

OBTENCIÓN DE ACEITE DE NEEM USANDO TÉCNICAS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES

ALEJANDRA MEZA ¹, ARMANDO VIZCAYA ¹, FRANCISCO YÁNEZ ¹

¹ Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química. Email: alejamezavila@hotmail.com

Recibido: mayo 2015

Recibido en forma final revisado: diciembre 2015

RESUMEN

Las técnicas de extracción no convencionales han ganado importancia en el campo de obtención de extractos a partir de matrices vegetales debido a que permiten superar los inconvenientes presentados por la extracción convencional. Las extracciones con microondas y con ultrasonido han sido las más exitosas hasta el momento. El presente trabajo muestra la evaluación y comparación de las mencionadas técnicas con la extracción convencional y la extracción supercrítica con el fin de verificar su competitividad y factibilidad para lograr la extracción del aceite de Neem (*Azadirachta Indica A. Juss*) a partir de sus hojas y semillas. Los resultados evidencian que usando etanol como solvente con ambas técnicas es posible incrementar el rendimiento en alrededor de 40%p/p para llevarlo a un máximo de 66%p/p para las hojas. Mientras que con las semillas sólo en la extracción con microondas se logró un pequeño incremento (6%p/p) que, considerando las diferencias en las magnitudes de los requerimientos energéticos por el escaso tiempo de proceso, la mantiene como una alternativa competitiva.

Palabras clave: extracción, convencional, supercrítica, microondas, ultrasonido, Neem

NEEM OIL EXTRACTION USING CONVENTIONAL AND NON CONVENTIONAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The non conventional extraction techniques have gained relevance in the field of preparation of extracts from plant matrices because they allow to overcome the drawbacks presented by the conventional extraction. Extractions with microwave and ultrasound have been the most successful so far. This paper presents the evaluation and comparison of these techniques with conventional extraction and supercritical extraction, in order to verify its feasibility and competitiveness to achieve the extraction of Neem (*Azadirachta Indica A. Juss*) oil from its leaves and seeds. The results show that using ethanol as solvent, with both techniques, is possible to increase performance by about 40% w/w, to achieve a maximum of 66% w/w for the leaves. While, in the case of the seeds in the microwave extraction, only a small increase (6% w/w) was achieved which considering the differences in the magnitudes of the energy requirements due to the short time process, it remains as a competitive alternative.

Keywords: extraction, conventional, supercritical, microwave, ultrasound, Neem

INTRODUCCIÓN

La extracción de sustancias líquidas concentradas a partir de matrices vegetales sólidas ha sido un campo de aplicación de la ciencia desde épocas inmemorables, cuando el hombre se dio cuenta de la posibilidad de extracción de ciertos aromas y sabores a partir de partes y secciones tanto de flores como frutos. El empleo de las sustancias extraídas tanto en la perfumería como luego en la cocina y en la medicina mostró el amplio campo que la industrialización de este tipo de proceso puede tener.

Los aceites esenciales se definen como los productos volátiles de origen vegetal, responsables de la fragancia de ciertas partes de la planta obtenidos por un proceso físico simple como arrastre por vapor de agua. De manera general, en la actualidad, estos extractos son obtenidos específicamente de: flores, hojas, semillas, raíces, tallos y cortezas. Debido a que existen diferencias en la composición entre las partes de la planta, la selección de una materia prima en especial (específicamente una parte de la planta) determinará las características del aceite producido (Ramos, 2002). El sitio y las condiciones de cultivo, así como la variedad y el estado

de la planta cultivada, también tienen un efecto importante en la composición de los compuestos presentes en cada parte de la planta, ya que son parámetros que influyen en la calidad del extracto obtenido (Ortuño, 2006).

Pero la mayor influencia sobre la calidad del extracto la tiene el proceso seleccionado para la extracción, ya que las condiciones a las cuales se lleva a cabo (temperatura, tiempo y presión) determinan las características finales que tendrá el aceite obtenido y utilidad para una aplicación específica.

Las técnicas utilizadas para lograr la obtención de los aceites a partir de las plantas desde los inicios de su empleo han sido: hidrodestilación, prensado/raspado, extracción con solventes y la extracción supercrítica (Olaya *et al.*, 2003). Todas excepto la última se engloban dentro de la categoría de convencionales (EC) debido a su amplio uso y a la simplicidad del proceso involucrado. La extracción supercrítica (ESC) fue desarrollada más recientemente incorporando principios operacionales más complejos que permiten, trabajando a condiciones de presión y temperatura en las cuales el solvente se comporta como supercrítico, lograr la extracción aprovechando la mejora en el poder disolvente del fluido que se obtiene bajo estas nuevas condiciones. Para lograrlas se requieren equipos especiales que soporten el nivel superior de presión necesario, por lo que este tipo de extracción se considera no convencional (ENC).

Los procesos convencionales son los que han tenido la mayor aplicación pero su industrialización no ha sido fácil debido a su alto consumo de energía y de solvente. Técnicas posteriores como la ESC han mejorado notablemente la calidad del producto pero no han reducido los requerimientos energéticos del proceso. En las últimas dos décadas han comenzado a surgir otras alternativas como la extracción con microondas (EM) y la extracción con ultrasonido (EU) en la competencia por reducir estos requerimientos. Ya ha sido expuesto (Elkhorri *et al.*, 2007) que con su uso existe una reducción notable en los tiempos, consumo de energía y cantidad de solvente empleado permitiendo obtener rendimientos y calidad competitivos con los de las técnicas tradicionales.

