EXTRACCIÓN DE ACEITE DE CANOLA VARIEDAD PRIMAVERAL: COMPARACIÓN DE PARÁMETROS EN MODELOS NO LINEALES

Valeria Zárate[1], Ethel E, Perez[2], Guillermo H, Crapiste[2], Susana M, Nolasco[1], María B, Fernández[1*]
[1]Grupo TECSE – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, – Argentina.
[2]Planta Piloto de Ingeniería Química – CONICET - Universidad Nacional del Sur – Argentina,
[*]mbfernan@fio.unicen.edu.ar
Aplicaciones de la Matemática
Palabras claves: canola primaveral, extracción de aceite, comparación de modelos no lineales, difusividad.

Resumen

La extracción de aceite de canola puede describirse mediante un modelo difusivo modificado, obtenido a partir de la segunda Ley de Fick (Perez, 2002), que involucra dos parámetros: A, asociado a la fracción extraída durante la primera etapa de lavado y B, asociado al coeficiente difusivo. En este trabajo se propone realizar una comparación estadística de parámetros para evaluar la influencia de la temperatura sobre los coeficientes del modelo no lineal. El modelo difusivo modificado con *A fijo,* en el cual el parámetro A se mantiene constante en el rango de temperaturas de 40 a 60°C, resultó adecuado para representar la cinética propuesta. Por otro lado, se representó la funcionalidad del coeficiente difusivo con la temperatura mediante la expresión de Arrhenius (R^2 = 0,997).

Introducción

El aceite de canola posee un alto valor nutritivo. La colza canola es uno de los cultivos con menor proporción de ácidos grasos saturados en el aceite, compuestos que favorecen la producción de colesterol malo en la sangre. Asimismo, posee una buena cantidad de ácidos grasos no saturados. Los ácidos grasos no saturados son esenciales en la dieta humana para reducir el nivel de colesterol, siendo los principales el ácido oleico y el linoleico (Iriarte y Valetti, 2006).

Teniendo en cuenta el liderazgo de nuestro país en la producción de aceites, la canola podría ocupar un lugar importante debido a su gran demanda mundial. En este sentido, tanto el grano como el aceite, reúnen las condiciones de calidad que exigen los mercados actuales. Incorporando este cultivo, se favorecería la ampliación de la superficie destinada a cultivos oleaginosos en nuestro país. Los cultivos oleaginosos que se producen actualmente en Argentina son de época estival. La colza, por su ciclo invierno-primavera accede al mercado en otra época del año, por lo que abastecería a la industria en un momento en que está inactiva, dado que no se superpone con las otras oleaginosas.

La operación más utilizada para la obtención de aceites a partir de semillas es la extracción por solvente. Aunque el proceso es conocido, los requerimientos de los industriales persisten en la línea de mejoramiento del proceso con el fin de obtener la mayor cantidad de aceite en el menor tiempo.

En la literatura se han propuesto diferentes modelos para analizar la cinética de extracción de aceite a partir de girasol parcialmente descascarado (Patricelli et al, 1979), colza (So and Macdonald, 1986), girasol silvestre y cultivable (Perez, 2002) y collets de girasol (Baümler et al., 2010). Sin embargo, en general los modelos no presentan un exhaustivo análisis estadístico de los mismos; además, están basados en alguna oleaginosa sin hacer diferenciación de la variedad. Como es sabido, la microestructura de los sólidos juega un papel importante en la calidad y velocidad en los procesos de extracción. Las oleaginosas, como todo material biológico, presentan una microestructura intrincada formada por células, espacios intercelulares, capilares y poros. Las diferencias en composición estructural se ven afectadas por las especies, variedades y factores ambientales. Un conocimiento más detallado permitirá un mejor modelamiento de la realidad (Aguilera, 2005).

La difusividad es una propiedad de transporte importante que permite predecir coeficientes globales de transferencia de masa, utilizados para el diseño de equipos. Durante la extracción por solvente, deben ser consideradas tanto la difusión en la matriz sólida como la convección en la miscela líquida que rodea al sólido. Los coeficientes de masa externos pueden ser calculados a partir de correlaciones experimentales. Sin embargo, la difusividad efectiva sólido-líquido depende de la composición y la estructura del material en estudio y debe ser evaluada para cada material.

