

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE MANDARINA (*Citrus Reticulata*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA COMO SOLVENTE.

Tutor Académico: Luis V. García B.

Presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al Título de
Ingeniero Químico.
Por la Br. Lerayne de los Ángeles Márquez

Caracas, 25 de abril de 2003

Caracas, 25 de abril de 2003

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Br. Lerayne de los Ángeles Márquez, titulado:

**“EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE MANDARINA
(*Citrus Reticulata*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN
CONDICIÓN SUPERCRÍTICA COMO SOLVENTE”**

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. Rafael Martín
Jurado

Prof. Wadou Baré
Jurado

Prof. Luis V. García B.
Tutor Académico

*A mi Madre, Ciona Estela Márquez,
testimonio de fortaleza, voluntad y ganas de vivir.*

AGRADECIMIENTOS.

Mi más profundo agradecimiento al Profesor Luis V. García B. por brindarme la oportunidad de compartir su espíritu de la academia, la humildad, humanidad, sensibilidad, desprendimiento, optimismo, constancia, fraternidad, confianza... en fin amistad, gracias por la maravillosa experiencia.

A Sorsiré Silva, no sabía que encontraría al momento de comenzar con este trabajo a una maravillosa compañera de tesis, llena de bondad, solidaridad, disciplina y paciencia. Definitivamente nada ocurre por casualidad, recibe mis mejores deseos de éxito y cuenta con que encontrarás en mí una mano amiga.

Al Sr. Armando Martínez, por sus ideas oportunas, sus consejos, su mano siempre útil y presta al trabajo, por su compañía, sus historias, por contruir con sus manos sueños e ilusiones. Al final no alcanzan las palabras para rendirle el honor que usted merece.

Al Ing. Marcos Colmenares, al Prof. José Papa, al amigo del LOU Héctor Torres, por que sin su ayuda no hubiese sido posible resolver los problemas operativos del día a día y a Nury Guarán por su colaboración con la caracterización. A Rómulo Milán por los trabajos de soldadura.

A Iraidita, "llegaste cual cosa inesperada, como llegan las cosas cuando las manda Dios". así dice mi abuela. Gracias por las sonrisas, las jaladas de oreja, por tu querida presencia.

A mi familia, Estela, Ricardo y Alexander, por su apoyo incondicional, su mano firme para impulsarme a seguir adelante, por su amor profundo, paciencia y comprensión.

A Rubén Omar García, por tu ayuda oportuna e incondicional, dándome lo más maravilloso que se le puede dar a alguien, Amor. Gracias por abrir tus brazos para sostenerme en las caídas libres.

A mis amigos, compañeros de sueños, de alegrías, de tropiezos, de ideas, de camino, afortunada soy de saber que son muchos los nombres que deberían ir aquí. Cada uno de ustedes tiene un lugar en mi alma.

A esta Casa de Estudios, a su sabia, a la gente que trabaja con amor en ella, profesores, empleados y obreros que la hacen ser el Alma Mater.

Márquez Lerayne D.

EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE MANDARINA (*Citrus Reticulata*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA COMO SOLVENTE

Tutor Académico: Prof. Luis V. García B. Caracas, Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2003.

Palabras claves: Fluido Supercrítico, Aceites Esenciales, *Citrus Reticulata*, Extracción, Gases Densos.

Resumen: Se efectuó el montaje y puesta a punto de una planta piloto para la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina con CO₂ en condiciones supercríticas. Se estudió la influencia de la presión, temperatura, tiempo de extracción, tiempo de descarga y flujo de solvente en el rendimiento en base seca del proceso. Se determinó que la influencia de la presión tiene un efecto positivo en el rendimiento y la temperatura tiene un efecto que depende de la condición de presión en la cual se opera el sistema, que a bajas presiones es favorecido a temperaturas mayores y que a altas presiones el requerimiento térmico disminuye. El punto para el que se obtuvo el más alto rendimiento en la extracción fue 1500 psig y 45 °C, en la que se obtuvo un rendimiento en base seca de 1,16%. Se comprobó que las variables de tiempo de extracción, descarga y flujo de solvente no influyen de forma significativa en el rendimiento. Se estimó que en seis ciclos de extracción se agota la materia prima cargada en los extractores, generándose un rendimiento en base seca de 4,29%. Las propiedades físicas determinadas incluyen la gravedad específica (0,8545), viscosidad (4,066 cP) e índice de refracción (1,4665). El extracto obtenido presenta un color amarillo – dorado, de consistencia aceitosa, en ocasiones emulsificada en agua., traslúcido, insoluble en agua y aroma característico de la fruta en su estado natural. Se realizaron análisis de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa para la identificación y cuantificación de los constituyentes del producto, entre los que son de interés se encuentran el limoneno, careno, pineno y el linalool, compuestos característicos que le imprimen el aroma a este producto. Así mismo, se observó que la composición no se reproduce en cada experiencia, esto puede atribuirse a las características propias de la fruta, a la cosecha de la misma y a su variación de forma significativa con la temporada de recolección y la especie de la fruta.

SUMARIO

En el presente Trabajo Especial de Grado se efectuó el montaje y puesta a punto de una planta piloto para la extracción de aceites esenciales, en especial el de la cáscara de mandarina, empleando como solvente dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

Se realizaron 38 pruebas experimentales previo acondicionamiento de las cáscaras de mandarina a través del lavado, secado y picado, para estudiar la influencia en el rendimiento en base seca del proceso de la presión (980 - 1780 psig), de la temperatura (35 - 85 °C), el tiempo de extracción (1 y 15 horas), el tiempo de descarga (50 y 100 minutos) y flujo de solvente (170 - 360 g/h).

Se observó que la influencia de la presión tiene un efecto positivo en el rendimiento para producir el aceite esencial y que la temperatura tiene un efecto que depende de la condición de presión en la cual se opera el sistema, encontrándose que a bajas presiones es favorecido a temperaturas mayores en el orden de 55 - 65 °C y que a altas presiones el requerimiento térmico disminuye hasta un rango de 45 a 49 °C.

Se determinó que para los rangos de operación el punto de más alto rendimiento para la extracción es 1500 psig y 45 °C, en el cual se obtuvo un rendimiento en base seca de 1,16% (masa de aceite de cáscara de mandarina recolectado / masa de cáscara cargada seca). Así mismo, se comprobó que las variables de tiempo de extracción, descarga y flujo de solvente no influyen de forma significativa en el rendimiento y además que al operar el sistema por encima de los 77 °C se produce la degradación térmica de la materia prima, redundando este efecto en la disminución de la propiedades y características organolépticas del producto recolectado. De igual forma se estimó que en seis ciclos de extracción se agota la materia prima cargada en los extractores, generándose un rendimiento en base seca de 4,29%.

Así mismo, se obtuvo un aceite esencial con gravedad específica de 0,8545, viscosidad de 4,066 cP e índice de refracción de 1,4665; presentando las

siguientes características organolépticas: Consistencia aceitosa, en ocasiones emulsificada en agua, color amarillo – dorado, translúcido, insoluble en agua, aroma característico de la fruta en su estado natural y bajo ciertas condiciones de extracción acompañado de un olor desagradable y penetrante, lo que se atribuye a la degradación térmica de los constituyentes del aceite.

Posterior a las extracciones se realizaron análisis de espectrometría de masa acoplada con cromatografía de gases que permitieron identificar y cuantificar los constituyentes del producto, de los cuales son de interés debido a se le atribuye el aroma característico de la fruta en condición fresca el limoneno, careno, pineno y el linalool. Por último se observó que la composición del producto no presenta una tendencia definida en cuanto a sus porcentajes másico ni en su química, pues depende de la cosecha y condiciones de extracción.

	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS	11
ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE ANEXOS	155
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	16
1. INTRODUCCIÓN	18
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1. Naranja	20
2.2. PROPIEDADES TERAPÉUTICAS DE LA MANDARINA	21
2.3. ACEITES ESENCIALES	23
2.4. Los principales componentes de los aceites esenciales	25
2.5. Clasificación de los aceites esenciales	30
2.6. Ensayos de reconocimiento de los aceites esenciales	31
2.6.1. Calidad del aceite esencial	31
2.6.2. Métodos fundamentales de análisis de aceites esenciales	32
2.7. Utilidad industrial de los aceites esenciales	33
2.8. Tratamientos posteriores a la extracción del aceite esencial	35
2.9. Obtención de Aceites Esenciales	35
2.9.1. Extracción con agua	36
2.9.1.1. Infusión y Decocción (cocimiento)	36
2.9.1.2. Extracción por arrastre con vapor de agua	36
2.9.1.3. Destilación por arrastre con vapor de agua	37
2.9.2. Extracción con solventes orgánicos	38
2.9.2.1. Maceración	38
2.9.2.2. Lixiviación (percolación)	38
2.9.2.3. Extracción por aparato Soxhlet	39

2.9.2.4. Digestión	39
2.9.3. Métodos adicionales empleados para la obtención de aceites esenciales	40
2.9.3.1. Extracción por expresión y método de la escudilla	40
2.9.3.2. Enfleurage o enflorado	40
2.10. Fundamentos Termodinámicos	40
2.11. Solubilidad de los gases en condiciones supercríticas	43
2.12. Fluidos usados para extracción supercrítica	45
2.13. Extracción con fluidos supercríticos	46
2.14. Estructura básica de la extracción supercrítica con CO ₂	49
2.15. Ventajas de la extracción supercrítica	51
2.16. Principales aplicaciones de los fluidos supercríticos	53
2.16.1 Obtención de productos naturales y alimenticios	53
2.16.2. Separación de hidrocarburos pesados	54
2.16.3. Regeneración	54
2.16.4. Separación y purificación de productos químicos	54
2.16.5. Reacciones químicas y Procesos con polímeros	54
2.17. Productos naturales industrializables por extracción con fluido supercrítico.	56
2.18. Limitaciones de la extracción con fluido supercrítico	57
3. ANTECEDENTES	57
4. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	61
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	65
5.1. Instalación.	65
5.2. Acondicionamiento del equipo para su operación.	65
5.3. Operación del Proceso.	66
5.5. Recolección del producto.	67
6. METODOLOGÍA	68
7. DATOS EXPERIMENTALES	69
8. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75

