

## **Agregado de valor al aceite de maíz ácido de la industria del bioalcohol**

**Silvia Marcela Miró Erdmann**, Escuela de Ingeniería, Universidad Nacional de Villa Mercedes,  
smmiro@unvime.edu.ar

**María del Carmen Pramparo**, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto,  
mpramparo@ing.unrc.edu.ar

**Antonella Prizzon**, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto,  
anto.prizzon@hotmail.com

**Leisa Magallanes**, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto,  
lmagallanes@ing.unrc.edu.ar

**María Fernanda Gayol**, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto,  
mgayol@ing.unrc.edu.ar

### **Resumen**

El objetivo de este trabajo fue reducir la acidez del aceite de maíz ácido, para su posterior aprovechamiento como aceite comestible, y el estudio de su contenido en tocoferoles. Este aceite es obtenido como subproducto de la elaboración de alcohol de maíz a escala industrial y actualmente se lo utiliza como materia prima en la industria del biodiesel. Se determinó su composición en tocoferoles y ácidos grasos, y se realizaron experiencias de destilación molecular a diferentes temperaturas entre 110 °C y 190 °C, con un flujo volumétrico de 0,5 a 2 ml/min y a una presión de  $5 \cdot 10^{-5}$  atm. Se logró reducir su acidez desde 9,44 % hasta valores menores al 0,3% en el residuo, con temperaturas de destilación mayores a 180°C, y en el destilado se obtuvieron hasta 1,34 % de tocoferol. Estos resultados sugieren que el tratamiento del aceite de maíz ácido por destilación molecular constituye una opción para agregarle valor a este subproducto.

### ***Palabras clave***

*destilación molecular, aceite de maíz ácido, tocoferol, ácidos grasos libres, agregado de valor.*

### **1. Introducción**

El aceite de maíz ácido (AMA) es un subproducto de la industria del bioalcohol, obtenido por el método de molienda seca. Los granos de maíz se someten a una molienda, luego a una licuefacción, posteriormente a una fermentación y finalmente a una destilación. El residuo de la destilación, vinaza pesada, se somete a una centrifugación, la fase líquida obtenida es evaporada, luego la fase concentrada en la evaporación es centrifugada y de allí se obtiene el aceite de maíz ácido. De las muestras ensayadas se obtuvo que este aceite contiene un 9,44% de ácidos grasos libres, y en estas condiciones no es comestible por lo tanto debe reducirse su acidez a valores menores 0,3 %, como lo indica el Código Alimentario Argentino (CAA) [1]. Dado que ninguna de las operaciones para su obtención supera los 100 °C es esperable que contenga tocoferoles en un porcentaje cercano al del aceite de maíz obtenido en la molienda

húmeda, 0,006 % de  $\alpha$ -tocoferol referido a la masa de germen de maíz [2] (Fereidoon, 2005). Actualmente el AMA se comercializa para la obtención de biodiesel con una baja rentabilidad.

Los ácidos grasos libres pueden reducir la palatabilidad, la aceptabilidad y se los considera como un factor negativo en los aceites [2]. La desacidificación de los aceites se puede lograr mediante la neutralización con un álcali, el refinado físico o la extracción líquido-líquido. Para aceites con alta acidez, el refinado alcalino provoca pérdidas de aceite neutro debido a saponificación y arrastre. El refinado físico se realiza a altas temperaturas y a presiones bajas, mediante destilación al vacío. La extracción líquido - líquidos puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin pérdidas de componentes naturales [3], aunque involucra productos de alta toxicidad. También se ha aplicado la tecnología de membranas para este propósito en aceite de soja [4]. La destilación molecular es un proceso potencial para la separación, purificación y concentración de productos naturales, habitualmente constituidos por moléculas complejas y sensibles térmicamente, como las vitaminas. Además, este proceso tiene ventajas sobre otras técnicas que utilizan disolventes como agente separador, evitando problemas de toxicidad [5].