El objetivo del presente trabajo es aplicar el principio de *Suma de Cuadrados Extra (*Boché y Lavalle, 2000) para comparar modelos no lineales a través de sus parámetros y evaluar la dependencia del coeficiente de difusividad efectivo con la temperatura.

Desarrollo

Materiales

Se utilizó como materia prima semillas de canola variedad primaveral provistas por el INTA – Chacra Experimental Barrow. Las mismas se molieron sin descascarar en un molinillo de cuchilla horizontal (Moulinex) a una granulometría promedio de 0,7 mm (harina).

Caracterización de la materia prima

La muestra se caracterizó según técnicas estandarizadas determinándose contenidos de humedad (IUPAC 1.121 1992) y aceite (IUPAC 1.122 1992).

Ensayos cinéticos

Para determinar la cinética de extracción de aceite, los ensayos se llevaron a cabo a diferentes tiempos: 5, 15, 30, 60, 90, 120, 240 y 1080 min y a tres temperaturas (40, 50 y 60 °C). El proceso de extracción se realizó en un sistema batch agitado en un baño termostáticamente controlado, Se pesó exactamente 5,00 g de semillas molidas a una granulometría de 1,00 - 0,42 mm. La muestra se colocó en un erlenmeyer de 250 mL provisto de un agitador magnético. En otro recipiente se colocaron 85 mL de hexano grado técnico, para mantener una relación 17 mL de solvente/g de muestra. Ambos se llevaron a la temperatura de extracción durante 5 min y luego se pusieron en contacto trasvasando el solvente al recipiente con la muestra, la temperatura se mantuvo constante, la agitación fue de aproximadamente 200 rpm en todos los ensayos, para asegurar un buen contacto entre el solvente y la muestra. Transcurrido cada tiempo preestablecido, se retiró el erlenmeyer, el contenido se filtró y el recipiente se lavó con 5 mL de hexano, para arrastrar aceite y harina pegada a las paredes. La miscela se recogió en un balón previamente tarado. El solvente se evaporó en un evaporador rotatorio y el resto de hexano se eliminó bajo corriente de nitrógeno. La cantidad de aceite obtenido se determinó gravimétricamente.

Modelo Matemático

Se propuso un modelo difusivo modificado de la ley de Fick, considerando estado no estacionario y partículas de geometría esférica, suspendidas en un medio de concentración constante sin restricción de volumen (Pérez, 2002). La solución de la ley de Fick está dada en la Ec. 1.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-B_n t} \tag{1}$$

siendo t el tiempo de difusión en segundos: M_t y M_∞ la masa de aceite que difunde en el tiempo t y tiempo infinito, expresada como kg aceite/kg muestra seca desgrasada, respectivamente. A_n y B_n son los coeficientes de modelo.

Cuando la muestra molida es calentada hasta la temperatura requerida, el aceite se mueve hacia la superficie exterior de la partícula, quedando más accesible para el solvente. Cuando es mezclada con el solvente libre de aceite, se lleva a cabo una serie de fenómenos, como el lavado del aceite superficial, la saturación del solvente que causa una modificación de la estructura y el desplazamiento de la miscela (mezcla de aceite y solvente) por mecanismos no difusivos. Estos fenómenos son realizador durante períodos de tiempo mucho más cortos que los mecanismos de difusión molecular. De esta manera, se considera que acontecen instantáneamente, removiendo una fracción de aceite durante un período inicial. El modelo difusivo modificado que considera este período inicial está dado por la Ec. 2 y su forma simplificada en la Ec. 3 donde sólo se considera el primer término de la seria, simplificación adecuada considerando largos períodos de tiempo.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(1 - \frac{M_0}{M_\infty}\right) \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-B_n (t - t_0)} \tag{2}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A e^{-Bt} \tag{3}$$

Los coeficientes están descriptos según las Ecs. 4 y 5.

$$A = \left(1 - \frac{M_o}{M_\infty}\right) \frac{6}{\pi^2} e^{B\, t_0} \tag{4}$$

$$B = \frac{D_{eff}.\pi^2}{R^2} \tag{5}$$

donde M_0 es el contenido de aceite involucrado en la fase de lavado, R el radio de la partícula de harina en m; R_g la constante de los gases y T temperatura de ensayo en escala absoluta (K).

Comparación de los modelos

Se utilizó el principio de suma de cuadrados extra (SCE) para realizar la comparación de parámetros en los modelos no lineales. Se plantearon la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_1) según se muestra en las siguientes expresiones.

