

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA EXTRACCIÓN DE CAROTENOIDES

Luis Cruz-Viera*, Raidel Comet-Rodríguez, Guido Riera-González, Beatriz Zumalacárregui de Cárdenas
y Gloria Viña-Armas

Universidad Tecnológica de La Habana José A. Echeverría. Ave. 114 No. 11901, Marianao 19390,
La Habana, Cuba.

E-mail: lcruz@quimica.cujae.edu.cu

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la influencia de las condiciones de operación en la extracción de carotenoides a partir de desechos de la industria conservera de tomate. Se emplearon cortezas de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) híbrido H-A 3019. La extracción se desarrolló por contacto directo a 50, 60 y 70 °C y relaciones soluto-disolvente (m/v) de 1:20 y 1:30, con éter de petróleo y acetato de etilo a escala de laboratorio. El acetato de etilo a 70 °C, relación soluto-disolvente de 1:30 y un tiempo de extracción de 1 h constituyeron las condiciones más apropiadas para la extracción. La extracción correspondió a una cinética de primer orden. La energía de activación para 70 °C y una relación soluto-disolvente de 1:30 fue de 10,08 kJ/mol para acetato de etilo y de 12 kJ/mol para el éter de petróleo.

Palabras clave: carotenoides, desechos de tomate, extracción, energía de activación.

ABSTRACT

Influence of the operation conditions on the carotenoid extraction

The aim of this work was to evaluate the influence of the operation conditions on the carotenoid extraction from waste of the tomato processing industry. Peel of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) hybrid H-A 3019 was used. The extraction was developed by direct contact to 50, 60 y 70 °C and solute-dissolvent ratios (m/v) of 1:20 y 1:30, with petroleum ether and ethyl acetate to scale lab. The ethyl acetate to 70 °C, solute-dissolvent of 1:30 and 1 h were the best conditions for the extraction. The kinetic extraction corresponded to first order. The activation order to 70 °C and solute-dissolvent ratio of 1:30 was 10.08 kJ/mol for ethyl acetate and 12 kJ/mol for petroleum ether.

Keywords: carotenoids, tomato waste, extraction, activation energy.

INTRODUCCIÓN

Los antioxidantes naturales obtenidos a partir de las plantas son de considerable interés como suplementos dietéticos o preservantes. Los efectos beneficiosos sobre la salud de muchos productos alimenticios y bebidas se encuentran asociados con la actividad de estos compuestos (1). Como eficientes colectores de radicales libres, estos compuestos pueden potencialmente interactuar con los sistemas biológicos y desempeñar un rol en la prevención de enfermedades neurodegenerativas, desórdenes cardiovasculares y cáncer (2). Entre estos compuestos se encuentran los carotenoides (3).

Los carotenos más ampliamente conocidos son α -, β - y γ -caroteno y licopeno. El β -caroteno es un precursor de la vitamina A mientras que el licopeno posee un gran

***Luis Cruz Viera:** Ingeniero Químico (Universidad de La Habana, 1971), Especialista en Industria Alimentaria (Instituto Superior Politécnico José A. Echeverría, 1979), Doctor en Ciencias Técnicas (Cuba, 1989). Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana José A. Echeverría. Coordinador de los programas de maestría Ingeniería Alimentaria y doctorado Ciencias de la Ingeniería de los Procesos Químicos, Biotecnológicos y Alimentarios, impartidos en dicho centro. Miembro del tribunal nacional de doctorados en Ciencias Alimentarias. Desarrolla investigaciones en el campo de la conservación y el procesamiento de alimentos.

poder antioxidante (4, 5). Diversos estudios epidemiológicos reportan los beneficios de las dietas ricas en licopeno (6, 7).

El tomate constituye una fuente común de estos compuestos, en especial del licopeno (8). Su procesamiento industrial genera desechos los cuales contienen una importante cantidad de estos compuestos (9). Los extractos obtenidos a partir de la piel del tomate son especialmente ricos en licopeno (10). Estos desechos constituyen una fuente de pigmentos de interés para las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica como sustitutos de los colorantes sintéticos (11).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar, a escala de laboratorio, la influencia de las condiciones de operación en la extracción de carotenoides a partir de desechos de la industria conservera de tomate.

MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se desarrolló a partir de cortezas de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) híbrido H-A 3019, desechos de la industria conservera. Las cortezas fueron depositadas en bolsas de polietileno negro las que se mantuvieron en congelación hasta su empleo para evitar el posible deterioro de los carotenoides. Para el desarrollo de las experiencias se realizó la descongelación del material manteniéndolo a la temperatura ambiente durante una 1 h y protegido de la luz.