La operación de destilación molecular es una técnica de separación utilizada en la purificación de compuestos líquidos de baja presión de vapor, altos pesos moleculares o termolábiles. Se basa en la evaporación de los componentes de una mezcla en la forma de película descendente en contacto con una superficie calefaccionada y su posterior condensación en una superficie fría, muy cercana a la anterior. La alimentación ingresa por la parte superior del equipo, el producto resultante de la condensación del vapor desciende en contacto con una pared refrigerada y se denomina destilado, y la corriente que no se evapora se denomina residuo. La principal característica de esta operación es su presión de trabajo, del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  atm. A estas presiones la volatilidad relativa de los componentes se incrementa y la temperatura de operación puede reducirse [6], permitiendo la separación de compuestos que a mayores temperaturas se degradan o desnaturalizan. En estas condiciones se producen altas velocidades de evaporación y se reduce el tiempo de residencia de la mezcla destilante en el proceso evitando la descomposición térmica de los componentes y realizando una separación a velocidades tecnológicamente aceptables [7]. El grado de separación que se alcanza en un proceso de destilación molecular es función de las volatilidades relativas de los componentes y de las resistencias al transporte en la fase líquida y su interacción con la resistencia interfacial intrínseca de la cinética molecular. Cuando una mezcla líquida se evapora, la interfase vapor-líquido se enfría y la composición de las especies más volátiles disminuye. Esto conduce a la existencia de fuerzas impulsoras para la transferencia difusiva de masa y calor. El flujo de evaporación introduce un transporte convectivo que se combina con el movimiento del producto a evaporar. Todas estas resistencias afectan a la velocidad de evaporación y a la pureza del producto [8]. El precalentamiento de la alimentación hasta una temperatura cercana a la de la superficie de evaporación aumenta la eficiencia de la operación [9]. Rossi et al. [10] modelaron esta operación mediante redes neuronales artificiales para representar el proceso de concentración por destilación molecular de omega-3 proveniente de aceite de calamar. Gayol et al [11] modelaron esta operación con un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, basado en los principios de los Fenómenos de Transporte y fue resuelto mediante un método implícito de diferencias finitas. Se ha estudiado esta operación para la recuperación de escualeno del aceite de amaranto [12], la purificación de ácido dodecanoico [13] y la producción de monoacilglicérols a partir de aceite de sardina [14], entre otros.

El objetivo de este trabajo fue reducir la acidez del aceite de maíz ácido y determinar su composición en tocoferoles.

## 2. Materiales y Métodos

Se utilizó una muestra de un lote de producción del aceite de maíz ácido, con 9.44% de ácidos grasos. Las muestras fueron almacenadas a una temperatura de 18 °C.

Se realizó la destilación molecular en el equipo Pedroni DCC4, con un área de transferencia de calor de 4 dm<sup>2</sup>, a una presión de 5.10<sup>-5</sup> atm, con flujos de alimentación 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 ml/min a las temperaturas de destilación 110, 130, 140, 150, 160, 170, 180 y 190 °C, por triplicado y se calcularon los valores medios y las desviaciones estándar en cada caso. Estas temperaturas son menores al punto de humeo del aceite de maíz, que se encuentra entre 230 – 238 °C [2].

La determinación de tocoferoles del AMA y sus productos de destilación se realizó mediante cromatografía gaseosa con el método AOCS Ce 7-87. Se determinó el porcentaje de ácidos grasos libres mediante el método AOCS 5a-40.

## 3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran los valores medios y las desviaciones estándar de los resultados del rendimiento de la destilación molecular, para las temperaturas y flujos de alimentación ensayados.