Debido a lo novedoso de su uso, es necesario establecer su viabilidad para la utilización con distintas partes de la planta y plantas de diferente naturaleza con el fin de obtener un extracto o material en particular. Además, la comparación de los resultados con los obtenidos con las técnicas usadas tradicionalmente permitiría establecer su competitividad. El presente trabajo tiene como objetivo establecer las

condiciones apropiadas para la extracción a partir de semillas y hojas del árbol de Neem usando tanto las técnicas convencionales como las no convencionales (ESC, EM y EU) y realizar la comparación de los resultados para establecer la viabilidad de uso de estas últimas.

El Neem (*Azadirachta indica*) es un árbol medicinal legendario de la India que ha crecido con el asentamiento humano y ha sido una parte integral de la forma de vida indígena durante siglos (Singh, 2009). Es subtropical y crece en África, la India y en muchas partes de Asia. Todas las partes del árbol, las hojas, la corteza, las raíces y muy especialmente las semillas se conocen desde hace siglos (Beresford-Kroeger, 2004), debido a la presencia en hojas, semillas y corteza de los compuestos que tienen un amplio espectro de acción contra bacterias, virus, insectos y nematodos, y que aparentemente no tienen efectos nocivos sobre los seres humanos (Lowell *et al.*, 2004).

Actualmente los extractos de esta planta son ampliamente usados en la formulación de insecticidas y en la medicina tradicional para el tratamiento de una variedad importante de enfermedades como el cáncer, diabetes, enfermedades del corazón y de la piel, entre otras.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El montaje experimental para la destilación convencional (figura 1) consistió de un Soxhlet (ES-01) debidamente conectado a un condensador vertical (C-01) y a un matraz (M-01) de 500 o 1000 ml, según se requiera, colocado sobre una manta de calentamiento (MC-01) como fuente de energía.

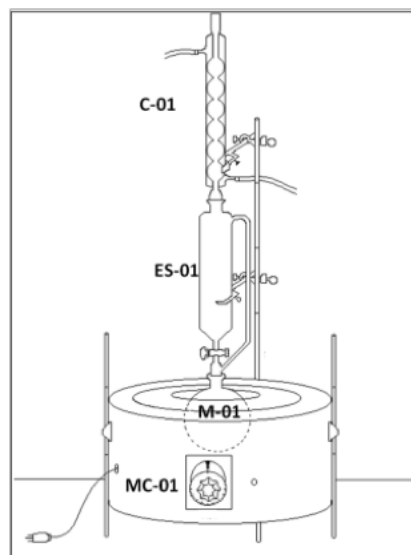


Figura 1. Equipo empleado para la extracción convencional

En el caso de la ESC se dispuso de un montaje (figura 2) conformado por dos secciones: una de alimentación y presurización del CO₂, y una de extracción y separación. En la inicial, se dispone de la alimentación de CO₂ a través de un contenedor o bombona (B-01), el CO₂ se lleva a un recipiente presurizado (RP-01) (presión máxima de trabajo 4500psig) rodeado de una resistencia eléctrica y que posee un indicador de temperatura (TI-01), este sistema está conectado al recipiente de extracción o reactor (R-01) de 700 ml de capacidad (presión de operación hasta 3000 psi), luego del cual se produce la descarga del sistema que se hace a través de una válvula (V-01) hacia un recipiente de recolección (S-01). Todo el sistema tiene incorporado válvulas de alivio y medidores de presión y temperatura para el control del proceso.

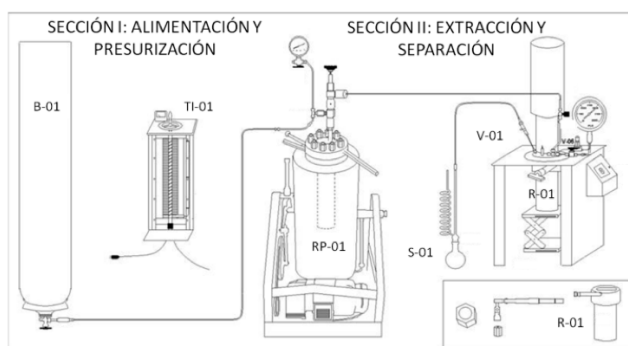


Figura 2. Esquema del equipo de ESC

En el caso de la EU y EM, los equipos empleados consistieron en un Baño ultrasonido Marca Elmasonic modelo C78224 Singen/HTW con una potencia de 500Watts y una frecuencia de 60Hz, y un microondas comercial marca Sharp modelo No. R520LW, 1200watts de potencia con una frecuencia de 2450MHz.

Posteriormente se filtró la muestra por gravedad y la masa se determinó a través de una balanza digital marca OHAUS Adventurer, con capacidad máxima de 200 g ($\pm 0,0001$ g). La densidad fue medida usando un picnómetro de 10 ml de capacidad.

En el caso de las semillas, la materia prima consistió en la pulpa de la semilla luego de retirada la cáscara y en el caso de las hojas, se trabajó con hojas secas. La selectividad fue determinada sometiendo los extractos a espectroscopia de infrarrojo en un equipo marca Nicolet modelo 380 FT-IR y se operó en modo de transformada de Fourier (FT-IR), en un intervalo espectral de 4000 - 400 cm⁻¹ y con una resolución de 4 cm⁻¹. Todas las muestras fueron analizadas en película entre celdas para líquidos infrarrojo con ventanas de bromuro de potasio (KBr).

El rendimiento fue determinado a partir de una relación de masas entre la muestra obtenida luego del proceso y la masa inicial de la muestra a tratar expresado en la ecuación (1), donde m_{ext} corresponde a la masa medida del extracto obtenido luego de la extracción (g), y m_m es la masa inicial de la muestra a ser extraída (g).

$$\%R = \frac{m_m - m_{ext}}{m_{ext}} \quad (1)$$

Para todas las técnicas (EC, ESC, EM y EU) se estudió la influencia de aquellas condiciones de trabajo que según la naturaleza del proceso pueden tener un mayor impacto en el rendimiento y en la calidad del extracto utilizando granos de café venezolano de la variedad arábica como materia prima. Las pruebas asociadas se hicieron variando la condición a estudiar de dos a cuatro niveles entre el máximo y el mínimo, y fijando el resto en las condiciones de máximo rendimiento obtenido, según el esquema apropiado para cada técnica. Se realizaron 3 repeticiones por nivel y variable estudiados con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Los resultados mostrados en la sección siguiente representan un promedio de estas mediciones por nivel y variable. El resumen de los valores y variables empleadas para cada técnica se presenta a continuación.

