

# Diagramas de equilibrio para la extracción con solvente de aceite e insecticida de semilla molida de nim

**R. Espinosa<sup>1\*</sup> y J. Martínez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)  
PO Box 5595, Managua, Nicaragua  
e-mail: [espinosa@ket.kth.se](mailto:espinosa@ket.kth.se)

<sup>2</sup>Dept. of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology (KTH)  
S-100 44 Stockholm, Sweden  
e-mail: [jmc@ket.kth.se](mailto:jmc@ket.kth.se)

## RESUMEN

En este trabajo se construyeron diagramas de equilibrio para la extracción con hexano de aceite de la semilla molida de nim (GNSK) y de la extracción posterior con etanol de insecticida de la GNSK sin aceite. Los datos experimentales fueron obtenidos a diferentes temperaturas, poniendo en contacto sólido y solvente en diferentes proporciones en frascos Erlenmeyer. Se suministró agitación y se mantuvo la temperatura controlada hasta alcanzar el equilibrio. La composición del extracto y del refinado se determinó separando los solventes por evaporación. Se propone ecuaciones para la curva de refinado y la curva de distribución. En ambas extracciones, la fracción de solución retenida dentro de la estructura celular del sólido molido aumenta con la temperatura. La concentración del extracto tiene más influencia en la cantidad de solución retenida para la extracción de insecticida que para la extracción de aceite. Para extractos diluidos, la concentración de soluto tiende a ser mayor en el extracto que en la solución retenida. Esta tendencia es más pronunciada cuando la temperatura aumenta. A temperaturas cercanas al punto de ebullición, hay mayor tendencia a la retención de solvente por el sólido, a cualquier concentración.

Palabras claves: aceite, equilibrio sólido-líquido, extracción con solvente, insecticida, nim

## ABSTRACT

Equilibrium diagrams for the extraction of oil from ground neem seed kernels (GNSK) with hexane and for the subsequent extraction of an insecticide mixture from deoiled GNSK with ethanol have been prepared from experimental data obtained at different temperatures. Solids and solvents, in different proportions, were kept in Erlenmeyer flasks provided with agitation in a bath of controlled temperature until equilibrium was established. The compositions of raffinate and extract were determined by separating the solvents by evaporation. Equations for raffinate curves and distribution curves are proposed. In both extractions, the fraction of solution retained inside the cellular structure of ground solid increases with temperature. The extract concentration has more influence on the amount of retained solution for the extraction of insecticide than for the extraction of oil. For dilute extracts, the solute concentration tends to be higher in the extract than in the retained solution. This tendency is more pronounced when temperature increases. At temperatures close to boiling point, the solvent is retained by solid instead, at any extract concentration.

Keywords: insecticide, neem, oil, solid-liquid equilibrium, solvent extraction

---

\*Autor para la correspondencia

## INTRODUCCIÓN

Las semillas del árbol nim (*Azadirachta indica* A. Juss) contienen aceite no comestible y compuestos triterpenoides con propiedades insecticidas contra una amplia variedad de insectos plaga (Schmuttere y Singh, 1995). Las formulaciones comerciales del insecticida de nim se basan en extractos de estas sustancias que son removidas de la semilla empleando principalmente solventes orgánicos. Se utiliza solventes no polares hidrofóbicos para remover el aceite, mientras que solventes polares hidrofílicos se usan para extraer los compuestos insecticidas. La fracción aceitosa contiene glicéridos saturados e insaturados, compuesto de azufre, triterpenos menos polares y ácidos grasos libres entre otros constituyentes. Por su parte, además de triterpenos, la fracción polar contiene compuestos solubles en agua tales como azúcares, glucósidos y amino ácidos entre otros. (Nagasampagi *et al.*, 1999). La semilla de nim contiene 30 a 40 % en peso de fracción aceitosa y entre 10 y 15 % de fracción polar, pero los compuestos insecticidas representan menos del 0.3 % de la semilla. Así que estos compuestos activos usualmente representan menos del 3 % de la fracción polar. (Pluymers, 1988; Jarvis *et al.*, 1999).