9. CONCLUSIONES	92
10. RECOMENDACIONES	94
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
12. ANEXOS	98

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
TABLA N° 1: AGRUPACIONES DE ÁTOMOS DE CARBONO EN LOS TERPENOIDES VEGETALES.	26
TABLA N° 2: PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE ACEITES ESENCIALES OBTENIDOS EN ESTUDIOS ANTERIORES REALIZADOS EN LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA	33
TABLA N° 6: CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS MÁS USADOS	47
TABLA N° 7: ORDENES DE MAGNITUD DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE Y TRANSFERENCIA DE MASA DE UN GAS, GAS DENSO Y UN LÍQUIDO	47
TABLA N° 8: ACEITES ESENCIALES OBTENIDOS POR EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE PLANTAS OLEAGINOSAS	56
TABLA N° 9: ACEITES ESENCIALES OBTENIDOS POR EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE MATERIAS CELULOSAS DE PLANTAS AROMÁTICAS	56
TABLA N° 10: ACEITES ESENCIALES OBTENIDOS POR EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE MATERIAS CELULOSAS DE PLANTAS MEDICINALES	57
TABLA N° 11: DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA.	69
TABLA N° 12: DATOS CORRESPONDIENTES AL PROCESO DE SECADO DE LA CÁSCARA DE MANDARINA.	73
TABLA N° 13: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1000 psig	75
TABLA N° 14: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1020 psig	76
TABLA N° 15: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1090 psig	77
TABLA N° 16: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1240 psig	78
TABLA N° 17: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1350 psig	79

TABLA Nº 18: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA PRESIÓN DE 1585 psig	80
TABLA Nº 19: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA TEMPERATURA DE 41,5 °C	81
TABLA Nº 20: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA TEMPERATURA DE 45 °C.	82
TABLA Nº 21: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA TEMPERATURA DE 47 °C	83
TABLA Nº 22: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA TEMPERATURA DE 50 °C	84
TABLA Nº 23: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA UNA TEMPERATURA DE 57 °C	85
TABLA Nº 25: PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE CÁSCARA DE MANDARINA.	89
TABLA Nº 26: COMPUESTOS CARACTERÍSTICOS PRESENTES EN EL ACEITE ESENCIAL DE CÁSCARA DE MANDARINA PRODUCIDO A DISTINTAS CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA.	90
TABLA Nº 27 : RESULTADOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA.	98

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA Nº 1: EL <i>CITRUS NOBILIS</i> (EL MANDARINO)	21
FIGURA Nº 2: VISTA Y CORTES TRANSVERSALES DE LA MANDARINA COMÚN	21
FIGURA Nº 3: ESQUEMATIZACIÓN DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MANDARINA	26
FIGURA Nº 4: EJEMPLOS DE MONOTERPENOS Y SESQUITERPENOS NATURALES	29
FIGURA Nº 5: DIAGRAMA T – S DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂). CIRCUITO DE EXTRACCIÓN USANDO UN COMPRESOR.	42
FIGURA Nº 6: ESQUEMA DE LA ALINEACIÓN DE MOLÉCULAS DEBIDO A LAS FUERZAS DIPOLO – DIPOLO.	44
FIGURA Nº 7: ESQUEMA DE LA ALINEACIÓN MOMENTÁNEA QUE SUFREN LAS MOLÉCULAS NO POLARES, PRODUCTO DE LAS FUERZAS BIPOLARES INSTANTÁNEAS (FUERZAS DE LONDON).	45
FIGURA Nº 8: EQUILIBRIO DE LOS ESTADOS SÓLIDO, LÍQUIDO Y GAS DEL DIÓXIDO DE CARBONO COMO UNA FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA.	45
FIGURA Nº 9: DIAGRAMA BÁSICO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN CON FLUIDO SUPERCRÍTICO, I.S.A.S.F., FRANCIA	50
FIGURA Nº 10: PROCESO DE EXTRACCIÓN DE SEPAREX, FRANCIA.	51
FIGURA Nº 11 : DIAGRAMA DE FLUJO DEL EQUIPO DE EXTRACCIÓN INSTALADO EN EL LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.	64
FIGURA Nº 12: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1000 psig	76

FIGURA N° 13: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1020 psig	77
FIGURA N° 14: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1090 psig	78
FIGURA N° 15: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1240 psig	79
FIGURA N° 16: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1350 psig	80
FIGURA N° 17: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 1585 psig	81
FIGURA N° 18: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 41,5 °C	82
FIGURA N° 19: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 45 °C	83
FIGURA N° 20: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 47 °C	84
FIGURA N° 21: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 50 °C	85
FIGURA N° 22: INFLUENCIA DE LA PRESIÓN EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LA CÁSCARA DE MANDARINA A 57 °C	86
FIGURA N° 23: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE EXTRACCIÓN DEL ACEITE EN EL RENDIMIENTO	87
FIGURA N° 24: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE DESCARGA DEL ACEITE EN EL RENDIMIENTO	88
FIGURA N° 25: INFLUENCIA DEL FLUJO DE SOLVENTE ALIMENTADO, CO ₂ , EN EL RENDIMIENTO	89

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO N° 1: RESULTADOS DEL PROCESAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA EMPLEANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS COMO SOLVENTE.....	98
ANEXO N° 2: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1000 psig , T= 62 °C	101
ANEXO N° 3: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1080 psig , T= 50 °C	101
ANEXO N° 4: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1200 psig , T= 50 °C	102
ANEXO N° 5: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1260 psig , T= 45 °C	103
ANEXO N° 6: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 PSIG , T= 42 °C	104
ANEXO N° 7: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 psig , T= 42 °C	105
ANEXO N° 8: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 psig , T= 42 °C	106

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo	Descripción
T	Temperatura.
P	Presión.
ρ	Densidad.
μ	Viscosidad dinámica.
D	Coeficiente de difusión.
IR	Índice de Refracción.
T _c	Temperatura crítica.
P _c	Presión crítica.
TE	Tiempo de Extracción.
TD	Tiempo de Descarga.
m _i	Masa inicial de cáscaras de mandarina húmeda.
m _f	Masa final de cáscaras de mandarina húmeda.
m _{if}	Masa inicial del frasco recolector del producto.
m _{ff}	Masa final del frasco recolector del producto.

Símbolo	Descripción
h	Altura desplazada por el solvente dentro del recipiente de extracción.
MA	Masa de aceite esencial de cáscara de mandarina.
FS	Flujo de solvente (CO ₂).
X	Humedad relativa.
Y	Humedad en base seca.
mis	Masa inicial de cáscaras de mandarina en base seca.
mfs	Masa final de cáscaras de mandarina en base seca.
RS	Rendimiento en base seca.
% p/p	Rendimiento porcentual en peso (masa de aceite/ masa inicial de cáscara de mandarina).

1. INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del desarrollo de nuevos procesos de separación que minimicen los costos energéticos asociados a la operación de extracción de esencias y aceites esenciales, tales como la destilación por arrastre con vapor de agua, la extracción por prensado o con solventes orgánicos a bajas presiones entre otros, y teniendo en cuenta aspectos que actualmente son de vital importancia para la industria química tales como, la minimización de riesgos ambientales, el uso de solventes más eficaces y fácilmente recuperables y la creciente demanda de materia prima para la fabricación de productos para consumo humano de alta calidad, se ha desarrollado la técnica denominada Extracción con Fluidos Supercríticos o Extracción Supercrítica (ESC), la cual se basa principalmente en la diferencia de solubilidades del agente de extracción respecto a los componentes de interés, usando como agente separador un Fluido Supercrítico (FSC).

Aunado a esto, el desarrollo mundial de la industria química especializada en productos alimentarios, farmacéuticos y cosméticos e incluso en el área médica de aplicación terapéutica, ha dejado en evidencia que los aceites esenciales de origen vegetal tienen un amplio uso en la fabricación de múltiples productos, gracias a sus propiedades saborizantes, odorizantes y medicinales; adquiriendo así un valor económico significativo como materia prima para su elaboración.

Dentro de los FSC recomendados se encuentra el dióxido de carbono (CO_2) como solvente, estudios anteriores han demostrado que posee gran eficacia, baja toxicidad, alta rapidez como extractor y factibilidad técnica para ser utilizado en condiciones supercríticas, para la obtención de aceites y esencias de cítricos y otros productos de origen vegetal.

De allí que se proponen como objetivos en este Trabajo Especial de Grado la realización de un montaje a escala piloto para extracción supercrítica en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) de la Escuela de Ingeniería Química, con la finalidad de realizar el estudio de esta operación y agregar a las opciones de producción comercial el aceite esencial de mandarina (*Citrus Reticulata*) con CO_2 supercrítico, debido a la facilidad de obtener la materia prima (cáscaras de mandarina) y la masificación de esta esencia en la elaboración de bebidas y medicamentos entre otros usos, todo esto sobre la base de investigaciones

anteriores como lo son la extracción de esencias de naranja, oleorresina cápsica y toronjil desarrolladas en esta Institución.

