

**OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE VETIVER
CHRYSOPOGON ZIZANIOIDES (L) ROBERTY, USANDO
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN
CONVENCIONAL**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Corredor S., Jonamet A.
Hernández M., Marianela
Para optar al Título de
Ingeniero Químico.

Caracas, 2009

**OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE VETIVER
CHRYSOPOGON ZIZANIOIDES (L) ROBERTY, USANDO
EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN
CONVENCIONAL**

**TUTOR ACADÉMICO: Prof(a). Alejandra Meza
Prof. Francisco Yáñez**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Corredor S., Jonamet A.
Hernández M., Marianela
Para optar al Título de
Ingeniero Químico.

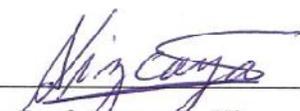
Caracas, 2009

Caracas, Julio 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Jonamet A. Corredor S. y Marianela Hernández M., titulado:

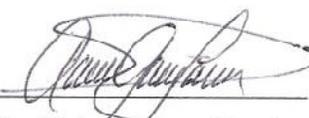
**“OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE VETIVER
CHRYSOPOGON ZIZANIOIDES (L) ROBERTY, USANDO
EXTRACCIÓN SUPERCRTICA Y EXTRACCIÓN
CONVENCIONAL”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Armando Vizcaya

Jurado



Prof (a) Adriana García

Jurado



Prof. Francisco Yanez

Tutor Académico



Prof (a) Alejandra Mesa

Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

A la majestuosa Universidad Central de Venezuela, la que tanto nos dio sin pedir nada a cambio, no solo nos dio nuestros estudios sino también tantas vivencias que es imposible enumerarlas, el orgullo que sentimos de ser 100% UCEVISTAS perdurará en nuestra memoria y nuestros corazones por siempre.

A nuestros tutores por darnos este tema de tesis y confiar en nosotros para realizarlo, por ayudarnos tanto a lograr esta meta que se nos cumple hoy. Agradecer mil veces no bastará para expresar todo lo que sentimos.

A todos los que hicieron posible la realización de esta tesis, al Sr. Armando por arreglar el equipo y sus mil fallas, a Alexander por estar siempre ahí y ayudarnos con lo que necesitáramos A Bambam por explicarnos todos los detalles, ofreciéndonos siempre su ayuda y colaboración. A los que nos proporcionaron las raíces, el Sr. Rafael Luque y familia, la Familia Paredes Morejón y los muchachos del centro de estudiante de agronomía, por atendernos y recibirnos de forma excepcional en Maracay.

Nela

A mis padres, por estar ahí para escuchar mis penas y alegrías, por rezar tanto día a día, por prender tantas velas que no sé cómo no quemaron la casa, por apoyarme en todas las decisiones difíciles que tomé a lo largo de mi carrera, por enseñarme a no rendirme nunca, a saber el verdadero significado de las palabras SI SE PUEDE. A mis hermanas, Adri y Vero por escucharme, ayudarme y apoyarme tanto. A mis hermanos Gabriel, Chichita y Line, mis tíos, Uchi, Miguel, Manuel, Luis Eduardo, mis abuelos, Milucho, Margot, Rosalina, y Concha que en paz descanse, mis padrinos Marta y Miguel, GRACIAS por tanto apoyo, los amo a todos!!!

A Jona, por ser tan especial, ser mi compañero de estudios, de proyectos, de tesis y de vida, a sus padres Sr. John y la Sra. Nancy, y sus hermanos por estar siempre ahí y poder contar con ellos como si fueran mi propia familia y hacerme sentir que he formado parte de ella.

Gracias enormemente a Francisco Yáñez, que no solo me ayudó con fisicoquímica dándome clases particulares durante todo un verano, sino que tuvo la valentía de aceptarme como tesista y fue realmente como un padre más que un tutor.

A mi tutor de la carrera entera, el Prof. Alí Lara, por guiarme y enseñarme la importancia de avanzar y de mejorar, y sobre todo por creer tanto en mí. A Chuchu que siempre me aconsejó y fue quien me guió para pedir el doble paralelo. A los profesores integrantes de la UAA, Meza, Vizcaya, Rosales y Lara, y al Ing. David Lorenzo; logré lo que ningún estudiante ha hecho pero solo gracias a ustedes por darme su voto de confianza en cada una de las solicitudes que hice. Gracias a los todos profesores Kum, Mary Luz, Oropeza, Luis Garcia, y a todos y los demás profesores de la escuela, por dedicar su tiempo a formar a los mejores ingenieros

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

personas que laboran en la escuela, sobre todo Iraidia y Leudwin que me han dado tanto ánimo para seguir adelante.

Quiero agradecer a todas esas personas especiales que he conocido. Mis mejores amigos Claudia, Bruno y Alfonzo, gracias por estar ahí siempre incondicionales desde hace tantos años. A mi morocho Lucho por todo lo que ha hecho por mí y ser tan buen amigo. A Eli y Ari gracias por acompañarme, por calarse mis malcriadeces y siempre ser tan fieles, A Gaby por calarme y ayudarme en todas las materias, ser mi compañera de proyectos y ser gran amiga. A Angelita, Gaby y Ari gracias por ser mis compañeras de tesis. A todos mis amigos y no menos importantes: La china, Jamel, Cecilia, Armando, Nancy, Xiomi, Cesar, Beto, Daye, Gabo, David, Bianca, Auri, Andrés, Ramón, Andrea, Tin, Mon, Juan, Jeimy, Nathy, Edgardo, Rosmery, Julia, Chucho y al turco. Al grupo de 100% Estudiantes, por ser una gran familia y compañeros de lucha, en especial a Ricardo Sánchez, por ayudarme también en la culminación de mi tesis.

Jonamet

Tengo muchas personas a las cuales agradecer en este trayecto de mi vida, y que de alguna forma me ayudaron, acompañaron y alentaron a culminar esta linda etapa.

Primero quiero agradecer a mi familia, por estar conmigo en estos momentos, cada uno a su manera, a mis padres por forjar en mí los principios que tengo, por toda la paciencia que tuvieron, por el apoyo incondicional y por no dejarme desistir en mis numerosos momentos de flaqueza. Mi Viejita gracias por ser la mujer más maravillosa de todo el mundo, por el apoyo moral, tu cariño y comprensión que desde niño me has brindado. Al Gordo por ser un hombre dedicado a su familia, que siempre he admirado. Mis logros son suyos e inspirados en ustedes. Y por fin termine!!! Mis Bro, Carlos gracias por los consejos, chistes y toda tu colaboración, Jahnco gracias por apoyarme y auxiliarme cuando más lo he necesitado. SISTA gracias por tu GRAN AYUDA y esfuerzo, por estar pendiente en todo momento. A Clara por el cariño que me ha dado y tratarme como su hijoí Gracias!!! Mi Tío Luis siempre pendiente de cómo me iba, mis primos Luis Miguel y Luis Antonio.

A Nelita, por acompañarme y compartir tantos momentos, más que una compañera de estudios y tesis, una parte muy importante en mi vida, que siempre está para ayudarme. A su familia, en especial sus padres que siempre estuvieron pendientes de nosotros, a la señora Zoraida gracias por rezar por mí como si fuera un hijo más!!!

A Cesar por ser un más que un amigo, eres un hermano, inseparable e irremplazable, por ser esa persona excelente que eres, gracias a tu familia por recibirme en todo momento como si fuera un Armas más. Kathy eres la mejor amiga que me pude conseguir en mi vida, estoy agradecido por toda tu ayuda y tu amistad brindada, por aceptarme como soy, amigaaa!!! Gaby tremenda amiga, eres la chispa, por no abandonarme nunca en los trabajos jijijiji gracias!!! David (El mio) eres un excelente amigo, por todo lo que vivimos y viviremos, y como siempre òPositive Vibrationö. A Juan C. y Jeimy por su gran amistad, y ayudarme en los momentos que lo necesite gracias y Pura Vida. A todos los que sufrieron y estuvieron conmigo en este final,

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

por alentarme a seguir adelante, gracias mis panas Beto, MON, El Cocho, Chico, Hans, Bambam. A mis compañeros y amigos que no solo en clases compartimos, también fuera de ellas, pasando bueno y malos momentos, a los que aunque ya estén graduados, siguen pendiente de mí simplemente gracias Alito, El Gordo, Rafita, Anita, René, Jorge, Daniel, Angelita L., Nacho, Mariana, Raymon, TinTin, Ita, Arturo Pajarraco, Neglin, Fandiño, El Mudo, Nancy, El Turco, Omar, Raque, Benito, Angela, Denise, Andrea, Ramón, Gabo, Aurimar, Andres, Gochita, Bianca, Mayerly, Eddy. Gracias a Yeyo, no solo por ser mi tutor, también por ayudarme en cualquier momento, dándome consejos, teniendo un chiste o un comentario que me hiciera reír y olvidar los malos momentos, siempre esperando y deseando lo mejor para mí. Mis amigos de toda la vida Rafa, Ignacho, Miguelito, David, Juan P, y el Negro!!!

Corredor S., Jonamet A.
Hernández M., Marianela

OBTENCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE VETIVER *CHRYSOPOGON ZIZANIOIDES* (L) ROBERTY, USANDO EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA Y EXTRACCIÓN CONVENCIONAL

Tutores Académicos: Prof(a). Alejandra Meza, Prof. Francisco Yáñez.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
2009, n° pág. 88

Palabras Claves: Vetiver, Extracción Supercrítica, Aceites Esenciales, Soxhlet, Rendimiento

Resumen: Esta investigación que se llevó a cabo en el modulo I y III de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, tiene como objetivo principal determinar las condiciones de operación óptimas para la extracción del aceite esencial de vetiver mediante el proceso de extracción supercrítica usando CO₂ como solvente y comparándolo con el de extracción convencional. Las raíces de vetiver que se emplearon para los experimentos provienen del estado Aragua.

En la extracción convencional se uso un extractor tipo soxhlet, usando agua como solvente, se reportó un rendimiento 3,18%.

Para los experimentos en el equipo de extracción supercrítica se cambió la presión de 1500 psig a 2300 psig dejándolo a temperatura ambiente. Posteriormente según el rendimiento obtenido se varió la temperatura de 45°C a 60°C con una presión fija de 2300 psig. Las dos variables estudiadas presión y temperatura ejercen un efecto proporcional sobre el rendimiento. Las mejores condiciones para la extracción del aceite esencial de vetiver en base a rendimiento se obtuvieron a 60°C, 2300 psi. A estas condiciones se obtuvo un rendimiento de 11,69 %. Al analizar los extractos por espectroscopia de infrarrojo, se estudió el efecto de las diferentes variables (presión y temperatura) sobre los grupos funcionales de importancia del aceite obtenido, confirmando que al aumentar la presión, se incrementa la selectividad del proceso hacia los compuestos que le proporcionan mayor calidad al aceite, de igual manera ocurre con la temperatura. A las condiciones óptimas de extracción del aceite esencial de vetiver por el método de extracción supercrítica se obtiene un mayor rendimiento que el método convencional. Al comparar los resultados obtenidos con estudios previos, se demostró la optimización del proceso de extracción, ya que se logró mayor rendimiento y selectividad de los grupos de interés que mejoran la calidad del aceite.

	Pag.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2. OBJETIVOS	4
I.2.1. Objetivo General:	4
I.2.2. Objetivos Específicos:	4
CAPÍTULO II.....	5
MARCO REFERENCIAL	6
II.1. VETIVER	6
II.1.1. Usos del Vetiver	8
II.1.2. Vetiver en Venezuela.....	9
II.2. ACEITES ESENCIALES	10
II.2.1. Propiedades físicas y químicas de los aceites esenciales.....	12
II.2.2. Clasificación de los Aceites Esenciales	13
II.2.3. Usos de los Aceites Esenciales.....	14
II.2.4. Métodos de Obtención de los Aceites Esenciales	14
II.3. ACEITE ESENCIAL DE VETIVER	15
II.3.1. Propiedades del Aceite Esencial de Vetiver.....	18
II.3.2. Composición Química del Aceite Esencial de Vetiver.....	19
II.3.3. Usos del Aceite Esencial de Vetiver.....	22
II.3.4. Extracción del Aceite Esencial de Vetiver.....	24
II.3.4.1. Extracción convencional	24
II.3.4.2. Extracción con fluidos supercríticos	27
II.3.5. Caracterización y Análisis Químico	34
CAPÍTULO III	36
METODOLOGIA.....	36
III.1. METODOLOGÍA GENERAL.....	36
III.1.1. Preparación de las raíces	37
III.1.1. Extracción del Aceite Esencial de Vetiver.....	37
III.1.1.1. Extracción Convencional	37
III.1.1.2. Extracción Supercrítica	38
III.1.2. Caracterización y análisis de los resultados	39
III.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
III.2.1. Preparación de las raíces	40
III.2.2. Extracción del aceite esencial.....	40

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

	convencional del Aceite Esencial de Vetiver.....	40
	III.2.2.2. Extracción Supercrítica del Aceite Esencial de Vetiver.....	45
CAPÍTULO IV		52
PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS		52
IV.1. REACONDICIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS.		52
IV.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR ESC		54
IV.2.1. Análisis de la influencia de la presión sobre la ESC		59
IV.2.1.1. Análisis de la influencia de la presión sobre el rendimiento		59
IV.2.1.2. Análisis de la influencia de la presión sobre la calidad.....		60
IV.2.2. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la ESC		65
IV.2.2.1. Análisis de la influencia de la temperatura sobre el rendimiento.....		65
IV.2.2.2. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la calidad		66
IV.2.3. Condiciones óptimas de operación para la extracción de Aceite Esencial de Vetiver.		69
IV.3. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN.....		69
IV.3.1. Comparación basada en el rendimiento		69
IV.3.2. Comparación basada en la calidad de extracto.....		70
IV.3.2.1. Comparación en base a las propiedades del extracto.....		70
IV.3.2.2. Comparación en base a la selectividad.....		72
IV.4. COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ARMAS Y CORREDOR.		73
IV.4.1. Comparación basada en el rendimiento		74
IV.4.2. Comparación basada en la calidad de extracto.....		74
CAPÍTULO V		77
CONCLUSIONES		77
CAPÍTULO VI		79
RECOMENDACIONES		79
BIBLIOGRAFÍA		81

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura N° 1. Planta y raíces de Vetiver.....	7
Figura N° 2. Clasificación de algunos sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de Vetiver..	20
Figura N° 3. Compuestos principales del Aceite Esencial de Vetiver.....	21
Figura N° 4. Posible relación biogenética de los sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de Vetiver..	22
Figura N° 5. Algunos perfumes derivados del Aceite Esencial de Vetiver.	23
Figura N° 6. Diagrama de la destilación con vapor.....	27
Figura N° 7. Diagrama presión-temperatura de una sustancia pura	29
Figura N° 8. Diagrama de presión reducida (P_R)-densidad reducida (ρ_R) a varias temperaturas reducidas (T_R).	30
Figura N° 9. Diagrama de la extracción con fluido supercrítico	32
Figura N° 10. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor.	41
Figura N° 11. Diagrama del equipo de destilación para la separación del aceite esencial y el agua.....	45
Figura N° 12. Diagrama del equipo de extracción con fluido supercrítico.....	46
Figura N° 13. Fotografía del sistema de calentamiento para el extractor.	54
Figura N° 14. Zona de identificación típica de los espectros de infrarrojo.....	56
Figura N° 15. Espectro de Infrarrojo del <i>Aceite Esencial de Vetiver</i> comercial. ..	58
Figura N° 16. Variación del rendimiento con respecto a la presión.	59
Figura N° 17. Espectros de Infrarrojo de las muestras N° 1, 2, 3 y 4	62
Figura N° 18. Espectros de Infrarrojo de las muestras evaporadas N° 1, 2, 3 y 4. 63	
Figura N° 19. Variación del rendimiento con respecto a la Temperatura.....	65
Figura N° 20. Espectros de las muestras secas a distintas temperaturas.....	67
Figura N° 21. Comparación de los métodos utilizados en base al rendimiento....	70
Figura N° 22. Espectro de la muestra 6 y la muestra de extracción convencional 72	
Figura N° 23. Comparación de la muestra 6 con la muestra obtenida por extracción supercrítica en el estudio de Armas y Corredor en cuanto al rendimiento 74	
Figura N° 24. Espectro de la muestra N°6 y la muestra obtenida por extracción supercrítica en el estudio de Armas y Corredor.	75
Figura N° 25. Espectro de Infrarrojo del agua pura..... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura N° 26. Espectro de Infrarrojo del etanol puro	¡Error! Marcador no definido.

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla N° 1. Propiedades físicas del <i>Aceite Esencial de Vetiver</i>	19
Tabla N° 2. Relación de sesquiterpenos en el Aceite Esencial de Vetiver.	19
Tabla N° 3. Propiedades de solventes usados en condiciones supercríticas.	29
Tabla N° 4. Condiciones de operación de cada muestra realizada.....	55
Tabla N° 5. Regiones en los espectros infrarrojos de los compuestos más importantes en el <i>Aceite Esencial de vetiver</i>	57
Tabla N° 6. Propiedades físicas de las muestras de <i>Aceite Esencial de Vetiver</i>	61
Tabla N° 7. Propiedades físicas de las muestras de <i>Aceite Esencial de Vetiver</i>	66
Tabla N° 8. Condiciones óptimas de operación	69
Tabla N° 9. Propiedades físicas del extracto obtenido por extracción supercrítica	70
Tabla N° 10. Propiedades físicas de los solventes empleados. ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla N° 11. Propiedades físicas del <i>Aceite esencial de Vetiver</i>¡Error! Marcador no definido.	
Tabla N° 12. . Rendimientos de los extractos obtenidos	¡Error! Marcador no definido.

INTRODUCCIÓN

Los aceites volátiles de productos naturales recuperados, son de gran interés para la industria farmacéutica, de cosméticos y alimentos, siendo utilizados por sus propiedades sensoriales principalmente en el desarrollo de nuevos aromas, perfumes y sabores.

Unos de los aceites esenciales de más importancia es el obtenido de las raíces de *Vetiver Chrysopogon Zizanioides* (L.) Roberty, este aceite es muy apreciado por la industria del perfume, en el que se utiliza como fijador en varias fragancias con un olor contribuyente en las bases, como el de Rosa y Chipre. En el aceite se pueden distinguir diferentes aromas como dulce, tierra y madera, mientras que el color del extracto de vetiver va de ámbar a marrón oscuro. Además, el vetiver puede ser aplicado en los productos alimenticios como un agente aromatizador de espárragos, en conserva y guisantes, y como agente de sabor en bebidas.

Los métodos de extracción usados tradicionalmente para la elaboración del *Aceite Esencial de Vetiver* es la destilación con vapor de agua e hidrodestilación, en donde se obtienen muestras con alto contenido de solvente. Por esta razón es necesario investigar nuevos procedimientos como la extracción supercrítica con dióxido de carbono en donde aumente la calidad del producto final así como también el tiempo de fabricación.

Debido a la disponibilidad del dióxido de carbono (CO_2) en el ambiente, de no ser inflamable, no ser tóxico, no ser costoso y su facilidad para alcanzar las condiciones supercríticas, éste se convierte en un solvente ideal para la obtención del *Aceite Esencial de Vetiver* por medio de la extracción supercrítica.

Es en este sentido que se plantea un estudio en el cual, se evaluará y comparará la extracción supercrítica con CO_2 y la extracción convencional para la obtención del *Aceite Esencial de Vetiver* a partir de las raíces de esta planta. Este estudio permitirá determinar las mejores condiciones de extracción supercrítica por medio de la



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[*Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features*](#)

claves del proceso como presión y temperatura.

Estableciendo una base a cualquier otro estudio en cuanto a la selección e implantación de dicho sistema a mayor escala en el futuro. La comparación entre ambos métodos se realizará a partir de la determinación del rendimiento y calidad del producto.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El vetiver *Chrysopogon Zizanioides* (L) Roberty es cultivado a gran escala en regiones tropicales, sus principales productores son la India, Haití, la isla de Java, China, Brasil y Japón (Chomchalow, 2001).

Uno de los productos derivados del vetiver, de alto valor agregado, es el aceite esencial que lleva el mismo nombre, el cual se extrae a partir de las raíces secas de la planta. Dicho aceite se utiliza en la fabricación de perfumes, cosméticos, medicamentos, jabones, refrescos. (Handbook on Medicinal and Aromatic Plants (NEDFi), 2005).

Se requieren esencias de alta calidad y sin compuestos contaminantes para la fabricación de productos. La calidad del aceite va a depender del método de extracción utilizado. Los métodos de extracción con solventes volátiles, proporcionan un producto de baja calidad, por eso la necesidad de estudiar y usar métodos como la extracción supercrítica, que utiliza CO₂ debido a que no es inflamable, no es tóxico, se elimina fácilmente, no es costoso y con propiedades críticas que no son difíciles de alcanzar, permitiendo obtener aceites con muy buenas características físico-químicas y sin residuos de solventes químicos, además que permite aumentar el rendimiento y disminuir el tiempo de extracción.

Con la idea de que se lleve a cabo en un futuro proyectos para la extracción del aceite esencial de vetiver, a escala industrial, se realizarán estudios a nivel de laboratorio que darán a conocer las condiciones óptimas y necesarias para la extracción con fluido supercrítico de dicho aceite.

laboratorio, de extracción con fluidos supercríticos se hicieron con anterioridad y se continúan haciendo en la Facultad de Ingeniería de la UCV, en diferentes productos como el Cacao (Soledad, 2007 y Parrales, Casanova, 2008), Café (Dominguez y Santana, 2008) y Vetiver (Armas y Corredor, 2007).

Para el caso del vetiver, se determinó que la extracción con fluido supercrítico es el método que permite obtener un mayor rendimiento de aceite esencial, en segundo queda la destilación con solventes orgánicos (Armas y Corredor, 2007).

Con la intención de extender el estudio de la extracción supercrítica del aceite esencial de vetiver, se plantea este proyecto especial de grado, la extracción del aceite esencial a partir de las raíces de la planta de vetiver mediante el uso de fluidos supercríticos (CO₂), con el uso de un reactor diferente al del estudio realizado anteriormente (Armas y Corredor; 2007), con el cual se podrán alcanzar condiciones de temperatura y presión mayores a las que se expusieron en el estudio precedente, y observar su influencia en el rendimiento de la extracción del aceite esencial, así como la comparación de los resultados obtenidos con la extracción Soxhlet.

I.2. OBJETIVOS

I.2.1. Objetivo General:

Determinar las condiciones de operación óptimas para la extracción del *Aceite Esencial de Vetiver Chrysopogon zizanioides* (L) Roberty utilizando el proceso de Extracción Supercrítica (ESC) con CO₂ y comparando éste con el proceso de extracción convencional tipo Soxhlet.

I.2.2. Objetivos Específicos:

- Determinar la presión óptima de extracción del aceite esencial de vetiver, en base al rendimiento y composición del extracto obtenido por el proceso de ESC.
- Determinar la temperatura óptima de extracción del aceite esencial de vetiver, en base a rendimiento y composición del extracto obtenido por el proceso de ESC.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[*Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features*](#)

supercrítica con CO₂ con el método convencional tipo

Soxhlet.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

A continuación se describen los aspectos más resaltantes de la planta de vetiver y los aceites esenciales, en específico el aceite esencial de vetiver. Posteriormente, se desarrollan los conceptos relacionados con la extracción con fluidos supercríticos, y finalmente se trata el tópico de las técnicas analíticas de caracterización del aceite esencial de vetiver.