Gran parte de la literatura relacionada con la extracción de nim consiste de patentes que se enfocan mayormente en la descripción de diversos procedimientos de extracción y en la comparación de la efectividad de diferentes solventes (Nagasampagi *et al.*, 1999; Larson, 1985; Sankaram *et al.*, 1999; Moorty y Kumar, 1998; Roland y Blouin, 1996). Sin embargo, no proporcionan información técnica, tal como datos cinéticos y de equilibrio, útil para los cálculos relacionados con los procesos de extracción. Por esta razón, el propósito de este trabajo es obtener datos de equilibrio, específicamente para el método de extracción descrito por Larson (1985). Dicho método consiste en extraer primero completamente la fracción insecticida con hexano y después, lixiviar el sólido libre de aceite con etanol para remover la fracción polar.

Para el trabajo experimental, se asumió que durante la respectiva extracción, tanto la fracción aceitosa como la fracción polar se comportaban como una sustancia. Por esto, la fracción aceitosa se denota simplemente como aceite, y la fracción polar es llamada insecticida. Continuando con esta misma lógica, las soluciones de hexano-aceite y de etanol-insecticida se consideran como mezclas de dos componentes.

## METODOLOGÍA

Los experimentos de equilibrio de extracción sólido líquido se llevaron a cabo para los dos sistemas solvente-sólido: hexano-aceite-GNSK a 313 y 333 K; y etanol-insecticida-GNSK sin aceite a 303, 323 y 343 K.

### *Materiales*

La semilla molida de nim, GNSK, se adquirió de la industria "Investigaciones Orgánicas" (Managua, Nicaragua). Este producto es el resultado de procesar fruto de nim cosechado en diferentes zonas climáticas de Nicaragua. La GNSK sin aceite se obtuvo removiendo con hexano completamente el aceite de la GNSK en un extractor soxhlet durante 12 horas. Ambos sólidos, fueron tamizados para trabajar con partículas en un rango de 0.5 a 1.4 mm. El tamaño medio de partícula fue de 0.93 mm y 0.89 mm para la GNSK y la GNSK sin aceite, respectivamente.

Se utilizaron solventes de grado comercial. El hexano fue adquirido del distribuidor local de Exxon Chemicals (Managua, Nicaragua). El etanol de 93 % en peso, fue comprado en la destilería Induquinisa (León, Nicaragua).

El contenido de soluto de ambos sólidos se determinó por extracción con el correspondiente solvente en un extractor soxhlet. El contenido promedio de aceite en la GNSK fue de 47 % en peso; el 53 % complementario corresponde al sólido no soluble en hexano llamado GNSK sin aceite. El contenido promedio de insecticida de la GNSK sin aceite fue de 28 %. El sólido insoluble final, libre tanto de aceite como de insecticida, se denomina sólido agotado.

La composición de ácidos grasos del aceite de nim, determinada por GLC, es: oleico 43.31 %, linoleico 21.29 %, linolénico 0.69 %, esteárico 18.31 %, palmítico 14.82 % y trazas de mirístico y margárico. Estos valores son similares a valores reportados previamente (Kalayasiri *et al.*, 1996; Kaushik y Vir, 2000).

#### *Procedimiento experimental*

Soluciones de hexano-aceite de diferente concentración se prepararon mezclando hexano y aceite en diversas proporciones. Por su parte, las soluciones de etanol-insecticida se prepararon diluyendo o concentrando en un rotaevaporador, los extractos de insecticida previamente obtenidos en el extractor soxhlet. Se requiere este procedimiento debido a que el insecticida concentrado o seco muestra solubilidad parcial en el etanol.

La solución y el sólido seco correspondientes se mezclaron en frascos Erlenmeyer de 100 ml provistos de tapón. Los frascos se sumergieron en termostatos para mantenerlos a temperatura constante y se suministró agitación por medio de agitadores magnéticos.

Se realizaron experimentos preliminares para establecer los tiempos de contacto adecuados para alcanzar el equilibrio. Durante estos experimentos se midió la composición del extracto para conocer su variación con el tiempo. Para ambas extracciones se estableció un tiempo de 24 h.

En los experimentos de equilibrio, luego de las 24 horas se removió la fase líquida (el extracto) con una jeringa y la fase sólida húmeda (el refinado) se mantuvo en el frasco. Se colocó una pieza de cedazo dentro del frasco para evitar el drenado de sólido. Por tanto el extracto se puede considerar libre de sólido insoluble. Posteriormente, se evaporó el solvente tanto del extracto como del refinado.