EC. Se estableció como carga inicial 25 g, 24 horas de duración (Armas *et al.*, 2007), temperatura ambiente (27°C) y presión atmosférica. Se realizaron pruebas con etanol y agua para verificar el poder de solvencia en el proceso y evaluar la posibilidad de usar un cosolvente en la ESC.

ESC. Las pruebas iniciales de variación de presión se realizaron en un rango de 1500-2100 psig con intervalos de 100 psig para las semillas y en un rango de 1300-1900 psig con intervalos de 300 psig para las hojas, a una temperatura de 27 y 30 °C respectivamente. Se utilizó una cantidad de materia prima de 50 g. La influencia de la temperatura se determinó con pruebas llevadas a cabo a 30, 40, 50 y 60 °C con una presión de 2100 psig para las semillas, y a 30, 45 y 60 °C con una presión de 1900 psig para las hojas. Además se verificó la influencia del cosolvente realizando pruebas con etanol a 2100 psig para las semillas, y con agua y etanol a 1300 psig para las hojas.

EM. Se realizaron pruebas para determinar la influencia del solvente: en el caso de las semillas se utilizó etanol, hexano, ciclohexano, xileno y acetato de etilo; y en el caso de las hojas: agua, etanol, propanol, hexano y ciclohexano. Se trabajó a 100 % de potencia y con un tiempo máximo para el cual el solvente no mostraba indicios de ebullición (para

evitar arrastre de los compuestos por evaporación). En el caso de la potencia, se varió entre 20 y 100 % con intervalos de 20 % para las semillas y con valores de 30, 50, 70 y 100 % para las hojas. Con el tiempo se trabajó con 4, 7 y 13 s para las semillas y 4, 6 y 7 s para las hojas.

EU. Se trabajó a 25 °C y 15 min para ambas matrices. En el caso de las hojas se realizó primero una evaluación de la influencia del solvente; los solventes empleados fueron: agua, etanol, propanol, hexano y ciclohexano. Luego se realizaron pruebas variando el tiempo con 15, 25 y 35 min para ambas matrices y en la evaluación de la influencia de la temperatura se varió este parámetro a 25, 30, 40 y 60 °C para las semillas, y 25, 40, 50 y 60 °C para las hojas.

RESULTADOS

Extracción convencional

Las primeras pruebas realizadas usando extracción convencional, buscaban establecer cuál de los solventes (agua o etanol) era el más apropiado para lograr el máximo rendimiento del proceso. Los resultados se muestran en la figura 3 para las hojas (contenido inicial de humedad 36 %) y para las semillas (contenido inicial de humedad 40 %). Se obtuvo un rendimiento mayor, alrededor de 57 %p/p, para las semillas en comparación con un 26 %p/p aproximadamente para las hojas, en magnitudes similares con ambos solventes a temperatura ambiente (aproximadamente 27°C).

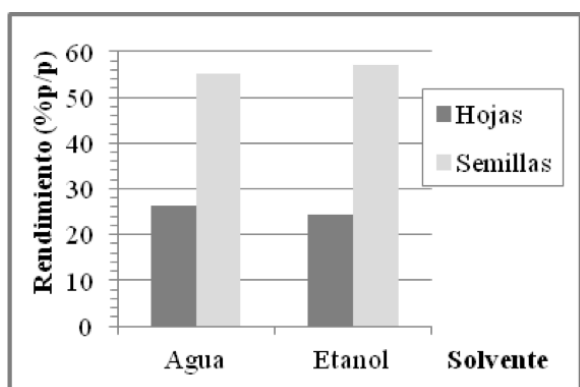


Figura 3. Influencia del solvente en el rendimiento de las pruebas de extracción convencional

Esta diferencia entre las semillas y las hojas puede deberse a que el tipo y la rigidez de la estructura o matriz vegetal que conforma el sólido es distinta, pudiendo ser más suave en la semilla por el tipo de célula vegetal que la conforma facilitando el proceso de apertura y rompimiento de las cavidades que contienen el aceite vegetal, al someterlas al calentamiento del proceso de extracción. Adicionalmente, la presencia de una cantidad pequeña de agua en las semillas

podría favorecer la extracción al vaporizarse por la acción del calentamiento, dejando abiertas las cavidades para el paso del fluido de extracción.

En el caso de las hojas, luego de las pruebas con etanol se observó un cambio de tonalidad en la matriz vegetal empleada (figura 4), además se tornaron quebradizas y ásperas; esto no fue observado cuando se utilizó agua como fluido de trabajo, por lo que se cree que el proceso de extracción en el primer caso (con etanol) fue más efectivo.

Seguidamente se realizó la caracterización de los extractos a partir de espectroscopia de infrarrojo. La figura 5 muestra los espectros obtenidos para la EC usando etanol y agua tanto para las hojas como las semillas.