La metodología propuesta para este estudio consta del acondicionamiento de la materia prima (cáscara de mandarina) para la extracción de su aceite esencial, la determinación las condiciones de presión y temperatura óptimas para la extracción con dióxido de carbono (CO_2) supercrítico, estudiar cómo varía el rendimiento del aceite esencial respecto a las condiciones de presión y temperatura, identificar los componentes de mayor importancia del aceite esencial obtenido por medio de la extracción con el CO_2 supercrítico a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa para determinar la variación de composición al variar las condiciones de operación y determinar el rendimiento en peso de la operación de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina con CO_2 supercrítico.

Por último, la realización de este Trabajo Especial de Grado, al igual que las investigaciones que lo preceden, persigue adicionalmente la creación de una base de datos de productos de alto valor comercial en la industria de alimentos, farmacéutica, cosmética y médica, los aceites esenciales o esencias, que permita el posterior escalamiento del montaje piloto del Laboratorio de Operaciones Unitarias, y así mismo que se disponga de una planta suficientemente versátil con capacidad de proveer distintos tipos de aceites esenciales a la industria nacional; este proceso de producción busca ser un mecanismo de autogestión para la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, así como también una posibilidad de línea de investigación en el área de modelaje y análisis y diseño de procesos con fluidos supercríticos

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta el basamento teórico del trabajo especial de grado.

2.1. NARANJO

El naranjo es árbol de hoja perenne y en raras ocasiones llega a los 10 metros de altura. Las hojas son ovales y lustrosas, las flores llamadas de azahar son blancas y fragantes. Comúnmente se le denomina de esta forma a los cítricos que producen diversos árboles. Entre las variedades más comunes se encuentran las naranjas y la mandarina. El fruto consta de varios carpelos o gajos fáciles de separar, cada uno de los cuales contienen una pulpa, de color variable entre anaranjado y el rojo, jugosa y succulenta, varias semillas y numerosas células cubiertas por una cáscara de color anaranjado cuyo interior es blanco y que contiene numerosas glándulas llenas de aceites esenciales.

De la naranja y la mandarina se extraen tres aceites esenciales: **esencia de naranja o mandarina**, que se obtiene de la cáscara del fruto, y se usa sobre todo como agente aromatizante; **petigrain**, que se obtiene de las hojas y ramillas y se usa en perfumería; y esencia de **neroli**; extraída de las flores y usada como aromatizante y en perfumería.

Los naranjos forman parte del género *Citrus*, de la familia de las Rutáceas. El naranjo dulce es *Citrus sinensis*; el amargo, *Citrus aurantium* y el mandarino, *Citrus Reticulata*. El Limonene, es el mayor componente de los esenciales de los cítricos y se encuentra presente en grandes cantidades

En el caso de la mandarina, el *Citrus Nobilis* (el mandarino), figura N° 1, es un árbol que proviene de China que no sobrepasa 4 metros de altura. Existen distintas variedades de mandarinas entre las que se destacan:

- ☞ La tangerina o clementina, la más común, proviene de Argelia y se distingue por su pulpa muy jugosa y de pocas semillas.
- ☞ La satsuma que proviene de Japón.
- ☞ El tangelo cultivado en Estados Unidos, es un híbrido entre la mandarina tangerina y el pomelo.



Figura N° 1: El *Citrus Nobilis* (el mandarino)

De manera general el fruto de este árbol es conocido comúnmente con los nombres de mandarina, tangerina o clementina y en promedio tienen un diámetro acotado entre 5 - 8 cm, de forma globosa, En el interior, las mandarinas se desintegran a partir de su eje central. El número de gajos es de 7 a 12. Su color varía de amarillo verdoso al naranja y rojo anaranjado. La superficie es brillante y está llena de glándulas oleosas hundidas. La cáscara es delgada, muy fragante, separándose fácilmente de la pulpa. Su pulpa es jugosa y dulce, refrescante y sus semillas son del tipo oblongo – ovoides, como se muestra en la figura N° 2. [Infoagro, Agroandino, Comité de Gestión de Cítricos]

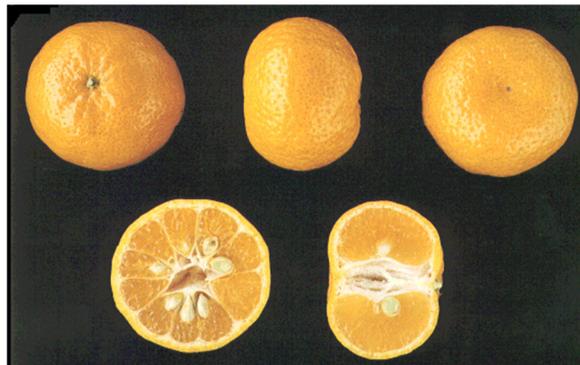


Figura N° 2: Vista y cortes transversales de la Mandarina común

2.2. PROPIEDADES TERAPÉUTICAS DE LA MANDARINA

La mandarina, familia de las rutáceas (familia de los cítricos) posee como principales componentes: el limoneno, ácido metil antranílico y éste de metilo. El

aceite esencial obtenido de la cáscara de esta fruta es de color amarillo dorado de olor dulce y delicado. [Maxwell, Chidell, Lacroix]

Entre sus propiedades generales se encuentra su capacidad antiviral, calmante, diurético estimulante y revitalizador

Entre las propiedades terapéuticas que se le atribuyen se pueden mencionar:

- ⌘ Circulatorias: Hipertensión, palpitaciones.
- ⌘ De la Cabeza: Gingivitis.
- ⌘ De la Piel: Cicatrices, astringente, estrías, piel grasosa, regenera la piel.
- ⌘ Digestivas: Cólico, congestión del hígado, diarrea, estreñimiento, flatulencia, náusea, tónico estomacal, tónico hepático.
- ⌘ Musculares: Calambres.
- ⌘ Respiratorias: Hipo.
- ⌘ Mentales: produce balance emocional, sensación de felicidad y frescura.

2.3. ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales son la quinta esencia de la planta, es decir sus hormonas vegetales. Y constituyen la reserva energética que ayuda a proteger y reforzar la inmunidad de la especie vegetal.

El término de aceite esencial fue acuñado en el siglo XVI por Paracelso, conocido como el mejor alquimista, farmacéutico y químico de la Edad Media. A él se debe la introducción como medicamentos de pequeñas cantidades de minerales altamente tóxicos, como el mercurio o el arsénico, curando con ellos la peste negra, el escorbuto y la tuberculosis, en la actualidad éstos se siguen utilizando.

Paracelso utilizaba aceites esenciales destilados de plantas medicinales y de uso culinario, relacionándolos con el concepto de la quintaesencia, que fue concebida por el filósofo griego Aristóteles, dos mil años antes. Aristóteles propuso la existencia de una quinta esencia que se había de añadir a las cuatro ya conocidas (tierra, aire, fuego y agua), significando con el término "esencia" una entidad inmaterial que impregnaba todo ser viviente e inanimado y que se compararía con el alma y los cuerpos divinos.

En la actualidad se habla de las virtudes de los aceites esenciales y según la farmacopea francesa, son productos generalmente muy complejos que contienen sustancias volátiles de origen vegetal, más o menos modificadas por los procesos de extracción y conservación. Los aceites esenciales los producen especialmente las plantas aromáticas, ya que aunque la mayor parte de las plantas los contienen, son éstas las que concentran una mayor cantidad. Los aceites esenciales, generalmente, se pueden localizar en diversos lugares dentro de las especies vegetales:

- ✎ En algunos casos, se distribuyen uniformemente por todas las células, como en el caso de los pétalos de rosa, que necesitan un proceso de extracción especial.
- ✎ También pueden localizarse en las denominadas bolsas secretoras, que son sacos que almacenan aceite y en su parte superior contienen las células o glándulas secretoras que los producen y van llenando la bolsa. El ejemplo más claro es el de la corteza de naranja, limón, mandarina y de otras plantas de la

familia de las rutáceas. Si se frota fuertemente la corteza saldrá el aceite esencial como consecuencia de la rotura de las bolsas secretoras.

- ⌘ Las umbelíferas, como el anís y el comino, contienen canales o tubos secretores que por su parte interior están forrados de células secretoras. Si se observan sus frutos al microscopio se pueden ver multitud de orificios, que son en realidad las salidas de los canales secretores.
- ⌘ Las labiadas, como el tomillo o el orégano tienen los denominados pelos secretores, que tienen una gran célula en su parte inferior, rodeada de células secretoras. Esta célula se llena como un balón de la secreción aromática.

Los Aceites esenciales son aceites líquidos aromáticos u olorosos (algunas veces semi-líquidos o sólidos) que se obtienen desde partes de plantas: flores, brotes, semillas, hojas, ramas, cortezas de árboles, hierbas, maderas, frutas y raíces. Se desconoce la función exacta de un aceite esencial en un vegetal; puede ser para atraer los insectos para la polinización, o para repeler a los insectos nocivos, o puede ser simplemente un producto metabólico intermedio.