Tabla 1: Resultados del rendimiento de la destilación molecular del aceite ácido de maíz, %R/F, para diferentes temperaturas  $T$  (°C) y flujos de alimentación  $F_v$  (mL/min)

		%R/F							
$F_v \backslash T$		110	130	140	150	160	170	180	190
0,5		95,0±0,6	94,0±0,6	93,5±0,6	92,0±0,5	86,0±0,6	75,0±0,9	66,2±0,7	62,3±0,9
1,0		95,0±0,7	94,8±0,6	94,0±0,8	94,1±0,6	87,0±0,7	85,9±0,6	71,0±0,8	66,0±0,8
1,5		95,1±0,6	95,0±0,6	94,5±0,5	93,5±1,0	91,0±0,7	90,0±0,9	77,9±0,6	72,0±0,8
2,0		95,2±1,0	95,1±0,9	95,1±0,8	93,7±0,5	93,7±0,5	92,6±0,4	86,5±0,7	80,3±0,9

En la Figura 1 se muestran los resultados del rendimiento de la destilación molecular a diferentes temperaturas y flujos volumétricos de alimentación. El rendimiento se expresa como el porcentaje de alimentación que se obtiene como residuo.

Se observa que a mayores temperaturas disminuye el rendimiento del residuo para cualquier flujo volumétrico de alimentación. Entre 110 °C y 150 °C el rendimiento es similar para los diferentes flujos de alimentación, un 93,3 % en promedio. A 190 °C el rendimiento oscila entre un 62,3 % y un 80,3 % para los flujos volumétricos 0,5 y 2,0 ml/min respectivamente. Este comportamiento se debe a que a mayores temperaturas de destilación, para un flujo dado, es mayor la fracción de alimentación que pasa a la fase vapor, se condensa en la superficie refrigerada y constituye el destilado. Este resultado también fue observado en la destilación molecular del destilado de desodorización de aceite de girasol [15].

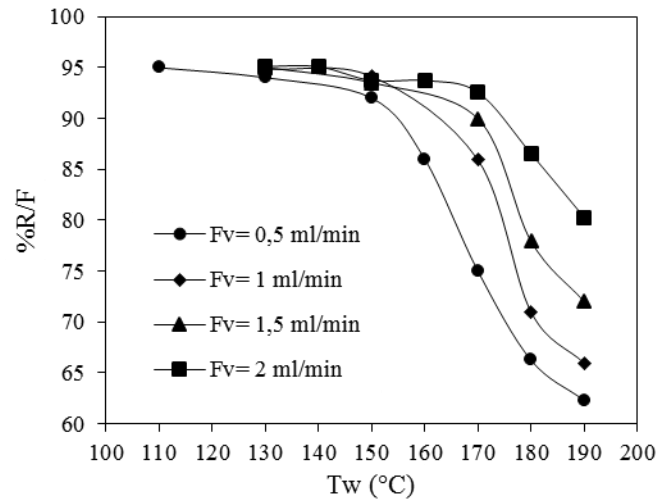


Figura 1: Rendimiento del residuo de la destilación molecular %R/F (% p/p) en función de la temperatura de destilación  $T_w$  (°C), con el flujo volumétrico  $F_v$  (ml/min) como parámetro. Elaboración propia

La Figura 2 muestra el porcentaje de ácidos grasos en el residuo (%AGR) de la destilación molecular del AMA, para diferentes temperaturas de destilación  $T_w$  (°C) y con el flujo volumétrico de alimentación  $F_v$  (ml/min) como parámetro. Se observa que al aumentar la temperatura de destilación el %AGR disminuye para todos los valores del flujo de alimentación y para una temperatura fija se logran residuos con menores valores de acidez al disminuir el flujo de alimentación. Se obtiene un porcentaje de acidez menor al 0,3 % con una temperatura de destilación de 190 °C, con flujos de alimentación de 0,5 y 1,0 ml/min. Un comportamiento similar presenta la destilación molecular del destilado del desodorizado de aceites vegetales informado por Pramparo et al. [15].