Las cortezas se secaron en estufa hasta la eliminación suficiente de humedad que permitiera su molido posterior. La temperatura de secado fue fijada en 70 °C para evitar el posible deterioro de los carotenoides (12-14). El material seco fue molido en un molino doméstico seleccionándose tamaños de partícula entre 0,6 y 1,4 mm.

La extracción se desarrolló por contacto directo. El sistema empleado estuvo conformado por un balón de tres bocas, conectadas a un condensador de reflujo y un agitador, quedando la boca restante para la extracción de muestras. Para disminuir las afectaciones por las extracciones de muestras se instaló un sistema similar operando en iguales condiciones, a partir del cual se reponía en el sistema principal el volumen de cada muestra extraída. Los balones se encontraban en un baño termostático para garantizar la temperatura requerida en la extracción con una precisión de 1 °C.

El diseño del experimento contempló tres temperaturas, 50, 60 y 70 °C y relaciones soluto-disolvente (m/v) de 1:20 y 1:30. Los disolventes fueron éter de petróleo y acetato de etilo, estableciendo un tiempo de extracción 4 h a partir de ensayos preliminares. Para determinar el comportamiento de la extracción con respecto al tiempo se realizaron extracciones de muestras de 5 mL cada 30 min, considerando finalizada la extracción cuando la absorbancia de las muestras extraídas se mantuvo constante o con muy pequeña variación. Todas las extracciones se efectuaron por triplicado.

Los extractos obtenidos se separaron por decantación para la posterior medición de la absorbancia en un espectrofotómetro UV a 472 nm. Esta longitud de onda se estableció a partir de determinaciones previas referentes al barrido del espectro.

Para determinar el comportamiento de la absorbancia con las variables de operación se procedió al ajuste del siguiente modelo estadístico (ecuación 1) para cada disolvente:

$$A = b_0 + b_1T + b_2SD + b_3T^2 + b_4T^2 \cdot SD \quad (1)$$

donde: A, absorbancia; T, temperatura y SD, relación soluto-disolvente.

Las absorbancias obtenidas en cada una de las extracciones realizadas fueron ajustadas a un modelo estadístico con el objetivo de describir su comportamiento con respecto al tiempo y determinar el tiempo de extracción correspondiente a cada condición investigada.

Se consideró que el proceso se correspondía con una cinética de primer orden (15, 16), ajustándose los valores experimentales al modelo dado en la ecuación 2:

$$\ln(\lambda_\infty - \lambda_t) = \ln(\lambda_\infty - \lambda_0) - kt \quad (2)$$

donde: λ_∞ , absorbancia al término de la extracción; λ_t , absorbancia en un tiempo dado, λ_0 : absorbancia inicial; k, constante cinética (h^{-1}) y t: tiempo (h).

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas fueron ajustadas al modelo de Arrhenius (ecuación 3), para obtener las energías de activación correspondientes.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

donde: A, factor pre-exponencial (k^{-1}), constante cinética (h^{-1}); E_a , energía de activación (J/kmol); R, constante universal de los gases (J/kmol.K) y T, temperatura (K).

El análisis estadístico fue realizado mediante el programa Statgraphics-Plus ver. 5.1 (Statistical Graphics, Rockville, MD, USA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 reporta los modelos obtenidos para cada uno de los disolventes empleados. La calidad de los ajustes obtenidos resultó satisfactoria, dado a partir de los coeficientes de determinación y el análisis de los residuos correspondientes.

El término independiente del acetato de etilo resulta mayor que el del éter de petróleo. Dicho término representa más de 1,45 veces el correspondiente al éter de petróleo lo que evidencia el mayor efecto extractivo del primero. El citado comportamiento se ve incrementado por la temperatura cuyo efecto sobre la extracción resulta más marcado en el caso del acetato de etilo. El incremento de la temperatura favorece la extracción debido a la mayor energía de las moléculas y

el incremento de la solubilidad de los carotenoides, lo que favorece su difusión desde la matriz sólida al seno del disolvente. El aumento de la temperatura mejora además, el mojado del sólido por disminución de la tensión superficial.

Aunque el efecto de la relación soluto-disolvente resulta significativo para ambos disolventes, su influencia sobre la extracción resulta pequeña, dado por los valores del coeficiente del término SD (Tabla 1). El efecto de esta variable en el acetato de etilo resultó aproximadamente diez veces mayor que en el éter de petróleo.

En ambos disolventes se aprecia un mayor efecto de la temperatura que de la relación soluto-disolvente. El efecto de la primera representa 3,7 veces el efecto de la segunda para el acetato de etilo, mientras que para el éter de petróleo esta relación alcanza 8,5. La inclusión del término temperatura cuadrática en interacción con la relación soluto- disolvente indica que la dinámica de extracción varía con la temperatura.

En el acetato de etilo para la relación soluto-disolvente de 1:20, la absorbancia del extracto a 60 °C es similar a la de 70 °C (Fig. 1).