Así mismo, los aceites esenciales son productos químicos que forman las esencias odoríferas de un gran número de vegetales. El concepto "aceite esencial" se aplica también a las sustancias sintéticas obtenidas a partir del alquitrán de hulla, y a las sustancias semisintéticas preparadas a partir de los aceites esenciales naturales. Éstos son usados en un amplio rango de alimentos, perfumes, productos cosméticos, farmacéuticos y detergentes. Grimán]

Los aceites esenciales son volátiles y usualmente, solubles en alcohol o éter, siendo muy pocas veces solubles en agua. Debido a su concentración tienen mayor poder saborizante que muchas hierbas y especias y, por lo tanto, son de mayor valor. Pueden ser obtenidos por expresión, destilación, fermentación o enzimólisis o extracción. Con frecuencia se suele confundir el término esencia o fragancia, con el de aceite esencial. Existen esencias fabricadas sintéticamente, similares a los aceites esenciales naturales y que son utilizadas en la industria de la cosmética y de los productos de limpieza. Estas esencias no son adecuadas para el uso médico, debiendo utilizarse en este caso tan sólo los aceites esenciales obtenidos por destilación de la planta en su estado natural (fresca o desecada). [Bonilla, Matute]

En el caso de la mandarina y de forma análoga a las naranjas, el aceite esencial se localiza en bolsas secretoras descritas anteriormente, en el pericarpio de la fruta y en el tejido exterior denominado flavedo; en la figura N° 3 se muestra la esquematización de la sección transversal de la mandarina. De estudios anteriores se tiene que en el flavedo se encuentra la mayor parte de los pigmentos y aceite, y este último se halla en el orden de 0.5 y 1 ml de aceite por cada 100 cm² de superficie de cáscara.

Los aceites esenciales o bien aceites volátiles, son una compleja mezcla de diferentes sustancias químicas, generalmente en número mayor de un centenar. Sin embargo, sus componentes principales suelen ser pocos. La proporción de estas sustancias varía de un aceite esencial a otro, incluso dentro de una misma especie, dándoles propiedades medicinales y de toxicidad característica para cada planta. Estas proporciones varían en función del momento de recolección de la planta, dependiendo del acondicionamiento de la especie a ser extraída y del tipo de extracción, se obtendrán aceites esenciales de mayor o menor calidad.[Bonilla, Matute, Grimán]

2.4. LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LOS ACEITES ESENCIALES

Los constituyentes que determinan la fragancia de las plantas se pueden aislar en forma de mezclas complejas denominadas: aceites esenciales y/o aceites volátiles, debido a que se evaporan por exposición al aire y a temperatura ambiente. Estos aceites se pueden aislar de flores, frutos u otras partes vegetales. Se habla de aceite cuando se trata de un líquido a temperatura ambiente y de grasa cuando el producto es un sólido. Normalmente los aceites esenciales suelen estar constituidos por ácidos grasos insaturados; en general las grasas poseen ácidos grasos saturados y de elevado peso molecular, tanto las grasas como los aceites son solubles en disolventes orgánicos apolares o poco polares e insolubles en agua.

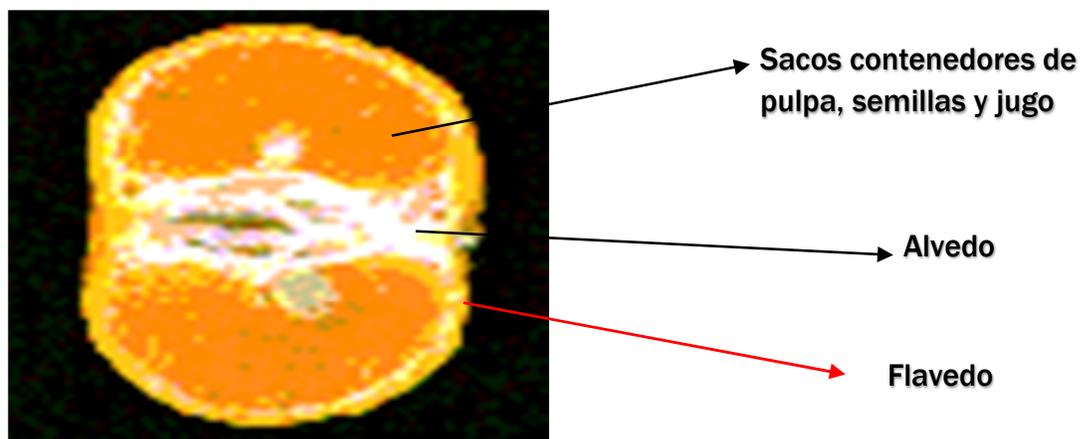


Figura N° 3: Esquematización de la sección transversal de la mandarina

Los componentes se encuentran agrupados en cuatro grandes grupos, los cuales se describen a continuación:

∞ **Hidrocarburos terpénicos y sus derivados oxigenados (terpenos):** Son sustancias químicas presentes en los aceites esenciales, resinas y otras sustancias aromáticas provenientes de las plantas, como por ejemplo el pino y muchos tipos de cítricos. En un sentido amplio comprenden a todos los compuestos que tienen una relación estructural con la molécula del isopreno.

Puede considerarse al isopreno como la forma insaturada del isopentano y las estructuras terpénicas las constituidas de dos o más unidades isoprénicas ligadas de diversas maneras, con diferentes tipos de cierres de anillos, con diferentes grados de insaturación y con distintos grupos funcionales, como se aprecia en la tabla de agrupaciones de átomos de carbono en los terpenos vegetales siguientes:

Isopreno: También denominado hemiterpeno, no aparece libre en la naturaleza como producto estable, pero se encuentra como una sustancia muy reactiva y aislable en la célula vegetal.

Tabla N° 1: Agrupaciones de átomos de carbono en los terpenoides vegetales.¹

¹ Fuente: .[Bonilla]

NÚMERO DE UNIDADES DEL ISOPRENO	Nº DE CARBONOS	CLASE O TIPO
1	C ₅	<i>Isopreno</i>
2	C ₁₀	<i>Monoterpeno</i>
3	C ₁₅	<i>Sesquiterpeno</i>
4	C ₂₀	<i>Diterpeno</i>
6	C ₃₀	<i>Triterpeno</i>
8	C ₄₀	<i>Tetraterpeno</i>
n	C _n	<i>Polisopreno (caucho)</i>

Monoterpeno: Están constituidos por dos unidades de isopreno y generalmente poseen 10 átomos de carbono (algunos han perdido uno o más de éstos). Físicamente son incoloros, insolubles en agua, de olor fragante. Muchos son ópticamente activos y fácilmente sufren arreglos durante los procesos bioquímicos celulares. Industrialmente son empleados como materia prima para proporcionar aromas y sabores artificiales, después de ser modificados químicamente para tal fin.

Sesquiterpenos: Forman la fracción de aceites volátiles con el punto de ebullición más alto. Son insaturados y están constituidos por los enlaces de tres unidades de isopreno y su fórmula condensada es C₁₅H₂₄.

Diterpenos: Son derivados del hidrocarburo C₂₀H₃₂, con puntos de ebullición altos, constituyentes de las resinas y sustancias resinosas.

Sesterpenos: También denominados ofiobolinas, son en muchos casos tóxicos cuando se encuentran aislados. El ofiobolano es el hidrocarburo patrón; constituido de cinco unidades isoprénicas unidas cabeza a cola.

Triterpenos: Se encuentran ampliamente distribuidos en reinos animal y vegetal, en forma libre o como ésteres y glicósidos.

Tetraterpenos: También llamados carotenos, son un grupo constituido por los carotenoides, pigmentos amarillos o anaranjados muy distribuidos en el reino vegetal y animal. Exhiben numerosos dobles enlaces conjugados, son muy oxidables y vulnerables a la luz y al calor. Comprenden dos grupos, los hidrocarburos y sus derivados oxigenados o xantofilas (alcoholes, aldehídos, cetonas, epóxidos y ácidos).

Los terpenos más comunes son el pineno que se encuentra con frecuencia en la trementina extraída del pino y el limoneno presente en las especies cítricas. Aunque pocas veces son considerados tóxicos, los terpenos, tomados en dosis suficientemente elevadas pueden producir convulsiones, insomnio, náuseas, pesadillas, temblores y vértigo, entre otros problemas. Los monoterpenos y sesquiterpenos son terpenos de 10 y 15 átomos de carbonos derivados biosintéticamente de geranilpirofosfato (GPP) y farnesilpirofosfato (FPP) respectivamente. La Figura N° 4 muestra ejemplos de monoterpenos y sesquiterpenos naturales. De acuerdo con su estructura se les clasifica según el número de ciclos como acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, etc. [Bonilla]