Figura 4. Cambio de tonalidad de las hojas de Neem luego de la extracción con etanol

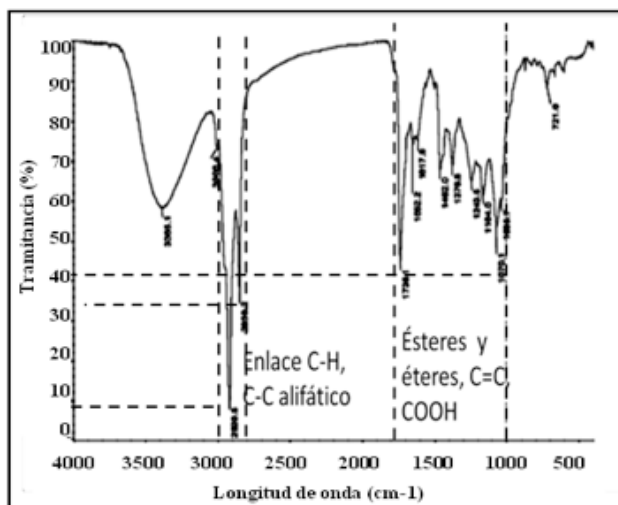
En el análisis de la muestra del extracto obtenido de las hojas con etanol (figura 5a) se obtuvieron los picos correspondientes a enlaces C=O, C=C, COC y CO (éteres y ésteres) que pueden indicar la presencia de terpenos (salaninna o azadirachtina), flavonoides (quercetina), esteroides (nimbosterol) y azúcares (galactosa) y los correspondientes a cadenas alifáticas (C-C y C-H) asociadas a ácidos grasos (como el oleico). El tamaño de éstos y el número de señales asociadas a cada tipo de compuesto podrían indicar una mayor presencia de ácidos grasos en el extracto

El espectro de infrarrojo del extracto obtenido de las hojas con agua (figura 5b) muestra un pico muy pronunciado en la zona relacionada con los OH (3000-3500cm⁻¹) por lo que podría existir un alto contenido de agua dentro del extracto o pudiera estar asociado a grupos OH pertenecientes a azúcares debido a la presencia de señales en la zona 1000-1100cm⁻¹ que los caracterizan. Adicionalmente, las señales encontradas entre 1000 y 1600cm⁻¹ pudieran pertenecer en

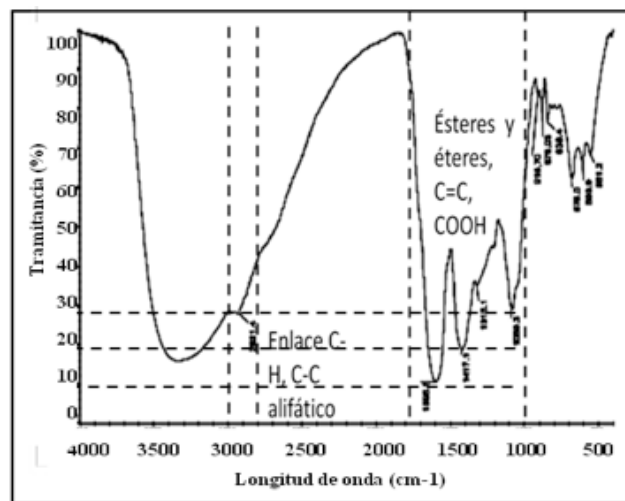
una alta proporción a compuestos terpénicos, flavonoides o esteroides típicos del extracto de Neem, que por lo pronunciado de las señales parecerían estar presentes en una proporción mayor en el extracto comparada con la obtenida para los azúcares.

Los resultados obtenidos con las semillas son equivalentes a los obtenidos con las hojas. En este caso se muestran en las figuras 5c y 5d los espectros correspondientes a los extractos obtenidos usando etanol y agua como solventes

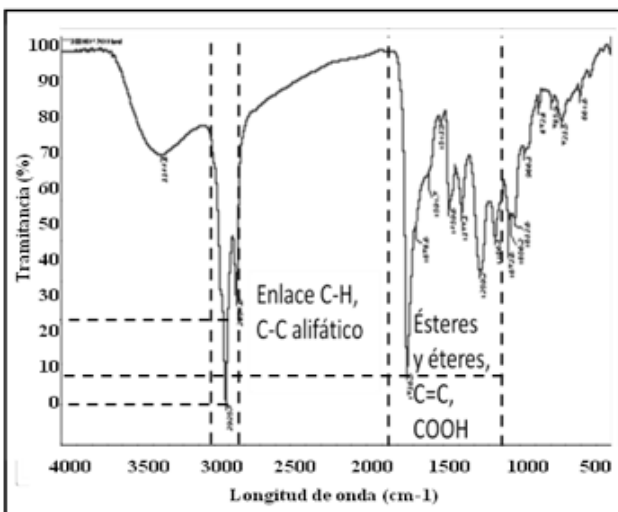
respectivamente. Las señales de los grupos asociados a los terpenos, flavonoides, esteroides y azúcares, y a los ácidos grasos se presentan nuevamente en el espectro de las semillas (figura 5c) en magnitudes diferentes a las presentadas en el espectro obtenido para las hojas (figura 5a), por lo que podría decirse que la calidad de ambos extractos es diferente con una proporción de terpenos, flavonoides y/o esteroides que pareciera ser mayor que la de azúcares y ácidos grasos.