#### *Cálculos*

Se aplicó balances de masa para calcular la composición como una relación másica entre un

componente y la solución contenida en la fase (Treybal, 1980).

Las composiciones de soluto ( $X_s$ ) y de sólido insoluble ( $X_i$ ) en el refinado se calcularon con:

$$X_s = \frac{\text{masa de soluto en refinado}}{\text{masa de solución en refinado}} \quad (1)$$

$$X_i = \frac{\text{masa de sólido insoluble en refinado}}{\text{masa de solución en refinado}} \quad (2)$$

El recíproco de  $X_i$  corresponde al llamado factor de retención el cual es la relación másica entre la solución retenida y el sólido insoluble. Cuanto mayor es  $X_i$ , menor será el factor de retención. Los resultados son discutidos posteriormente también en términos de este factor de retención.

Las composiciones de soluto ( $Y_s$ ) y de sólido insoluble ( $Y_i$ ) en el extracto se obtuvieron con:

$$Y_s = \frac{\text{masa de soluto en extracto}}{\text{masa de solución en extracto}} \quad (3)$$

$$Y_i = \frac{\text{masa de sólido insoluble en extracto}}{\text{masa de solución en extracto}} \quad (4)$$

Ya que no hay sólido insoluble en el extracto,  $Y_i$  será siempre cero en este trabajo.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los datos experimentales y las curvas de regresión se graficaron en los diagramas de equilibrio mostrados en la Fig. 1 para el sistema hexano-aceite-GNSK y en la Fig. 2 para el sistema etanol-insecticida-GNSK sin aceite. En el diagrama de solubilidad (gráfico superior) se grafican la curva de refinado ( $X_i$  como función de  $X_s$ ) y la curva de extracto ( $Y_i$  como función de  $Y_s$ ). En ambos sistemas la curva de extracto es una línea horizontal sobre el eje x. También se graficaron líneas de unión (líneas discontinuas) como una forma alternativa de analizar la distribución del soluto entre las fases. El gráfico inferior muestra la curva de distribución la cual corresponde a  $X_s$  como función de  $Y_s$ .

*Hexano-Aceite-GNSK*

Para el sistema hexano-aceite-GNSK, en los diagramas de solubilidad se observa una ligera disminución de  $X_i$  con  $X_s$ . Ver Fig. 1. La disminución de  $X_i$ , que corresponde a un incremento en el factor de retención, se ha observado en otros estudios (Treybal, 1980; Dibert y Cros, 1989) y es el comportamiento esperado cuando la concentración de soluto aumenta. Por su parte, la ligera disminución en  $X_i$  con la temperatura puede tener explicación en el rol de la estructura del sólido en la extracción. Las partículas sólidas actúan como pequeñas bolsas que se expanden y atrapan la mayoría de la solución dentro del sólido insoluble. Por tanto, la disminución en  $X_i$  al aumentar la temperatura sugiere que el sólido se expande más cuanto mayor es la temperatura y por tanto más solución es retenida dentro del sólido insoluble.

En el caso de la extracción de aceite, las curvas de distribución son líneas rectas en paralelo pero ligeramente por debajo de la línea diagonal (note que las líneas de unión tienen pendiente negativa). Esto significa que la concentración de soluto en la solución retenida en el refinado es menor que la concentración de soluto en el extracto; lo cual indica que hay una retención preferencial de hexano en el sólido. Además, la distribución de soluto entre el refinado y el extracto no se ve afectada por la concentración del extracto o la temperatura.

Debido a que temperaturas superiores a 333 K pueden destruir muchos de los compuestos activos del insecticida (Blue y Roitberg, 1999), desde el punto de vista de estabilidad del producto es preferible realizar la extracción a menor temperatura. Considerando esto, el comportamiento del equilibrio discutido

$$X_i = 0.2076 + 1.1913 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{2261.15}{T}\right)(1.7103 - X_s); R^2 = 0.454 \quad (6)$$

De igual manera, la ecuación para la curva de distribución es:

$$X_s = 0.1711 - 3.4240 \exp\left(\frac{-406.1}{T + 273.15}\right)(0.2084 - Y_s); R^2 = 0.987 \quad (7)$$

En la Fig. 1, las ecuaciones (6) y (7) son representadas por líneas continuas.