Tabla 1. Modelos estadísticos para la absorbancia para ambos disolventes

Término	Disolvente	
	Acetato de etilo	Éter de petróleo
Independiente	1,5408*	1,0484*
T	0,2772*	0,0615*
T ²	0,0986*	0,0429*
SD	0,0750*	0,0079*
T ² .SD	0,0783*	0,0132*
Coefficiente de determinación (R ²)	0,96	0,98

*p<0,01

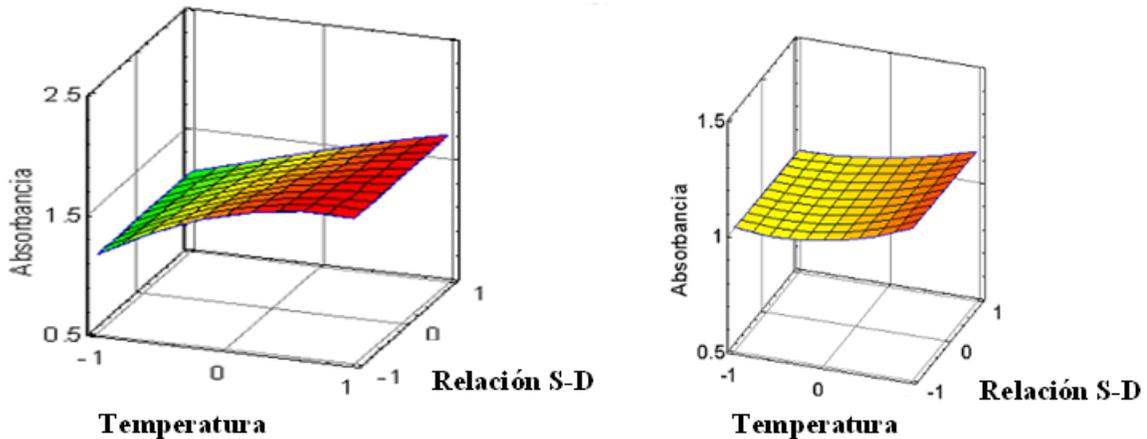


Fig. 1. Superficie de respuesta: Izquierda, acetato de etilo; Derecha, éter de petróleo.

Esto puede estar originado porque a 60 °C la solución se encuentra próxima a su saturación, lo que implica que queden pigmentos aún sin extraer. Este comportamiento no se produce en la relación de 1:30 donde se aprecia el incremento de la absorbancia siempre con el aumento de la temperatura. Para el éter de petróleo (Fig. 2) la absorbancia se incrementa con el aumento de la temperatura en ambas relaciones soluto-disolvente. Este resultado coincide con el reportado acerca del efecto positivo del incremento de la temperatura sobre la extracción de carotenoides y en especial del licopeno (17).

A partir de los resultados obtenidos las condiciones más convenientes para obtener la mayor extracción corresponden al empleo de acetato de etilo como disolvente en una relación de 1:30 (m/v) a 70 °C.

El comportamiento de la absorbancia con el tiempo de extracción es descrito por el modelo estadístico dado por la ecuación (4):

$$A = a(1 - e^{-bt}) \quad (4)$$

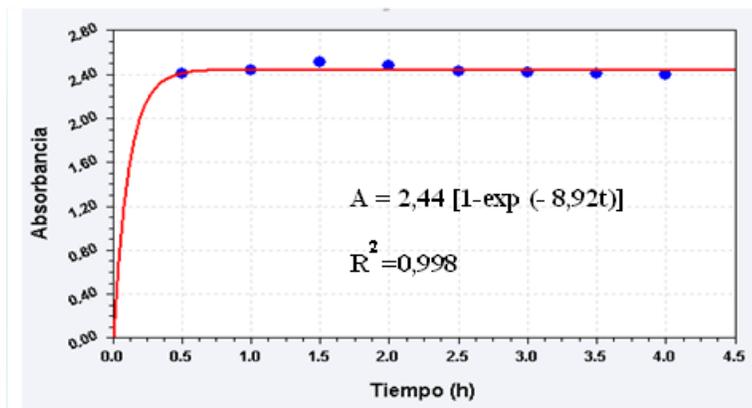


Fig. 2. Comportamiento de la absorbancia con el tiempo para la extracción con acetato de etilo a 70 °C y relación soluto-disolvente de 1:30 (m/v).