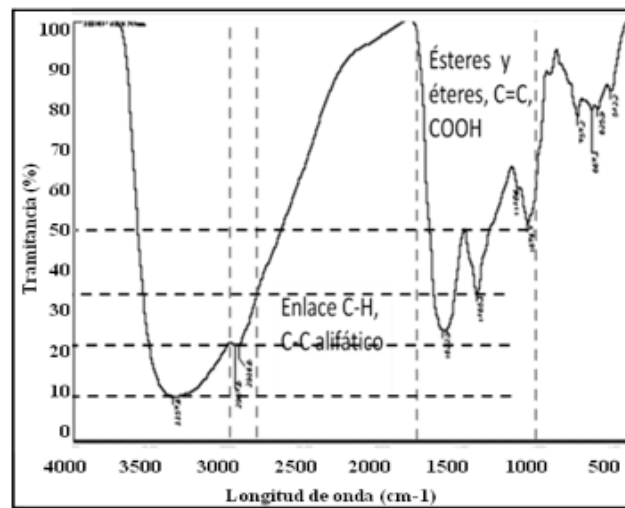
a) EC-Etanol- Hojas



b) EC- Agua- Hojas



c) EC- Etanol-semillas



d) EC- agua-semillas

Figura 5. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos por Extracción Convencional del Neem

Lo mismo ocurre al comparar el espectro obtenido usando agua (figura 5d) a partir de semillas, donde se muestran claramente las señales asociadas a los terpenos, flavonoides, esteroides y azúcares con una magnitud que pareciera ser mayor que la correspondiente a los ácidos grasos. La magnitud de las señales de los espectros obtenidos con agua

(figura 5b y 5d) es levemente diferente; encontrándose que en el caso de las semillas, las señales correspondientes a los grupos ésteres y éteres parecen ser de menor magnitud que en el caso de las hojas, por lo que su concentración en el extracto pudiera ser menor.

Extracción supercrítica

La evaluación de la influencia de la presión (figura 6) sobre el rendimiento en la extracción supercrítica arrojó como resultado que un incremento de presión permite obtener un mayor rendimiento del proceso. En este caso, la presión actúa como una fuerza que permite la entrada del solvente (CO_2) cuya densidad se incrementa con la presión y por lo tanto su poder disolvente (Ghasemi *et al.*, 2007, Yamini *et al.*, 2008) entre en contacto con los componentes constituyentes de la matriz diluyéndolos y facilitando su extracción. Igualmente, para presiones del mismo orden de magnitud se obtuvo un mayor rendimiento en el caso de las semillas en comparación al obtenido con las hojas; observando que nuevamente la estructura menos rígida favorece el proceso de extracción.

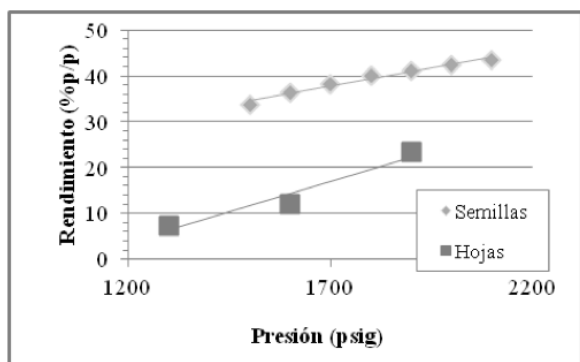


Figura 6. Influencia de la presión en la ESC de semillas y hojas de Neem

En el caso de la temperatura (figura 7), se encontró que el efecto sobre el rendimiento es menos pronunciado que en el caso de presión, ya que se obtuvo para ambas matrices un cambio del orden de 5-8 %p/p en el rendimiento para cambios en la temperatura de 40 °C, a diferencia de 10-15 %p/p de cambio obtenido al modificar la presión a un máximo de 600 psig. En general, el incremento de la temperatura permite aumentar ligeramente el rendimiento, debido a que la energía suministrada facilita la apertura de los poros favoreciendo la salida del contenido de la matriz vegetal y volatiliza en cantidades importantes los componentes presentes en la matriz, aunque produzca al mismo tiempo un decrecimiento en la densidad de CO_2 y por lo tanto en su poder solvente (Ghasemi *et al.*, 2007).

Extracción con Microondas y Extracción con Ultrasonido

El papel del tipo de solvente también fue revisado usando las técnicas de extracción con microondas y ultrasonido. En el caso de las hojas, la evaluación se realizó con ambas

técnicas (figura 8), obteniéndose que los solventes polares permiten obtener un mayor rendimiento que el que se obtiene con los solventes no polares.

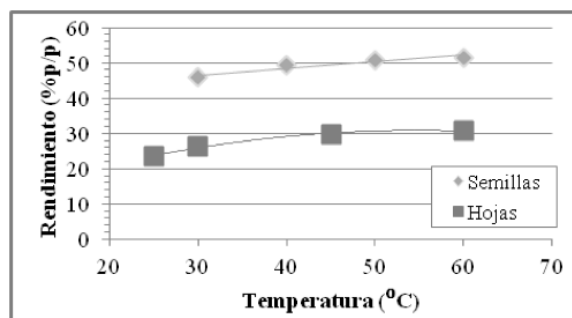


Figura 7. Influencia de la temperatura en la ESC de semillas y hojas de Neem

La diferencia en el rendimiento entre los dos tipos de solvente es superior, 6,5 %p/p, en el caso del microondas comparada con la obtenida en el ultrasonido, 3,6 %p/p, demostrando que la polaridad del solvente favorece más el desempeño del microondas como consecuencia de una mayor constante dieléctrica. Adicionalmente, el rendimiento promedio obtenido con el microondas para cada solvente es superior al obtenido con el ultrasonido, por lo que el calentamiento brusco causado por las ondas microondas, en el caso de las hojas, es más efectivo en el rompimiento y apertura de poros para lograr la extracción.