II.1. VETIVER

Vetiver o Khus como es llamado en la India (*Chrysopogon Zizanioides*) es una gramínea (Poaceae) perenne que pertenece a familia de la Andropogoneae, nativa del sur de la India. El nombre de Vetiver es originario del idioma tamil òvettiö (khus khus) y òverö (raíces) (Khan 2003) palabra que significa raíz que se excava. El nombre específico Zizanioides (a veces mal escrito zizanoides) fue dado primero por el gran taxonomista sueco Carolus Linnaeus en 1771. Significa "por la orilla del río," y refleja el hecho de que la planta se encuentra a lo largo de los cursos de agua en la India (National Research Council, 1993; Vietmeyer y Ruskin, 1993). Su principal característica es que posee tupida cantidad de hojas, carece de aristas, es resistente y sin vellosidades, no tiene rizomas ni estolones y se propaga mediante divisiones radiculares o manojos enraizados.

La planta de vetiver posee una raíz ramificada y esponjosa, de color blanca o rosada, que alcanza hasta 5 metros de profundidad, tallos que erguidos consiguen una altura entre 0,5 y 3 metros, no produce semilla, por lo que no se propaga más allá de donde se siembra. Las hojas de vetiver son relativamente rígidas, largas y angostas un tanto afiladas, de 75 centímetros de largo y hasta 8 milímetros de ancho. De flor panícula, con 15 y 40 centímetros de largo; los nudos y pedicelos sin vellosidades, están dispuestas en largas panojas terminales formadas por numerosos racimos, espiguillas y están agrupadas en pares; una es sésil hermafrodita y la otra es pedicelada

crecimiento muy rápido, forma en poco tiempo matas (macollas) muy densas. Longevidad notable, de más de 50 años.



Figura N° 1. Planta y raíces de Vetiver

Hay 11 especies conocidas del pasto vetiver y cientos de cultivos diferentes que muestran diferencias fenotípicas distintas que pueden ser explotadas por los usuarios dependiendo de la necesidad. Por ejemplo, tipos gruesos, con hojas fuertes y rectas pueden soportar velocidades altas de la escorrentía y probablemente son mejores para el control de erosión en cárcavas; los tipos suaves son mejores para forraje.

De todas las especies la *Chrysopogon zizanioides* (Linn) Roberty, es la más importante en términos económicos y medio ambiental; además de ser la especie de estudio en este Trabajo de Grado.

El pasto vetiver se adapta desde el nivel del mar hasta 2600 msnm (En trópicos y subtropicos crece mejor por debajo de los 2.000 metros); El vetiver es una planta capaz de desarrollarse en variadas condiciones ambientales y tipos de suelos, aunque prospera mejor en clima cálido, con temperatura media anual de unos 25°C, libre de heladas lluvias. Aunque muy apta para condiciones xéricas en cultivo, prefiere los suelos francos arenosos profundos; sin embargo puede desarrollarse en diferentes tipos de suelo. Puede soportar (acidez ó alcalinidad) desde suelos muy ácidos (pH 3) a muy alcalinos (pH 11) (Truong, 1996). Tolerancia muy bien metales pesados y tóxicos.

El vetiver no tolera la sombra muy espesa. A la sombra (superior a un 40%) crece más despacio y es difícil de establecer. Las plantas se recuperan rápidamente cuando se elimina la sombra. El pasto no prospera en los suelos pantanosos y en aquellos que

as raíces. Se da mejor en condiciones húmedas que secas, sin embargo puede sobrevivir diversas situaciones adversas como sequías prolongadas, incendios, inundaciones, temperaturas extremas desde -15°C a 55°C (en Australia), e incluso superiores (en la India y África), con una gran capacidad de regeneración bajo estos regímenes. Es por tanto una planta a la vez xerófila e hidrófila. Admite riegos con aguas de prácticamente todo tipo, incluso aguas salobres.

La siembra del pasto de vetiver debe realizarse al inicio de la estación lluviosa hasta el mes de julio, cuando el suelo ha alcanzado un elevado nivel de humedad. El requerimiento de agua es escaso, debido a la extensión del sistema radicular. Se puede emplear cualquier tipo de abono o fertilizante, natural o sintético, aunque no es imprescindible.

II.1.1. Usos del Vetiver

El vetiver es una planta multifuncional, ya que casi todas las partes de esta planta se usan de una o más formas, en su estado natural o después de ser cosechadas, que ha sido utilizado desde hace 3000 años (con posibilidad de que en realidad sean 5000), donde se usaba principalmente por su propiedad aromatizante y medicinal de sus raíces (Greenfield, 2002).

En general la utilización de la planta viva de vetiver se puede definir de la siguiente manera (Chomchalow, 2002): (a) En usos agrícolas convencionales como, la conservación de suelos y aguas e interceptación de agroquímicos y nutrientes, y en usos no agrícolas. Estos últimos incluyen la bioingeniería permitiendo el control de la erosión, estabilización de laderas y estabilización de terraplenes (Hengchaovanich, 1998); mitigación de desastres como derrumbes, deslaves, inundaciones, e incendios de bosques (Smiley, 2002); y la fitorremediación en la recuperación y rehabilitación de suelos problema, y de aguas contaminadas (Truong y Baker, 1998). (b) Otros usos diversos que abarcan las aplicaciones menos convencionales de la planta viva del vetiver, incluyen su uso como forraje para el ganado que pasta, para la creación ornamental (en paisajismo y plantas decorativas en pote), definiendo linderos en

de viento, reducción de polvo y calor, como cultivo trampa de insectos plaga, entre otros.

La planta cosechada de vetiver puede ser utilizada como se presenta a continuación (Chomchalow, 2002): (a) Actividades relacionadas con la agricultura como cobertura de residuos, bloques de semillero, alimentos de animales, cultivo de hongos, plaguicida natural (insecticidas, funguicidas agaricidas, alelopatía, y lecho para ganado). (b) Actividades relacionadas con la construcción como techos de paja, creación de chozas, ladrillos de barro, bloques prefabricados de vetiver-arcilla, silos, compuestos de vetiver-arcilla, material para reemplazo de cemento, tableros paneles, tableros repelentes de termitas y tableros de fibra. (c) Otras actividades diversas como en la fabricación de artesanías, medicinas tradicionales, bebidas de hierba, perfumes, saborizantes, en aromaterapia, cerámica, envases de agua, utensilios de melanina, etanol, combustible verde, pulpa y papel, utensilios del hogar, relleno de colchones, abanicos y escobas.

II.1.2. Vetiver en Venezuela

El vetiver tiene sus raíces profundas en tierras venezolanas, según la Sociedad Conservacionista Aragua desde hace más de cien años, se dice que esta planta fue introducida en el estado Apure y luego se extendió al estado Bolívar, al sur del país y de allí a algunos estados centrales. Sus usos principales eran la obtención de fibra, materia básica para la construcción de casas, techo y paredes. También hay reportes de uso en la medicina popular tradicional (Tamayo, 2004).

El éxito con el vetiver en diversos usos y aplicaciones ha estimulado la realización de estudios de investigación científica y tecnológica relacionados con los aspectos básicos de la agro-ecología, propagación y manejo agronómico del pasto. Desde 1984, se han realizado más de 30 publicaciones y varias tesis y proyectos de investigación, éstas se han desarrollado principalmente en la Facultad de Agronomía de la Universidad Central de Venezuela en Maracay, así como también en la

, la Universidad Simón Rodríguez y la Universidad de Yacambú.

El uso del vetiver en Venezuela por empresas del sector público y privado es de origen más reciente, principalmente desde 1996 por la promoción dada por la Red Venezolana del Vetiver (RVEN), que ha permitido el desarrollo de varios proyectos que abarca desde la estabilización de taludes y terrazas, la bioingeniería, el paisajismo y otros propósitos, tales como la artesanía y techado de viviendas. Entre los proyectos más importantes relacionados con el pasto vetiver se tiene, su uso para estabilizar taludes de corte y relleno en el Complejo Criogénico de Jose; proyectos de bioingeniería en los Valles del Tuy, Estado Miranda, a lo largo de la vía ferroviaria, y el Proyecto Vetiver desarrollado por la Fundación Empresas Polar, con el objeto de usar el vetiver como fuente de materia prima para la elaboración de artesanías y a su vez impulsar la idea de sembrar vetiver en lugares donde se ayude a resolver problemas ambientales, tales como erosión, contaminación de aguas, estabilización de carreteras y viviendas, rehabilitación de zonas degradadas y otras aplicaciones, especialmente en zonas rurales empobrecidas. Este proyecto ha sido ampliamente promocionado y ha permitido que se cuenten hoy con 400.000 nuevas plantas sembradas de vetiver distribuidas por todo el territorio nacional.

II.2. ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales son una mezcla de componentes volátiles, producto del metabolismo secundario de las plantas. Las esencias son mezclas más o menos complejas en cuya composición entra una porción de hidrocarburos de la serie polimetilénica del grupo de los terpenos que responden la fórmula $(C_5H_8)_n$ (monoterpenos, $n=2$; sesquiterpenos, $n=3$; diterpenos, $n=4$; etc.) junto con otros compuestos casi siempre oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y compuestos fenólicos) que son los que transmiten a los aceites esenciales el aroma que los caracteriza. (Gil Pavas et al., 2005) Los aceites pueden estar asociados formando mezclas con otros productos naturales como es el caso de las resinas y productos relacionados.

comino utilizado por primera vez en el siglo XVI por Paracelso (famoso médico y farmacéutico) quien utilizó aceites esenciales como medicamentos y los consideró como la «quintaesencia», o elemento inmaterial presente en todo ser, propuesta por Aristóteles dos mil años antes y que junto a la tierra, el aire, el fuego y el agua constituyen los elementos fundamentales que conforman todo ser vivo o inanimado, según la teoría aristotélica. Entre los siglos XVI y XVII se prepararon por primera vez en las farmacias de todo el mundo la mayor parte de los aceites esenciales de que se dispone en la actualidad. (Ortuño, 2006)

Los aceites esenciales se encuentran ampliamente distribuidos en el reino vegetal y se extraen de las plantas aromáticas. Existen desde plantas superiores hasta algas con propiedades aromáticas, para un total aproximado de 60 familias botánicas reconocidas con tales propiedades, entre ellas: Compuestas, Labiadas, Lauráceas, Mirtáceas, Pináceas, Rosáceas, Rutáceas, Umbelíferas, Verbenáceas, Lamiáceas, Piperáceas, Apiáceas y Asteráceas.

Según estudios del instituto Alexander Von Humboldt, existen unas 17.500 plantas aromáticas reconocidas de las cuales son comerciales unas 250. El 65% del mercado proviene de especies herbáceas cultivadas, el 33% proviene de especies arbóreas y el 1% proviene de especies silvestres.

Los aceites esenciales se forman en las partes verdes (con clorofila) del vegetal y al crecer la planta, estos son transportados y se sitúan en los tejidos finos de la planta o en sacos, células, glándulas o conductos especiales, los cuales pueden ser encontrados en varias partes de la planta o en varios órganos de una misma planta: en las hojas (ajenjo, albahaca, eucalipto, hierbabuena, mejorana, menta, pachulí, romero, salvia), en las raíces (angélica, cúrcuma, jengibre, sándalo, sasafrás, valeriana, vetiver), en el pericarpio del fruto (cítricos como limón, mandarina, naranja), en las semillas (anís, cardamomo, hinojo, comino), en el tallo (canela), en las flores (lavanda, manzanilla, piretro, tomillo, rosa) y en los frutos (nuez moscada, perejil, pimienta).

enciales en los vegetales es ayudar a las plantas a adaptarse al ambiente, protegiéndolas del sol, hongos y parásitos, ahuyentando insectos depredadores, atrayendo insectos benéficos que producen la polinización y actuando como inhibidores de crecimiento de vegetales rivales.

La cantidad y composición del aceite varía de una especie a otra, y dentro de los mismos géneros de la planta. (Gil Pavas et al., 2005)

II.2.1. Propiedades físicas y químicas de los aceites esenciales

Se les llama aceites por su apariencia física y consistencia que es bastante parecida a los aceites grasos, pero se distinguen de ellos, porque al dejar caer unas gotas de esencia sobre el papel, éstas se volatilizan fácilmente sin dejar ninguna huella ni mancha grasosa. (Gil Pavas et al., 2005) En su gran mayoría son de olor agradable, aunque existen algunos de olor relativamente desagradable como por ejemplo los componentes que forman parte de la fracción aromática del ajo y la cebolla, los cuales contienen compuestos azufrados.

Los aceites esenciales son líquidos a temperatura ambiente, muy raramente tienen color y su densidad es inferior a la del agua (la esencia de safrán o de clavo constituyen excepciones). Casi siempre dotadas de poder rotatorio (presentan estructuras moleculares distintas), tienen un índice de refracción elevado. Solubles en alcoholes y en disolventes orgánicos habituales, son liposolubles y muy poco soluble en agua, son arrastrables por el vapor de agua.

Las propiedades químicas de los aceites esenciales o esencias son muy diversas, puesto que el grupo engloba sustancias muy heterogéneas, de las que en la esencia de una planta, prácticamente puede encontrarse sólo una o hasta más de 100 componentes que pueden ser (Martínez, 2001):

- Compuestos alifáticos de bajo peso molecular (alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos),
- Monoterpenos,
- Sesquiterpenos y

II.2.2. Clasificación de los Aceites Esenciales

Los aceites esenciales se clasifican con base en diferentes criterios: consistencia, origen y naturaleza química de los componentes mayoritarios, entre otros.

De acuerdo con su consistencia los aceites esenciales se clasifican en esencias fluidas, bálsamos y oleorresinas. Las esencias fluidas son líquidos muy volátiles a temperatura ambiente. Los bálsamos contienen principalmente sesquiterpenoides, son de consistencia más espesa, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización (bálsamo de copaiba, el bálsamo del Perú) Las oleorresinas tienen el aroma de las plantas en forma concentrada y son típicamente líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas (caucho, gutapercha, chicle, balata, oleorresina de páprika, de pimienta negra, de clavel).

De acuerdo a su origen los aceites esenciales se clasifican como naturales, artificiales y sintéticos. Los naturales se obtienen directamente de la planta y no sufren modificaciones físicas ni químicas posteriores, debido a su rendimiento tan bajo son muy costosos y son variables en su composición. Los artificiales se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con uno o varios de sus componentes, o son mezclas de varias esencias naturales extraídas de distintas plantas, por ejemplo, la mezcla de esencias de: rosa, geranio y jazmín enriquecida con linalool, o la esencia de anís enriquecida con anetol. Las esencias sintéticas como su nombre lo indica son los producidos por la combinación de sus componentes los cuales son la mayoría de las veces producidos por procesos de síntesis química. Estos son más económicos y por lo tanto son mucho más utilizados como aromatizantes y saborizantes (esencias de vainilla, limón, fresa).

Desde el punto de vista químico y a pesar de su composición compleja con diferentes tipos de sustancias, los aceites esenciales se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de sustancias que son los componentes mayoritarios. Según esto los aceites esenciales ricos en monoterpenos se denominan aceites esenciales monoterpenoides (p.ej.

Los ricos en sesquiterpenos son los aceites esenciales sesquiterpenoides (p.ej. copaiba, pino, junípero). Los ricos en fenilpropanos son los aceites esenciales fenilpropanoides. (Martínez, 2001)

Otra clasificación de interés de los aceites esenciales según su calidad se pueden clasificar en dos grandes grupos: los aceites esenciales crudos o de baja calidad y los aceites esenciales purificados o refinados que son de alta calidad. Entre estos dos grados se encuentran muchas calidades, pero en términos generales se puede decir que a los aceites esenciales crudos no se les ha agregado mayor valor y se utilizan como materia prima para velas, pebeteros, artículos de aseo y limpieza e incluso insecticidas, papelería o juguetería de plástico. Los aceites esenciales purificados o de alta calidad, tienen el mayor valor agregado y son utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética y de perfumes.

II.2.3. Usos de los Aceites Esenciales

Las esencias naturales son empleadas como aromatizantes (anís, cardamomo, clavo, menta, tomillo, naranja) y/o saborizantes (anís, eneldo, hinojo, limón, naranja), como ingredientes de algunos preparados farmacéuticos (caléndula, eucalipto, manzanilla, menta, salvia) o son base de perfumes y productos cosméticos finos (albahaca, geranio, jazmín, salvia, rosa, ylang-ylang), desodorantes, lociones, jabones líquidos (orégano, salvia, yerbabuena), pastas dentífricas (anís, eucalipto, menta, orégano, tomillo). Algunos de los aceites esenciales poseen propiedades insecticidas y fungicidas (ajenjo, citronella, ciprés, enebro, eucalipto, pino) y se utilizan en los preparados especiales. (Gil Pavas et al., 2005)

II.2.4. Métodos de Obtención de los Aceites Esenciales

La extracción de aceites esenciales modernamente requiere de procesos de separación que comúnmente estudia la ingeniería química y bioquímica. La separación se realiza debido a la transferencia por difusión de uno o varios componentes cuando dos fases se ponen en contacto. Por difusión se entiende el movimiento a escala molecular de

de una sustancia de una región de alta concentración a una de baja concentración. (Garmendia et al., 2004)

La selección de los métodos o técnicas de extracción de los aceites esenciales depende de las características del aceite, como su volatilidad, cantidad presente del mismo, punto de ebullición de sus componentes y parte de la planta de procedencia, ya que de estos factores se verá afectado la calidad y el rendimiento del aceite a extraer, así como la estabilidad de sus constituyentes sin alteraciones, debido a que la mayoría de éstos tienden a degradarse, cuando se someten a altas temperaturas o a otro tipo de tratamiento intenso.

Históricamente, el primer aceite esencial producido para la perfumería fue el aceite de rosa, y existen referencias de la producción de aceites esenciales que datan del siglo XIII. El físico catalán Arnold de Villanova, aparentemente realizó una destilación con vapor del romero a partir de sus hojas, pero nadie sabe con certeza, si realmente logró separar el aceite producido de la fase acuosa, para producir el aceite esencial tal como se realiza hoy día (Lavanaia, 2003).

Actualmente, el método más usado en la extracción de aceites esenciales es la destilación, pero también puede ser realizado, por extracción con solventes, enflorado, y expresión, dependiendo del tipo y las características del aceite. Sin embargo, recientemente la extracción de aceites esenciales con fluidos supercríticos, particularmente con dióxido de carbono, ha sido propuesta como una alternativa válida a la destilación y a los procesos basados en el uso de solventes orgánicos utilizados tradicionalmente.

II.3. ACEITE ESENCIAL DE VETIVER

El aceite de vetiver se conoce también comercialmente como, "aceite de vetiver" (Lavanaia, 2003), y se obtiene a partir de las raíces aromáticas de la planta. El aceite esencial se produce en la región de la estopa de la raíz, y se extrae principalmente por hidrodestilación y destilación con vapor. El *Aceite Esencial de Vetiver* se clasifica

iterpenoide, según su consistencia, origen y naturaleza

química de los componentes mayoritarios respectivamente.

Se tiene conocimiento, que las personas del norte de la India fueron los primeros en destilar el aceite esencial de vetiver. Éste proceso se hacia, como es de suponer, de forma artesanal y por ende era muy dificultosa. El uso del aceite era aprovechado gracias a sus propiedades aromáticas y medicinales, pero su implementación en la antigüedad era casi exclusivo por la India. Fue a finales de 1700, que se comenzó a exportar este aceite por algunos países como, Indonesia, y algunas colonias francesas (como la Reunión, Mauricio y Haití) y fue en 1809 que se realizó el primer análisis moderno del aceite en las Islas de la Reunión (Greenfield, 2002).

El proceso de destilación se realiza de tres maneras distintas en la India (Lavania 2003). Uno de estas técnicas se denomina òsistema Bhapkaö es bastante artesanal y se realiza en el norte del país. Este consiste en un equipo de destilación a fuego lento hecho de cobre y con conexiones hechas de bambú, donde se pueden destilar entre 50 y 100 kilogramos de las raíces de vetiver por hidrodestilación. Este método tiene un bajo rendimiento del aceite recuperado, y la duración de la destilación requiere entre 4 y 5 horas más que otras técnicas; sin embargo, la calidad del aceite que se obtiene es bastante superior y presenta una coloración entre clara y verde oscuro. Los otros métodos que se emplean en la India requieren de calderas de generación de vapor; porque se realizan mediante la destilación por arrastre del vapor.

La eficiencia de la destilación del aceite esencial se ve afectada, por la edad, calidad y la estación de cosecha de la raíz. El aceite se puede destilar a partir de raíces extraídas frescas o secas. La recuperación de la esencia a partir de las raíces frescas es muy alta, aunque la calidad del aceite se ve favorecida si se dejan las raíces frescas 2 o 3 días a una temperatura promedio de 25 °C, ya que los compuestos no polares indeseables se evaporan naturalmente, pero el rendimiento de la recuperación del aceite disminuye un poco. (Lavania, 2003)

Dependiendo del biotipo, la práctica cultural, la edad de raíces y el modo y la duración de la destilación, las raíces del vetiver pueden dar una producción de cerca

encial sobre una base del peso de la raíz seca. Las condiciones ideales para realizar una destilación económica comprende una duración del proceso de entre 15 a 18 horas, pero los destiladores de madera, de baja temperatura pueden requerir más de 24 horas (Lavania, 2003)

Según Lavania (2003) las raíces principales que son lisas y fibrosas son las más importantes para la calidad del aceite. El aceite acumulado en las raíces secundarias melenudas, aunque pueden aumentar la concentración del aceite recuperado, reduce drásticamente su calidad, debido a una mayor concentración de compuestos no polares, por ello es recomendable disminuir al mínimo la presencia de tales compuestos indeseados en el aceite.

Con el fin de incrementar y mejorar la calidad del extracto, es necesario que el aceite sea deshidratado removiendo el agua en su interior con ayuda de sulfato de sodio o evaporación natural del mismo por secado con aire, dejando que el aceite madure por oxidación natural por cerca de seis meses en botellas de color ámbar con una pequeña cantidad de aire contenida en el interior de la botella hasta que el líquido adquiriera una coloración verde. Una oxidación excesiva producirá que el aceite esencial quede con mal olor, por tal motivo es necesario controlar el tiempo de maduración del aceite. Sin embargo, para obtener aceite de vetiver verdaderamente representativo, el método de extracción con fluido supercrítico es el más apto. La oleoresina obtenida es un aceite estable de color dorado, libre de cualquier tipo de residuos, enriquecido con componentes polares y dándole cierto olor característico al aceite de vetiver. (Lavania, 2003)

En el Handbook on Medicinal and Aromatic Plants (NeDFi, 2005), se comenta que las raíces de vetiver viejas normalmente de 15 a 18 meses de edad cosechadas durante diciembre y enero son las más convenientes para alcanzar una mayor concentración y calidad del aceite esencial. Las raíces jóvenes de menos de 15 meses de plantadas son inmaduras y de ellas se obtienen bajos rendimientos y calidad del aceite; mientras que las más gruesas completamente desarrolladas ofrecen un aceite de mayor calidad y entre sus características presentan una alta gravedad específica y rotación óptica, y un

adereo. Los aceites que se obtienen de estas raíces son más oscuros, que el obtenido por raíces jóvenes. La permanencia en tierra de las raíces de vetiver por más de dos años, disminuye la producción del aceite considerablemente y éste tiende a ser más viscoso con un color más oscuro pero de buena calidad. Las raíces secas pueden estar almacenadas durante 60 a 70 días sin pérdidas apreciables en el contenido de aceite.