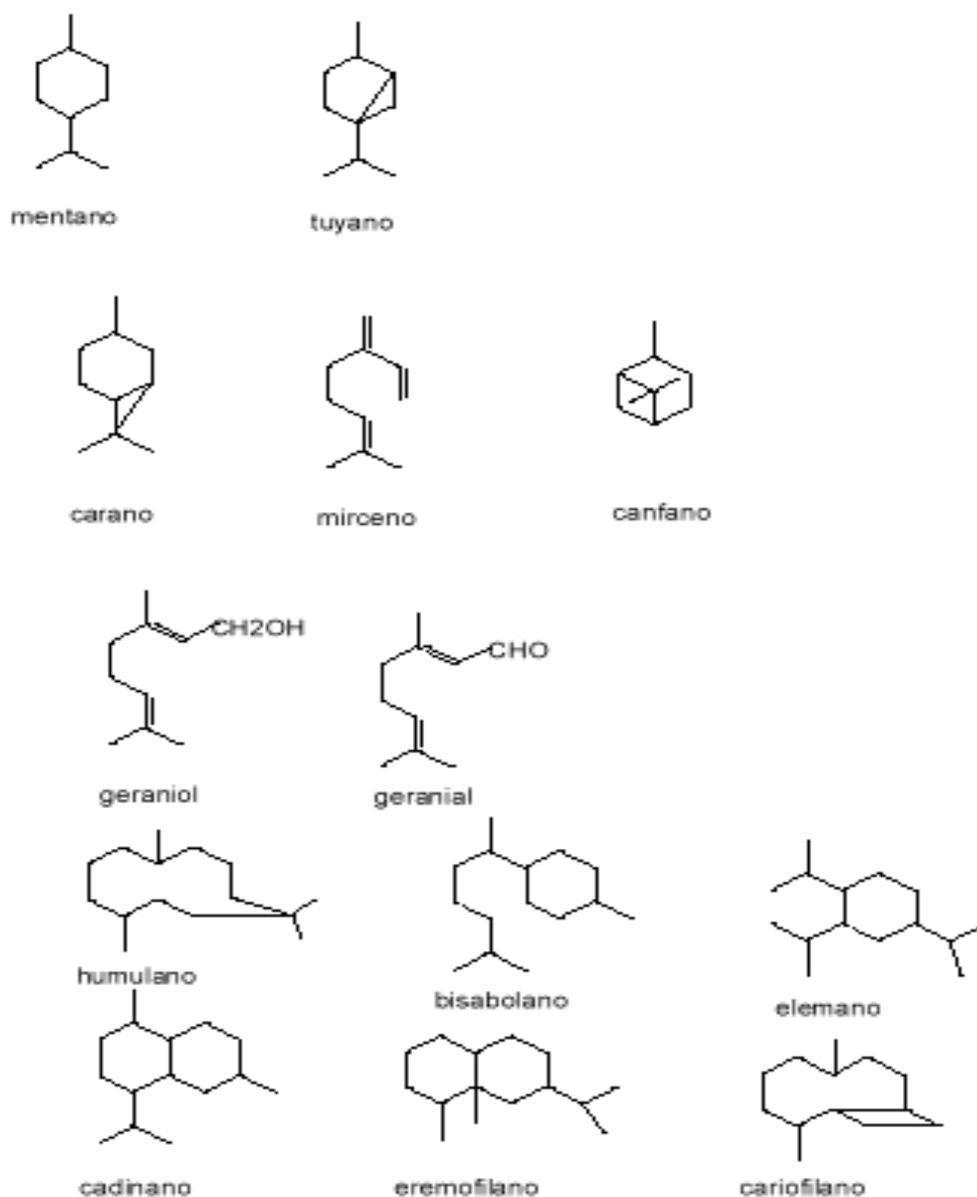


Figura N° 4: Ejemplos de monoterpenos y sesquiterpenos naturales

- ∞ **Hidrocarburos alifáticos y sus derivados oxigenados:** Representan el segundo grupo de mayor importancia como componente de los aceites volátiles, comprenden compuestos de largas cadenas de hidrocarburos y sus derivados oxigenados tales como aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres. Estos hidrocarburos van desde el n-heptano hasta moléculas de 15 y 35 carbonos.

-
- ⌘ **Derivados del n-propil benceno:** el tercer grupo importante de constituyente de las esencias vegetales se refiere a los productos derivados del benceno y más específicamente del n-propil-benceno y sus diversos niveles de oxidación.
 - ⌘ **Compuestos misceláneos:** Corresponden al cuarto y último grupo de la clasificación de los constituyentes de los aceites esenciales y comprenden compuestos característicos obtenidos de ciertas especies vegetales como por ejemplo, las piretinas presentes en las flores del género de los crisantemos, los iridolidos que se han aislado en plantas en forma de glucósidos, entre otros.[Bonilla]

2.5. CLASIFICACIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES

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

De acuerdo con su **consistencia**, los aceites esenciales se clasifican en esencias fluidas, bálsamos y oleorresinas. Las **esencias fluidas** son líquidos volátiles a temperatura ambiente. Los **bálsamos** son de consistencia más espesa, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización, son ejemplos el bálsamo de copaiba, el bálsamo del Perú, Benjuí y bálsamo de Tolú. Las **oleorresinas** tienen el aroma de las plantas en forma concentrada y son típicamente líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas como por ejemplo caucho, gutapercha, oleorresina de paprika, de pimienta negra, de clavero.

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, y debido a su rendimiento tan bajo son muy costosas. Los **artificiales** se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con uno o varios de sus componentes, por ejemplo, la mezcla de esencias de rosa, geranio y jazmín enriquecida con linalool, o la esencia de anís enriquecida con anetol. Los aceites esenciales **sintéticos** como su nombre lo indica son los elaborados a partir de 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 como por ejemplo esencias de vainilla, limón, fresa.

Desde el punto de vista químico y a pesar de su composición compleja los aceites esenciales se pueden clasificar de acuerdo con los componentes mayoritarios. Según esto los aceites esenciales ricos en monoterpenos se denominan **aceites esenciales monoterpénicos**, por ejemplo hierbabuena, albahaca, salvia. Los ricos en sesquiterpenos son los **aceites esenciales sesquiterpénicos**, por ejemplo la copaiba, pino, junípero. Los ricos en fenilpropanos son los **aceites esenciales fenilpropanoides**, por ejemplo clavo, canela, anís. Aunque esta clasificación es muy general resulta útil para estudiar algunos aspectos fitoquímicos de los monoterpenos, los sesquiterpenos y los fenilpropanos, sin embargo existen clasificaciones más complejas que tienen en cuenta otros aspectos químicos.[Bonilla]

En el caso del aceite esencial de mandarina los grupos funcionales que se encuentran presentes son el limoneno, linalool, citronellol, citral, careno, pineno cardineno, entre otros.

2.6. ENSAYOS DE RECONOCIMIENTO DE LOS ACEITES ESENCIALES

Debido a la diversidad de grupos funcionales que pueden estar presentes en los componentes mono y sesquiterpénicos de un aceite esencial no existe una prueba específica para su reconocimiento. Sin embargo existen técnicas que permiten reconocer algunos de ellos entre los que se pueden mencionar: índice de refracción, cromatografía, espectrofotometría e infrarrojo, entre otros.[Bonilla]

2.6.1. CALIDAD DEL ACEITE ESENCIAL

Los componentes que proporcionan mayor calidad a los aceites son los compuestos oxigenados, principalmente los aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres. En el caso particular del aceite esencial de naranja y por analogía el de la mandarina proveniente del flavedo del cítrico, puede considerarse como una solución de 5% de compuestos oxigenados aromáticos en limoneno y otros hidrocarburos.

Los aldehídos proporcionan el aroma típico del aceite esencial y adquieren importancia para los cítricos, el neral y el general (mezcla citral), el etanal y los lineales saturados octanal y nonanal, así como el 2-hexanal, 2-decenal y el 2-dodecanal. Entre las cetonas son de especial interés la carvona, la piperitona, la 2-decanona sesquiterpeno y la notkatona. Ésta última se encuentra en muy poca cantidad en los cítricos y pueden obtenerse por oxidación del valenceno.

En el caso de los alcoholes, se han encontrado alifáticos, saturados e insaturados, entre los que se destacan el metanol, n-hexanol, 3-hexen-1ol y heptanol entre otros. Respecto a los alcoholes terpénicos acíclicos o monocíclicos se encuentran el genariol, citronelol, nerol, linalool y sesquiterpenos como el farnesol o elemol. Algunos de estos alcoholes se encuentran como ésteres fórmicos tales como el butirato de etilo, que ofrece una gran contribución al aroma de los cítricos.[Bonilla]

2.6.2. MÉTODOS FUNDAMENTALES DE ANÁLISIS DE ACEITES ESENCIALES

Entre las técnicas y procedimientos usados para determinar los componentes asociados a los aceites esenciales se pueden mencionar:

- ∞ Aroma.
- ∞ Peso específico.
- ∞ Índice de refracción.
- ∞ Desviación óptica (poder rotatorio).
- ∞ Cromatografía.
- ∞ Espectrales, tales como Infrarrojo y Ultravioleta.
- ∞ Espectrometría de masa.

La mayoría de monoterpenos y sesquiterpenos se encuentran en los aceites esenciales y a partir de ellos es posible realizar su aislamiento mediante la utilización de uno o varios métodos cromatográficos, actualmente se utilizan técnicas de separación eficientes y rápidas como la cromatografía líquida de alta eficiencia la cromatografía de gases (GC).

Adicionalmente, la técnica acoplada cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), permite obtener el espectro de masas de cada componente con el cual se obtiene el peso molecular e información estructural. Así mismo existen bases de datos con los espectros de masas de muchos componentes y es un criterio para la asignación química de muchos componentes de aceites esenciales, no sólo monoterpenos sino también otros tipos de sustancias características de dichos aceites.

Otro de los parámetros más antiguamente usado para comercializar aceites esenciales es el índice de aldehído; esta prueba se basa en la valoración del ácido clorhídrico liberado, cuando el clorhidrato de hidroxilamina reacciona con los aldehídos presentes en el aceite, estando previamente neutralizados al punto de viraje de la fenolftaleína.[Bonilla]

En la tabla N° 2 que se presenta a continuación se muestran las propiedades características de aceites esenciales obtenidos en estudios anteriores realizados en la UCV.

Tabla N° 2: Propiedades características de aceites esenciales obtenidos en estudios anteriores realizados en la Universidad Central de Venezuela²

ACEITE ESENCIAL	GRAVEDAD ESPECÍFICA	ÍNDICE DE REFRACCIÓN	NO VOLÁTILES	ROTACIÓN ÓPTICA	ÍNDICE DE ÉSTER
Toronjil	0,9578	1,4704	-	Inactivo	18,20
Naranja	0,8492	1,4738	6,52	+92	7,58

2.7. UTILIDAD INDUSTRIAL DE LOS ACEITES ESENCIALES

Actualmente se han analizado más de 3000 aceites esenciales de un gran número de especies botánicas. Más de 200 aceites tienen un alto valor comercial y se utilizan ampliamente en diferentes ramas de la industria (alimentos, jabones, ambientadores, perfumes, cosméticos, licores, insecticidas, fármacos, etc.)