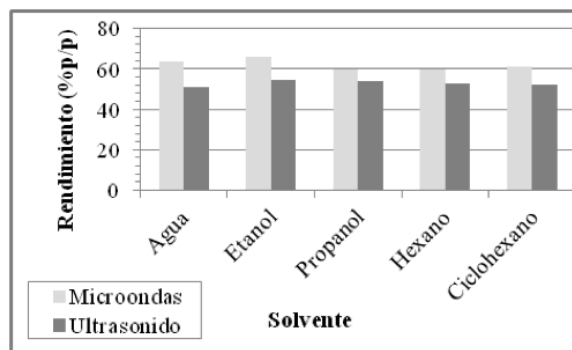


Figura 8. Influencia del solvente en el rendimiento de la EM y EU de las hojas de Neem

En el caso de las semillas (figura 9), la evaluación se realizó sólo con la extracción microondas. Los solventes empleados pueden dividirse en función de la magnitud de la constante dieléctrica de los mismos: valores muy altos, valores medios y valores bajos. En los valores altos se encuentra el etanol que posee una constante en el orden de 4 veces los valores de los restantes solventes (24,3), en los valores medios está el acetato de metilo con 6,02, y en los valores bajos, está el ciclohexano y el xileno con 2,02 y 2,57 y el hexano con 1,89.

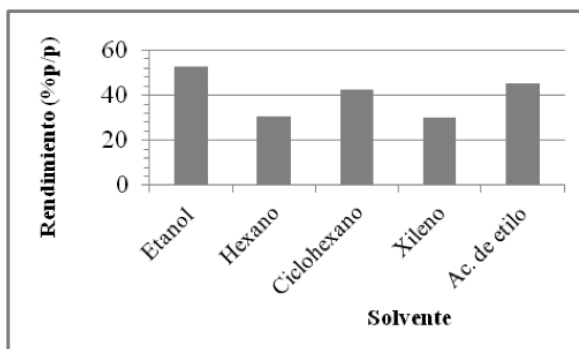


Figura 9. Influencia del solvente en el rendimiento de la EM de las semillas de Neem

En base a estos valores (figura 9) se puede establecer que el comportamiento de los solventes polares, en este caso, frente a las ondas microondas es favorecedor del proceso. Una constante dieléctrica alta favorece la extracción permitiendo un alto rendimiento, mientras que una baja constante dieléctrica disminuye la posibilidad de la extracción.

Este hecho está estrechamente ligado a la afinidad entre los compuestos presentes en la matriz y el solvente (Lamarque *et al.*, 2008). Los compuestos presentes en la matriz estudiada, básicamente ácidos grasos, azúcares y terpenos, son más afines a los alcoholes que a los compuestos no polares. Además el tamaño de la molécula del solvente también tiene un papel importante en la capacidad del mismo para penetrar la matriz vegetal. Es esperable que una molécula de mayor tamaño muestre mayores dificultades estéricas para lograr un ingreso efectivo en la matriz en comparación con una molécula de tamaño mucho menor. Por lo tanto el resultado obtenido es una suma de todos estos efectos sobre el proceso de transferencia de masa involucrado.

Las restantes pruebas realizadas con ambas técnicas utilizaron como solvente de extracción el etanol, ya que permitió obtener el máximo rendimiento en la extracción microondas tanto para las hojas como para las semillas.

Las variables claves de cada una de estas técnicas en función de su naturaleza son la potencia (microondas) y la temperatura (ultrasonido). Los resultados obtenidos en el caso de la potencia (figura 10) muestran que el incremento de la misma favorece el aumento del rendimiento del proceso (Veggi *et al.*, 2013). En el caso de las semillas, el valor determinado al 100% de potencia muestra una disminución importante con respecto al valor previo de potencia, lo cual no corresponde con la tendencia seguida por la variable estudiada al incrementar la potencia.

La definición del rendimiento empleada en el presente trabajo está basada en la cantidad de masa extraída del sólido, por lo que no es esperable que a mayor tiempo que la muestra esté sometida a la influencia de la energía microondas, la cantidad de masa extraída disminuya. Se considera luego de verificado este valor experimental, que el resultado pudiera estar asociado a cambios en la temperatura o pH dentro del medio solvente-matriz vegetal, durante el proceso de microondas que no fueron determinados ni considerados experimentalmente y que pueden influir directamente en la capacidad que tiene el solvente para interactuar con el contenido de la matriz vegetal. Estas variables pudieran influir directamente en el equilibrio dinámico que puede establecerse entre el soluto presente en el sólido y el solvente que lo rodea, modificándolo y por lo tanto cambiando la capacidad que tiene el solvente de extraer material de la matriz vegetal sometida al proceso.

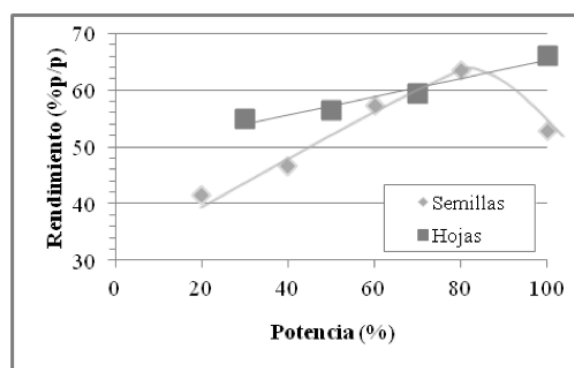


Figura 10. Influencia de la potencia en el rendimiento de la EM de las Hojas y Semillas de Neem

En el ultrasonido, la temperatura (figura 11) mostró tener un efecto poco significativo en el caso de las hojas, con una diferencia máxima de 4 %p/p entre el rendimiento mínimo y el máximo obtenido, y un poco más apreciable en el caso de las semillas, con una diferencia de 6,4 %p/p. Estas diferencias comparadas con la energía suministrada para llevar la mezcla desde 25 °C hasta 50 o 60 °C (temperatura máximas trabajadas) hacen poco atractivo desde el punto de vista económico trabajar con altas temperaturas en este proceso, en contraparte con las diferencias del orden de 10-20 %p/p obtenidas al modificar la potencia en el microondas desde 20 a 100 %. Los resultados muestran que el incremento de rendimiento esperado con la temperatura está directamente asociado al tipo de matriz con la cual se está trabajando (Wang *et al.*, 2006) comportamiento reportado en trabajos previos (Romdhane *et al.*, 2002).