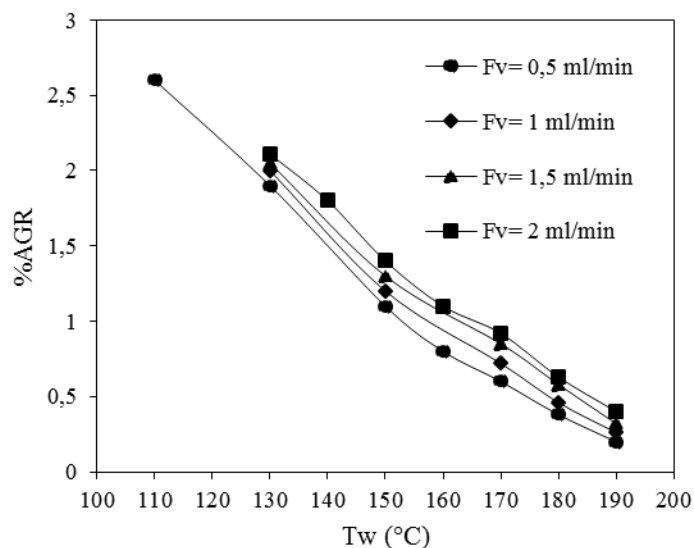


Figura 2: Porcentaje de ácidos grasos en el residuo %AGR (% ácido oleico) en función de la temperatura de destilación  $T_w$  (°C), con el flujo volumétrico  $F_v$  (ml/min) como parámetro. Elaboración propia

En la Figura 3 se muestra un cromatograma del aceite de maíz ácido en la que se aprecia la presencia de tocoferoles. Como resultado se encontró un 0,5 % de  $\alpha$ -tocoferol ((2R)-2,5,7,8-tetrametil-2-[(4R,8R)-4,8,12-trimetiltridécil]-3,4-dihidrocroman-6-ol). Moreau y Johnston [16] han informado que la composición en tocoferoles totales de un aceite de maíz estudiado fue de 0,107 %.

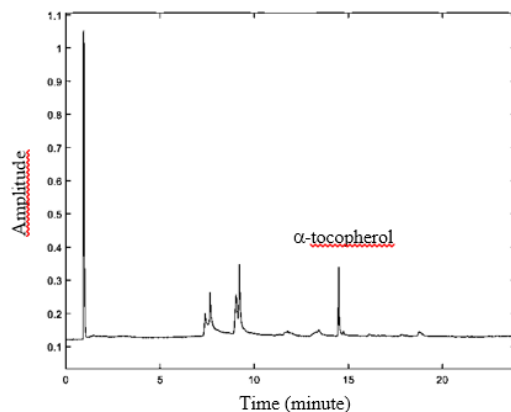


Figura 3: Cromatografía gaseosa para  $\alpha$ -tocoferol de aceite de maíz ácido.  
Elaboración propia

En la Figura 4 se muestra la cromatografía gaseosa del destilado obtenido a 190°C y un flujo de alimentación Fv de 0,5 ml/min. La composición en  $\alpha$ -tocoferol es de 1,34 %.

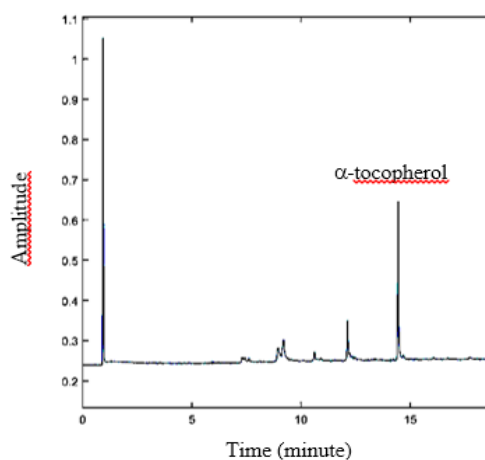


Figura 4: Cromatografía gaseosa para  $\alpha$ -tocoferol del destilado a 190 °C y Fv=0,5 ml/min.  
Elaboración propia

#### 4. Conclusiones y recomendaciones

La destilación molecular del aceite de maíz ácido proporciona un residuo con una acidez menor al 0,3 %, con una temperatura de destilación de 190 °C y en un rango de 0,5 a 2,0 ml/min como flujo de alimentación. Este producto posee la acidez exigida para su consumo como aceite comestible. El rendimiento óptimo es de aproximadamente 63%, y el producto restante, destilado, es un producto de importante valor agregado por su alta composición en tocoferoles, mayor al 1%.

