producto libre de residuos de solventes orgánicos así como de transgresiones térmicas y oxidativas.

Al comparar con trabajos similares, vale la pena comentar que, el rendimiento en la obtención de LCNM con la metodología desarrollada en nuestro laboratorio (20.3%), fue superior al reportado por Smith et al. (2003); quienes alcanzaron un rendimiento del 16.8% en LCNM con CO₂ supercrítico, empleando una bomba de alta presión para alcanzar la presión de trabajo (mayor a 4000 psi), con dos baches de 4 h a 60 °C.

Por todo lo anterior, el presente trabajo constituye un primer paso en la obtención de LCNM, exento de residuos de solventes orgánicos y de descomposición tanto térmica como oxidativa, con un buen rendimiento y bajos requerimientos técnicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado por la DINAIN-Universidad Nacional de Colombia (Proyecto 20601002526), y al grupo de investigación “Estudio y aprovechamiento de productos naturales marinos y frutas de Colombia” de la Universidad Nacional de Colombia. Adicionalmente, se agradece al Prof. Julio Betancur, Curador General del Herbario Nacional Colombiano, quien realizó la identificación taxonómica de la muestra.

REFERENCIAS

- Eggers R, Sievers U. 1988. *Supercritical fluids science and technology*. ACS Symposium Series 406. American Chemical Society. Washington D. C.
- Eskilsson CG, Bjorklund E. 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography (A)*, 902:227-250.
- Gaitán S. 2005. Evaluación de la acción antioxidante de los componentes mayoritarios del líquido de la cáscara de la nuez del marañón en aceite de soya. Tesis de Maestría. Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- Guba R. 2002. The modern alchemy of carbon dioxide extraction. *The International Journal of Aromatherapy*, 12(3):120-126.
- Hennion MC. 1999. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography (A)*, 856:3-54.

- Kumagai H, Hata C, Nakamura K.** 1997. CO₂ sorption by microbial cells and sterilization by high pressure CO₂. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 61(6):931-935.
- Llompart MP, Lorenzo RA, Cela R.** 1996. Multivariate optimization of supercritical fluid derivatization and extraction of phenol in soil samples. *Journal of Chromatographic Science*, 34(1):43-51.
- Novak RA, Robey RJ.** *Supercritical fluids science and technology*. ACS Symposium Series 406. American Chemical Society. Washington D. C.
- Oakes RS, Clifford AA, Rayner CM.** 2001. The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions*, 1(9):917-941.
- Ong R, Lundstedt S, Haglund P, Marriot P.** 2003. Pressurised liquid extraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography for fast screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography (A)*, 1019:221-232.
- Parada F.** 2001. Extracción con fluidos supercríticos: realidad o fantasía. *Química e Industria*, 22(1):20-23.
- Parada F, Bautista E, Morales AL, Duque C.** 2002. Extractores líquido-líquido para compuestos orgánicos presentes en matrices acuosas. Patente de modelo de utilidad. Superintendencia de Industria y Comercio (SIC). Bogotá, Colombia.
- Pierre FX, Souchon I, Athes-Dutour V, Marín M.** 2002. Membrane-based solvent extraction of sulfur aroma compounds: influence of operating conditions on mass transfer coefficients in a hollow fiber contactor. *Desalination*, 148(1-3):199-204.
- Schäfer K, Baumann W.** 1989. Supercritical fluid extraction of pesticides i. extraction properties of selected pesticides in CO₂. *Fresenius Z. Anal. Chem*, 332:884-889.
- Smith RL, Malaluan RM, Setianto WB, Inomata H, Arai K.** 2003. Separation of cashew (*Anacardium occidentale*L.) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 88(1):1-7.
- Tyman JHP.** 1996. *Synthetic and Natural Phenols*. Elsevier. Uxbridge, UK.
- Yoshimura T, Furutera M, Shimoda M, Ishikawa H, Miyake M, Matsumoto K, Osajima Y, Hayakawa I.** 2002. Inactivation efficiency of enzymes in buffered system by continuous method with microbubbles of supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Science*, 67:3227-3231.