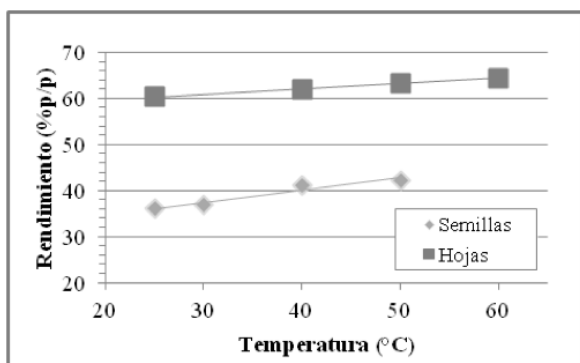


Figura 11. Influencia de la temperatura en el rendimiento de la EM de las Hojas y Semillas de Neem

En el caso del tiempo puede observarse en las figuras 12 y 13, que en la extracción con microondas (figura 12) el tiempo favorece el rendimiento al incrementar la cantidad de material que se puede extraer (Mandal *et al.*, 2007) logrando incrementar el rendimiento obtenido entre un 50 y 70%, al pasar de 4 a 7-13 segundos.

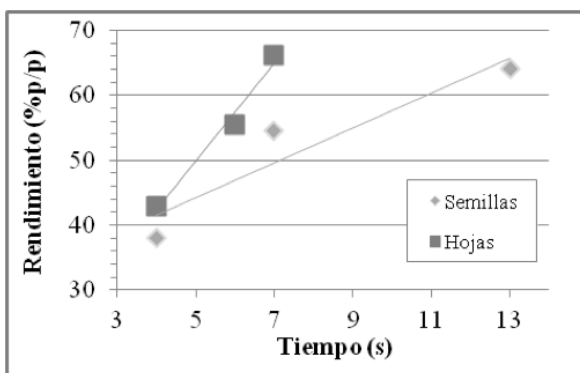


Figura 12. Influencia del tiempo en el rendimiento de la EM de las hojas y semillas de Neem

Mientras que en el caso del ultrasonido (figura 13) el tiempo no muestra un efecto significativo en el resultado del proceso, como sucedió con la temperatura, con variaciones de rendimiento del orden de 2-6 %p/p de diferencia modificando el tiempo de trabajo en 20 min.

Por último para complementar el estudio comparativo, se realizaron análisis con espectroscopia de infrarrojo. Los resultados de las cuatro muestras: hojas y semillas con EM y EU, se muestran en la figura 14. Los espectros obtenidos usando las dos técnicas de extracción son semejantes en las señales que se obtuvieron y tienen leves diferencias en la magnitud de las mismas. En el caso de las hojas, nuevamente al igual que en la EC, se obtuvieron las señales más escarpadas (con una mayor longitud) en el área 2800-3000 cm^{-1} , indicando que la cantidad de aceites grasos presente en el extracto pareciera ser mayor

que la correspondiente a los otros grupos posibles. En los espectros obtenidos para los extractos de las semillas, las señales correspondientes a éteres y ésteres parecieran ser de una mayor magnitud, por lo que se considera que la proporción de terpenos, flavonoides y esteroides pudiera haberse incrementado con respecto a la obtenida en el caso del extracto de la hoja. Al igual que en las hojas, la zona de éteres y ésteres presenta leves diferencias, que permiten predecir que la concentración de los grupos esperados es diferente.

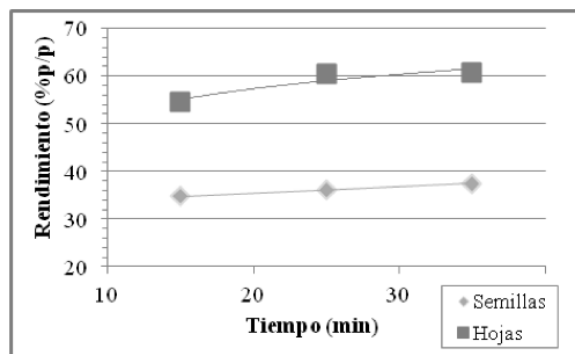


Figura 13. Influencia del tiempo en el rendimiento de la EU de las hojas y semillas de Neem

Al comparar estos espectros con los obtenidos en la EC con etanol (figura 5 a y c), nuevamente se obtienen semejanzas en la forma del espectro, mostrando una posible mayor proporción de ácidos grasos en el caso de las semillas y de los otros grupos esperados en el caso de las hojas. Existen leves diferencias en la magnitud que por simple revisión del espectro no es posible establecer y cuantificar.

CONCLUSIONES

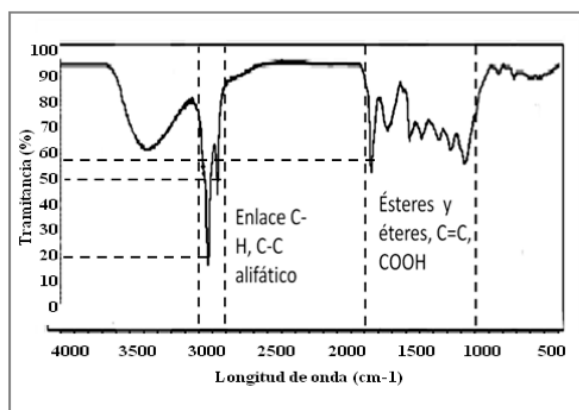
La evaluación comparativa para la extracción del aceite de Neem, usando EC y ENC, permitió demostrar la competitividad de las técnicas de EM y EU, al lograr rendimientos superiores con estas técnicas (EM 66,1 %p/p y EU 64,4 %p/p) a los obtenidos con ESC (30,6 %p/p) y EC (24,3 %p/p) en el caso de las hojas. En el caso de las semillas la EM permitió lograr el máximo rendimiento (64 %p/p) en comparación con un 57,1 %p/p obtenido por EC y un 51,5 %p/p obtenido por ESC, dejando como la técnica menos efectiva a la EU con un 41,0 %p/p.