H_0: Los parámetros del modelo A y B no dependen de la temperatura en el rango de temperaturas en estudio (modelo *Global*).
H_1: Los parámetros del modelo A y/o B dependen de la temperatura en el rango de temperaturas en estudio (modelo de *parámetros individuales*).

Bajo la hipótesis nula, la cinética de extracción de aceite está dada por un único modelo global para todas las temperaturas en estudio (Ec. 6).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - Ae^{-B.t} \tag{6}$$

Por otro lado, si la hipótesis nula no es válida, la cinética de extracción responderá a diferentes modelos dependiendo de la temperatura (Ec. 7).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A_i e^{-B_i.t} \tag{7}$$

con A_i y/o B_i dependiendo de la temperatura.

A partir de la Suma de Cuadrados Extra de cada uno de los modelos, se obtuvo el estadístico de contraste F_0 (Ec. 8) que responde a una distribución F-Snedecor.

$$F_0 = \frac{\dfrac{SCE_{global} - (SCE_1 + SCE_2 + SCE_3)}{(n_t - 2) - (n_1 + n_2 + n_3 - 6)}}{\dfrac{(SCE_1 + SCE_2 + SCE_3)}{(n_1 + n_2 + n_3 - 6)}} \tag{8}$$

donde SCE_{global} se refiere a la suma de cuadrados del error debidas al modelo global y SCE_j es la suma de cuadrados a cada temperatura (j=1, 2 y 3 para T = 313K, 32K y 333 K, respectivamente), calculados a partir de las Ecs. 9 a 11.

$$SCE_{global} = \sum \left[y_i - \left(1 - Ae^{-B.t}\right) \right] \tag{9}$$

$$SCE_j = \sum \left[y_i - \left(1 - A_j e^{-B_j.t}\right) \right], \text{ calculado a cada temperatura.} \tag{10}$$

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 \tag{11}$$

n_1, n_2 y n_3 indican el número de mediciones a 40, 50 y 60 °C, respectivamente. y_i es el valor experimental de cada medición.

Si la hipótesis nula es válida, los coeficientes no dependerán de la temperatura. En caso contrario, se convendrá que uno o ambos coeficientes dependen de esta variable, con lo que se procederá a postular una comparación de parámetros individuales para estimar qué parámetro es afectado por la variación en la temperatura. En este último caso, la hipótesis nula expresará el modelo con el parámetro a evaluar fijo para todas las temperaturas y la hipótesis alternativa considerará que ambos parámetros varían con esta variable. El estadístico de contraste F_0 será calculado con la Eq. 12 para cada modelo.

$$F_0 = \frac{\dfrac{SCE_{modelo} - (SCE_1 + SCE_2 + SCE_3)}{(n_t - 2) - (n_1 + n_2 + n_3 - 6)}}{\dfrac{(SCE_1 + SCE_2 + SCE_3)}{(n_1 + n_2 + n_3 - 6)}} \tag{12}$$

donde SCE_{modelo} se refiere a la suma de cuadrados del error debidas al modelo objeto de estudio. Los modelos objeto de estudio fueron el modelo A fijo, donde se consideró que sólo el parámetro B varía con la temperatura y el modelo B fijo, donde se consideró que sólo el parámetro A depende de la temperatura.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt con el software SIGMAPLOT versión 11.0.

La falta de ajuste del modelo fue testeada mediante una comparación directa (Kobashayi y Salam, 2008), utilizando el estadístico de contraste F_o^{dc} calculado mediante la Ec. 13.

$$F_o^{dc} = \frac{MSD}{SSE \big/ \left[nm(m-1)\right]} \tag{13}$$

Donde MSD es la desviación cuadrada media y SSE es la suma de los cuadrados del error, descriptos según las Ecs. 14 y 15, respectivamente.

$$MSD = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - y_i\right)^2 \tag{14}$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(z_{ij} - y_i\right)^2 \tag{15}$$

Siendo n es la cantidad total de ensayos (24), m la cantidad de repeticiones por medida (2); x_i los valores simulados, y_i los valores medios de cada medida experimental y z_{ij} los valores puntuales obtenidos experimentalmente.

Para la aceptación del modelo, el estadístico de contraste F_o^{dc} se comparó con el correspondiente valor crítico F_c^{dc} calculado a partir de la distribución F-Snedecor con p = 0,05, siendo los grados de libertad para el numerador y el denominador igual a 24.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran los coeficientes obtenidos del ajuste y el coeficiente de determinación R^2 de los diferentes modelos planteados.