previamente, representa una ventaja técnica. A temperaturas menores, menos solución será retenida dentro del sólido y por tanto se tendrá menos pérdida de soluto en el refinado. Además, la retención preferencial de solvente por el sólido implica que la concentración de aceite en el extracto será mayor que en la solución retenida. Una ventaja adicional es que la demanda de energía para calentamiento se reducirá si la extracción se realiza a menor temperatura. Sin embargo, se debe tener presente que la selección de la temperatura de extracción no puede hacerse solamente con consideraciones del equilibrio ya que también debe tomarse en cuenta la cinética de la extracción. Generalmente, la cinética de la extracción se ve favorecida por un aumento en la temperatura. Por otro lado e independiente de la temperatura de extracción, hay que considerar la retención de solvente dentro de la estructura celular al diseñar un sistema de recuperación del solvente. Dicho sistema deberá incluir un paso en el cual se preñe el sólido húmedo, previo al paso de evaporación del solvente.

Tanto para la curva de refinado como para la de distribución, se puede proponer una ecuación asumiendo que la pendiente es una función de la temperatura que toma la forma  $dy/dx = k(T)$ , en la cual  $k$  es un parámetro dependiente de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. La ecuación general obtenida al integrar es:

$$y = a + b \exp\left(\frac{c}{T}\right)(d - x) \quad (5)$$

Las constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  se calculan por regresión de los datos experimentales. Para la curva de refinado se obtiene la ecuación:

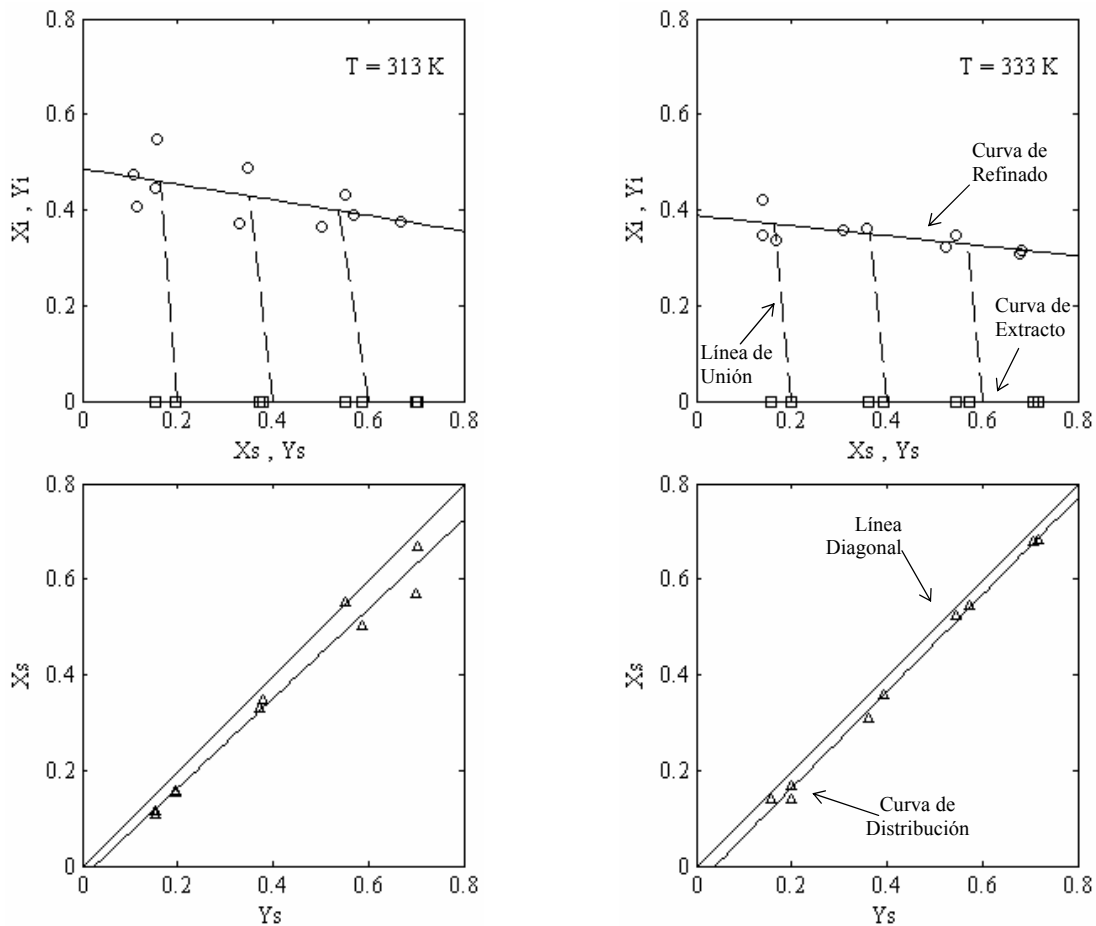


Fig. 1 Diagramas de Equilibrio para el Sistema Hexano-Aceite-Semilla Molida de Nim. Diagrama de Solubilidad (Gráfico Superior) y Curva de Distribución (Gráfico Inferior).

*Etanol-Insecticida-GNSK sin aceite*

Como se observa en los diagramas de solubilidad (ver Fig. 2),  $X_s$  tiene una gran influencia en  $X_i$ . Nótese la diferencia entre los rangos de concentración para ambos sistemas. A pesar de que el rango de concentraciones de extracto para la extracción de insecticida es menor que para la extracción de aceite, hay más retención de solución en el sólido insoluble durante la extracción de insecticida. Las diferencias de densidad pueden contribuir con este incremento: el etanol tiene una densidad mayor que el hexano; además el sólido agotado tiene menor densidad que la GNSK sin aceite. Similar al sistema previo,  $X_i$  disminuye con la temperatura, es decir a mayor temperatura mayor retención de solución en el refinado.

La forma de la curva de distribución es afectada apreciablemente por la temperatura y las pendientes de las líneas de unión cambian de valores positivos a negativos. A la temperatura más baja, la curva de distribución tiene forma parabólica y el soluto es retenido por el sólido; este efecto aumenta con  $Y_s$ . Cuando la temperatura aumenta, la forma de la curva de distribución se transforma a una línea recta que se mueve por debajo de la diagonal. Por tanto,  $X_s$  es afectado menos por  $Y_s$  y el solvente pasa a ser retenido preferencialmente en vez del soluto.

Hay poca diferencia entre los datos de equilibrio para 323 K y 343 K, por lo cual la temperatura puede ser mantenida lo más bajo posible que permitan las consideraciones cinéticas. Con solo el equilibrio se requieren temperaturas

considerablemente menores que la máxima recomendada para evitar la degradación de los compuestos activos.

Se realizó pruebas para ajustar los datos experimentales del sistema etanol-insecticida-GNSK sin aceite, a ecuaciones de cero y primer orden similares a la ecuación (5). Sin embargo,

la ecuación propuesta no dio resultados satisfactorios que tomaran en cuenta el efecto de la temperatura. Por esta razón, se realizó ajustes con diferentes ecuaciones para cada temperatura. Los resultados para la curva de refinado y la curva de distribución se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Ecuaciones de regresión para la curva de refinado,  $X_i = f(X_s)$ , en el diagrama de solubilidad y la curva de distribución,  $X_s = f(Y_s)$ , para el sistema etanol-insecticida-GNSK sin aceite.

Temperatura (K)	Ecuación de regresión	R <sup>2</sup>
303	$X_i = 0.3120 \exp(-4.4112X_s)$	0.951
	$X_s = -2.5109 Y_s^2 + 1.8063 Y_s - 0.0179$	0.987
323	$X_i = 0.2769 \exp(-4.5336X_s)$	0.865
	$X_s = 1.1075 Y_s - 0.0089$	0.961
343	$X_i = 0.2683 \exp(-3.5569X_s)$	0.928
	$X_s = 1.0085 Y_s - 0.0100$	0.991

### CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron datos experimentales de equilibrio para la extracción con hexano de aceite de la GNSK y para la subsiguiente extracción con etanol de insecticida de la GNSK sin aceite, a diferentes temperaturas. Con estos datos se construyeron los diagramas de equilibrio para ambos sistemas y se encontraron ecuaciones de ajuste para la curva de refinado y la curva de distribución. Los datos experimentales pueden considerarse como de un equilibrio práctico con separación de las fases sólida y líquida por medio de drenaje.

En ambas extracciones, la fracción de solución retenida dentro de la estructura celular del sólido molido aumenta con la temperatura. La concentración del extracto tiene más influencia en la cantidad de solución retenida para la extracción de insecticida que para la extracción de aceite. Para extractos diluidos, la concentración de soluto tiende a ser mayor en el extracto que en la solución retenida. Esta tendencia es más pronunciada cuando la temperatura aumenta. A temperaturas cercanas al punto de ebullición, hay mayor tendencia a la retención de solvente por el sólido, a cualquier concentración.