Los resultados de las pruebas con EC, EM y EU, mostraron que el solvente más apropiado por su afinidad, y mayor rendimiento obtenido para el proceso de extracción con ambas matrices vegetales, fue el etanol, lo que demuestra la importancia de la polaridad y el tamaño de éste, así como su afinidad a los productos extraíbles, en el caso

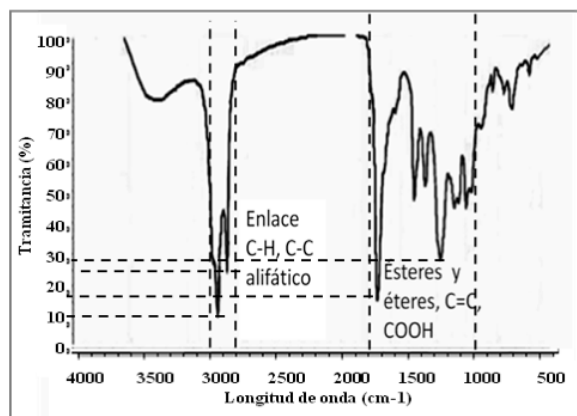
de la EM. Además la evaluación de la influencia de las variables claves de cada técnica permitió concluir que la presión y en menor magnitud la temperatura para la ESC, y la potencia y el tiempo en el caso de la EM tiene una influencia marcada en el rendimiento obtenible dentro del proceso. Mientras que en el caso de la EU, el rendimiento obtenido es prácticamente independiente tanto del tiempo como de la temperatura empleada en el proceso.

En cuanto a la calidad del extracto, fue posible verificar que utilizando las hojas como matriz vegetal, el extracto

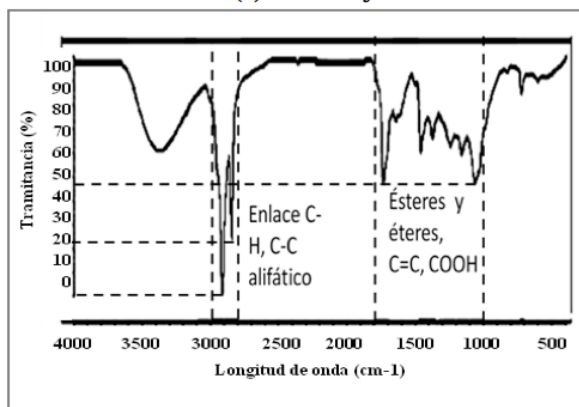
obtenido parece ser rico en ácidos grasos, mientras que al utilizar las semillas es factible obtener un extracto que pareciera tener mayor proporción en otros compuestos como terpenos, flavonoides, esteroides y azúcares. Además existen leves diferencias entre los espectros obtenidos para las distintas técnicas por lo que pareciera que la cantidad presente de estos compuestos característicos varía con la técnica empleada. La cuantificación de esta concentración no pudo realizarse debido a limitaciones económicas del proyecto desarrollado.



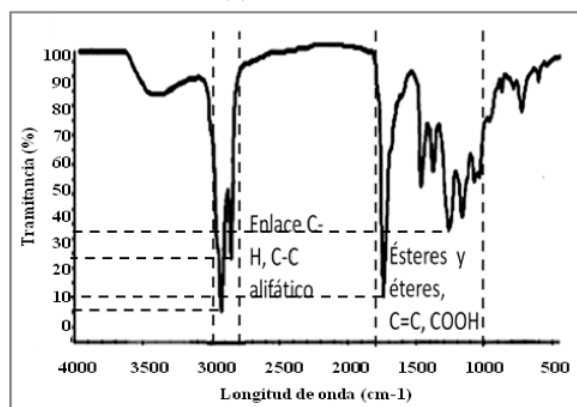
(a) EM- Hojas



(b) EM- Semillas



(c) EU-Hojas



(d) EU- Semillas

Figura 14. Espectros de Infrarrojo de los extractos obtenidos por EM y EU del Neem

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al CDCH-UCV por el financiamiento del proyecto N° PG- 08-00-7005-2007, titulado: Extracción de los aceites esenciales del Vetiver, y del árbol de Neem, a partir de las plantas correspondientes *Vetiveria Zizanoides* y *Azadirachta Indica A. Juss* usando diversas técnicas de extracción, que permitió realizar parte de las pruebas aquí reportadas.

REFERENCIAS

- GHASEMI E., YAMINI Y., BAHRAMIFAR N., SEFIDKON F. (2007). Comparative analysis of the oil and supercritical CO₂ extract of Artemisia. *J. Food Eng.* 79, 306–311
- YAMINI, Y., KHAJEH, M., GHASEMI, E., MIRZA, M., JAVIDNIA, K. (2008). Comparison of essential oil compositions of *Salvia mirzayanii* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods, *Food Chem.* 108(1): 341-346.

- LAMARQUE, A, MAESTRI D. (2008). Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica. Editorial Brujas. 128 págs
- MANDAL V., MOHAN Y. HEMALATHA S. (2007). Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal. *Plant Res Phcog Rev.* 1 (1), Jan-May.
- ROMDHANE, M., GOURDON, C. (2002). Investigation in solid-liquid extraction: Influence of ultrasound. *Chem. Eng. J.*, 87, 11–19.
- VEGGI P., MARTINEZ J., MEIRELESS M. (2013). Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice. Vol. 4 Food engineering series SpringerLink. Bucher. 238 pags.
- WANG L., WELLER C. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Tech.* 17 (6), 300-312.