Tabla 1. Coeficientes estimados para los distintos modelos

Modelo	T (K)	A x 10^2	B x 10^4	R^2
Global	313 - 333	44,34 ± 1,95	3,07 ± 0,29	0,88
Parámetros individuales	313	48,08 ± 1,91	2,60 ± 0,24	0,95
	323	38,71 ± 3,45	2,86 ± 0,53	0,87
	333	43,71 ± 3,59	4,61 ± 0,72	0,92
A fijo	313		2,28 ± 0,18	0,94
	323	44,34 ± 1,95	3,52 ± 0,45	0,85
	333		4,81 ± 0,52	0,92
B fijo	313	50,45 ± 1,50		0,94

323	39,61 ± 2,52	3,07 ± 0,29	0,87
333	37,00 ± 2,48		0,88

En la Tabla 2 se muestra la comparación de los modelos respecto al de parámetros individuales. Éste siempre se tomó como hipótesis alternativa, en el mismo se consideró que ambos coeficientes variaban con la temperatura. El valor de *SCE* para el modelo de parámetros individuales fue de 0,0141.

Tabla 2. Comparación entre modelos. Datos para el Cálculo de F_0.

	Global	A fijo	B fijo
SCE_{modelo}	0,0391	0,0192	0,0214
SCE_{modelo}-$SCE_{pars\ individuales}$	0,0250	0,0051	0,0073
GL numerador	4	2	2
GL denominador ($n_1+n_2+n_3-6$)	18	18	18
F_0	7,96	3,27	4,65
F_c (p = 0,05)	2,93	3,55	3,55
Conclusión	diferencia significativa	diferencia no significativa	diferencia significativa

$SCE_{pars.individuales} = SCE_1+SCE_2+SCE_3$, F_c es el valor crítico de F (p = 0,05), F_0 calculado a partir de la Ec. 12.

Al comparar los valores F_0 calculados a partir de la Ec. 12 con el valor de F crítico (F_c) se pudo concluir si existía o no diferencia significativa entre el modelo de parámetros individuales y cada uno de los modelos restantes (modelo *Global*, modelo con *A fijo* y modelo con *B fijo*).

En función de las hipótesis planteadas, se rechaza la hipótesis nula que expresaba que ninguno de los coeficientes dependían de la temperatura, ya que se encontró una diferencia significativa entre el modelo de parámetros individuales y el modelo global (F_0>F_c). Por lo que A y/o B son afectados por la variación de temperatura.

Al realizar la comparación de parámetros individuales con el modelo *A fijo* y *B fijo*, se encontró que sólo el modelo B fijo presentaba diferencias significativas. Sin embargo el modelo A fijo no presentaba diferencias respecto al de parámetros individuales, por lo que sería indistinto utilizar uno u otro.

Por lo tanto, el modelo elegido para representar la cinética de extracción de aceite de canola primaveral fue el modelo con *A fijo.* Para evaluar la falta de ajuste del modelo, se obtuvo F_o^{dc} = 1,01 a partir de la Ec. 13. Este valor fue menor al valor crítico F_c^{dc} (1,98), demostrando una falta de ajuste no significativa a un nivel de confianza del 95 % (p = 0,05). De esta manera, el modelo elegido es aceptable para representar la cinética de extracción de aceite de las semillas de canola variedad primaveral estudiadas.

Considerando que el tiempo de lavado es muy corto, t_0 tiende a cero, el cociente M_o/M_∞ puede ser evaluado a partir del coeficiente A en la Ec. 4. El valor obtenido fue de 0,27 para el modelo de A fijo, ilustrando una cantidad significativa de aceite extraído durante la etapa de lavado.

En la Fig. 1 se muestra la respuesta de M_t/M_∞ simulada mediante el modelo con *A fijo* (malla) y los datos experimentales (puntos).