Antes del proceso de destilación se recomienda remojar las raíces durante 18 o 20 horas en agua para ablandar las raíces y para recuperar más aceite (NEDFi, 2005). Además la recuperación del aceite se favorece cuando las raíces son cortadas entre 2,5 y 5 centímetros antes de someterse al proceso de destilación.

II.3.1. Propiedades del Aceite Esencial de Vetiver

Entre sus propiedades físicas se tiene que el aceite es un líquido entre marrón y ámbar, presenta un olor particular profundo, dulce, leñoso, terroso, herbáceo y seco. Es uno de los aceites esenciales más viscosos y presenta un bajo índice de volatilidad (se volatiliza sobre 93°C). El aceite es insoluble en el agua, pero presenta alta solubilidad en otros aceites y en el alcohol. Presenta una alta miscibilidad con otras sustancias de la perfumería solubilizado en alcohol, por lo que se le considera como un excelente fijador en esta industria. No puede ser sintetizado artificialmente y por ello presenta un alto valor agregado en el mercado.

Las propiedades físicas del *Aceite Esencial de Vetiver* se ven afectadas por el país de procedencia, ya que componentes diferentes suelen hallarse dentro del aceite. Por ello existe una variabilidad en el color, olor, densidad y rotación óptica en los aceites que se producen en diferentes regiones.

Algunas propiedades físicas del *Aceite Esencial de Vetiver* de diferentes regiones se presentan a continuación en la Tabla N° 1

as del *Aceite Esencial de Vetiver* en diferentes regiones (Leupin 2001).

Aceite de Vetiver	Norte de India	Sur de India	Bourbon	Java	Haití
Densidad relativa	0,990 ó 1,032	0,992 ó 1,015	0,986 ó 1,015	0,980 ó 1,022	0,986 ó 0,998
Índice de Refracción	1,512 ó 1,523	1,516-1,530	1,521-1,530	1,521-1,530	1,521-1,526
Rotación Óptica	-50 a ó 130°	+10 a +25°	+14 a +32 °	+17 a +46°	+22 a +36°
Miscibilidad 80 % de etanol (vol)	-	-	1: 1-2	01:02 insoluble	01:02

II.3.2. Composición Química del Aceite Esencial de Vetiver

La composición química del *Aceite Esencial de Vetiver* es extremadamente compleja, ya que incluye alrededor de 300 tipos de compuestos de sesquiterpenos y derivados que pertenecen a 11 clases estructurales; de estos compuestos aproximadamente 75 han sido identificados y sintetizados.

Los compuestos presentes se pueden dividir según el grupo funcional predominante en sesquiterpenos de hidrocarburos, sesquiterpenos derivados de alcohol, sesquiterpenos derivados de cetonas, sesquiterpenos derivados de aldehídos y sesquiterpenos derivados de ésteres. Aunque la composición química de este aceite es variable dependiendo de su procedencia típicamente los valores de los compuestos presentes se encuentran en la relación que se observa en la Tabla N° 2

Tabla N° 2. Relación porcentual de sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de Vetiver.

Tipos de Sesquiterpenos	Cantidad presente (%)
Hidrocarburos	14 -37
Alcohol (vetiverol)	23 ó 55

porcentual de sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de

Tipos de Sesquiterpenos	Cantidad presente (%)
Cetonas (vetivonas)	9 ó 18
Aldehídos	2 ó 6
Ésteres	0 - 1,5

También la estructura de los componentes del *Aceite Esencial de Vetiver* pueden ser divididos, dependiendo de la cantidad de anillos aromáticos presentes en los sesquiterpenos, como se observa en la Figura N° 2.



Figura N° 2. Clasificación de algunos sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de Vetiver. (Akhila y Rani, 2002).

Entre los componentes principales del *Aceite Esencial de Vetiver* se tienen a los hidrocarburos de los sesquiterpenos como el γ -cadeneno, cloveno, α -amorfinina, aromadendrina, junipeno; los sesquiterpenos derivados de alcohol también denominados vetiveroles como khusimol, epiglobulol, espatulenol, khusinol; los sesquiterpenos derivados de carbono vetivonas (cetonas) como α -vetivona, β -vetivona y khusimona; y derivados de ésteres como el acetato de khusinol. La abundancia relativa de estos componentes establece la calidad del aceite. Los principales componentes que influyen en el olor del aceite de vetiver son los compuestos de carbono, α -vetivona, β -vetivona y khusimona. Aunque algunos

derados más importantes que otros, todos contribuyen individual y colectivamente al olor que caracteriza al *Aceite Esencial de Vetiver* (Lavania 2003). En la Figura N° 3, se muestran algunos de los compuestos más importantes presentes en el *Aceite Esencial de Vetiver*.

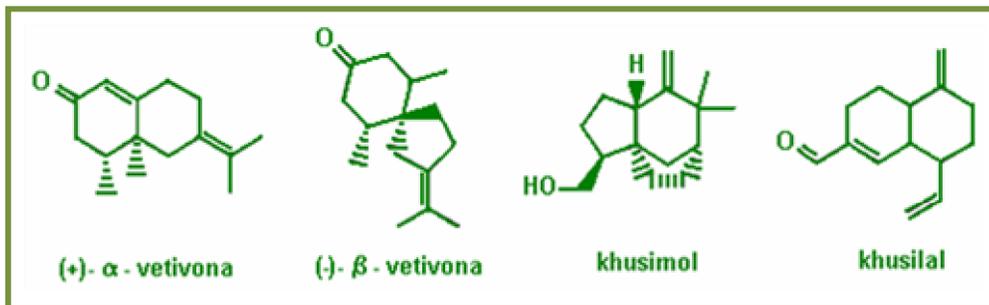


Figura N° 3. Compuestos principales del Aceite Esencial de Vetiver. (Lavania 2003)

El *Aceite Esencial de Vetiver* considerado de mayor calidad es aquel que presenta una gravedad específica alta, rotación óptica negativa, y altas concentraciones de vetiverol y de ésteres (Lavania 2003). Entre los compuestos que disminuyen la calidad del aceite, se encuentran los hidrocarburos y los ácidos ya que estos compuestos le otorgan al aceite propiedades sensoriales pobres que disminuyen su valor especialmente en la industria de las fragancias (Martínez et al. 2004). En la Figura N° 4 se presentan las posibles relaciones biogénicas de los sesquiterpenos presentes en el *Aceite Esencial de Vetiver*.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

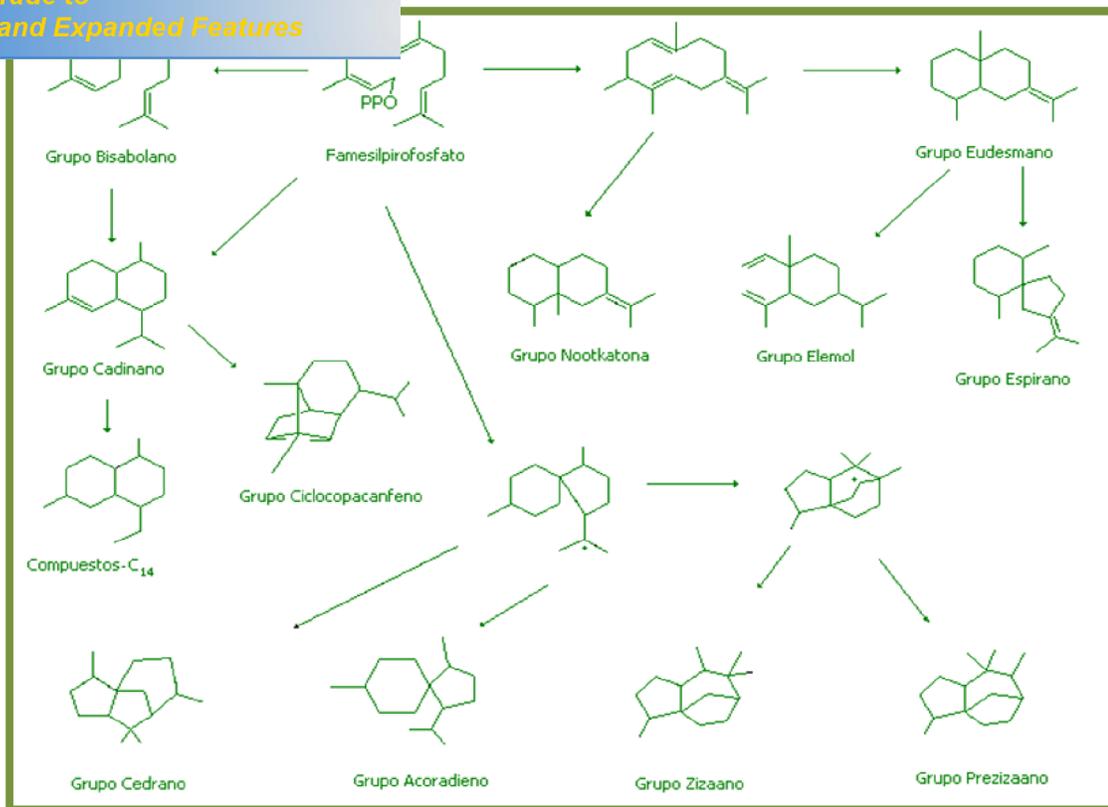


Figura N° 4. Posible relación biogénica de los sesquiterpenos presentes en el Aceite Esencial de Vetiver. (Akhila y Rani, 2002).

II.3.3. Usos del Aceite Esencial de Vetiver (Armas y Corredor 2007)

El *Aceite Esencial de Vetiver* y sus componentes se utilizan extensivamente en la industria de la perfumería para mezclar perfumes orientales y de compuestos florales, así como en otros cosméticos y en aromaterapia. Como característica principal de este aceite se tiene que es muy persistente y es uno de los fijadores de fragancias más fino conocido, siendo considerado por su bajo índice de volatilidad como una nota base. El aceite de *vetiver* es un ingrediente principal en 36 % de todos los perfumes occidentales de calidad y 20 % en las fragancias de todos los hombres (Lavania, 2003). Actualmente en la perfumería existen alrededor de 15 perfumes que llevan por nombre *vetiver* y se derivan del aceite esencial que se extrae de la planta (Figura N° 5).



Figura N° 5. Algunos perfumes derivados del Aceite Esencial de Vetiver. a) Vetiver por Piver LT. b) Vetiver por Etro. c) Pure Vetiver por Azzaro. d) Vetiver Guerlain por Guerlain. e) Vetiver de Puig por Antonio Puig. f) Vetiver por Jalaine. g) Vetiver por Creed. h) Herrera for men sensual por Carolina Herrera.

El aceite también se utiliza para obtener su alcohol principal, el vetiverol mediante destilación fraccionada o al vacío; que tiene gran utilidad en la industria de la perfumería. El vetiverol se utiliza para la producción del acetato del vetiveril que tiene un gran valor comercial. El vetiverol y los acetatos tienen excelentes propiedades para fijar otras sustancias y un olor suave, que es comúnmente usado para mezclar fragancias de alta calidad. Ambos compuestos se mezclan bien con ionona, linalool, alcohol cinámico, musgo de roble, vainilla, sándalo, pachulí y las bases de rosa. Además el aceite de vetiver se utiliza con frecuencia en fragancias occidentales que tienen chypre, bases de rosa y violeta, y en compuestos orientales de fragancias y florales.

Además de sus usos directos de la perfumería, el aceite de vetiver en su forma diluida se utiliza extensivamente en las lociones de afeitado, ambientadores y artículos de tocador, saborizantes de jarabes, helados, cosméticos y en la preservación de alimentos.

En la aromaterapia el *Aceite Esencial de Vetiver* es usado debido a sus propiedades de desodorización, como humectante para piel seca y deshidratada y tiene un efecto de rejuvenecimiento en la piel madura. Posee carácter medicinal y ayuda a la cicatrización de cortes, heridas y para calmar irritaciones e inflamaciones. El aceite de *vetiver* fortalece el sistema nervioso central, y se emplea para combatir la

edad, estrés, tensión y el nerviosismo; debido a esto se le suele denominar *el aceite de la tranquilidad* por su carácter relajante. También es aplicado en casos de reumatismo, lumbago, dolor de cabeza, y esguinces. La infusión de las raíces es una bebida para controlar la fiebre, la inflamación y la irritabilidad del estómago.

Además el *Aceite Esencial de Vetiver* es considerado según recientes estudios un excelente insecticida natural debido a la existencia de compuestos de Nootkatona en su composición química, que son tóxicos para hormigas, cucarachas, termitas, entre otros insectos. pero que no causa ninguna afección en los seres humanos. Esto ha permitido que se otorguen licencias comerciales para empezar a formular insecticidas con este aceite como ingrediente (Henderson et al., 2001).

II.3.4. Extracción del Aceite Esencial de Vetiver

La extracción del *Aceite Esencial de Vetiver* se realiza por destilación, aunque últimamente, la extracción molecular por el dióxido de carbono líquido está ganando preferencia sobre métodos de hidrodestilación para realizar el aceite esencial de alto grado (Lavania, 2003). El proceso de destilación varía dependiendo del productor, y en él pueden ser usados desde equipos artesanales hasta equipos industrializados. El tipo de extracción más común en los *Aceites Esenciales de Vetiver* comercial es la destilación por arrastre de vapor, seguido por la destilación con agua (hidrodestilación).

II.3.4.1. Extracción convencional

La destilación es un proceso convencional para la extracción, y consiste en eliminar uno o más de los componentes de una mezcla volátil por medio de la transferencia simultánea de calor y masa. Para llevar a cabo la operación se aprovecha la diferencia de volatilidad de los constituyentes de la mezcla, separando o fraccionando éstos en función de su temperatura de ebullición. Se usa para concentrar mezclas alcohólicas y separar aceites esenciales así como componentes de mezclas líquidas que se deseen purificar.

es utilizada para la extracción de los aceites esenciales y grasas, tanto a nivel industrial como de laboratorio (Gil Pavas et al, 2005). De este método existen algunas variaciones para la extracción de aceites esenciales, entre las cuales se tiene, la destilación con agua, la destilación con arrastre de vapor, la destilación mixta con agua y vapor y la destilación con solventes.

Hidrodestilación

La destilación con agua o hidrodestilación, es una de las técnicas más antiguas y simples usadas para la extracción de los aceites y grasas. En este método el material vegetal se pone en contacto con agua dentro de un recipiente o alambique, donde se calienta directamente hasta ebullición, permitiendo que la esencia contenida en la planta se desprenda por el calentamiento y forme una mezcla junto con el agua que se evapora. El vapor pasa a través de un conducto y llega a un sistema de enfriamiento, en el cual se condensa la mezcla, y luego a otro recipiente donde se recolecta el aceite líquido. La separación de la grasa del agua líquida se realiza, bien sea aprovechando la diferencia de volatilidad, o por diferencia de densidad entre las sustancias.

Los aceites esenciales obtenidos mediante destilación en agua normalmente presentan notas más fuertes y un color más oscuro con respecto a los producidos por otros métodos. En general se puede decir que los aceites extraídos por destilación en agua son de menor calidad que los extraídos por otros métodos debido a las siguientes razones: (a) Algunos componentes como los ésteres son sensibles a la hidrólisis, mientras que otros componentes tales como los hidrocarburos monoterpénicos acíclicos o los aldehídos, son susceptibles de polimerización. (b) Los compuestos oxigenados, tales como los fenoles, tienden a ser parcialmente solubles en el agua, hecho por el cual es imposible la remoción completa de estos compuestos. (c) Los tiempos requeridos de destilación son demasiado largos, lo cual se asocia a un detrimento de la calidad del aceite obtenido. Una ventaja de este procedimiento es que el costo involucrado para la fabricación del equipo es de los más bajos; además de que su operación no requiere de servicios de energía eléctrica, vapor, aire u otros (Garmendia et al., 2004).

vapor

En la destilación mixta con agua y vapor, a la planta, contenida en un alambique, se le hace pasar vapor generado mediante una fuente externa o dentro del propio cuerpo del extractor, aunque separado del material vegetal. La diferencia principal existente entre estos sistemas y el mencionado anteriormente, es que el material vegetal se encuentra suspendido sobre un falso fondo que impide el contacto del mismo con el medio líquido en ebullición. Al igual que el método anterior, la mezcla del vapor y del aceite se separa posteriormente, una vez condensada. Este sistema reduce la capacidad neta de carga de materia prima dentro del extractor, pero mejora la calidad de la grasa obtenida (Garmendia, 2004).

Destilación con vapor de agua

La destilación por arrastre de vapor es una técnica comúnmente aplicada en la separación de sustancias poco solubles en agua. Es por su sencillez, bajo costo y alto rendimiento la técnica más usada en la industria de los aceites esenciales y grasas. El proceso de separación se fundamenta en que la mayor parte de los compuestos aromáticos que se encuentran en una materia vegetal pueden ser arrastrados por el vapor de agua. El proceso es llevado a cabo en un recipiente o alambique donde la muestra vegetal, cortada en trozos pequeños, se somete a una corriente de vapor sobrecalentado, generado en otro recipiente. Cuando el vapor pasa a través de la materia orgánica las pequeñas bolsas que contienen aceites esenciales se abren liberando las moléculas que las contienen sin dañar o quemar estos delicados componentes. La grasa es arrastrada por el vapor y posteriormente condensada, recolectada y separada de la fracción acuosa. El diagrama del proceso se puede ver en la Figura N° 6.

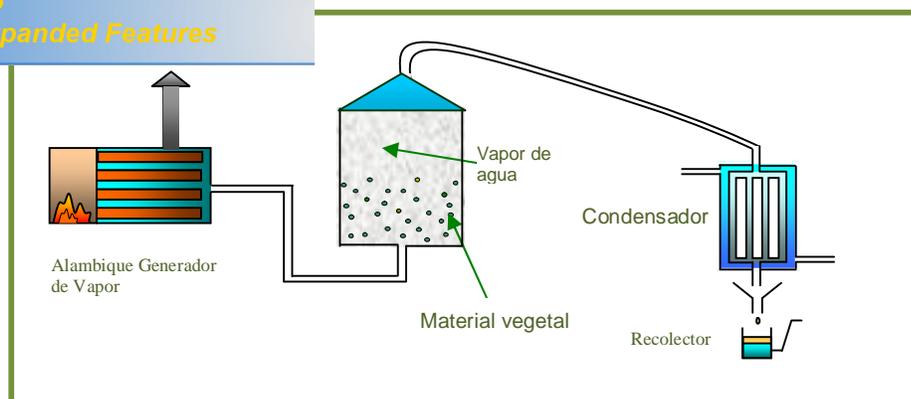


Figura N° 6. Diagrama de la destilación con vapor

La desventaja de la técnica de destilación con vapor de agua, al igual que para las otras dos técnicas que usan agua como solvente, es que pueden ocurrir procesos colaterales tales como polimerización y resinificación de los terpenos, hidrólisis de ésteres y formación de algunas sustancias indeseadas debido al empleo de temperaturas elevadas. (Gil Pavas et al., 2005)

Destilación con solventes volátiles

La técnica de destilación con solventes permite obviar los inconvenientes de la destilación con agua, al trabajar a temperaturas bajas sin alterar la composición original del aceite. Sin embargo, esta técnica es costosa, contaminante y presenta dificultades en el aislamiento completo del solvente (Gil Pavas et al, 2005). La técnica es similar a la destilación con agua, y es el tipo de solvente lo que cambia, se utilizan solventes tales como: etanol, metanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, tolueno, xileno, ligroína, éter etílico, éter isopropílico, acetato de etilo, acetona, cloroformo. Estos solventes solubilizan la esencia pero también solubilizan y extraen otras sustancias tales como colorantes, gomas, mucílagos, ceras, grasas, proteínas y carbohidratos, obteniéndose al final una esencia impura.

II.3.4.2. Extracción con fluidos supercríticos

El método de extracción con fluidos supercríticos, es de desarrollo más reciente. El material vegetal cortado en trozos pequeños, licuado o molido, se empaca en una

se hace circular a través de la muestra un fluido en estado supercrítico, las esencias son así solubilizadas y arrastradas y el fluido supercrítico, que actúa como solvente extractor, se elimina por descompresión progresiva hasta alcanzar la presión y temperatura ambiente, y finalmente se obtiene una esencia cuyo grado de pureza depende de las condiciones de extracción. Aunque presenta varias ventajas como rendimiento alto, es ecológicamente compatible, el solvente se elimina fácilmente e inclusive se puede reciclar, y las bajas temperaturas utilizadas para la extracción no cambian químicamente los componentes de la esencia, sin embargo el equipo requerido es relativamente costoso, ya que se requieren bombas de alta presión y sistemas de extracción también resistentes a las altas presiones. (Martínez, 2001)

Un fluido supercrítico se define como un gas pesado con propiedades de líquido con un poder disolvente controlable. En otras palabras, es una forma de materia en la cual el estado líquido y gaseoso son indistinguibles; de esta manera el fluido se encuentra en un estado donde la materia es compresible y se comporta como un gas, ya que adquiere la forma del recipiente que lo contiene, sin embargo al mismo tiempo presenta la densidad típica de un líquido como también su característico poder disolvente (Tapia, 2005).

Cada sustancia presenta su propia región supercrítica, la cual nace a partir de un punto denominado *“punto crítico”*; este punto es característico para cada sustancia, definiéndose en el diagrama de fases por una temperatura crítica (T_c) y una presión crítica (P_c). Para una sustancia a T_c y P_c , la densidad del líquido y del gas es idéntica. Sobre tal temperatura y presión, el líquido y el gas coexisten como una fase única. A esta región de presión y temperatura sobre P_c y T_c se le denomina *“región supercrítica”* como se observa en el diagrama presentado en la Figura N° 7.

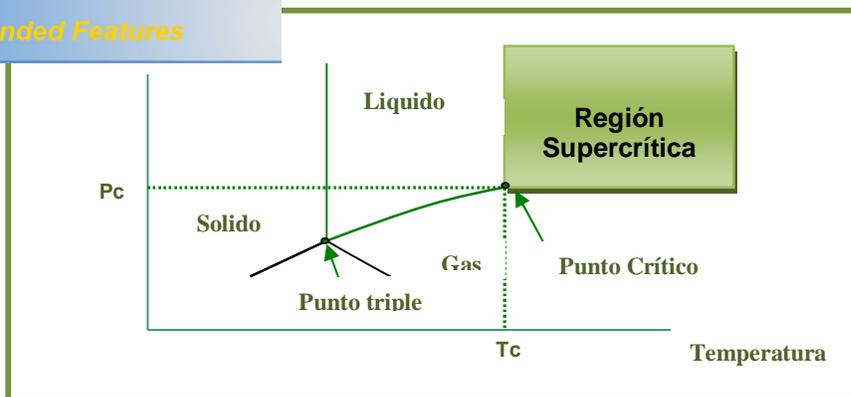


Figura N° 7. Diagrama presión-temperatura de una sustancia pura

En la industria de la extracción supercrítica existe una gran variedad de compuestos utilizados como solventes supercríticos. Algunos de ellos se presentan resumidos en la Tabla N° 3

Tabla N° 3. Propiedades de algunos solventes comúnmente usados en condiciones supercríticas (Mukhopadhyay,2000).