Los resultados experimentales indican que se puede trabajar a temperaturas inferiores a la temperatura máxima recomendada para evitar la degradación de los componentes activos del nim. Sin embargo, aún debe considerarse información de la cinética de extracción para una elección definitiva de las temperaturas de trabajo adecuadas para cada extracción.

Tanto los diagramas como las ecuaciones propuestas pueden ser utilizados para calcular el número de etapas requeridas en un sistema de extracción a contracorriente, ya sea en operación continua o en esquema de operación discontinua.

### NOTACIÓN

T	Temperatura	[K]
X	Relación másica entre componente y solución en el refinado	[kg/kg]
Y	Relación másica entre componente y solución en el extracto	[kg/kg]

#### Subíndices

i	Sólido insoluble: GNSK sin aceite o sólido agotado
s	Soluto: aceite o insecticida

## REFERENCIAS

- Blum, M. y M. Roitberg (1999). *Natural Insect Repellent Formula and Method of Making Same*. U.S. Patent 5,885,600.
- Dibert, K., Cros, E. y J. Andrieu (1989). *Solvent Extraction of Oil and Chlorogenic Acid from Green Coffee Part I: Equilibrium Data*. Journal of Food Engineering, Vol. 10, No. 01, pp. 1-11.
- Jarvis, A.P., Morgan, E.D. y C. Edwards (1999). *Rapid Separation for Triterpenoids from Neem Seed Extracts*. Phytochemical Analysis, Vol. 10, No. 01, pp. 39-43.
- Kalayasiri, P., Jeyashoke, N. y K. Krisnangkura (1996). *Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels*. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 73, No. 04, pp. 471-474.
- Kaushik, N. y S. Vir (2000). *Variation of Fatty Acid Composition of Neem Seeds Collected from the Rajasthan State of India*. Biochemical Society Transactions, Vol. 28, No. 06, pp. 880-882.
- Larson, R.O. (1985). *Stable Anti-pest Neem Seed Extract*. U. S. Patent 4,556,562.
- Moorty, S.R. y A.D. Kumar (1998). *Shelf Stable Insect Repellent, Insect Growth Regulator and Insecticidal Formulations Prepared from Technical Azadirachtin Isolated from the Kernel Extract of Azadirachta indica*. U. S. Patent 5,827,521.
- Nagasampagi, B.A., Rojatar, S.R., Kulkani, M.M., Joshi, V.S., Bhat, V.S., Sane, M.G. y N.R. Ayyangar (1999). *Triterpene Derivatives of Azadirachtin having Insect Antifeedant and Growth Inhibitory Activity*. U.S. Patent 5,900,493.
- Pluymers, D.W. (1988). *Natural Insect Control Materials from the Neem Tree (Azadirachta indica)*. Washington University, St. Luis, USA.
- Roland, M.T. y J.J. Blouin (1996). *Co-extraction of Azadirachtin and Neem Oil*. U. S. Patent 5,503,837.
- Sankaram, A.V.B., Marthandamurthi, M., Akkewar, D.M., Ramgopal, V.S.S., Subramanyam, M., Shihari, V., Parthasarathy, T.N., Rao, A.N., Murthy, J.V.S. y M.A. Muneem (1999). *Pesticidal Dry Powder Formulation Enriched in Azadirachtin up to 88 % an Emulsifiable Concentrate Enriched up to 30 % of Azadirachtin and a Process for Preparing such Formulation and Concentrate from Neem Seed/Kernel*. U. S. Patent 5,856,526.
- Schmutterer, H. y R.P. Singh (1995). *List of Insect Pest Susceptible to Neem Products*. En The Neem Three Azadirachta indica A. Juss. And Other Meliaceous Plants por H. Schmutterer, VCH, Weinheim, pp. 326-365.
- Treybal, R.E. (1980). *Mass Transfer Operations*. 3rd ed., pp. 744-760. McGraw-Hill, New York, USA.



**Rodolfo Espinosa** se graduó de Ingeniero Químico en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) en 1993. Obtuvo el grado de *Licentiate of Engineering* (LicEng) en Ingeniería Química en el Real Instituto Tecnológico (KTH) en 2000, Suecia. Sus áreas de investigación son Ingeniería de Procesos y Secado. Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería.