Los aceites esenciales se utilizan para dar sabor y aroma al café, el té, los vinos y las bebidas alcohólicas. Son los ingredientes básicos en la industria de los perfumes y se utilizan en jabones, desinfectantes y productos similares. También tienen importancia en el campo de la medicina, tanto por su sabor como por su efecto calmante del dolor y su valor fisiológico.

Los aceites esenciales también llamados esencias naturales son utilizadas como aromatizantes (anís, cardamomo, clavo, menta, tomillo, etc.) y/o saborizantes (anís, eneldo, hinojo, limón, naranja, etc.), como ingredientes de algunos preparados farmacéuticos (caléndula, eucalipto, manzanilla, menta, salvia, etc.) o son base de perfumes y productos cosméticos finos (vetiver, romero,

² Fuente: [Grimán, Cárdenas]

albahaca, geranio, jazmín, salvia, rosa, ylang-ylang, etc.), insecticidas y fungicidas (ajenjo, citronela, limoncillo, ciprés, eucalipto, pino, etc.), desodorantes, lociones, jabones, pastas dentífricas, etc.

El mercado para aceites esenciales, muestra una tendencia creciente para los años venideros, debido a que son más fáciles de usar en el procesos industriales. Además dichos aceites son más concentrados, estables y tienen una mayor calidad microbiológica, lo que compensa sus mayores costos. Otro factor importante que explica el crecimiento de estos productos, es una creciente concienciación de los consumidores sobre la necesidad de un correcto cuidado de la salud.

La tendencia de la demanda es hacia un mayor consumo de alimentos con bajo nivel de grasas, azúcares y sal. En consecuencia, el sector industrial ha apreciado la aparición de sustitutos naturales para reemplazar a los productos artificiales. El uso de aceites esenciales y oleorresinas en alimentos con bajo contenido de grasa, azúcar, calorías y sal, son más demandados que los productos sintéticos.

En lo que respecta al envasado comercial, la industria química posee para la comercialización de este producto una variedad de posibilidades. Los envases más comúnmente usados son los tambores de metal de 200 litros para embarques de gran volumen. Estos recipientes contienen aproximadamente 180 Kg de aceite, dependiendo de su densidad y para evitar reacciones adversas del aceite para con el metal, éstos están recubiertos con material aislante (básicamente epoxy). Para menores cantidades, pueden usarse, en su lugar, envases de metal o botellas plásticas de 25 a 100 litros de capacidad.

El volumen comercial de productos aromáticos (exportaciones y importaciones) se ha incrementado durante la década del 90, estableciendo su expansión comercial. En los últimos tres años, el comercio exterior alcanzó un promedio de 97,6 millones de dólares, de los cuales 49,9 millones de dólares corresponden a exportación y 47,7 millones a importación. Durante el período 1990-1999, Argentina, por ejemplo, mostró un balance positivo en este y en particular los últimos tres años, generándose un promedio de 2,2 millones de dólares por concepto de este rubro. Cuando se identifican grupos específicos, se puede observar un fuerte superávit comercial en el caso de los aceites

esenciales (29,4 millones de dólares) con una tendencia positiva. [Bonilla, Agroandino]

2.8. TRATAMIENTOS POSTERIORES A LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL

Posterior al proceso de extracción y en especial en la producción de aceites esenciales a escala industrial puede ser necesario realizar uno o más de los tratamientos que se enumeran:[Bonilla]

- ∞ Purificación.
- ∞ Eliminación de colorantes.
- ∞ Desterpenación.
- ∞ Destilación fraccionada con vacío.
- ∞ Extracción con solventes selectivos.
- ∞ Separación por adsorción cromatográfica.
- ∞ Deserrado.

2.9. OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

El proceso de extracción implica el tratamiento de la sustancia bruta con un disolvente apropiado, que en el caso ideal, disuelva sólo el constituyente deseado, permaneciendo sin disolver las demás sustancias. En la práctica se obtiene una mezcla de compuestos solubles en el disolvente empleado, como consecuencia del efecto de cosolubilidad. Este extracto separado del residuo sólido, por ejemplo restos de la planta y es filtrado, el solvente es evaporado a presión reducida en un evaporador rotatorio. Al residuo semisólido o aceitoso se lo conoce como extracto crudo. La obtención de una sustancia pura a partir de él requiere de purificaciones posteriores.

Se deben considerar las características generales del compuesto de interés antes de comenzar con el proceso de extracción, las características del solvente así como también analizar el proceso a emplear en función de obtener el compuesto de interés sin riesgos y con un alto rendimiento. Aunque la tendencia es aplicar una técnica estándar para obtener el extracto crudo, es conveniente tener presente que un gran número de compuestos de origen natural no permite que un sólo proceso de extracción se adecue a la obtención de todos ellos, sino que existen procesos individuales de acuerdo al tipo de compuesto.

Los procesos de extracción más simples empleados se pueden dividir de acuerdo al disolvente utilizado en: **Extracción con agua** que incluyen la infusión, destilación por arrastre con vapor de agua y decocción y la **Extracción con solventes orgánicos** entre las que se destacan la maceración, lixiviación (o percolación), extracción por aparato de Soxhlet y por fluido supercrítico³. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.1. EXTRACCIÓN CON AGUA

A continuación se describen los procesos de extracción que utilizan como solvente agua.

2.9.1.1. INFUSIÓN Y DECOCCIÓN (COCIMIENTO)

Tanto la infusión como la decocción son procesos simples de extracción con agua, en el primer caso se agrega agua caliente o hirviendo o fría al sólido molido y luego se filtra; en el segundo el sólido se hierve por espacio de 15 minutos con el agua. En la infusión no se somete a ebullición, sino que se le puede agregar el agua a temperatura de ebullición en cuyo caso la exposición y el sometimiento de los compuestos de interés a esta temperatura sea mínimo. Es conveniente aclarar que en algunos casos se utiliza el proceso de reflujo para extraer con solventes acuosos, esto obedece a que un calentamiento prolongado de la solución acuosa podría producir la evaporación total del solvente. El reflujo con soluciones acuosas se debe realizar sólo cuando se está seguro que el producto a extraer es termoestable. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.1.2. EXTRACCIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR DE AGUA

La práctica demuestra que casi la totalidad de los productos solubles pueden ser extraídos por repeticiones del proceso, sin embargo se puede comprobar la presencia de los mismos por reacciones de reconocimiento generales, tales como la formación de precipitados anaranjados por agregado del reactivo de Dragendorff. Estas reacciones pueden utilizarse también para saber cuándo el material vegetal ha sido agotado, debido a que la reacción será negativa cuando se analice el disolvente de la última extracción.

³ La extracción con fluidos supercríticos será tratada en detalle en otra sección.

Se emplea cuando los aceites esenciales contenidos en el sólido seco o fresco se alteran por ebullición. Si el material es seco (canela, clavo de olor) se muele previamente, se cubre con una capa de agua para humectarlo y se pasa el vapor generado en una cámara independiente a través de la mezcla macerada. Se evita de esta manera la alteración de la esencia por ebullición directa. Nuevamente el destilado así obtenido es condensado en una cámara refrigerante.

Después de la extracción el disolvente es eliminado en un evaporador rotatorio a temperaturas entre 30 - 40 °C puesto que los compuestos termo – sensibles se podrían descomponer. El residuo remanente llamado extracto seco, es pesado y procesado de diferentes maneras de acuerdo al producto que se desea extraer. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.1.3. DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR DE AGUA

Se selecciona este proceso cuando se trata de compuestos vegetales frescos tales como la menta y la hierbabuena. Se cosecha la parte de interés del vegetal y se coloca en la cámara extractora. No es necesario en este caso hacer una extracción previa porque el material no ha perdido la humedad natural. En un balón se coloca agua que se calienta hasta ebullición, el vapor atraviesa la cámara arrastrando las esencias, con un refrigerante se condensa el agua, la esencia se recoge en ramas colectoras. Siendo el aceite esencial poco soluble en agua, éste se separa formando una capa oleosa sobre el agua, a su vez el agua contiene pequeñas cantidades (trazas) de la esencia se conoce como *agua aromática* y también tiene valor comercial.

Utilizando un aparato de destilación continua por arrastre de vapor de agua al extraerse entre 100 a 150 gramos de planta fresca se obtiene un rendimiento de 0,5 a 1 ml de esencia. Cuando este rendimiento es muy bajo se agrega éter etílico en las ramas colectoras para retener la esencia y facilitar la separación.

El método de arrastre con vapor es el más usado en la industria de los aceites esenciales por su sencillez, bajo costo y alto rendimiento. Este sistema permite la destilación a temperaturas más bajas que la de

ebullición del agua y la obtención de esencias escasamente modificadas. En una caldera separada o un recipiente con agua se genera vapor el cual entra en contacto con el material vegetal y arrastra el aceite hacia el condensador, que permite obtener una mezcla líquida de agua y aceite, los cuales son separados posteriormente para obtener el aceite esencial puro. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.2. EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ORGÁNICOS

A continuación se describen los procesos de extracción que utilizan solventes orgánicos.

2.9.2.1. MACERACIÓN

Consiste en remojar el sólido, debidamente fragmentado, hasta que éste penetre en la primera estructura celular, ablandando y disolviendo las porciones solubles. Se puede utilizar cualquier recipiente con tapa que no sea atacado por el disolvente, en éste se colocan la materia vegetal con el disolvente y tapado se deja en reposo por un período de 2 a 14 días con agitación esporádica. Luego se filtra el líquido y se exprime el residuo. Si el material sólido aún contiene el producto de interés, se repite el proceso con solvente fresco (puro) tantas veces como sea necesario. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.2.2. LIXIVIACIÓN (PERCOLACIÓN)

Es uno de los procesos más difundidos y se puede realizar con disolventes orgánicos en frío para preservar los compuestos termosensibles que pudiera contener el material. Consiste en colocar el material fragmentado en un embudo o recipiente cónico y hacer pasar un disolvente adecuado a través del mismo. El tamaño del sólido en forma de partícula no puede ser menor a 3 mm, como tampoco pueden tener resinas o materiales que se hinchen, dado que el disolvente no percolará a través de la estructura del mismo.