Fluido	Punto de ebullición normal (°C)	Presión crítica (bar)	Temperatura crítica (°C)	Densidad en el punto crítico (g/cm ³)
Dióxido de Carbono	-78,5	73,8	31,1	0,468
Etano	-88,0	48,8	32,2	0,203
Agua	100,0	220,5	374,2	0,272

La sustancia mas empleada es el CO₂, debido principalmente a su disponibilidad en el ambiente, lo que lo hace un solvente muy económico y de fácil acceso; además sus condiciones críticas son fáciles de alcanzar, su temperatura crítica es de sólo 31 °C, mientras que su presión crítica es de 73,8 atm (1048 psig), a estas condiciones presenta baja viscosidad, baja tensión superficial, alto coeficiente de difusión (10 veces más que un líquido normal), que conlleva a un alto contacto con la superficie del material y puede penetrar a pequeños poros y rendijas del mismo lo que asegura una buena eficiencia en la extracción en un corto tiempo. En la parte final del proceso hay una remoción total del solvente y se realiza a una temperatura baja, se disminuye

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

es y se evita la formación de sabores y olores extraños
 ãa cocidoö.

En la Figura N° 8 se muestra toda la región P-T en términos de la presión reducida ($P_R=P/P_C$), temperatura reducida ($T_R=T/T_C$) y densidad reducida ($\rho_R = \rho / \rho_c$), siendo ρ_c la densidad en el punto crítico. En esta figura se puede visualizar toda la zona que involucra la región supercrítica a fin de tener una mejor comprensión de la combinación de los parámetros reducidos sobre el comportamiento del fluido supercrítico. El término fluido cuasi-crítico o NCL se aplica a líquidos que exhiben propiedades similares a las propiedades de los fluidos supercríticos, ya que en muchos casos estas condiciones se presentan sin estar necesariamente dentro de las condiciones críticas (Casanova y Parrales 2008).

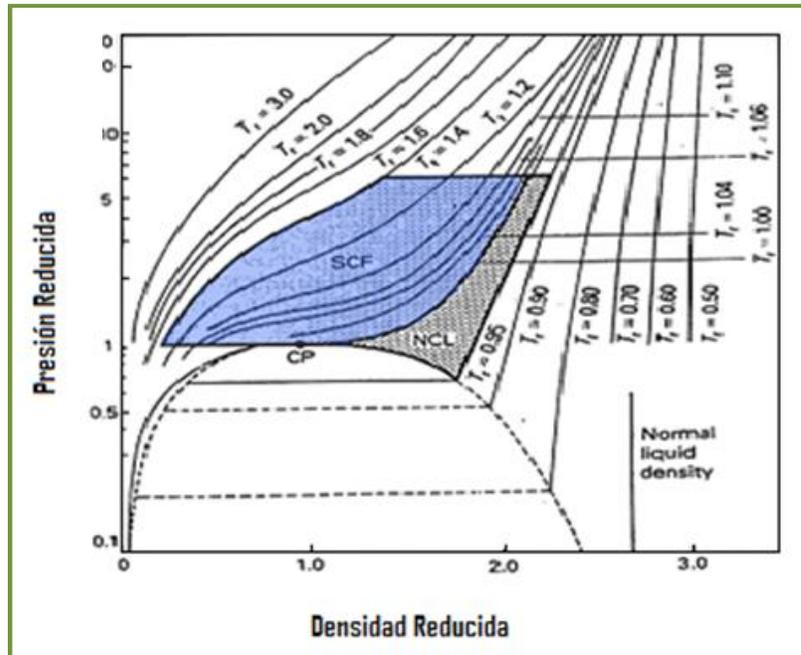


Figura N° 8. Diagrama de presión reducida (P_R)-densidad reducida (ρ_R) a varias temperaturas reducidas (T_R). SCF= región supercrítica. NCL=región líquida cercana a la región crítica (Casanova y Parrales 2008)

En la Figura N° 8 se muestra que dentro de la región de fluido supercrítico, un pequeño incremento en la P_R para una misma T_R , genera un incremento dramático de la ρ_R densidad reducida (Taylor, 1996). Por ejemplo, para una T_R constante e igual a

Para P_R desde 1 hasta 6, la ρ_R puede incrementarse desde 0,3 hasta 1,8. Esto significa que el incremento de la densidad del fluido es directamente proporcional al aumento de la presión. Sin embargo, para una P_R constante e igual a 2, a medida que aumento la T_R dentro de la región supercrítica desde 1 hasta 1,4, la ρ_R disminuye desde 1,9 hasta 0,6; lo cual indica que el efecto de la temperatura es inversamente proporcional sobre la densidad (Casanova y Parrales 2008).

El CO_2 en estado supercrítico es completamente miscible con los aceites esenciales y su solubilidad es variable dentro de la región supercrítica. Puede tenerse la siguiente solubilidad en CO_2 en estado supercrítico: hidrocarburos, éteres, ésteres, cetonas, lactosas, alcoholes, aldehídos, mono y sesquiterpenos.

Los equipos deben soportar altas presiones en su operación y deben de ofrecer un manejo seguro. Por efecto mismo de la escala, para equipos más grandes, mayor debe de ser la capacidad de la bomba de compresión; mayor el espesor de las paredes, de las bridas en los mismos, de los cierres y sellamientos muy herméticos.

La Extracción Supercrítica para una alimentación sólida es un proceso semicontínuo, donde el CO_2 fluye en modo continuo, mientras la alimentación sólida es cargada en una canasta del extractor por etapas. En la Figura N° 9 se observa el montaje típico para la realización de una extracción supercrítica.

Un co-solvente es frecuentemente mezclado con el material vegetal para aumentar el poder de solvencia o la selectividad de la separación para componentes específicos. La separación es producida comúnmente en etapas, manteniendo condiciones diferentes en dos o tres separadores para fraccionar el extracto, dependiendo de las solubilidades de los componentes y las especificaciones deseadas de los productos.

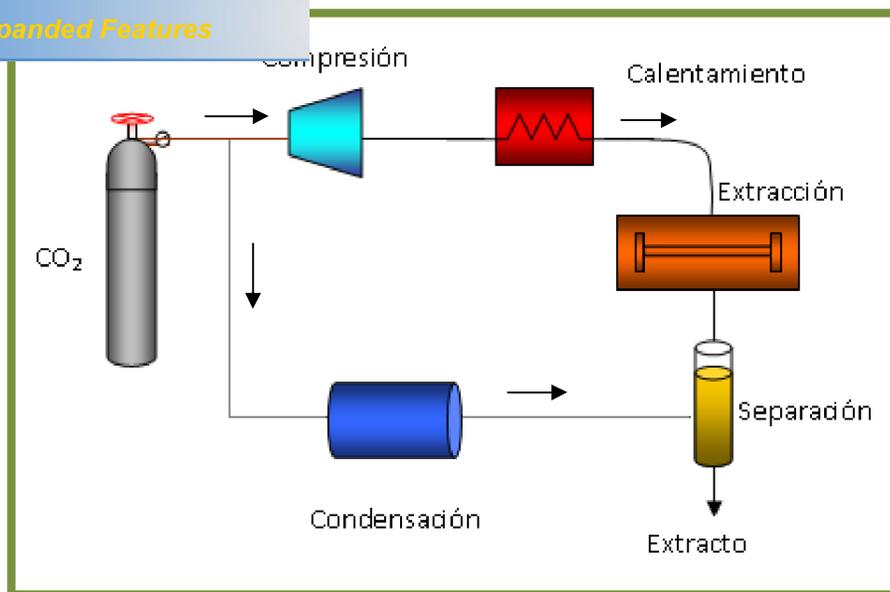


Figura N° 9. Diagrama de la extracción con fluido supercrítico

Entre las ventajas de este método se tienen las siguientes: Se obtienen altos rendimientos de extracción de los aceites; se tienen muchas opciones para lograr y controlar la selectividad deseada, la cual es bastante sensible a variaciones en la presión, la temperatura y el tipo de solvente; es ecológicamente limpio, y el extracto queda prácticamente libre de solvente, pudiéndose recuperar éste con pérdidas mínimas. Además, las bajas temperaturas no afectan químicamente los componentes de la esencia. Entre las limitaciones de esta técnica figura la extracción preferencial de sustancias oxigenadas y el alto costo en la inversión inicial, puesto que se requieren bombas y sistemas de extracción resistente a las altas presiones, haciendo el equipo requerido relativamente costoso (Gil Pavas et al., 2005).

Se realizó una investigación previa sobre los diferentes trabajos referentes a la extracción supercrítica. En especial aquellos trabajos realizados en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Entre los más recientes se encuentran: *Obtención De La Manteca De Cacao A Partir De Semillas De Cacao (Theobroma Cacao L.), Usando Extracción Supercrítica Y Extracción Convencional* (Casanova y Parrales, 2008), *Extracción De Cafeína De Semillas De Café Utilizando Como Solvente Dióxido De Carbono En Condiciones Supercríticas* (Domínguez y Santana, 2008) y *Comparación de procesos de extracción del aceite*

Armas y Corredor, 2007); siendo éste último el antecedente referencial de este trabajo de grado, de donde se extraerán las conclusiones más importantes.

En la investigación realizada por Armas y Corredor (2007), se compara diferentes métodos para la extracción del aceite esencial de vetiver. En este estudio se compara el aceite en términos de cantidad y calidad de la extracción. Los métodos que se usaron fueron la hidrodestilación, destilación con vapor de agua, extracción con solventes orgánicos (etanol, propanol y ciclohexano) y extracción supercrítica. De las conclusiones más importantes de esta investigación se tienen:

- La densidad y el índice de refracción de los métodos de extracción por destilación se asemejan a los de los solventes empleados, por lo que no representan parámetros definitivos de comparación para determinar la cantidad o calidad del aceite.
- La hidrodestilación es la técnica más económica para extraer el *Aceite Esencial de Vetiver*, aunque presenta la menor presencia de aceite, donde los compuestos extraídos son de menor peso molecular, en su mayoría volátiles que le otorgan una baja calidad al aceite.
- La extracción con fluido supercrítico es el método que permite obtener un mayor rendimiento de *Aceite Esencial de Vetiver*, de segundo queda la destilación con solventes orgánicos, etanol, propanol y ciclohexano, en ese mismo orden y por último los métodos que usan agua como solvente, arrastre de vapor e hidrodestilación.
- Las técnicas de destilación con solventes orgánicos presentan mayores rendimientos que las técnicas que usan agua como solvente pero debido a los altos costos de producción únicamente deben ser aplicados a escala de laboratorio.
- La técnica que presenta una mayor oportunidad para una producción comercial del *Aceite Esencial de Vetiver* en el país es la de extracción con fluido supercrítico.

Análisis Químico

Los métodos de caracterización química comprenden una serie de técnicas y procedimientos usados con la finalidad de identificar y cuantificar la composición química de una sustancia en estudio. Estos métodos permiten realizar análisis cuantitativos y cualitativos de la muestra, donde se identifica las sustancias de una muestra (análisis cualitativo) y se determina la cantidad o concentración de una determinada sustancia en la muestra (análisis cuantitativo). A continuación se explica de manera general, la técnica de caracterización utilizada en cada una de las muestras de este Trabajo Especial de Grado.

Espectroscopía de Infrarrojo (Nakamoto, 1997)

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está

viduales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

En esta sección se presenta la metodología más apropiada para recopilar, presentar y analizar los resultados, con la finalidad de cumplir con los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado. Además se realiza una breve descripción de los equipos utilizados y se explica el procedimiento experimental desarrollado tomando en cuenta el acondicionamiento del equipo, la operación del proceso y la recolección del producto.

III.1. METODOLOGÍA GENERAL

La metodología a seguir para la extracción del *Aceite Esencial de Vetiver* y para el cumplimiento de los objetivos planteados fue la siguiente:

- Se realizó una investigación sobre los métodos que se han utilizado para la extracción del *Aceite esencial de Vetiver*, con el objetivo de conocer el método utilizado a nivel industrial.
- Se estableció como materia prima, muestras de raíces de vetiver suministradas por la empresa VETIVER ANTIEROSION C.A. y por el Instituto de Agronomía de la Facultad de Agronomía de la UCV, ambas fuentes ubicadas en Maracay, Edo. Aragua-Venezuela

Para la realización de las pruebas experimentales que se llevaron a cabo en este Trabajo Especial de Grado se siguieron tres procedimientos, que permitieron cumplir con los objetivos propuestos, los cuales son: la preparación de la raíz, la extracción del aceite esencial y caracterización y análisis de las muestras. El primer y último procedimiento es igual para ambos tipos de extracción utilizados.

- Se seleccionaron las raíces principales por ser las que contienen mayor cantidad del aceite esencial (Lavania, 2003).
- Se lavaron las raíces para eliminar la tierra contenida en su superficie.
- Se dejaron secar las raíces en una estufa a 60°C por catorce horas, para deshidratarlas y tener una misma base del peso de la raíz para el cálculo del rendimiento.
- Las raíces fueron cortadas de manera uniforme entre 2 y 5 centímetros para que la variabilidad en el tamaño de corte no represente un factor en el rendimiento del aceite recuperado como aseguran algunos autores (Aggarwal et al, 1998; Nedfi, 2005).

III.1.1.Extracción del Aceite Esencial de Vetiver

III.1.1.1. Extracción Convencional

Para la extracción del *Aceite Esencial de Vetiver* por arrastre con vapor que se realizó en el Módulo III de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, fue necesario operar el equipo de destilación tipo soxhlet. Se contó con todo el equipo y material necesario para dicha extracción (mantas eléctricas, material de vidrio, mangueras, líneas de proceso).

- Se realizó el montaje del equipo completo, adaptándolo a las condiciones de extracción requeridas para la realización de los experimentos.
- La carga inicial para cada extracción de aceite esencial con el equipo de arrastre con vapor fue de 20 gramos de raíz de la planta de vetiver, esto se debe a que esta cantidad se aproxima a la máxima cantidad del recipiente.
- La duración de los métodos de destilación se estableció en un tiempo de 24 horas, según lo recomendado en la bibliografía (Armas y Corredor, 2007).
- Se trabajó con una presión aproximadamente igual a una atmósfera, debido a que en la disposición del equipo no se cuenta con presurizador.

Separación del proceso de la destilación con agua como solvente (arrastre de vapor de agua) fue de 100 °C, para garantizar la ebullición del agua.

- Se realizó la separación del aceite esencial de vetiver del agua utilizada como solvente para tener un extracto más puro.

III.1.1.2. Extracción Supercrítica

En la extracción supercrítica de aceite esencial de vetiver, se manipuló el equipo que se encuentra en el Módulo I de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Este dispositivo está conformado por dos equipos acoplados. El primer equipo se utilizó como zona de alimentación y presurización del CO₂ y en el segundo se realizó la extracción supercrítica del aceite, a partir del contacto del CO₂ presurizado con las raíces de la planta de vetiver.

Se realizaron pruebas preliminares a una presión de 1900 psig para garantizar el funcionamiento y la seguridad del montaje realizado y también con el fin de limpiar los tramos de tuberías. Igualmente se determinaron las condiciones de alimentación y el tiempo de descarga del equipo, comprobando que el mismo se mantuviera constante.

Durante las experiencias previas que se realizaron se apreció que los distintos extractos que se obtuvieron, no representaban cantidad suficiente para poder realizar un estudio analítico, por lo que se tomó la decisión de aumentar el tiempo de hidratación de las raíces de vetiver a 36 horas. Las condiciones de trabajo para realizar las experiencias fueron las siguientes:

- Se utilizó como masa inicial 50 gramos por ser la máxima capacidad del recipiente de extracción.
- Se hidrataron las raíces por un período de 36 horas para cada prueba aún cuando en la bibliografía se reporta un tiempo de hidratación de 24 horas (Armas y Corredor, 2007), esta decisión se tomó debido a que en las pruebas

Se determinó que los distintos extractos que se obtuvieron, no representaban cantidad suficiente para poder realizar un estudio analítico

- Se fijó una temperatura de trabajo igual a la atmosférica y un tiempo de residencia igual a dos horas. En estas condiciones, se realizaron experiencias de extracción variando la presión de 1500 a 2300 psig, siendo la presión de 2300 la máxima de operación del equipo por condiciones de seguridad.
- Con la presión correspondiente al máximo rendimiento, se realizaron pruebas de temperaturas de extracción en el rango de 45 - 60 °C, manteniendo fijo el tiempo de residencia, a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento y la composición del extracto.

III.1.2. Caracterización y análisis de los resultados

- Se calculó el rendimiento por diferencia de masas entre las raíces antes de ser sometidas a algún proceso de extracción y las raíces secas después del mismo.
- Las densidades para los extractos fueron calculadas mediante la técnica de picnometría, y la medición del índice de refracción se realizó directamente tomando una pequeña muestra del *Aceite Esencial de Vetiver* en el refractómetro de Abbe.
- Se analizaron los espectros infrarrojos de cada muestra, determinando así los grupos funcionales presentes.
- Se comparó el rendimiento, la densidad, el índice de refracción y los espectros de infrarrojo para cada una de las variables tomadas en cuenta, determinando la influencia de dichas variables sobre el proceso.
- Se compraron los resultados de la Extracción Supercrítica y la Extracción Convencional en base al rendimiento, propiedades físicas y selectividad.
- Las muestras obtenidas fueron divididas en dos, guardadas en viales color ámbar, tapadas, enumeradas y refrigeradas, para posteriormente ser llevadas a caracterizar.

utilizada fue la espectroscopía de infrarrojos, dicha caracterización se realizó en el laboratorio de Química Analítica de la Universidad Simón Bolívar, en un espectrómetro IR FT marca BRUKER modelo TENSOR27, con una celda de BaF₂; se utilizó un número de barridos igual a treinta y dos (32), con una resolución de 1cm⁻¹. Debido a que los resultados obtenidos no fueron concluyentes, ya que en la primera caracterización que se le realizaron a las experiencias no se observaron la presencia de las bandas características de los alcoholes, ésteres y cetonas, que son las que determinan la calidad del aceite, fue necesario el tratamiento de las muestras, eliminado el solvente de cada extracto, para ello se colocó una gota de cada una de las muestras en la celda de BaF₂, que fue llevada a un desecador donde se le aplicó vacío para evaporar el solvente, formando así una película delgada sobre la celda que permitió obtener el espectro del aceite extraído.

III.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.2.1. Preparación de las raíces

- Lavar las raíces para eliminar la tierra contenida en su superficie.
- Dejar secar las raíces en una estufa a 60°C por catorce horas.
- Seleccionar las raíces principales ya que son las que contienen mayor cantidad del aceite esencial.
- Cortar las raíces entre 2,5 y 5 centímetros.

III.2.2. Extracción del aceite esencial

A continuación se muestra la descripción de los equipos y el procedimiento experimental utilizados para la extracción convencional y la extracción con CO₂ en condiciones supercrítica.

III.2.2.1. Extracción convencional del Aceite Esencial de Vetiver

Descripción del equipo tipo Soxhlet

arrastre de vapor continua con un extractor Soxhlet consta de tres secciones principales, la de calentamiento y generación de vapor, la de extracción y la de condensación. Se presenta la descripción del equipo según la Figura N° 10, donde se presenta el diagrama con la nomenclatura correspondiente.

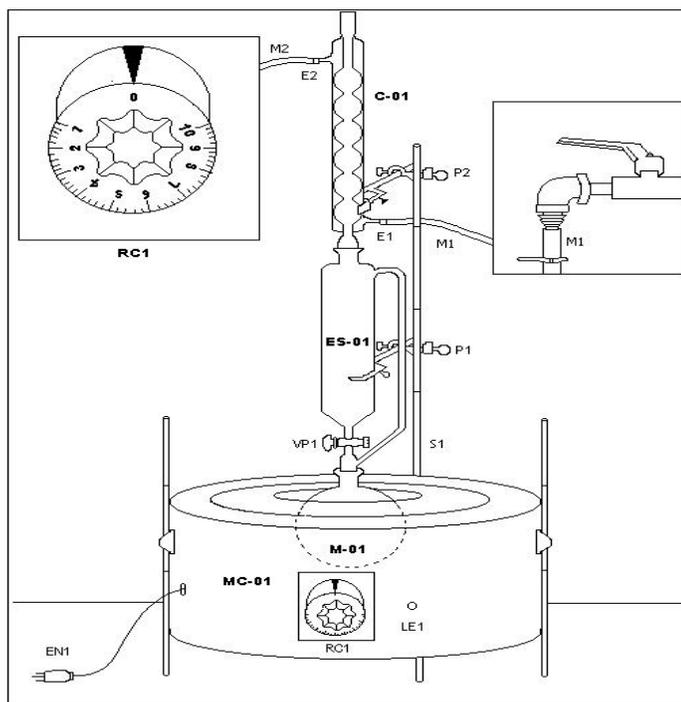


Figura N° 10. Diagrama del equipo de destilación con arrastre de vapor. (Armas y Corredor, 2007)

El proceso de destilación del *Aceite Esencial de Vetiver* se realiza de manera continua en la sección de extracción que consta de un extractor tipo Soxhlet ES-01, donde se introducen las raíces de vetiver que contienen el aceite (Ver Figura N° 10). Este extractor posee una válvula (VP-01) que permite el paso tanto del vapor como del líquido que se condensa, formando una mezcla de solvente y aceite esencial. En la parte superior del extractor se tiene la sección de condensación constituida por un condensador vertical (C-01) con dos espigas E1 y E2, para la entrada y salida del líquido de enfriamiento mediante las mangueras M1 y M2. En el fondo se tiene la sección de generación de vapor que está formado por un balón o matraz (M-01), éste puede ser de 500 o 1000 mililitros, donde se introduce el solvente a emplear, dicho balón se coloca sobre una manta de calentamiento (MC-01) que posee un regulador de calentamiento (RC1) y una luz que indica el encendido del equipo (LE1). Sobre la

...nta un soporte S1, con el fin de sustentar y asegurar el montaje del equipo, donde se mantiene fijo el extractor tipo Soxhlet (ES-01) con una pinza P1 y el condensador vertical con otra pinza P2.

Procedimiento experimental

- Lavar y secar el material de vidrio que va a ser utilizado, en especial el extractor tipo Soxhlet (ES-01); tomando en cuenta que debe ser manejado con extremo cuidado para evitar romperlo.
- Introducir los 20 gramos de las raíces de la planta de vetiver en el extractor tipo Soxhlet.
- Medir con la ayuda de un cilindro graduado la cantidad de agua destilada a utilizar.
- Introducir en el balón o matraz (MC-01) el agua destilada. Agregar aproximadamente 5 perlas de ebullición para que se mantenga en movimiento el líquido a destilar y sea controlada la ebullición disminuyendo las burbujas.
- Conectar mangueras para la entrada y salida del agua de enfriamiento en el condensador vertical sobre las espigas del mismo. Conectar la manguera de entrada M1 en la espiga inferior E1, y la de salida M2 en la espiga superior E2. Luego en el otro extremo conectar la manguera de entrada M1, a la tubería de agua, y la de salida M2 colocarla sobre el desagüe del laboratorio. Se deben asegurar las mangueras en todas las conexiones con arandelas de plástico para evitar fugas o desprendimiento de las mangueras por la presión.
- Realizar el montaje del equipo, colocando el matraz (M-01) sobre la manta de calentamiento (MC-01). Unir el extractor Soxhlet (ES-01) al matraz (M-01) con un poco de lubricante en la conexión para facilitar la unión y evitar fugas de vapor. Colocar sobre el extractor el condensador vertical (C-01) colocando un poco de lubricante en la conexión. Asegurar el equipo con las pinzas de soporte P1 y P2 sobre el extractor y sobre el condensador, sujetas al soporte de la manta de calentamiento (S1).

para garantizar la entrada del líquido al condensador, que permite el enfriamiento del vapor que se arrastra. No abrir demasiado la llave ya que la presión puede originar una ruptura o desprendimiento de las mangueras.