Es recomendable además realizar un estudio sobre el índice de peróxidos y el perfil de ácidos grasos, como así también otros aspectos que aseguren la calidad alimentaria de este aceite.

Este trabajo muestra la posibilidad de dar agregado de valor a un subproducto de la industria del bioalcohol, pero es necesario realizar un estudio de mercado y de costos para conocer la rentabilidad de la aplicación de la destilación molecular con el objetivo de recuperar el aceite y obtener tocoferoles versus su destino como insumo para la elaboración de biodiesel.

## **5. Referencias**

- [1] Código alimentario argentino [en línea]. Capítulo VII. [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO\\_VII.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_VII.pdf)
- [2] Fereidoon Shahidi (2005) *Bailey's Industrial Oil And Fat Products*. 6 volumes set-Wiley-Interscience
- [3] Pina G.C.; Meirelles A.J.A. (2000). Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 77 (5), 553-559.
- [4] Firman L.R.; Ochoa N.A.; Marchese J.; Pagliero C.L. (2013). Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 431, 187-196.
- [5] Fregolente L.V.; Moraes E.B.; Martins P.F.; Batistella C.B.; Wolf Maciel M.R.; Afonso A.P.; Reis M.H.M. (2006) Enrichment of natural products using an integrated solvent-free process: Molecular distillation. *Institution of Chemical Engineers Symposium series 2006*; 152; 648-56
- [6] Micov M.; Lutisan J.; Cvengros J. (1997). Balance equations for molecular distillation. *Separation Science and Technology*. 32, 3051-3066.
- [7] Perry E.S.; Hecker J.C. (1951). Distillation under high vacuum. Weissberger (Ed.) *Techniques of Organic Chemistry*, vol. 4, Interscience Publishers, New York, 495-602.
- [8] Bose A.; Palmer H. (1984). Influence of heat and mass transfer resistances on the separation efficiency in molecular distillations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 23, 459-465.
- [9] Cvengros J.; Lutisan J.; Micov M. (2000). Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*. 78, 61-67.
- [10] Rossi P.; Gayol M.F.; Renaudo C.; Pramparo M.C.; Nepote V.; Grosso N.R. (2014). The use of artificial neural network modeling to represent the process of concentration by molecular distillation of omega-3 from squid oil. *Grasas y Aceites* 65 (4), e052.
- [11] Gayol M.F.; Pramparo M.C.; Miró Erdmann S.M. (2017). Methodology for predicting oily mixture properties in the mathematical modeling of molecular distillation. *Grasas y Aceites* 68 (2), e193.
- [12] Babeanu N.; Nita S.; Popa O.; Ioan Marin D. (2016). Squalene recovery from amaranth oil by short path distillation. *Journal of Biotechnology*. 231, 10.
- [13] Yu J.; Yuan X.; Zeng A. (2015). A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 23 (3), 499-504.

- [14] García Solaesa A.; Sanza M.T.; Falkeborgb M.; Beltrána S.; Guob Z. (2016). Production and concentration of mono-acylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry*. 190, 960–967.
- [15] Pramparo M.; Prizzon S.; Martinello M.A. (2005) .Study of purification of fatty acids, tocopherols and sterols from deodorization distillate. *Grasas y Aceites*, 56 (3), 228-234.
- [16] Moreau R.A.; Hicks K.B.; Johnston D.B. (2010). The composition of crude corn oil recovered after fermentation via centrifugation from a et al. commercial dry grind ethanol process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 87, 895.