En la lixiviación, a diferencia de la maceración se requiere de que el sólido, al que se le extraerá el aceite, debe estar debidamente compactado para que el solvente actúe con lentitud dando tiempo al

mismo de tener contacto con los tejidos, ingresar en las estructuras celulares y extraer los componentes, a fin de evitar que el residuo desechado contendrá el producto de interés, además se necesita agregar solvente constantemente. Es preciso señalar que los procesos de maceración y lixiviación también se pueden realizar con solventes inorgánicos, tales como agua o una solución acidulada. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.2.3. EXTRACCIÓN POR APARATO SOXHLET

El uso de un aparato Soxhlet es una manera conveniente de preparar extractos crudos de plantas. Este proceso usa preferentemente solventes puros aunque algunos autores han utilizado mezclas binarias o ternarias. El aparato consta de un balón en donde se hace ebullición del disolvente, sus vapores se condensan encima de la muestra y macera momentáneamente la muestra. Cuando la cámara que contiene la muestra se ha llenado, se produce el sifonamiento (por el tubo sifón) de la solución resultante que cae sobre el balón evaporador. Esta operación se repite sucesivamente, con lo cual la solución contenida en el balón evaporador se va enriqueciendo con los productos aislados. Es necesario acotar que, en el caso de tenerse compuestos termo-degradables, éstos a la temperatura de ebullición del solvente se pueden descomponer por la exposición prolongada al calor, no pueden ser extraídos por este proceso. Por este mismo motivo, no es aconsejable utilizar agua en este tipo de extracción. [Jaramillo]

2.9.2.4. DIGESTIÓN

En este proceso se agrega solvente caliente al material vegetal molido colocado en un erlenmeyer o material de vidrio de boca pequeña, la temperatura elevada del solvente permite una mayor extracción de compuestos ya que la solubilidad de la mayoría de las especies aumenta con la temperatura. Si el solvente utilizado es muy volátil o se lleva a temperatura de ebullición se deberá anexar un refrigerante al erlenmeyer para evitar su evaporación o intoxicación del operador con el solvente. Este último proceso se conoce como reflujo. [Bonilla, Jaramillo]

2.9.3. MÉTODOS ADICIONALES EMPLEADOS PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES

A continuación se describen algunos procesos y métodos empleados para la obtención de aceites esenciales, en los cuales no se emplean solventes.

2.9.3.1. EXTRACCIÓN POR EXPRESIÓN Y MÉTODO DE LA ESCUDILLA

Algunos aceites volátiles que no se pueden obtener por destilación debido a que son termodegradables, se extraen por expresión o bien por otros procesos mecánicos, como es el caso de la esencia de bergamota y limón. Un método para obtener las esencias cítricas consiste en hacer rodar el fruto sobre bandejas revestidas de púas de longitud variable apropiada para penetrar la epidermis del fruto y así romper las glándulas oleíferas. Los glóbulos de aceites caen en la bandeja y después se recogen. Esto es conocido como método de la escudilla. [Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.9.3.2. ENFLEURAGE O ENFLORADO

Consiste en extender una capa fina de aceites *fijos* o grasas especiales inodoras y blandas sobre láminas de vidrio, el material a extraer (por ejemplo pétalos de rosas) se aplica sobre la grasa y se deja algunas horas, luego se retiran y se reemplazan por otros nuevos.

También se pueden mencionar métodos directos tales como la compresión de cáscara, el raspado de cáscara, la fractura y lesiones mecánicas de la corteza de interés. Los anteriores son solamente algunos de los procesos que se pueden utilizar para obtener terpenos, aunque también se debe mencionar que la extracción con disolventes como éter de petróleo o benceno también se practican, pero la separación de la esencia requerirá de una destilación posterior a la obtención del extracto.[Cárdenas, Bonilla, Jaramillo]

2.10. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

Para comprender el funcionamiento de la extracción supercrítica y los gases densos es necesario tener en cuenta que ésta se fundamenta en la diferencia de

solubilidad del agente de extracción respecto a los componentes a ser separados y en la influencia de las presiones de vapor de los componentes, especialmente en el contexto de la separación y refinación de los aceites esenciales.

Así mismo, depende de la volatilidad de los componentes a ser separados, cuando se trata de extracción supercrítica es una función de la presión y la temperatura y son estas las que determinan el grado de transferencia de los compuestos de interés al solvente.

A fin de visualizar cómo funciona la extracción supercrítica en términos termodinámicos, se pueden observar en el diagrama de temperatura entropía (T – S) figura N° 5, los cambios de estado del solvente que circula en un proceso continuo, presurizado mediante el uso de un compresor. La trayectoria resaltada en el diagrama T – S corresponde a la región en la que el dióxido de carbono presenta una capacidad extractiva y cubre el rango de temperatura de 20 a 100 °C y un rango de presión que va de 73 a 100 bar.

El punto de partida de la trayectoria es el punto **A**, en el cual se dispone de dióxido en fase vapor a una presión de 60 bar (870 psia) y 25 °C. En primer lugar se realiza una compresión isentrópica hasta alcanzar el punto **B** que se encuentra a 300 bar y a una temperatura superior a los 120 °C. Durante el proceso de compresión el gas se calienta sobrepasando la temperatura necesaria para la condición de extracción, la cual es de 40 °C. Debido a esto, es necesario realizar el enfriamiento isobárico del gas hasta la temperatura de extracción.

El gas cargado con el material extraído se expande adiabáticamente hasta una presión por debajo del punto crítico, llegando hasta el punto **D**, a una presión de 60 bar. De este modo el gas se enfría hasta la temperatura de licuefacción y adquiere la característica de una mezcla líquido vapor; la fase líquida es rica en el material extraído y la fase vapor (gaseosa) es libre del extracto.

Para obtener una separación completa del extracto la fase líquida se somete primero una evaporación completa, llegando hasta el punto **E** y luego la fase gaseosa es calentada isobáricamente hasta la temperatura de separación, 40 °C hasta alcanzar el punto **F**. Después de pasar por el separador el gas se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente, cerrando el ciclo de la trayectoria en el punto **A** para ser introducido nuevamente al compresor. [Stahl]

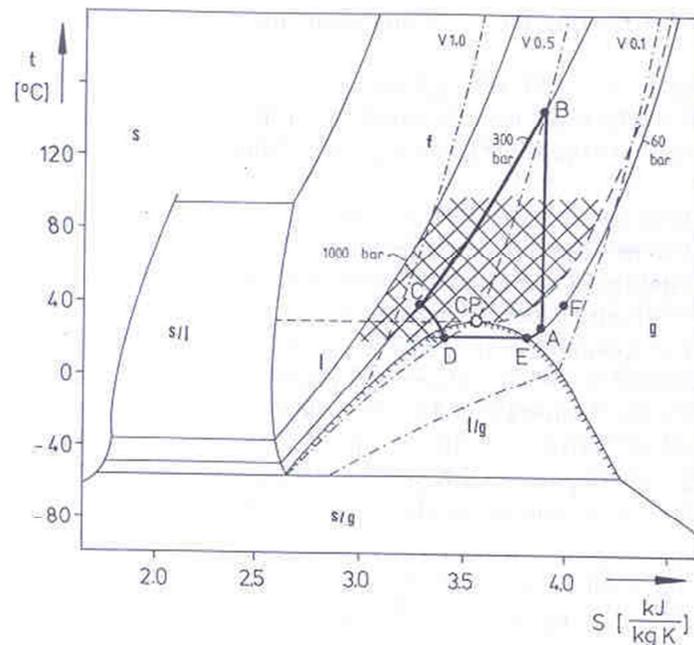


Figura N° 5: Diagrama T – S del dióxido de carbono (CO₂). Circuito de extracción usando un compresor. Isobaras con densidad en g/ml (V). Compresión isentrópica (A – B). Enfriamiento isobárico (B – C). Extracción (C) a 300 bar y 40°C. Expansión adiabática (C – D). Evaporación isobárica e isotérmica (D – E). Calentamiento isobárico (E – F). Separación (F) a 60 bar y 40°C.

2.11. SOLUBILIDAD DE LOS GASES EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

En esta sección se describe el fenómeno de la solubilidad en términos generales y a partir de ello se hace la extrapolación, para adaptarla al contexto de esta investigación y establecer así las características bajo condiciones supercríticas de los gases densos.

La solubilidad de una sustancia en un disolvente determinado y en condiciones específicas de presión y temperatura, es la cantidad máxima de soluto que se disolverá en una cantidad definida de solvente y que como consecuencia producirá un sistema estable.

Generalmente, cuando se habla de solubilidad se hace referencia a la capacidad que tiene una sustancia para disolver un soluto determinado en condiciones específicas. De allí que, considerando que la solubilidad se fundamenta en las fuerzas intermoleculares, se utiliza este fenómeno como base para comprender el comportamiento de los gases en condiciones supercríticas cuando se emplean como solvente.

Las fuerzas de atracción intermoleculares difieren de acuerdo a la naturaleza y características de las sustancias involucradas, generándose básicamente dos tipos de comportamientos, el primero asociado a las moléculas polares y el segundo a las no polares.