- Conectar y encender la manta de calentamiento (MC-01). Fijar una velocidad de calentamiento determinada en el regulador (RC1). El equipo estará en marcha cuando se produzca el encendido de la luz que indica el inicio del calentamiento (LE1).
- Se debe dejar el proceso de la destilación continua durante 24 horas para obtener una cantidad significativa del aceite esencial. Asegurar que se produce el calentamiento mediante la observación del líquido ebullente.
- Luego de las 24 horas se debe apagar la manta de calentamiento y cerrar la llave de servicio de agua que permite la condensación del vapor. Se deja enfriar y se desmonta el condensador vertical y el extractor Soxhlet.
- Se extraen las raíces de vetiver del extractor, se secan durante 20 horas en la estufa
- Se pesan las raíces.
- Se lava el extractor Soxhlet.
- Se lava el matraz utilizado.

Para obtener el aceite esencial de vetiver libre de solvente es necesario realizar la separación del agua y el aceite, por lo que se muestra a continuación el procedimiento experimental para la realización de dicha separación, el cual es un paso adicional a realizar en la extracción convencional.

Proceso de separación del agua y del aceite

- Sobre el balón de destilación que contiene el aceite esencial se realiza un montaje como el observado en la Figura N° 11. Primero se coloca la conexión C1 con un poco de lubricante para evitar fugas.
- Se asegura la conexión C1 con la pinza P1, que lo sujeta al soporte de la manta de calentamiento (S1).

- se conecta, igualmente con un poco de lubricante, el codo C2. Sobre el codo (C2) colocar el tapón (T1) para evitar fugas de vapor.
- Se debe colocar sobre la salida horizontal del codo (C2), el condensador horizontal (CH-01), asegurándolo mediante la conexión del soporte (S2) con la pinza P2, que permite la estabilidad del condensador en el montaje.
 - Conectar las mangueras de entrada y salida del agua de enfriamiento a las espigas del condensador. La manguera de entrada de agua M1, se conecta a la espiga más próxima a la entrada del vapor al condensador y en la espiga posterior la manguera de salida M2 que va al desagüe. Se aseguran las mangueras con arandelas de plástico para garantizar que no se desprendan.
 - Colocar sobre la salida del condensador horizontal un beaker o vaso de precipitado (B-01) para la recuperación del solvente condensado.
 - Conectar y encender la manta de calentamiento y colocarlo en una velocidad determinada. Abrir la llave de entrada de agua al condensador horizontal. La evaporación del solvente comienza. Se destila hasta que se aprecie que la fase acuosa se ha evaporado casi en su totalidad.
 - Se apaga la manta de calentamiento y se cierra la llave de paso de agua.
 - Se deja enfriar el matraz y se desmonta el condensador con cuidado. El aceite destilado se almacena en frascos color ámbar y en un lugar fresco y oscuro para su análisis posterior.

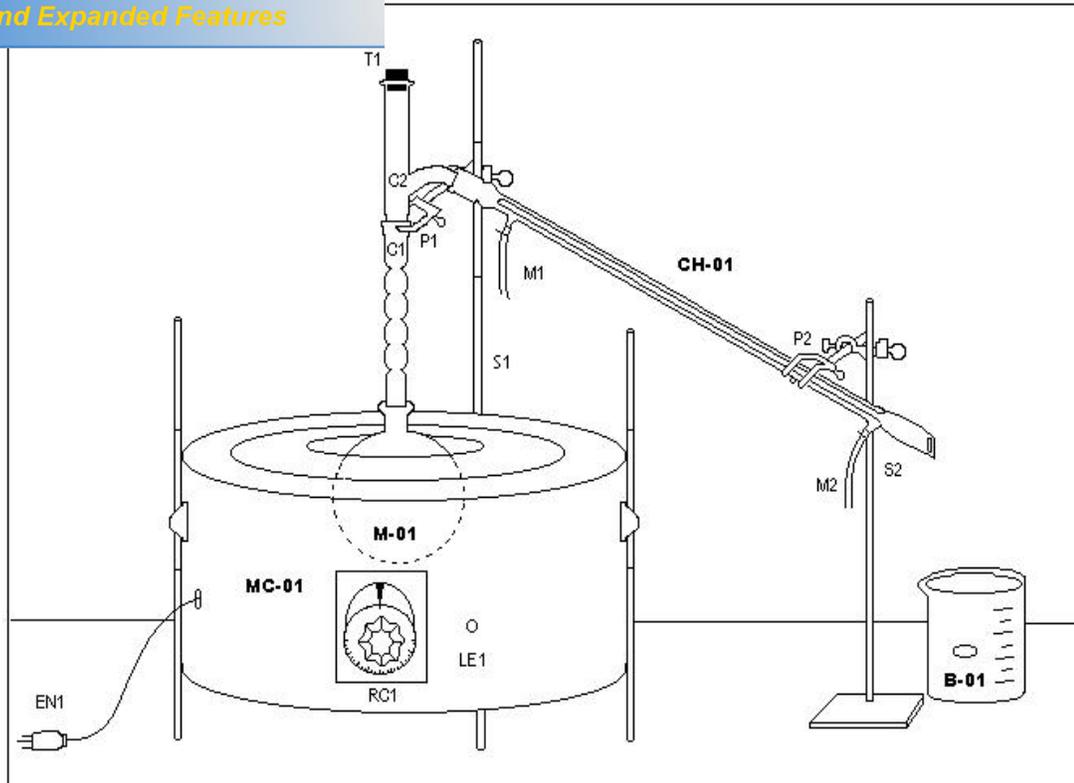


Figura N° 11. Diagrama del equipo de destilación para la separación del aceite esencial y el agua (Armas y Corredor 2007)

III.2.2.2. Extracción Supercrítica del Aceite Esencial de Vetiver

Descripción del equipo

La extracción supercrítica se realiza en un montaje como se muestra en la Figura N° 12. Éste equipo consta de tres secciones principales: una sección de alimentación y presurización de CO₂, una segunda sección donde se lleva a cabo la extracción y una última sección donde se realiza la separación del solvente y el aceite.

La sección de alimentación la constituye una bombona de dióxido de carbono (B-01), en estado líquido, a una presión de 900 psig (61,2 atm) y a 25°C aproximadamente (Ver Figura N° 12). Esta bombona posee una válvula de aguja (V-01), que permite la alimentación del CO₂ líquido al sistema mediante una tubería de acero inoxidable 316 de 1/4".

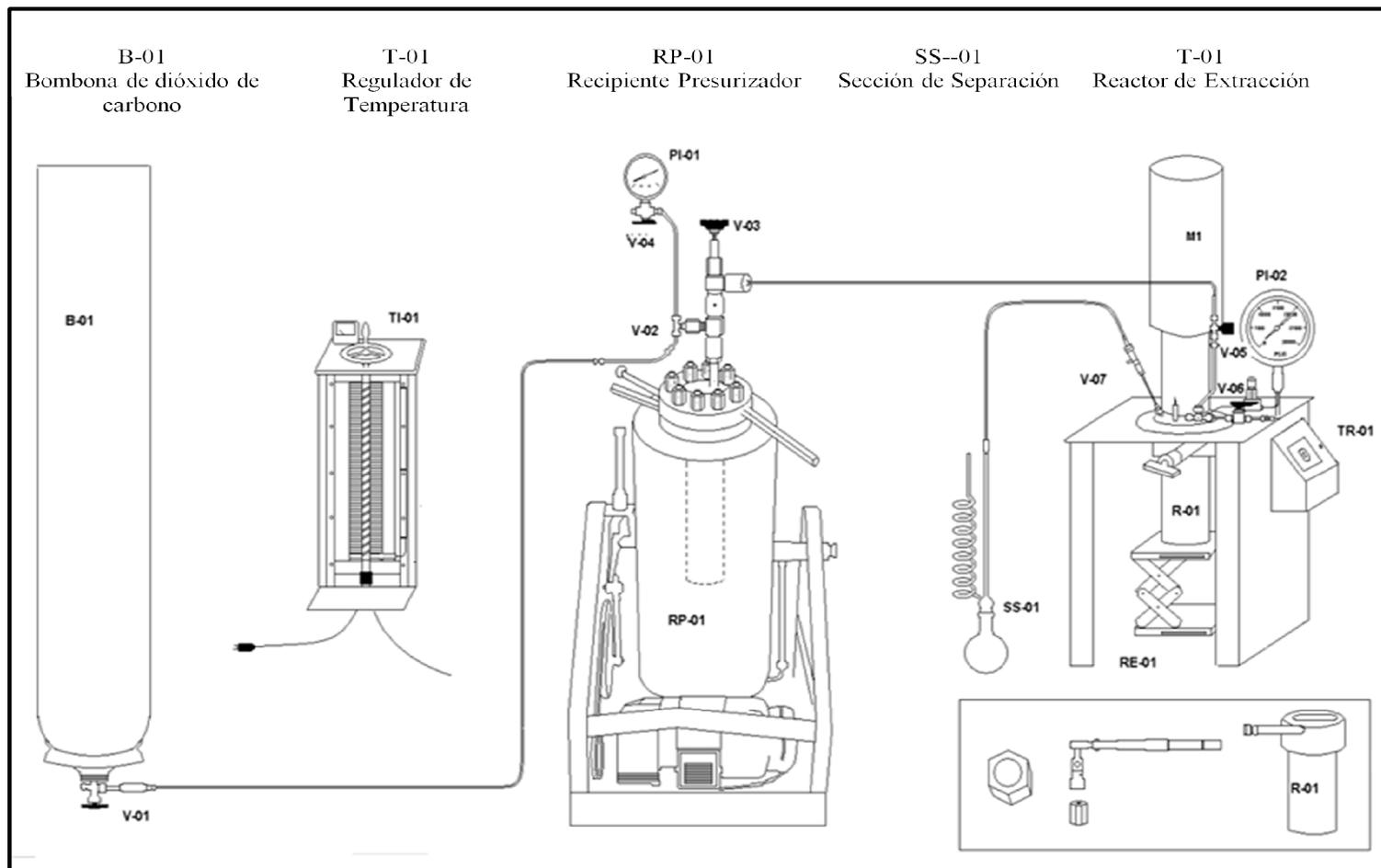


Figura N° 12. Diagrama del equipo de extracción con fluido supercrítico. (Casanova y Parrales 2008)

En se encuentra un recipiente presurizador (RP-01), o autoclave de forma cilíndrica, con una capacidad de 2 litros, hecho de acero inoxidable 316 que aguanta presiones de hasta 4500 psig (306,2 atm). Este recipiente o autoclave está rodeado por una resistencia de calentamiento eléctrica de 4,5 Kw que posee un regulador e indicador de temperatura (TI-01).

El recipiente RP-01, posee en el tope un manómetro tipo Bourdon (PI-01), donde se puede leer la presión dentro del mismo. Para la comunicación de la sección de alimentación a la de presurización se tiene una válvula de aguja (V-02) y una válvula check ubicada antes de la entrada del recipiente de presurización RP-01. En la línea de salida del recipiente presurizador (RP-01) se encuentra instalada una válvula (V-03), que permite el paso del CO₂ al equipo de extracción, así como una válvula de alivio (V-04) con el fin de mantener en el recipiente una presión adecuada para la seguridad del sistema.

La sección de extracción consiste de un equipo o reactor (RE-01), que soporta presiones de hasta 3000 Psig contenido en un recipiente de aluminio (R-01) de 700 mililitros de capacidad, que posee un sello hermético. En el tope del equipo se encuentra una válvula (V-05) que permite regular la entrada del gas. Además, hay un manómetro tipo Bourdon (PI-02), que mantiene la lectura de la presión dentro del recipiente donde ocurre la extracción. Para la salida del reactor se cuenta con una válvula (V-07), donde pasa el aceite esencial y el solvente, de la sección extracción a la sección de separación, a través de una tubería de acero inoxidable 316 de ¼". El equipo cuenta además en el tope, con un sistema de venteo de dióxido de carbono al medio ambiente, para mantener la seguridad del proceso, que se controla mediante una válvula de alivio (V-06) y con un regulador de temperatura (TR-01). El regulador (TR-01), ubicado a un lado del equipo, permite la realización de pruebas a temperaturas determinadas.

Finalmente, en la sección de separación (SS-01), se recupera la grasa extraída mediante la conexión con el equipo de extracción, y se separa del CO₂ gaseoso. Éste componente del equipo se une a la sección de extracción mediante la conexión de la

de 1/4" a la válvula de salida (V-07) del equipo de extracción hacia un balón, donde se produce la recuperación del aceite. Este tubo o sección de separación se sumerge durante la experiencia en un baño de hielo seco y agua para producir la condensación de la grasa. En esta sección, el CO₂ se libera al ambiente.

Procedimiento experimental de la extracción supercrítica

Para llevar a cabo la experiencia de extracción del aceite esencial mediante fluidos supercríticos, se requiere de un montaje más complejo y de medidas de seguridad más rigurosas que para la extracción por arrastre con vapor, por lo que, en esta sección se describe en detalle el procedimiento a seguir para la puesta a punto del equipo.

El montaje del equipo implica la correcta conexión de la bombona de dióxido de carbono a la línea de presurización, compuesta por la tubería de acero inoxidable 316 de 1/4" y la conexión. El acondicionamiento del equipo consiste en la realización de pruebas de fugas en las conexiones del montaje para mantener la seguridad y evitar pérdidas de la esencia. Además comprende el correcto proceso de presurización que permite alcanzar las condiciones necesarias para trabajar en el rango supercrítico del dióxido de carbono.

a. Acondicionamiento y montaje del equipo

- Verificar que la válvula (V-01) de la bombona de dióxido de carbono se encuentre cerrada.
- Realizar la conexión de la tubería de acero 316 de 1/4" al equipo de extracción supercrítica (RE-01).
- Verificar que la válvula de entrada (V-02) del recipiente presurizador (RP-01) se encuentre cerrada, así como la válvula de salida (V-03) y la válvula de alivio (V-04).
- Realizar la conexión de la tubería de acero 316 de 1/4" de la salida del recipiente presurizador a la entrada del equipo de extracción supercrítica.

- de extracción (R-01) vacío en el equipo (RE-01) mediante el uso del soporte que se encuentra en el fondo del equipo y sellarlo herméticamente con el dispositivo que éste posee.
- Abrir lentamente la válvula de aguja (V-01) de la bombona de CO₂ y luego la válvula de entrada del recipiente presurizador V-02 hasta que se establezca la presión dentro del recipiente, mediante la lectura en el manómetro (PI-01). Se debe estabilizar a una presión igual de 900 psig.
 - Cerrar la válvula de aguja (V-01) de la bombona de CO₂. Verificar que la válvula de salida V-07 del equipo de extracción (RE-01), así como la válvula de alivio V-06 se encuentre cerradas.
 - Abrir la válvula de salida del recipiente presurizador (V-03) y la válvula de entrada (V-05) del equipo de extracción supercrítica, y esperar que se establezca la presión en el equipo alrededor de los 900 psig (61,2 atm).
 - Comprobar que no existan fugas en el sistema. Agregar líquido jabonoso alrededor de las conexiones del gas y en aquellas partes donde se puede filtrar el gas hacia el exterior. Si existe la formación de burbujas se debe vaciar el sistema de gas y se deben hacer los reajustes necesarios para evitar la pérdida de gas, y nuevamente comprobar el sistema hasta que se tenga la seguridad de que no existen fugas.

b. Operación del equipo

Una vez realizado el acondicionamiento y montaje se procede a la realización de la experiencia donde se extrae el aceite esencial. El procedimiento es el siguiente:

- Verificar que la presión del recipiente de presurización (RP-01) es de 0 psig; de lo contrario se procede a la despresurización del sistema.
- Abrir el recipiente de presurización aflojando las tuercas que posee con ayuda de un torquímetro. Cargar el recipiente con 1 kilo y medio de hielo seco, para aumentar la presión del sistema.

recipiente de presurización, colocando las tuercas en su lugar original.

- Abrir la válvula de aguja (V-01) y la válvula de alimentación de CO₂ al sistema (V-02), y esperar hasta que la presión se estabilice en 900 psig (61,2 atm) aproximadamente. Luego cerrar la válvula V-01.
- Introducir las raíces de vetiver cortadas al recipiente de extracción (R-01) y calzar el recipiente en el equipo (RE-01) mediante el soporte que se encuentra en el fondo del equipo.
- Sellar herméticamente el recipiente con el dispositivo que éste posee para asegurar que no haya fugas en la extracción. Verificar que las válvulas de salida del equipo V-06 y V-07 estén cerradas.
- Esperar a que se alcance una presión de aproximadamente 2300 psig (en el recipiente presurizador (RP-01), para abrir la válvula de salida V-03 y la de entrada del equipo de extracción supercrítica (V-05).
- Esperar hasta que se estabilice la presión.
- Dejar el proceso estable durante dos horas y media para que se produzca la extracción del *Aceite esencial de vetiver*.
- Preparar un baño de hielo seco para sumergir el balón de separación del aceite del dióxido de carbono. El aceite se recolecta en dicho balón, mientras que el dióxido de carbono se libera al ambiente. Conectar la tubería de acero inoxidable al balón de separación.
- Cerrar la válvula de entrada del equipo de extracción (V-05).
- Sumergir el balón de separación (SS-01) en el baño de hielo seco y acetona.
- Abrir lentamente la válvula de salida (V-07) del equipo de extracción y empezar a descargar el contenido del equipo de extracción. Si las tuberías de descargas se enfrían demasiado por el dióxido de carbono, someterlas a calentamiento con ayuda de aire caliente de un secador, para evitar el congelamiento que puede obstruir el flujo de salida de la grasa y el dióxido de carbono.

contenido del equipo de extracción, hasta que la presión en el manómetro del equipo (PI-02) indique una presión de 0 psig.

- Pesar el contenido de aceite en el balón, y almacenar en frascos de color ámbar para su análisis posterior.
- Retirar el recipiente de extracción del equipo (R-01), y pesar las raíces que contiene.
- Lavar el recipiente de extracción del equipo (R-01).
- Despresurizar todo el sistema abriendo las válvulas correspondientes de salida del gas.

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos luego de las diferentes experiencias realizadas para la obtención del *Aceite Esencial de Vetiver* con su respectivo análisis y discusión demostrando los objetivos que se lograron en este Trabajo Especial de Grado. Se comienza con el resultado de la inspección de los equipos, así como su acondicionamiento para luego analizar las propiedades de la materia prima y las variables que afectaron en cada una de las experiencias realizadas para al final comparar la extracción supercrítica de la extracción convencional.

IV.1. FAMILIARIZACIÓN Y REACONDICIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS.

Antes de poner en funcionamiento los equipos a utilizar en este Trabajo Especial de Grado fue necesario hacer una revisión y evaluación de los componentes de los mismos. Así también como un reconocimiento general de los materiales necesarios para lograr los objetivos aquí planteados.

Revisión del equipo y acondicionamiento

Para cumplir los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado se utilizaron tres equipos diferentes: el equipo de extracción convencional, el equipo de separación de agua y aceite y el equipo de extracción supercrítica.

a. Equipo de extracción convencional

No se detectó ninguna falla o cambio aparente.

b. Equipo de separación agua-aceite

Para el montaje del equipo de separación de agua y aceite fue necesario buscar cada una de las piezas de vidrio, las cuales se encontraron en el Módulo IV, para la

es necesario colocarle una manta térmica hecha de fibra de vidrio, a parte de las piezas de vidrio se buscó un termómetro para controlar la temperatura durante la separación, éste se encontró en el Módulo I.

c. Equipo de extracción supercrítica

Al constar de varias secciones la revisión fue diferente. Se realizó la verificación del equipo según sus secciones comenzando por la de alimentación y el contenido de la bombona de almacenamiento de CO₂, la cual se reemplazó porque se encontraba vacía. Luego, en la sección de presurización se realizó una inspección del funcionamiento de la resistencia de calentamiento eléctrica.

También se revisaron las conexiones de las tuberías que dan el paso del CO₂ al sistema de presurización así como al sistema de extracción, comprobando que las conexiones utilizadas no estuviesen desgastadas o que permitieran fugas del gas. Se observaron fugas en la conexión entre la línea de la bombona al recipiente de presurización, éstas fueron solventadas cambiando todos el sistema de tuberías y conexiones. Se detectó una fuga en la tapa del recipiente de presurización, la cual se solventó colocando teflón en la rosca. Se detectaron fugas en las tuberías, conexiones y válvulas de salida del extractor, se procedió a cambiar el sistema de tuberías, así como la válvula que regula la descarga del extracto y la válvula de alivio de dicho equipo.

En la sección de extracción fue necesario rediseñar un sistema de calentamiento ya que el regulador de temperatura se encontraba incompleto. El nuevo sistema consta de una plancha de calentamiento, un termómetro y un beaker, el cual se llenaba con agua sumergiendo el reactor dentro de éste para así operar a las temperaturas deseadas. El arreglo se puede apreciar en la Figura N° 13. También fue necesario cambiar las gomas de ajuste del sello hermético del reactor, debido a que estas solo soportaban presiones bajas, y se necesitaba que resistieran presiones del orden de 1500psig a 2400 psig, se colocaron unas gomas Argotec- PR233-N90 que soportan presiones hasta de 14000 psig pero no altas temperaturas.



Figura N° 13. Fotografía del sistema de calentamiento para el reactor de extracción.

Además de estas inspecciones previas se realizaron pruebas preliminares para observar el tiempo de descarga, para que el mismo se mantuviera constante, y también con el fin de limpiar los tramos de tuberías. Estas pruebas se llevaron a cabo a una presión de 1900 psig.

Por último, al momento de la recolección del producto obtenido fue necesario sellar uno de los extremos del balón de recuperación del extracto para reducir las pérdidas al ambiente, como también instalar un sistema de aire caliente para evitar el congelamiento de las tuberías de descarga.

IV.2. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS POR EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Para la extracción supercrítica del *Aceite Esencial de Vetiver* se estudió el efecto de dos (2) variables, la presión y la temperatura, sobre el rendimiento, la selectividad y la calidad del extracto obtenido, para luego determinar las condiciones óptimas para la elaboración de dicho aceite.

A continuación se presenta un resumen de las experiencias realizadas explicando de manera breve las condiciones de operación y el método de extracción utilizado para obtener cada una de ellas.

Condiciones de operación de cada muestra realizada

Muestra	Tipo de Extracción	Presión (psig)	Temperatura (°C)	Tiempo de Residencia (h)
1	ESC	2300	Ambiente	2
2	ESC	2100	Ambiente	2
3	ESC	1900	Ambiente	2
4	ESC	1500	Ambiente	2
5	ESC	2300	45	2
6	ESC	2300	60	2
1*	ESC	2300	Ambiente	2
4*	ESC	1500	Ambiente	2

Las experiencias N° 1* y 4* que se muestran en la Tabla N° 4, se realizaron a las mismas condiciones que la muestras N° 1 y 4 respectivamente, para determinar la reproducibilidad de los resultados.