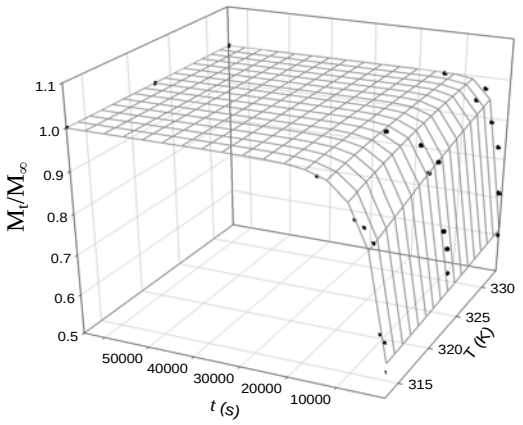

Figura 1. Cinética de extracción de aceite de canola primaveral: fracción de aceite extraída (M_t/M_∞) en función del tiempo y la temperatura de extracción. Los puntos llenos representan los datos experimentales y la malla representa los datos simulados por el modelo A fijo.

El coeficiente de difusión efectivo puede ser evaluado a partir del parámetro B usando la Ec. 5. La dependencia del parámetro B con la temperatura es una evidencia de una funcionalidad del coeficiente de difusión con la temperatura. Esta dependencia puede ser descripta mediante una ecuación tipo Arrhenius (Ec. 16)

$$D_{eff} = D_0 e^{-\frac{\Delta E_d}{R_g T}} \tag{16}$$

donde D_0 es la constante preexponencial expresada en $m^2.s^{-1}$, ΔE_d la energía de activación en kJ $mol^{-1}K^{-1}$, R_g la constante de los gases y T la temperatura de ensayo en escala absoluta (K).

La solución del ajuste de la linealización de la Ec. 16 dio origen a la siguiente expresión (Ec. 17).

$$\ln\left(D_{eff}\right) = -14{,}1(\pm 0{,}9) - \frac{3902(\pm 300)}{T} \tag{17}$$

El ajuste de la expresión de Arrhenius generó un R^2 igual a 0,997. Se obtuvo un valor del coeficiente preexponencial D_0 y de energía de activación ΔE_d de 7,5 10^{-7} $m^2.s^{-1}$ y 32,4 kJ.mol^{-1}, respectivamente.

Conclusiones

La extracción de aceite de canola se describió mediante un modelo difusivo modificado, obtenido a partir de la segunda Ley de Fick, que involucra dos parámetros: A, asociado a la fracción extraída durante la primera etapa de lavado y B, asociado al coeficiente difusivo.

De la comparación de parámetros se pudo concluir que no había diferencias significativas entre el modelo con *A fijo* (en el que sólo B depende de la temperatura) y el de parámetros individuales (en el que ambos coeficientes A y B varían con la temperatura), indicando que no existe variación del parámetro A con la variable temperatura, pero se hizo evidente la dependencia del parámetro B con esta variable. El modelo seleccionado (A fijo) representó adecuadamente a los datos experimentales (falta de ajuste no significativa).

Por otro lado, debido a que B es directamente proporcional al coeficiente de difusividad efectivo, pudo encontrarse una relación de este coeficiente con la temperatura. La expresión de Arrhenius resultó aceptable para representar esta funcionalidad (R^2=0,997).

Agradecimientos

Los autores agradecen la provisión de semillas canola variedad primaveral a Chacra Experimental integrada Barrow - Ministerio de Asuntos Agrarios y Producción de la Pcia. de Bs. As. en convenio con el INTA y el financiamiento del trabajo a la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Referencias Bibliográficas

Aguilera JM. 2005. Why food microstructure? *Journal of Food Engineering* 67:3–11.

Baümler ER, Crapiste GH, Carelli AA. 2010. Solvent Extraction: Kinetic Study of Major and Minor Compounds. *J Am Oil Chem Soc*. DOI: 10.1007/s11746-010-1637-3.

Boché SL, Lavalle AL. 2000. Comparación de modelos no lineales. Una aplicación al crecimiento de frutos de carozo. *Agrisciencia*, 1:1-5.

Iriarte LB, Valetti O. 2006. El cultivo de colza en Argentina. *A&G* 65: 646-650.

IUPAC (1992) Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 7th edn., edited by C. Paquot and A. Hautfenne, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford.

Patricelli A, Assogna A, Casalaina A, Emmi E, Sodini G. 1979. Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. *Riv Ital Sostanze Grasse* 56:136–142.

Perez E. 2002. Obtención y caracterización de aceites y harinas de girasol silvestre: Helianthus Petiolaris. *Tesis de Doctorado en Ingeniería Química*, Universidad Nacional del Sur.

So GC, Macdonald DG. 1986. Kinetics of oil extraction from Canola (Rapeseed). *Can J Chem Eng* 64:80–86.