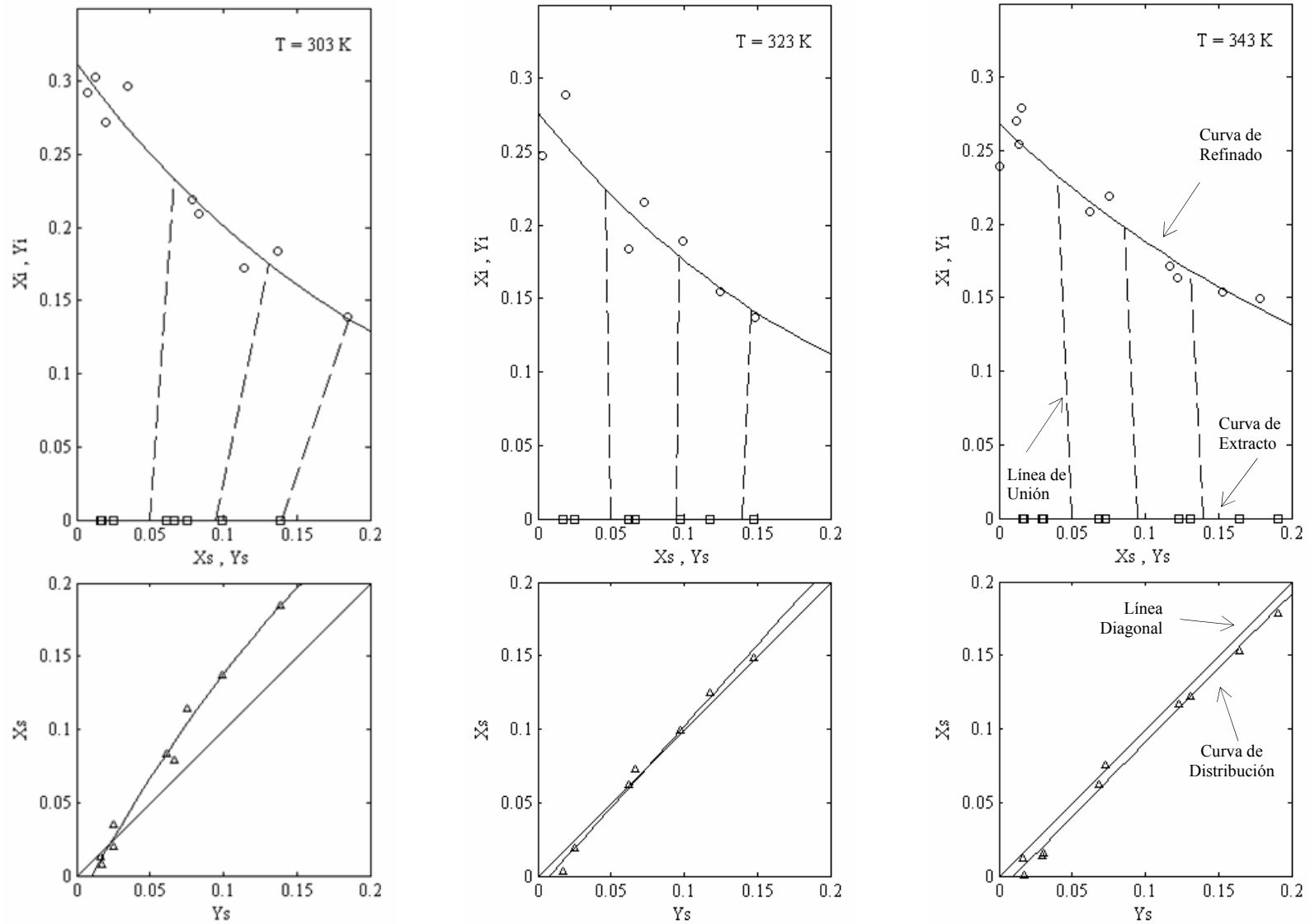


Fig. 2 Diagramas de Equilibrio para el Sistema Etanol-Insecticida-Semilla Molida de Nim sin Aceite.  
Diagrama de Solubilidad (Gráfico Superior) y Curva de Distribución (Gráfico Inferior).