Es importante destacar que en algunas experiencias la cantidad de extracto obtenido no fue suficiente para removerlo del balón por lo que fue necesario mezclar el aceite con etanol, esto pudo deberse a pérdidas del aceite al ambiente en el momento de extracción, porque el mismo no condensó por fallas del sello en el sistema de recolección. Esta mezcla se realizó para las muestras N° 2 y 5.

El análisis cuantitativo del porcentaje de rendimiento se calculó por diferencia de masa entre las raíces antes de ser sometidas a algún proceso de extracción y las raíces secas después del mismo. Este procedimiento analítico y el resumen de todos los valores calculados se especifican en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo C. Se determinaron las características del producto final para verificar la calidad del aceite esencial extraído, las cuales se pueden definir mediante la determinación de las propiedades fisicoquímicas y organolépticas, para su posterior comparación con los valores estándar del *Aceite Esencial de Vetiver* señalados en la bibliografía (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo B). Y por último se estudió la selectividad mediante la espectroscopía infrarroja como

mediante el análisis de los grupos funcionales más importantes de cada espectro.

En la región de espectros de infrarrojo (Figura N° 14) existen dos zonas que definen las vibraciones de los diferentes tipos de enlaces, que corresponden a frecuencias entre 4000 y 800 cm^{-1} , siendo de 4000 a 1500 cm^{-1} la zona de identificación de grupos funcionales y de 1500 a 800 cm^{-1} la zona de huella digital.

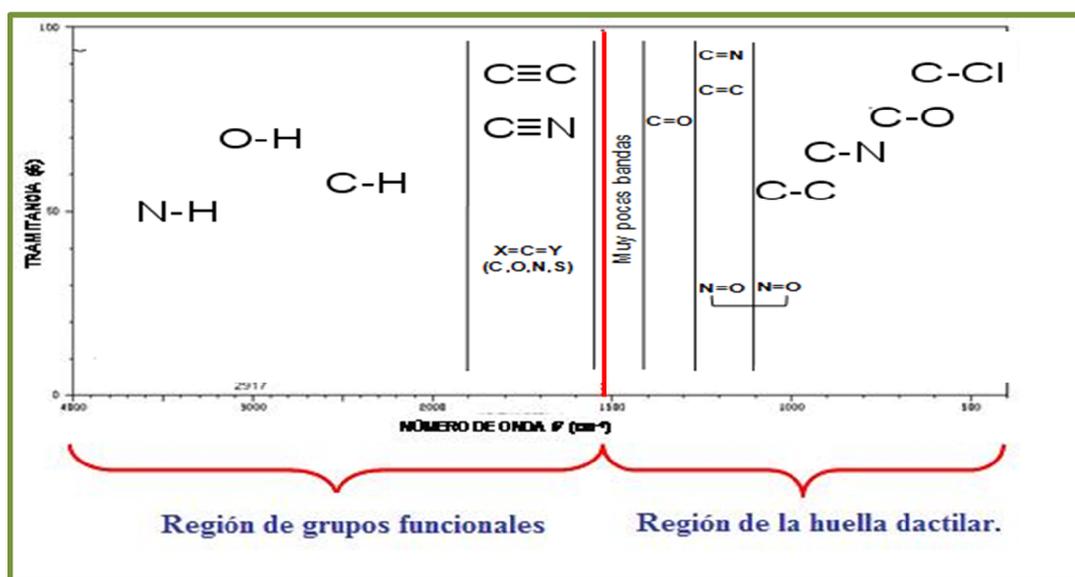


Figura N° 14. Zona de identificación típica de los espectros de infrarrojo

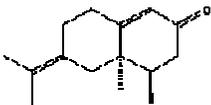
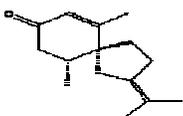
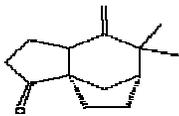
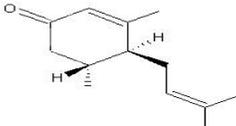
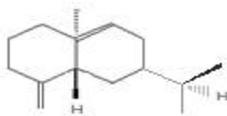
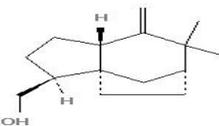
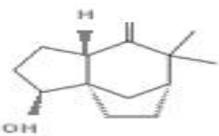
Con frecuencia, en los espectros, se observan menos picos que los esperados, y este fenómeno puede ser explicado con los siguientes factores principales (Higson, 2007):

- Si una molécula puede tener dos o más vibraciones distintas que tengan energía casi idéntica, los picos de absorción IR de esos procesos se pueden fundir y parecer como uno solo.
- Si una vibración molecular produce una absorción extremadamente pequeña, en algunos casos será demasiado débil para poder detectarla.
- Puede ser que la absorción de un pico no se mida si está fuera del intervalo de longitudes de onda que se evalúa, o fuera del alcance del instrumento.

En la Figura N° 14 se presentan con mayor claridad las regiones típicas de los enlaces de los compuestos en los espectros de infrarrojo.

Los compuestos claves presentes en el *Aceite Esencial de Vetiver* se encuentran en la Tabla N° 5, donde también se identifica su principal grupo funcional y la región donde se presentan en los espectros.

Tabla N° 5. Regiones en los espectros infrarrojos de los compuestos más importantes en el *Aceite Esencial de vetiver*.

Nombre	Estructura	Compuesto Orgánico	Enlace	Región del IR (cm ⁻¹)
-Vetivona		Cetona	C=O (Carbonilo)	1650-1750
-Vetivona				
Khusimona			C-CO	1350-1200
Acetato de Khusinol		Éster	C=O	1700-1750
			CO-O (acilo)	1300-1200
Khusinol		Alcohol	O-H (Hidroxilo)	3600-3200
Vetiselenol				
Khusimol				
			C-O	1400-1100

A continuación se presenta en la Figura N° 15 el espectro de Infrarrojo de una muestra de *Aceite Esencial de Vetiver* comercial extraído en la India, en el cual se

funcionales de los compuestos presentados en la Tabla

Nº 5

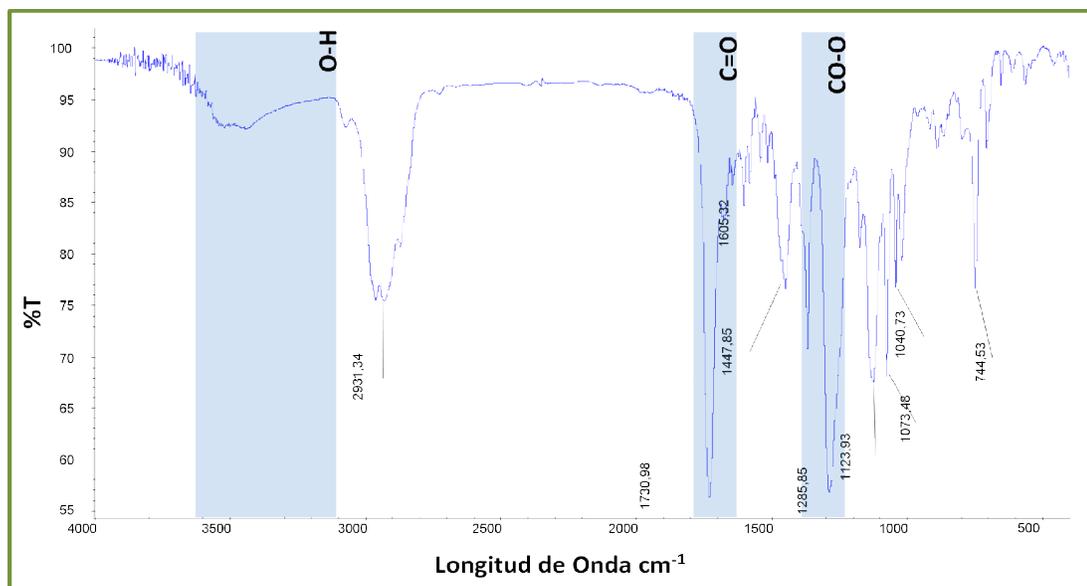


Figura Nº 15. Espectro de Infrarrojo de la muestra de *Aceite Esencial de Vetiver* comercial (Armas y Corredor, 2007).

La presencia de las cetonas se identifican en los anchos de bandas de $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ y $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los alargamientos de los enlaces C=O y C-CO respectivamente (ver Tabla Nº 5), por lo que se puede suponer que el pico ubicado en 1730 cm^{-1} se debe al grupo carbonilo y los picos ubicados en 1123 cm^{-1} y 1285 cm^{-1} corroboran la posible presencia de este grupo funcional (ver Figura Nº 15).

Se debe tomar en cuenta que los ésteres muestran su presencia en longitudes de ondas similares al de las cetonas (ver Tabla Nº 5), teniendo dos enlaces principales, el grupo acilo correspondiente al ancho de banda de $1050-1300\text{ cm}^{-1}$ y el enlace C=O correspondiente a la longitud de onda $1700-1750\text{ cm}^{-1}$, por lo que no se puede descartar la posibilidad de un solapamiento entre estos grupos funcionales o que esté presente sólo uno de ellos.

Los alcoholes se identifican en los anchos de bandas $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ y $1100-1400\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los alargamientos de los enlaces O-H y C-O respectivamente (ver Tabla Nº 5), éstos se pueden ver representados en la banda $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ para el grupo hidroxilo y en los picos 1123 cm^{-1} y 1073 cm^{-1} para el enlace C-O que

a de los alcoholes (ver Figura N° 15), aunque por la baja intensidad de la señal del grupo hidroxilo se puede decir que no hay presencia de agua en este aceite y posiblemente tampoco de alcoholes, pudiendo ser los picos de 1123 cm^{-1} y 1073 cm^{-1} correspondientes a grupos funcionales de otros compuestos presentes en el aceite que se ubican en longitudes de onda similares. Tomando esto en consideración y también, la presencia de hidrocarburos representados en el doble pico de 2931 cm^{-1} , se puede decir que este aceite no es de alta calidad.

IV.2.1. Análisis de la influencia de la presión sobre la extracción supercrítica

La primera variable analizada en la extracción del aceite esencial fue la presión y su efecto en el rendimiento y la calidad del extracto. Para ello se realizaron cuatro (4) experiencias a temperatura ambiente, de las cuales se repitió la de mayor presión y la de menor presión para demostrar la reproducibilidad del proceso (Ver Tabla N° 4).

IV.2.1.1. Análisis de la influencia de la presión sobre el rendimiento

En la Figura N° 16 se presentan los resultados de rendimiento obtenidos para las extracciones a 1500, 1900, 2100 y 2300 psig respectivamente, siendo los puntos en color rojo correspondientes a las experiencias realizadas para determinar la reproducibilidad. (Ver Tabla N° 4)

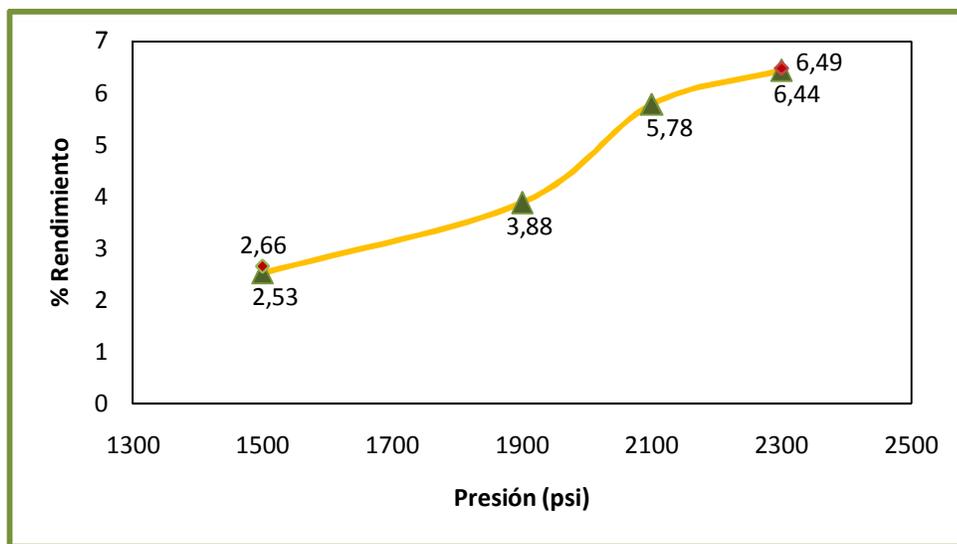


Figura N° 16. Variación del rendimiento con respecto a la presión.

que repitiendo las experiencias se obtienen resultados similares de rendimiento, demostrando así la reproducibilidad de los resultados.

El porcentaje de rendimiento aumenta significativamente con el incremento de la presión. (Ver Figura N° 16). En el rango de presiones utilizadas, el punto donde se obtuvo mayor rendimiento corresponde a la presión de 2300 psig, y se muestra una variación significativa en cuanto al valor correspondiente a 2300 psig que representó un incremento del porcentaje de rendimiento equivalente a más del doble del porcentaje alcanzado a 1500 psig. Es decir que, se evidencia la necesidad de elevar la presión para aumentar la cantidad de aceite obtenido.

La densidad juega un papel importante, en la capacidad solvente del CO₂ en estado supercrítico, a mayor densidad mayor capacidad solvente. El resultado obtenido concuerda con lo reportado en la bibliografía (Soledad, 2007; Casanova y Parrales 2008), en la cual se indica que al aumentar la presión, aumenta la densidad del CO₂ (al igual que su densidad reducida), físicamente se puede explicar este fenómeno de aumento del rendimiento, debido a que al ejercer el solvente mayor presión sobre la matriz vegetal aumenta la velocidad de difusión del mismo, que conlleva a un mayor contacto con la superficie del material y puede penetrar más fácilmente los pequeños poros y rendijas del mismo, haciendo que el equilibrio de concentraciones solvente-aceite se alcance con mayor rapidez.

IV.2.1.2. Análisis de la influencia de la presión sobre la calidad del extracto

La calidad se definió principalmente determinando las propiedades físicas del extracto obtenido y analizando la selectividad del proceso.

Es importante destacar que el agua extraída junto con el aceite en cada experiencia de extracción supercrítica es inevitable debido que las raíces deben ser humedecidas para aumentar la cantidad de aceite obtenido. (Armas y Corredor, 2007).

En la Tabla N° 6 se muestran los resultados de la densidad e índice de refracción, obtenidos por extracción supercrítica, con la nomenclatura correspondiente para las muestras N° 1, 2, 3 y 4 que se observan en la Tabla N° 4.

Tabla N° 6. Propiedades físicas de las muestras de *Aceite Esencial de Vetiver*

Muestra	Tipo de Extracción	Densidad 0,1±0.001] [g/ml][Índice de Refracción (Adim)
1	ESC	0,899	1,344
2	ESC	0,843	1,359
3	ESC	0,904	1,348
4	ESC	0,831	1,352

En la Tabla N° 6 se puede observar que los valores de índice de refracción y de densidad obtenidos de las muestras son inferiores a los establecidos como valor comercial del *Aceite Esencial de Vetiver* (Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo B), esto se debe a que se extrajo una cantidad considerable de agua en casi todas las experiencias y a la vez las muestras fueron mezcladas con etanol, lo que hace que varíen los resultados, asemejando sus propiedades a la del alcohol (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo A).

Debido a que todas las muestras están mezcladas con la misma cantidad de etanol, la diferencia de los valores de densidad e índice de refracción se le atribuyen a la proporción aceite-agua del extracto obtenido, con lo que se podría precisar la calidad del aceite, sin embargo estas propiedades no representan un factor determinante de comparación en la calidad del aceite.

Ya que los resultados que se obtuvieron para los valores de índice de refracción y densidad no apuntan hacia una misma muestra, no es posible definir la calidad del extracto, por esta razón es necesario el estudio de la selectividad a través del análisis de los espectros de infrarrojo.

Es necesario el análisis de espectrometría de infrarrojo para poder determinar la presencia o no, de los grupos funcionales de interés, que a su vez determinan la presencia de los compuestos que forman parte del aceite esencial de vetiver. En la Figura N° 17 se muestran los espectros de las muestras N° 1, 2, 3 y 4.

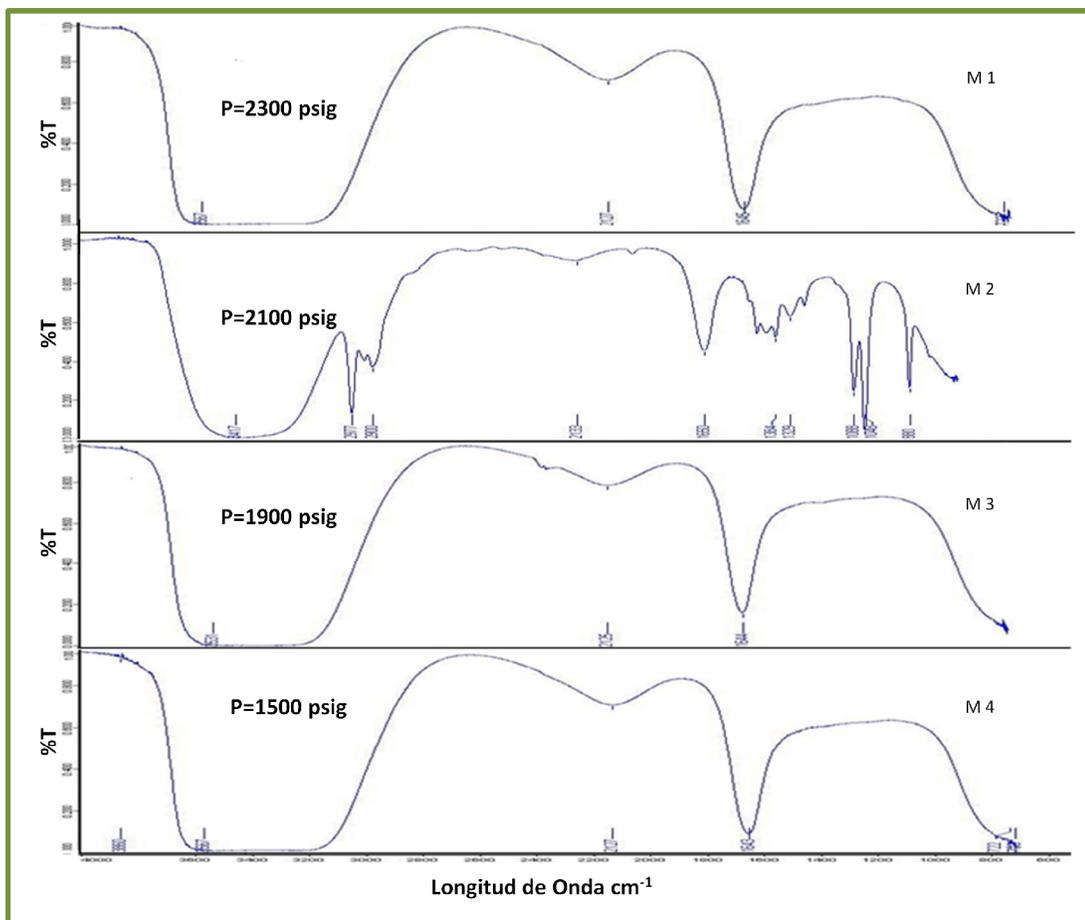


Figura N° 17. Espectro de Infrarrojo de las muestras N° 1, 2, 3 y 4

En los espectros mostrados en la figura N° 17 se puede observar que para las muestras N° 1, 3 y 4 existe una gran similitud con el espectro del agua pura (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo A), mientras que la muestra N° 2 es semejante al espectro del etanol puro (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en el Anexo A) indicando la posibilidad de que no exista la presencia de otros compuestos, o que los grupos de interés a identificar pudieran estar solapados

muestra. Esto se debe a que las muestras contienen una gran cantidad de agua, siendo la cantidad de aceite presente en ellas muy pequeña.

Debido a que los resultados mostrados anteriormente no son concluyentes fue necesario realizar un tratamiento especial a las muestras, donde se evaporó el solvente de cada extracto mediante la aplicación de vacío, lo cual permitió obtener el espectro del aceite extraído en cada experiencia y así poder distinguir los grupos funcionales de los compuestos de interés. En la Figura N° 18 se muestran los espectros de las muestras secas N°1, 2, 3 y 4.

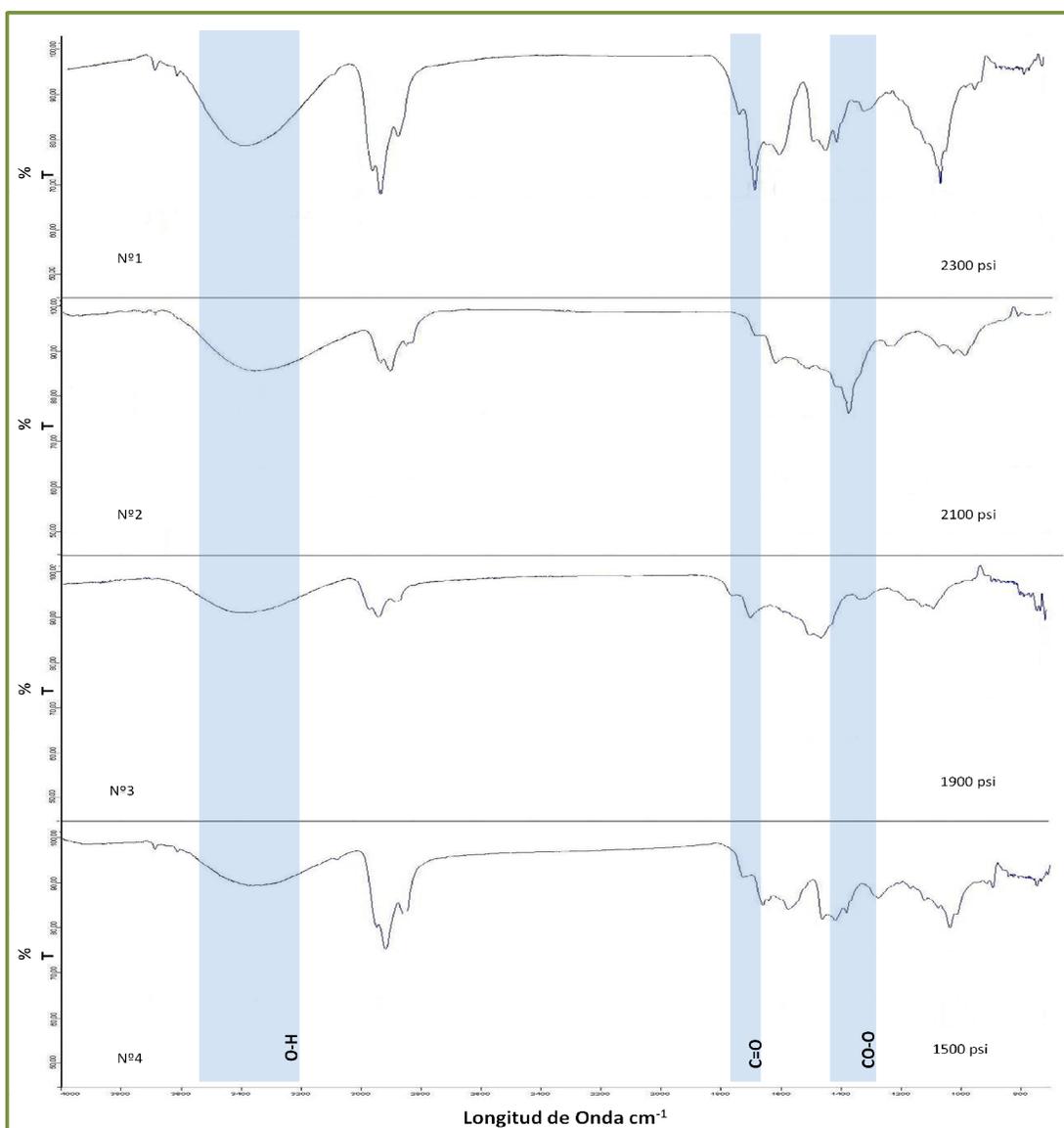


Figura N° 18. Espectros de infrarrojo de las muestras evaporadas a las distintas presiones

a que a la presión de 1500 psig se pueden ubicar los grupos funcionales de los compuestos de interés. La presencia de los alcoholes (vetiveroles) se evidencian la banda correspondiente al alargamiento del grupo hidroxilo (O-H), y se corrobora la presencia de alcoholes con los picos presentes en el ancho de banda $1100-1400\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al enlace C-O. En 1657 cm^{-1} se observa la señal perteneciente al enlace C=O que indica la presencia de cetonas, los éstereses se pueden ubicar en la banda corresponde al enlace CO-O y en 742 cm^{-1} se ubica la señal pertenece al enlace C=C donde se pueden ubicar la mayoría de los compuestos terpenoides del aceite. También se evidencia la presencia de compuestos indeseados como distintos tipos de hidrocarburos que se pueden encontrar solapados entre sí en la fuerte señal que se observa en los picos de 2924 y 2868 cm^{-1} , otros compuestos indeseados son los ácidos, que pueden ser ubicados en la zona entre comprendida $1300-1050\text{ cm}^{-1}$.