Tabla 2. Constantes cinéticas de la extracción con acetato de etilo

Relación soluto-disolvente (m/v)	50 °C	60 °C	70 °C
1:20	0,971 h ⁻¹	1,068 h ⁻¹	1,691 h ⁻¹
1:30	0,598 h ⁻¹	0,703 h ⁻¹	1,191 h ⁻¹

Tabla 3. Constantes cinéticas de la extracción éter de petróleo

Relación soluto-disolvente (m/v)	50 °C	60 °C	70 °C
1:20	0,750 h ⁻¹	0,948 h ⁻¹	1,479 h ⁻¹
1:30	0,330 h ⁻¹	0,627 h ⁻¹	1,048 h ⁻¹

donde: A, absorbancia; t, tiempo (h) y a, b, coeficientes.

A partir de los citados ajustes pueden determinarse los tiempos para los cuales la absorbancia tiende a mantenerse constante. El tiempo de extracción constituye una variable de operación atendiendo a su incidencia en la economía del proceso. Para las condiciones antes señaladas el tiempo de extracción es de 1 h (Fig. 2). Al cabo de este tiempo se logró una extracción superior al 92 %.

Las curvas obtenidas correspondientes a $\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_t)$ vs. tiempo arrojaron como resultado una relación lineal. Este comportamiento corrobora la suposición referente a una cinética de primer orden, obteniéndose los valores de la constante cinética para cada una de las variantes investigadas. La calidad de los ajustes obtenidos resultó satisfactoria dado a partir de los coeficientes de determinación y el análisis de los residuos. Las Tablas 2 y 3 reportan las constantes cinéticas para ambos disolventes y en la tabla 4 los valores de la energía de activación.

Tabla 4. Energías de activación (kJ/mol)

Relación soluto-disolvente (m/v)	Acetato de etilo	Éter de petróleo
1:20	8,79	11,22
1:30	10,08	12

CONCLUSIONES

El acetato de etilo a 70 °C, relación soluto- disolvente de 1:30 y un tiempo de extracción de 1 h constituyeron las condiciones más apropiadas para la extracción. La temperatura fue el factor de mayor incidencia sobre el proceso. La extracción se correspondió con una cinética de primer orden. La energía de activación para 70 °C y una relación soluto-disolvente de 1:30 es de 10,08 kJ/mol para acetato de etilo y de 12 kJ/mol para el éter de petróleo, lo que indica el predominio del mecanismo de la difusión para ambos disolventes.

REFERENCIAS

1. Rufián-Henares, J. A.; Delgado-Andrede, C.; Morales, F. J. *Eur. Food Res. Technol.* 223:225-231, 2006.
2. Katalinic, V.; Mořina, S. S.; Skroza, D.; Generalic, I.; Abramovic, H.; Miloš, M.; Ljubenkovic, I.; Piskernik, S.; Pezo, I.; Terpin, P. y Boban, M. *Food Chem.* 119:715-723, 2010.
3. Rao, A. V.; Fleshner, N. y Agarwal, S. *Nutr. Cancer* 33(2):159-164, 1999.
4. Diplock, A. T. *Am. J. Clin. Nutr.* 53:189-193, 1991.
5. George, B.; Kaur, C.; Khurdia, D. S. y Kapoor, H. C. *Food Chem.* 84:45-51, 2004.
6. Arab, L. y Steck, S. *Am. J. Clin. Nutr.* 71:1691-1695, 2000.
7. Sharoni, Y.; Danilenko, M. y Levy, J. *Drug Develop. Res.* 50:448-456, 2000.
8. Vasapollo, G.; Longo, L.; Rescio, L. y Ciurlia, L. J. *Supercrit. Fluids* 29:87-96, 2004.
9. Kaur, D.; Wani, A. A.; Oberoi, D. P. S. y Sogi, D. S. *Food Chem.* 108:711-718, 2008.
10. Sharma, S. K. y Maguer, M. L. *Food Res. Intl.* 29(3-4):309-315, 1996.
11. De Nisco, M.; Manfra, M.; Bolognese, A.; Sofò, A.; Scopa, A.; Tenore, G. C.; Pagano, F.; Milite, C. y Russo, M. T. *Food Chem.* 140:623-629, 2013.
12. Cardona, E. M.; Ríos, L. A. y Restrepo, G. M. *Vitae* 13(2):44-53, 2006.
13. Nguyen, M. L. y Schwartz, S. J. *Food Technol.* 53(2):38-45, 1999.
14. Shi, J. y Le Maguer, M. *Crit. Rev. Food SciNutr.* (40):1-42, 2000.
15. García, Y.; Nuñez de Villavicencio, M.; Rodríguez, J. L.; Borrego, I. y Cruz, L. *Cienc. Tecnol. Alim.* 18(3):30-34, 2008.
16. Prieto, X.; Borges, P. y Cruz, L. *Cienc. Tecnol. Alim.* 21(3):31-35, 2011.
17. Ordóñez, A.; Balanza, M. E.; Martín, F. R. y Flores, C. A. *Informac. Tecnológ.* 20(4):31-37, 2009.