A una presión de 1900 psig se puede apreciar que el valle perteneciente al enlace O-H de los alcoholes que se encuentra en la banda correspondiente al alargamiento del grupo hidroxilo es ligeramente menor al de la presión de 1500 psi. Al igual que el pico de 1400 del enlace C-O de los alcoholes. A esta presión se observa que el método de ESC es menos selectivo hacia los compuestos de mayor y menor interés, éstos últimos ubicados en los picos 2926 y 2872 cm^{-1} .

A una presión de 2100 psig se observa que la intensidad del pico correspondiente al enlace O-H de los alcoholes y de los hidrocarburos es mayor, en comparación con las presiones de 1900 y 1500 psig respectivamente.

En el caso de la presión a 2300 psig se observa que la intensidad de los picos que indican alargamientos de los grupos funcionales de interés es mucho mayor que en los casos donde se utilizó una menor presión, pero también se observa que ocurre lo mismo para compuestos como los hidrocarburos. Todos los picos que se observan a esta presión son mas definidos, por lo que se puede corroborar con mayor facilidad la presencia de los compuestos antes mencionados y afirmar que al aumentar la presión, se incrementa la selectividad del proceso hacia los compuestos que le proporcionan

los alcoholes, ésteres y cetonas, pero también hacia compuestos no deseados.

En el análisis de la presión se obtuvo que, tanto para el rendimiento como para la selectividad, la presión óptima fue la utilizada en la muestra N° 1 (2300 psig), por lograrse a esa presión el mayor rendimiento y observarse mejores valles o señales muchos más intensas en el espectro de dicha muestra.

IV.2.2. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la extracción supercrítica

Una vez analizado la influencia de la presión sobre el proceso de ESC en la obtención del aceite esencial de vetiver, se procedió a estudiar la segunda variable, para lo cual se realizaron dos (2) experiencias a una presión de 2300 psig variando la temperatura y comparar estos resultados con el obtenido en el análisis de la muestra N° 1.

IV.2.2.1. Análisis de la influencia de la temperatura sobre el rendimiento

En la Figura N° 19 se presentan los resultados obtenidos del cálculo del rendimiento para las experiencias N° 1, 5 y 6, realizadas a temperatura ambiente, 45 y 60 °C respectivamente y a una misma presión.

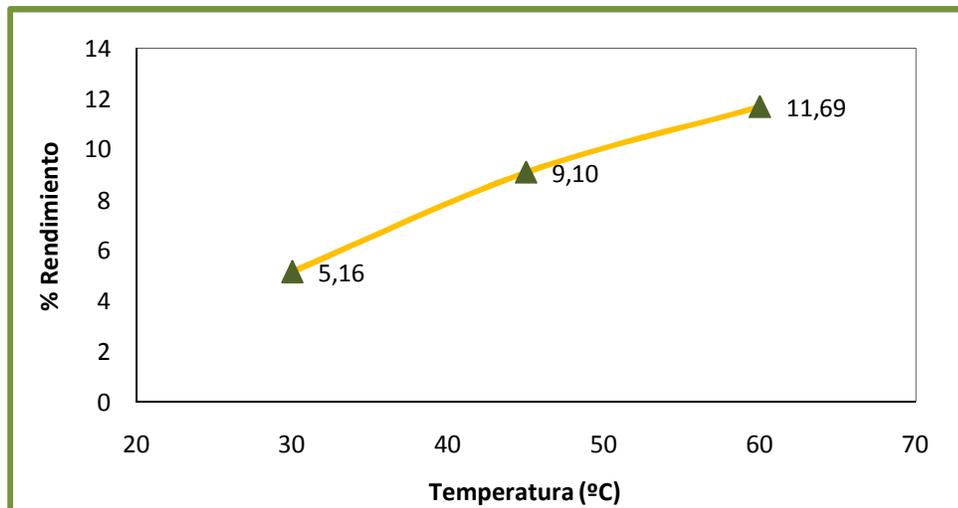


Figura N° 19. Variación del rendimiento con respecto a la Temperatura a una presión de 2300 psig.

Incremento del rendimiento al aumentar la temperatura, obteniendo el mayor rendimiento a una temperatura de 60 °C. Para la extracción de Aceite Esencial de Vetiver el comportamiento del rendimiento proporciona un resultado contrario a lo reportado en la bibliografía (Soledad, 2007; Casanova y Parrales 2008), donde se expone que la densidad del CO₂ en estado supercrítico depende estrictamente de la presión y de la temperatura, y su comportamiento es ascendente mientras disminuye la temperatura a una presión constante (ver Figura N° 8). Basándose en lo antes escrito se puede decir que, para este caso en específico (*Aceite Esencial de Vetiver*), la extracción no depende de la densidad del solvente únicamente, esto puede deberse a que existen en el aceite compuestos con mayor presión de vapor y para poder ser extraídos, o extraerlos en mayor cantidad es necesario el aumento de la temperatura.

IV.2.2.2. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la calidad del extracto

a. Propiedades fisicoquímicas

En la Tabla N° 7 se muestran los resultados de la densidad e índice de refracción, obtenidos por extracción supercrítica, con la nomenclatura correspondiente para las muestras N° 1, 5 y 6 que se observan en la Tabla N° 4.

Tabla N° 7. Propiedades físicas de las muestras de *Aceite Esencial de Vetiver*

Muestra	Tipo de Extracción	Densidad [g/ml] 0,1±0.001	Índice de Refracción (Adim)
1	ESC	0,899	1,344
5	ESC	1,013	1,362
6	ESC	0,894	1,350

En la Tabla N° 7 se observa que al igual que los resultados obtenidos con el barrido de presión los valores de índice de refracción y de densidad obtenidos de las muestras N° 5 y 6 son inferiores a los establecidos como valor comercial del *Aceite Esencial de*

encuentra el origen de la referencia. en el Anexo B), comparando los resultados obtenidos a distintas temperaturas se percibe que la muestra N° 5 (2300 psig y a 45°C) posee una densidad e índice de refracción mayor que la muestra N° 6 y N° 1, para lo cual, según la bibliografía (Nedfi, 2005 y Lavania, 2003), podría asumirse que es la de mejor calidad.

Sin embargo hay que acotar que debido a la cercanía en los valores obtenidos de densidad e índice de refracción, con los valores del solvente utilizado no se pueden tomar estas propiedades como punto definitivo para determinar la calidad del aceite.

b. Selectividad del Proceso

Los espectros obtenidos al realizar el barrido de temperatura eran iguales al etanol y al agua, para los casos de las muestras N° 5 y 6 respectivamente, lo que impedía identificar la presencia de los grupos funcionales de interés. Por esta razón también se les realizó el mismo tratamiento que al resto de las muestras para eliminar el solvente de ellas. En la Figura N° 20 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras tratadas.

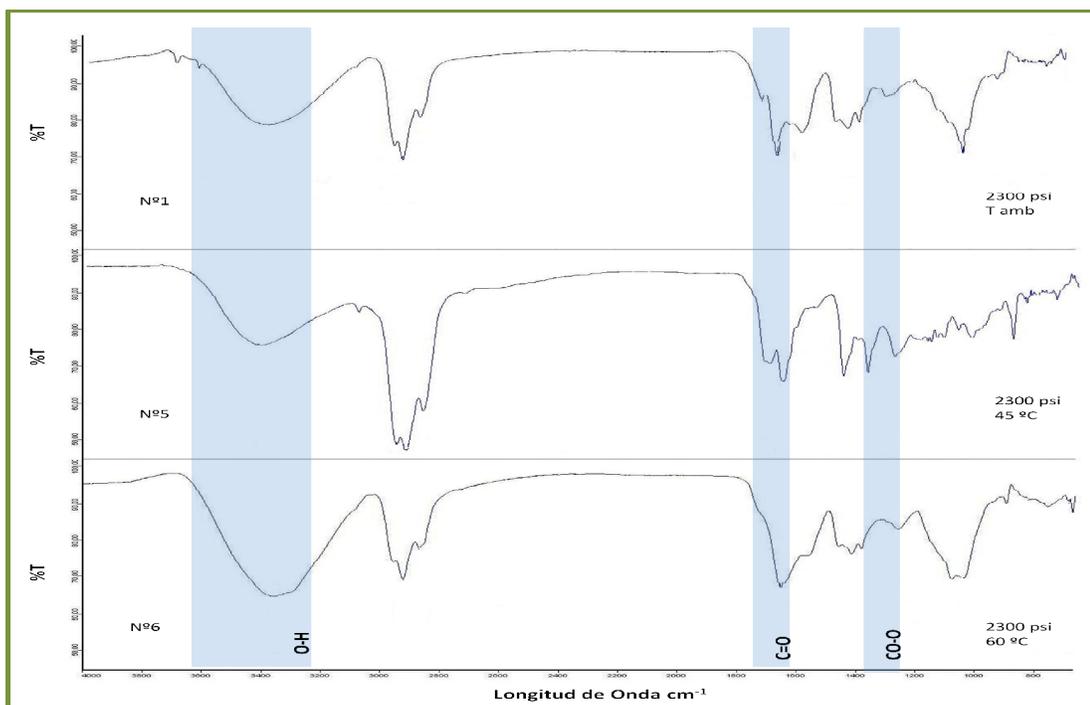


Figura N° 20. Espectros de las muestras secas a distintas temperaturas

mostrados en la Figura N° 20, se puede percibir que la señal que indica la presencia del grupo O-H de los alcoholes aumenta a medida que se incrementa la temperatura, para el caso de las cetonas y ésteres se puede observar que la intensidad de los picos característicos aumentan cuando es utilizada una temperatura de 45 °C, pero luego disminuyen al utilizar una temperatura de 60 °C, por lo que se podría decir que la extracción de los compuestos que poseen estos grupos funcionales tienen un punto máximo que está cercano a los 45 °C.

Una vez estudiada la presencia de los grupos funcionales de interés, es necesario identificar en los espectros los grupos que disminuyen la calidad del aceite para poder hacer una evaluación completa del efecto de la temperatura en la selectividad. Estos compuestos indeseados (hidrocarburos y ácidos) que se encuentran en la región cercana a 2900 cm^{-1} se muestran con mayor intensidad a una temperatura de 45°C, ocurriendo el mismo fenómeno que para las cetonas y ésteres, presentando también un punto máximo de extracción cercano a esa temperatura.

Según los espectros mostrados en la Figura N° 20 se puede decir que la temperatura si ejerce un efecto sobre la extracción del aceite esencial de vetiver. Se determinó que a 60 °C la ESC es mucho más selectiva hacia los alcoholes, ya que a esta temperatura la banda del grupo OH es mucho más intensa y definida, y que a temperaturas cercanas a 45 °C se presenta un punto de máxima extracción para cetonas y ésteres pero mucho más evidente para los hidrocarburos.

Debido a lo anteriormente mencionado se selecciona como mejor temperatura para la extracción del aceite esencial de vetiver la utilizada en la muestra N° 6, por lograrse a esas condiciones (2300 psig y 60° C) el mayor rendimiento y observarse regiones más definidas y un aumento considerable de la banda de los vetiveroles y menor intensidad de señal de los compuestos que empobrecen su calidad.

de operación para la extracción de Aceite Esencial de Vetiver.

Para la selección de las condiciones óptimas de operación se verificó que los mejores resultados que se obtuvieron para el rendimiento y la calidad coincidían para una misma muestra, primero cuando se varió la presión y luego la temperatura.

El análisis basado en las propiedades físicas, aunque se estudian características importantes como por ejemplo la densidad, no se seleccionó como parámetro para elegir la calidad del aceite debido a que sus resultados fueron muy parecidos al etanol, lo que no permitió tener deducciones concluyentes.

Es por esto que se utilizó el análisis del rendimiento y de la selectividad para seleccionar las condiciones óptimas de extracción, ya que ambos análisis apuntaron hacia una misma muestra.

A continuación se presenta en la Tabla N° 8 un resumen de las condiciones de operación óptimas alcanzadas en este estudio.

Tabla N° 8. Condiciones óptimas de operación

Temperatura (°C)	60
Presión (psig)	2300
Tiempo (h)	2

IV.3. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Para la extracción convencional del *Aceite Esencial de Vetiver* se realizó una prueba en el equipo de extracción tipo soxhlet (100°C, y presión atmosférica).

Para realizar esta comparación se seleccionó la muestra N° 6 obtenida por extracción supercrítica a 2300 psig y 60 °C, y la muestra obtenida por extracción convencional.

IV.3.1. Comparación basada en el rendimiento

En la Figura N° 21 se presentan los rendimientos obtenidos por extracción supercrítica y extracción convencional.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



Figura N° 21. Comparación de los métodos de extracción en base al rendimiento

En la Figura N° 21 se puede observar la gran diferencia existente en el rendimiento obtenido de una técnica a otra, alcanzando un rendimiento con la ESC de más del doble del rendimiento obtenido por extracción convencional, lo cual se debe al elevado poder disolvente que presenta el CO₂ en estado supercrítico.

IV.3.2. Comparación basada en la calidad de extracto

IV.3.2.1. Comparación en base a las propiedades del extracto

En la Tabla N° 9 mostrada a continuación se tienen las propiedades físico-químicas y organolépticas del *Aceite Esencial de Vetiver* para las dos técnicas utilizadas. La determinación de las propiedades organolépticas del *Aceite Esencial de Vetiver* extraído se realizó para comprobar la calidad del mismo, involucrando el estudio y observación de las propiedades organolépticas como color, olor y apariencia del aceite.

Tabla N° 9. Propiedades físicas del extracto obtenido por extracción supercrítica

Propiedad/ Técnica	ESC	Convencional	Comercial
Color	Amarillo claro	Marrón	Entre marrón y ámbar
Olor	Dulce, leñoso	Dulce, terroso	profundo, dulce, leñoso, terroso, herbáceo, seco

Propiedades físicas del extracto obtenido por extracción supercrítica

Propiedad/ Técnica	ESC	Convencional	Comercial
Consistencia	Emulsión aceite en agua	Emulsión de aceite en agua	Aceitosa
Índice de Refracción	1,350	1,345	1,512-1,530
Densidad	0,894	0,894	0,98-1,032
Fotografía			-

Los aceites extraídos por ambos métodos presentan algunas propiedades parecidas, como el olor, el cual es similar al del aceite esencial de vetiver, lo que indica la presencia de los compuestos responsables de dar olor a dicho aceite, como lo son la -Vetivona óVetivona, khusimona. La principal diferencia es el color, el aceite obtenido por extracción supercrítica presenta una coloración amarilla clara, mientras que en la extracción convencional presenta un color marrón, lo que demuestra que con esta ultima técnica se extraen compuestos como colorantes que no son de interés en la industria. Sin embargo el color no representa una característica relevante porque se tiene conocimiento que el aceite puede presentar coloraciones distintas. (Lavania, 2003).

Se observa que, las densidades son iguales y que el índice de refracción obtenido por extracción convencional es por debajo del valor de la muestra N° 6 y por debajo del índice del etanol puro, por lo que se podría inferir que el aceite obtenido por extracción supercrítica es de calidad superior al obtenido por extracción convencional, sin embargo se debe proceder a analizar los compuestos químicos presentes en las muestras para realizar tal afirmación, debido a que las mismas no están libres de agua y además están mezcladas con etanol.

n base a la selectividad

Una vez determinada las propiedades físicas para cada método, se caracteriza al aceite en términos de la selectividad, mediante la ubicación de los compuestos más importantes que le brindan al aceite las características deseadas fundamentalmente en la industria de los perfumes. En la Figura N° 22 que se muestra a continuación, se presentan los espectros de infrarrojo de la muestra N°6 que fue obtenida por el método de extracción supercrítica y de la muestras correspondiente a la extracción convencional, después de que fueron tratadas para la eliminación del agua.

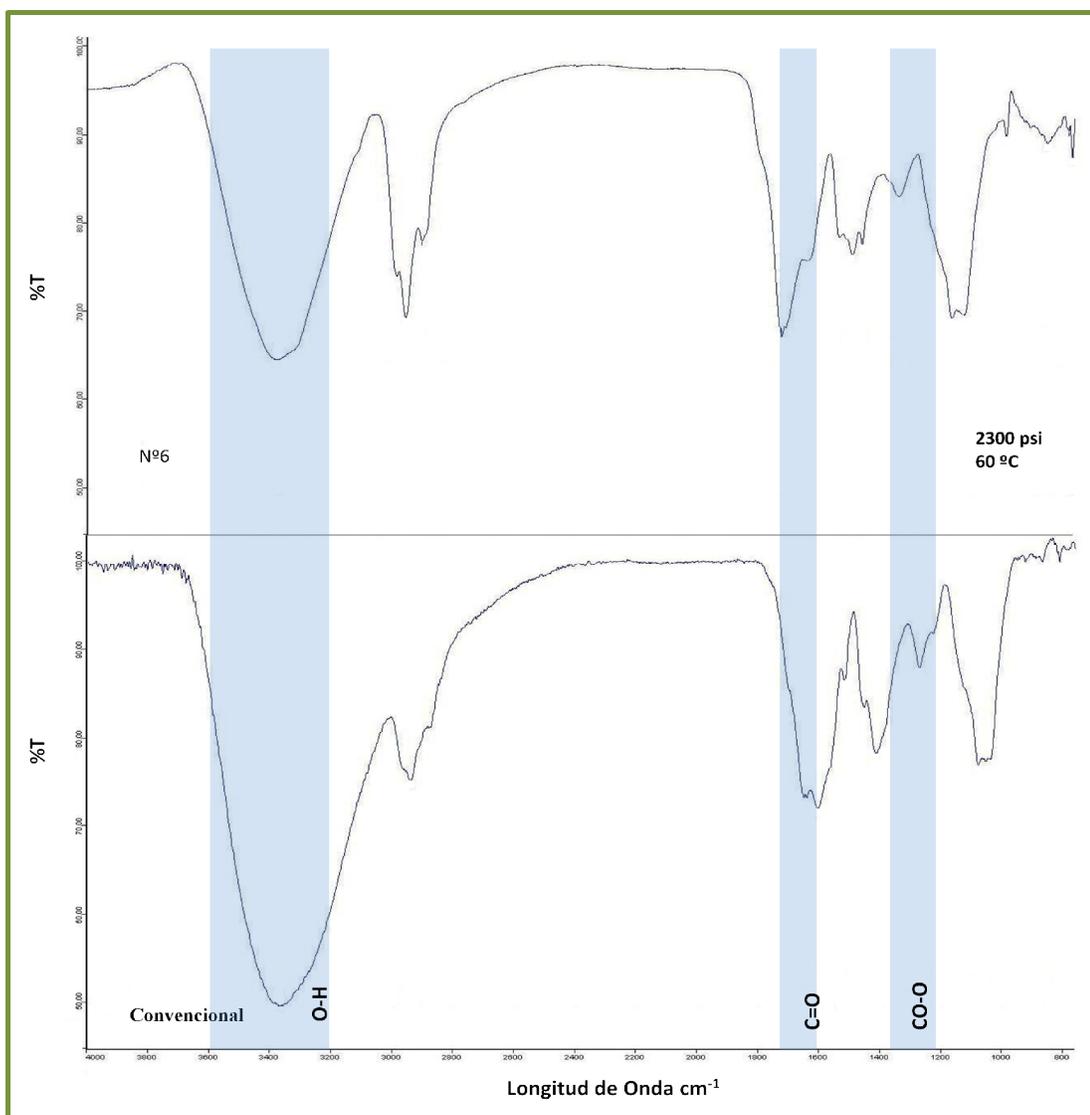


Figura N° 22. Espectro de la muestra N°6 y la muestra obtenida por extracción convencional

apor extrae de la raíz muchos componentes que no son de importancia para la calidad del mismo, como lo es el color, mientras que con el proceso de extracción supercrítica se obtienen sólo los compuestos a los cuales el CO₂ es más selectivo, evitando así las impurezas del aceite.

En ambos espectros (Ver Figura N° 22) se observa la presencia de las regiones de frecuencia correspondientes a los compuestos que otorgan al aceite esencial mayor calidad, como son los alcoholes, cetonas y ésteres. Siendo la muestra obtenida por extracción convencional la que presenta mayor alargamiento del grupo OH de los alcoholes. Se espera que para este método se encuentren alcoholes más pesados de los que se obtienen en la extracción supercrítica, debido a que se utiliza una mayor temperatura, lo cual influye en la extracción de compuestos con mayor presión de vapor y también porque al tratar las muestras se evaporan alcoholes de menor peso molecular además del solvente utilizado.

La ESC ostenta mayor selectividad hacia grupos que le brindan propiedades indeseables al aceite como lo son los hidrocarburos. Mientras que la región donde se pueden ubicar los ésteres y cetonas es similar en ambos espectros.

Se podría inferir que la extracción convencional es más selectiva que la ESC hacia los alcoholes de mayor peso molecular, lo que permitió obtener un aceite de mejor calidad, sin embargo, lo antes descrito tampoco es un indicativo definitivo de la calidad del aceite obtenido, ya que a altas temperaturas también existe la posibilidad de degradación de algunos componentes del aceite, por lo que sería necesario saber cuáles son los compuestos que se extraen y en qué cantidad para poder confirmar este análisis.

IV.4. COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ARMAS Y CORREDOR.

Para poder comprobar si el proceso fue optimizado es necesario realizar una comparación de la muestra donde se determinó que las condiciones utilizadas eran las

muestra obtenida por ESC en el estudio realizado por Armas y Corredor (2007) en base al rendimiento y calidad.

IV.4.1. Comparación basada en el rendimiento

En la Figura N° 23 se presentan los rendimientos obtenidos por extracción supercrítica de la muestra N° 6 (2300 psig y 60 °C) y el obtenido por Armas y Corredor (2100 psig y 60 °C).

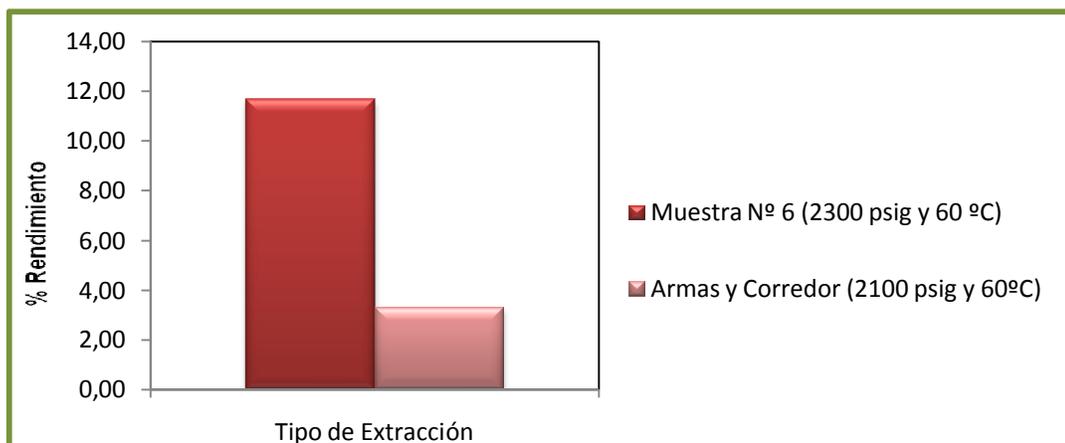


Figura N° 23. Comparación de la muestra 6 con la muestra obtenida por extracción supercrítica en el estudio de Armas y Corredor en cuanto al rendimiento.

Como se observa en la Figura N° 23 el rendimiento obtenido en la muestra N° 6 es más de triple del obtenido en el estudio de Armas y Corredor (2007). Este grafico demuestra cómo se logró optimizar el proceso de extracción supercrítica, ya que se alcanzaron las mejores condiciones de presión y temperatura que permitiera lograr un mayor rendimiento.

IV.4.2. Comparación basada en la calidad de extracto

En la Figura N° 24 que se muestra a continuación, se presentan los espectros de infrarrojo de la muestra N°6 y el correspondiente a los experimentos realizados por Armas y Corredor (2007) que fue obtenida por el método de extracción supercrítica.

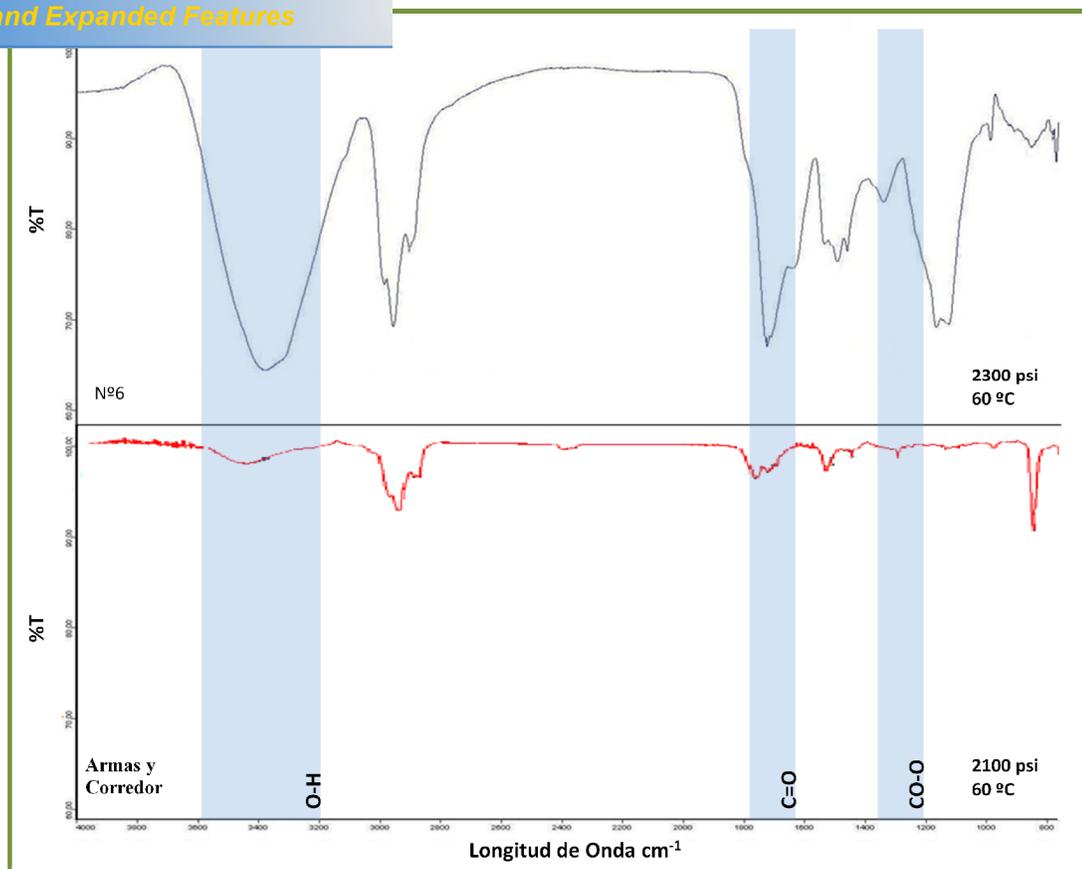


Figura N° 24. Espectro de la muestra N°6 y la muestra obtenida por extracción supercrítica en el estudio de Armas y Corredor (2007).

En la Figura N° 24 se puede apreciar como a una presión de 2300 psig se obtienen picos más definidos, que los obtenidos a una presión de 2100 psig a una temperatura de 60 °C evaluados bajo una misma escala. Dichos picos corresponden a las bandas de los alcoholes, de las cetonas y los ésteres señaladas en la Figura N° 24 para los grupos hidroxilo, carbonilo y acilo respectivamente. Aunque también para la muestra N° 6 se observan picos más específicos para los grupos que disminuyen la calidad del aceite como es el caso de los hidrocarburos, sin embargo para la muestra obtenida del estudio de Armas y Corredor se observa que la señal de los hidrocarburos es mayor a la de los compuestos deseados, lo que hace a dicha muestra de aceite de menor calidad. Es necesario acotar que algunas de estas discrepancias significativas encontradas en los espectros mostrados en la Figura N° 24 pueden deberse a que los

izados en distintos equipos, por diferente personal y a distintas condiciones atmosféricas.

Se puede decir que se cumplió con los objetivos planteados en este trabajo especial de grado, ya que se consiguieron condiciones que permitieron mejorar la calidad y el rendimiento en la obtención del aceite esencial de vetiver por extracción supercrítica.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del Trabajo Especial de Grado, que se generaron posteriormente de ser recolectados y analizados los resultados obtenidos en cada experiencia.

1. La presión óptima de extracción del aceite esencial de vetiver en base al rendimiento y composición del extracto obtenido fue 2300 psig.
2. La temperatura óptima de extracción del aceite esencial de vetiver en base al rendimiento y composición del extracto obtenido fue 60°C.
3. La extracción con fluidos supercríticos presenta un mayor rendimiento (11,69%) que en la extracción convencional (5,16%).
4. En la extracción supercrítica la variación de la presión no presenta influencia significativa sobre la calidad del aceite obtenido.
5. Elevar la presión en la extracción con fluidos supercríticos favorece el rendimiento ya que permite obtener mayor cantidad de aceite esencial de vetiver.
6. El incremento de la temperatura, en la extracción con fluidos supercríticos del aceite esencial de vetiver aumenta el rendimiento considerablemente.
7. Al usar agua como cosolvente en la extracción supercrítica se extrae una emulsión de aceite en agua, difícil de caracterizar.
8. Humedecer las raíces de vetiver de 24 horas a 36 horas favorece en el rendimiento del extracto final.
9. El índice de refracción de las diferentes muestras obtenidas por extracción supercrítica se asemeja a la del solvente utilizado, por lo que no representa parámetro definitivo de comparación para determinar la calidad del aceite obtenido.

el extracto para la extracción con CO₂ se obtuvo a una presión de 2300 psi y a una temperatura de 60 °C, y fue igual a 11,69 %.

11. En la extracción convencional se extrae no sólo el aceite esencial sino también otros compuestos que hacen al aceite de menor calidad, como los colorantes.
12. A mayor temperatura se obtiene mayores rendimientos, debido a la presión de vapor de los componentes del aceite.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

En el presente estudio se han desarrollado varias técnicas de investigación, experimentación y de análisis que permiten plantear una serie de recomendaciones basadas en la experiencia adquirida para alcanzar estos objetivos y para desarrollar estudios subsiguientes relacionados con el tema.

- Adecuar un sistema de separación del aceite esencial del CO₂ por uno en el que dispositivo de almacenamiento del extracto se encuentre unido a la línea de proceso, para facilitar y evitar pérdidas de extracto.
- Aplicar un control de flujo para la descarga del equipo que garantice una velocidad de descarga constante y así se optimice la condensación del extracto luego de la salida del equipo.
- Adquirir dispositivos o controladores de presión y temperatura de la extracción para que se mantenga constante las condiciones de operación en el extractor.
- Mejorar las condiciones de seguridad del proceso de extracción supercrítica instalando válvulas de alivio que controlen el flujo o aumentos súbitos de la presión.
- Realizar análisis químico cuantitativo para identificar la cantidad de los compuestos químicos presentes en el aceite que afecten la calidad del mismo.
- Realizar extracciones del aceite esencial que provengan de distintas formas de cultivo de la planta de vetiver, para observar la variación de la calidad de aceite y determinar las condiciones más adecuadas dentro del país.
- Desarrollar un sistema de recirculación de CO₂ para la recuperación del solvente y disminuir los costos de la extracción.
- Realizar pruebas a escala piloto para determinar si es factible la realización de este proyecto a nivel comercial.

de Vetiver con nuevas técnicas de desarrollo más

reciente como la extracción con microondas y con ultrasonido para observar si se produce un aumento en la cantidad o calidad del aceite y además determinar su viabilidad técnica económica de estos procesos.

- Realizar estudios con otros aceites esenciales para determinar la calidad de estos aceites y determinar la rentabilidad de estos procesos en el país.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ AKHILA A, Rani M. (2002) **Chemical constituents and essential oil biogenesis in *Vetiveria zizanioides***. In: Maffei M, ed. *Vetiveria* (pp 73-109). Taylor and Francis, London.
- ✓ ARMAS G., C. y Corredor S., J (2007). **Comparación de procesos de extracción del aceite esencial del vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L) *Roberty*)**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- ✓ CASANOVA A., R. y Parrales P., K. (2008). **Obtención De La Manteca De Cacao A Partir De Semillas De Cacao (*Theobroma Cacao* L.), Usando Extracción Supercrítica Y Extracción Convencional**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- ✓ Castro Suarez Consultores. **Procesamiento de las Hierbas Aromáticas: Aceites esenciales**. Estados Unidos
- ✓ CHAMPAGNAT, Pascal y otros. (2006). **A study on the composition of commercial *Vetiveria zizanioides* oils from different geographical origins**. Journal of Essential Oil Research. JEOR; Jul/Ag 2006. Proquest Agricultura Journals (pp. 416-422). France.
- ✓ CHOMCHALOW, Narong. (2001). **The Utilization of Vetiver as Medicinal and Aromatic Plants with Special Reference to Thailand**. PRVN Tech.Bull. No. 2001/1, ORDPB, Bangkok.
- ✓ CHOMCHALOW, N. y K. Chapman (2003). **Other Uses, and Utilization of Vetiver** Assumption University, FAO Regional Office for Asia and the Pacific, Bangkok, Thailand.
- ✓ Curso de Farmacognosia y Productos Naturales. (2002). **Aceites Esenciales**. Universidad de la Republica, Montevideo.
- ✓ DANH LUU, Thai. (2006). **Development of process for purification of α and β vetivone from vetiver essential oil & investigation of effects of**

ty and quantity of extracted vetiver oil.. PhD Thesis

Proposal, University of New South Wales, Sydney.

- ✓ DOMÍNGUEZ D., M. y Santana F., R. (2008). **Extracción De Cafeína De Semillas De Café Utilizando Como Solvente Dióxido De Carbono En Condiciones Supercríticas.** Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- ✓ HENDERSON, G., D.O. Heumann, R.A. Laine, L. Maistrello, B.C.R. Zhu, F. Chen. (2001). **Extracts of vetiver oil as a repellent and toxicant to ants, ticks and cockroaches.** US Patent disclosure, serial number 09/932,555.
- ✓ GARMENDIA, Pedro B. (2004). **Estudios en domesticación y cultivo de especies medicinales y aromáticas nativas.** Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria. Uruguay
- ✓ GIL P., Edison y Sáez Vega, Alex. (2005). **Evaluación a escala de planta piloto del proceso industrial para la obtención de aceite esencial de cardamomo, bajo la filosofía òcero emisionesö.** Universidad Eafit, Medellín. ISSN 1692-0694, DOCUMENTO 30-052005
- ✓ Gobierno de Chile. (2003). **Boletín Plantas Medicinales y Aromáticas.** Santiago, Chile. Boletín Trimestral ISSN 0718-0357, N°8
- ✓ GREENFIELD, John C. (2002). **Vetiver Grass. An essential grass for the conservation of planet earth.** The World Bank. Washington DC.
- ✓ HENGCHAOVANICH, D. (1998). **Vetiver grass for slope stabilisation and erosion control, with particular reference to engineering applications.** Pacific Rim Vetiver Network, *Technical Bulletin*, No. 1998/2. Bangkok.
- ✓ HIGSON, Séamus, (2007). **Química Analítica.** Mc Graw Hill. México
- ✓ LAVANIA. (2003). U.C. **Other Uses and Utilization of Vetiver: Vetiver Oil.** Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants. India.
- ✓ LAVANIA, Seshu. (2003) **Vetiver Root System: Search for the Ideotype.** Department of Botany, Lucknow University, Lucknow ó 226 007, India.

- eth. (2003). **Vetiveria Zizanioides: An Approach To Obtain Essential Oil Variants Via Tissue Culture**. Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Zürich.
- ✓ MARTÍNEZ, Alejandro (2001). **Aceites esenciales**. Universidad de Antioquia. Colombia.
 - ✓ MARTINEZ, Julian; TVRosa, Paulo; Menut Chantal; Leydet, Alain; Ballet, Dominique, Meireless, M. Angela. (2004). **Valorization of Brazilian vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) oil**. State University of Campinas. Campinas, Sao Paulo.
 - ✓ MUKHOPADHYAY, Mamata. (2000). **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Florida. Editorial CRC Press LLC. 337 p.
 - ✓ National Research Council (NRC). (1993). **Vetiver Grass: A thin green line against erosion**. N. D. Vietmeyer, Editor. National Academy Press Washington DC.
 - ✓ NAKAMOTO, K. (1997). **"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"**.
 - ✓ North Eastern Development Finance Corporation (Nedfi). (2005). **Hand book on medicinal & aromatic plants**. India. Páginas 24-32
 - ✓ ORTUÑO, Manuel F. (2006). **Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes**. Aiyana 1º Edición. España.
 - ✓ SMYLE, J. (2002). **Disaster mitigation and vulnerability reduction: an outsiders view**. Proceedings of the Second International Conference on Vetiver: Vetiver and the Environment (pp. 167-178). Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok.
 - ✓ SOLEDAD O., Zuriday Y. (2007). **Extracción de manteca a partir de las semillas del cacao (*Theobroma cacao* L.) utilizando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente**. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
 - ✓ TAPIA O., Tania G. (2005). **Estudio de la composición química de volátiles de raíces de trébol rosado (*Trifolium pratense*) de diferentes estados de**

atual efecto atractor hacia el insecto *Hylastinus*

obscurus. Universidad de la frontera. Temuco, Chile.

- ✓ TRUONG, P. (1996). **Vetiver grass for land rehabilitation**. Proceedings, Vetiver: A Miracle Grass, First International Conference on Vetiver. Chiang Rai, Thailand.
- ✓ TRUONG, P., y CLARIDGE, J. (1996). **Effects of heavy metal toxicities on vetiver growth**. Proceedings, Vetiver: A Miracle Grass, First International Conference on Vetiver. Chiang Rai, Thailand.
- ✓ YEPEZ T., Gerardo. (11-17 de julio de 2004). **La reunión preparatoria para Cuarta Conferencia Internacional Sobre Vetiver**. Fundación Polar, Caracas, Venezuela.
- ✓ Wade, L.G. (1993). **Química Orgánica**, 2da edición. México. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1312 p.

ANEXOS

En la siguiente sección se presenta información de importancia para la investigación que por su extensión y carácter no ha sido incluido en el cuerpo del trabajo. Entre estos anexos se presentan los datos experimentales, los cálculos tipos y los resultados que se obtienen como producto de la extracción del *Aceite Esencial de Vetiver*. Además se presentan la estructura química de la mayoría de los compuestos identificados del *Aceite Esencial de Vetiver*

ANEXO A. CARACTERÍSTICAS DE LOS SOLVENTES EMPLEADOS

En la siguiente tabla se presentan las características de pureza y propiedades físicas de los solventes empleados en la pruebas para la extracción del *Aceite Esencial de Vetiver*.

Tabla N° 1. Propiedades físicas de los solventes empleados.

Solvente	Densidad (g/cm ³)	Punto de ebullición (°C)	Índice de Refracción
Agua	1,00	100	1,333
Etanol	0,7813	78-79°C	1.3614

En la Figura N° 1 que se muestra a continuación se presenta el espectro del agua pura.

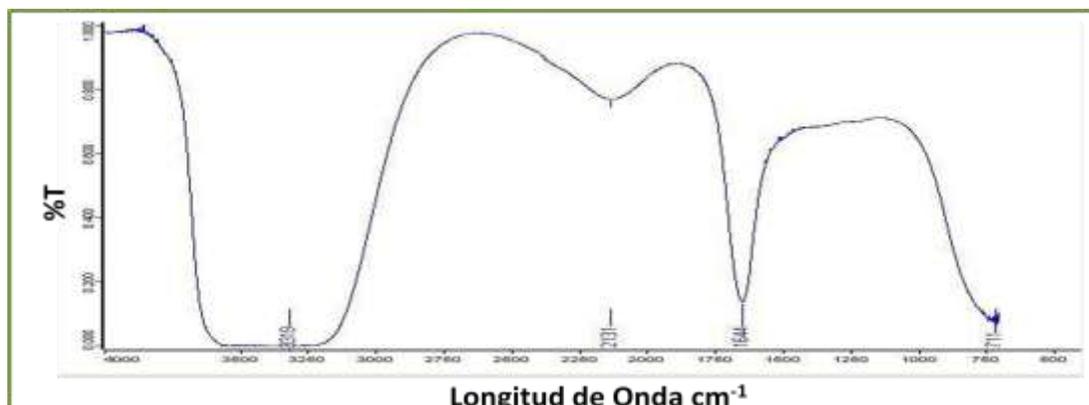


Figura N° 1. Espectro de Infrarrojo del agua pura.

En la Figura N° 2 se presenta el espectro del etanol utilizado en las muestras N° 2 y 5

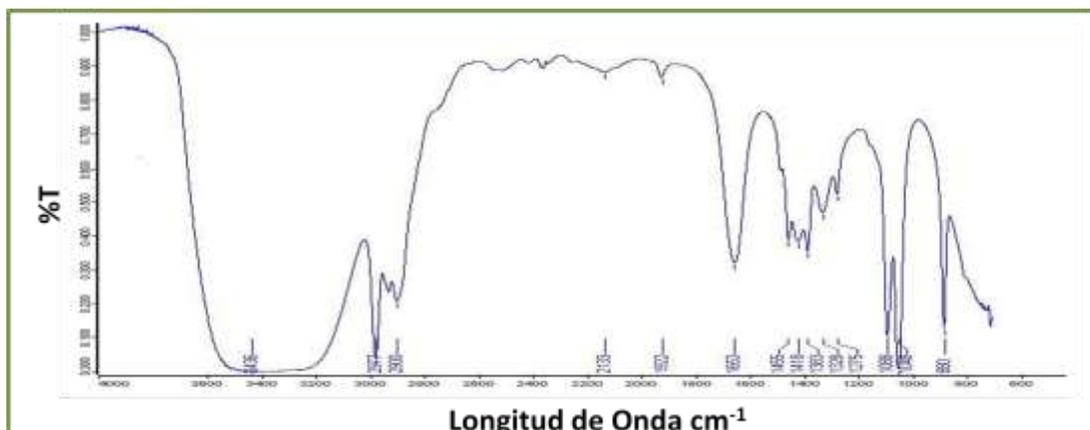


Figura N° 2. Espectro de Infrarrojo del etanol puro

ANEXO B. PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE VETIVER COMERCIAL

En la tabla Tabla N° 2 se muestra una recopilación de datos del Aceite Esencial de Vetiver mostrados en el Marco Referencial.

Tabla N° 2. Propiedades físicas del *Aceite esencial de Vetiver*.

Propiedad	Aceite esencial de Vetiver comercial
Densidad	0,98-1,032
Índice de Refracción	1,512-1,530
Olor	profundo, dulce, leñoso, terroso, herbáceo y seco
Color	Entre marrón y ambar
Apariencia	Líquido viscoso

ANEXO C. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DEL PROCESO

Para el cálculo del rendimiento del extracto (RE), se procedió a pesar la cantidad de raíces empleadas antes de la extracción y las raíces luego de la extracción, las cuales fueron secadas por 24 horas para eliminar la humedad que contenían.

$$M_{ext} = M_f - M_i \quad (\text{ec. 1})$$

Donde:

M_{ext} : masa de extraída, (g)

M_f : masa final de las raíces de vetiver, (g)

M_i : masa inicial de las raíces de vetiver, (g)

Por ejemplo, para la muestra 1 en el caso de la extracción convencional se tiene:

$$M_f = 46,782 \text{ g}$$

$$M_i = 50,002 \text{ g}$$

Sustituyendo en la ec. 1, se tiene:

$$M_{ext} = 50,002 \text{ g} - 46,782 \text{ g}$$

$$M_{ext} = 3,22 \text{ g}$$

Luego, el rendimiento del extracto se calcula como sigue:

$$RE = \left(\frac{M_{ext}}{M_i} \right) * 100 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

RE: rendimiento del extracto, (%)

M_i: masa inicial de las raíces de vetiver, (g)

Por ejemplo, para la misma se tiene:

Sustituyendo en la ec. 2:

$$RE = \left(\frac{3,22 \text{ g}}{50,002} \right) * 100$$

$$RE = 6,44 \%$$

Los rendimientos obtenidos a partir de los datos recolectados durante la realización de las experiencias tanto con extracción convencional como con extracción supercrítica, se muestran a continuación en la Tabla N° 3. Las muestras obtenidas durante las pruebas preliminares no fueron reportadas, pues se realizaron únicamente para la adecuación y familiarización con el equipo de extracción supercrítica.

Tabla N° 3. Rendimientos de los extractos obtenidos

Muestra	Tipo de Extracción	Mi (g)	Mf (g)	% Rendimiento
0	Conv	20,0005	19,9684	5,16
1	ESC	50,0020	46,7820	6,44
1*	ESC	50,0005	46,7578	6,49
2	ESC	50,0079	47,1174	5,78
3	ESC	50,0075	48,0654	3,88
4	ESC	50,0017	48,6710	2,66
4*	ESC	50,0013	48,7381	2,53
5	ESC	50,0016	45,4539	9,10
6	ESC	50,0071	44,1590	11,69