En el caso de las **moléculas polares** prevalecen las fuerzas del tipo dipolo – dipolo, en el que las moléculas se alinean en un campo eléctrico, como se muestra en la figura N° 6, estas fuerzas se originan por la atracción de los polos positivos y negativos de la molécula entre sí. Se conoce que los gases en condiciones críticas presentan solubilidad frente a las sustancias lipofílicas, que son sustancias no polares, este tipo de solvente no es capaz de extraer sustancias polares ni poliméricas.

Las **moléculas no polares** no presentan un dipolo permanente y para explicar este tipo de solubilidad se plantea la existencia de las fuerzas de London, también llamadas fuerzas de dispersión. Se supone que estas fuerzas son originadas por el movimiento electrónico. En un instante, la nube de electrones de la molécula puede distorsionarse de tal forma que se produce un dipolo, en el cual una parte de la molécula es ligeramente más negativa que el resto. En el instante siguiente, las posiciones de los polos negativos y positivos del dipolo serán diferentes, debido a que los electrones se han movido.

Después de un período de tiempo corto, los efectos de estos dipolos instantáneos se cancelan, de forma tal que la molécula no polar no tiene un momento bipolar permanente. Sin embargo, el dipolo instantáneo de una

molécula induce al apareamiento de dipolos en las moléculas vecinas, alineadas en la misma forma en que se hallan los dipolos permanentes. El movimiento de los electrones de las moléculas vecinas está sincronizado como se muestra en la figura N° 7.

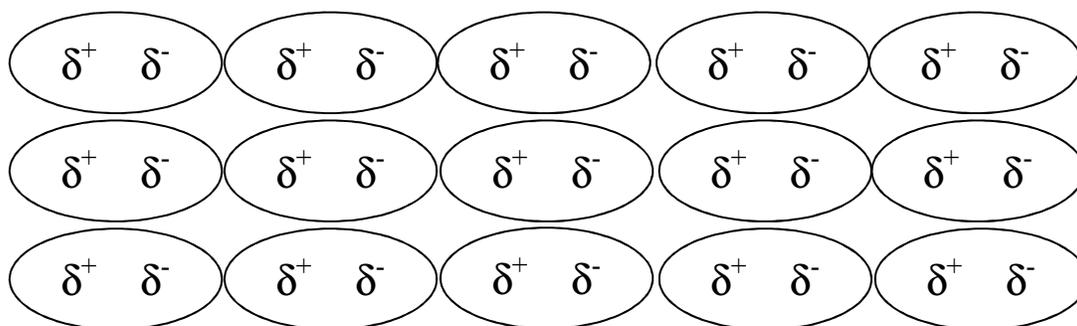


Figura N° 6: Esquema de la alineación de moléculas debido a las fuerzas dipolo – dipolo.

La fuerza de atracción entre estos dipolos instantáneos constituye las fuerzas de London; ya que todas las moléculas poseen electrones, las fuerzas de London también se presentan entre las moléculas polares y en el caso de las no polares son las únicas presentes y dependen del tamaño de la molécula y de la facilidad de ésta para ser polarizada.

De lo anterior puede decirse que en los gases a bajas presiones se presentan grandes distancias entre las moléculas y la energía cinética presente, es tan grande que se hacen despreciables las fuerzas intermoleculares de las moléculas del gas entre sí y respecto a las otras presentes. De allí que la presión se traduce como una reducción de las distancias entre las moléculas; esta cercanía cuando el gas alcanza el estado líquido o supercrítico, permite que las fuerzas de London se manifiesten con suficiente intensidad como para atraer moléculas afines, generando así la solubilidad en el sistema. [Jaramillo, Cárdenas]

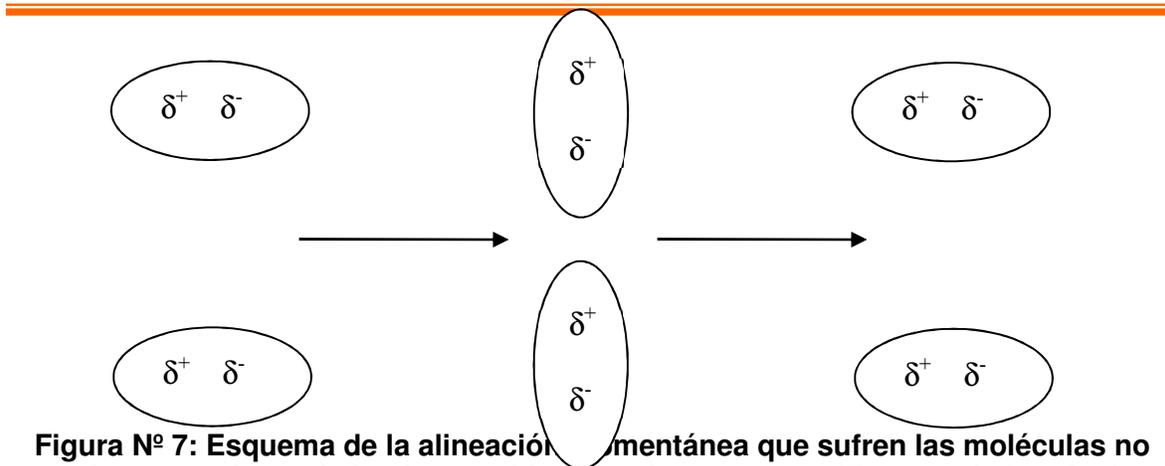


Figura N° 7: Esquema de la alineación momentánea que sufren las moléculas no polares, producto de las fuerzas bipolares instantáneas (Fuerzas de London).

2.12. FLUIDOS USADOS PARA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Para comprender qué es un fluido supercrítico se puede visualizar la figura N° 8, en la cual se muestran los equilibrios de los estados sólido, líquido y gas del dióxido de carbono como una función de la presión y la temperatura.

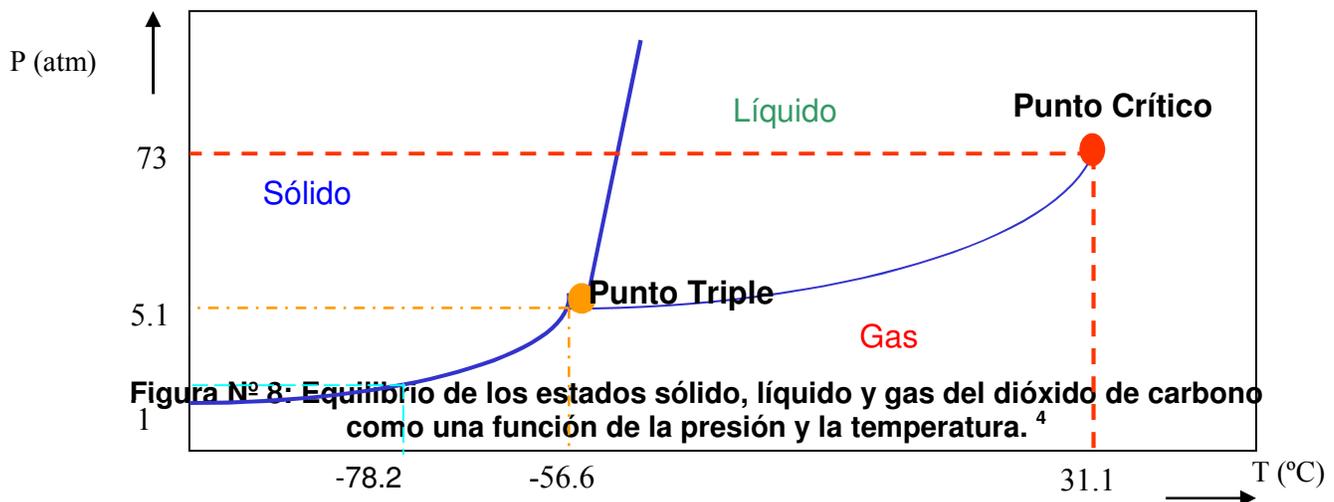


Figura N° 8: Equilibrio de los estados sólido, líquido y gas del dióxido de carbono como una función de la presión y la temperatura. ⁴

El punto crítico es definido por una temperatura crítica y una presión crítica cerca de la cual la sustancia no es ni líquido ni gas, pero posee las propiedades de ambos. De allí que se puede entender por fluido supercrítico a una sustancia llevada a condiciones operativas de presión y temperatura por encima del punto crítico. Representa además un estado de la materia en la cual ésta es

⁴ Fuente: Química General

compresible, se comporta como un gas pero posee una densidad similar a la de un líquido (0.1 – 1 g/ml) y por lo tanto su poder disolvente es similar al de los líquidos. Entre los fluidos supercríticos más comunes se encuentran:

- ∞ Dióxido de carbono (CO_2),
- ∞ Óxido nitroso (N_2O),
- ∞ Pentano (C_5H_{12}),
- ∞ Hexano (C_6H_{14}),
- ∞ Amoníaco (NH_3),.
- ∞ Agua (H_2O),
- ∞ Etano (C_2H_6),
- ∞ Eteno (C_2H_4),
- ∞ Propano (C_3H_8),
- ∞ Xenón (Xe).

A pesar de que el CO_2 no es el fluido supercrítico que ofrece el mayor rendimiento, es el más ampliamente utilizado debido a que es un gas de bajo costo, inerte, abundante desde el punto de vista comercial, no tóxico, no corrosivo y no inflamable. En la tabla N° 6 se presentan características de algunos de los fluidos supercríticos más usados.

Así mismo, posee una temperatura crítica de aproximadamente 31.2 °C, tabla N° 6, la más baja y cercana a la temperatura ambiente, esto lo convierte en el disolvente apropiado para manejar sustancias sensibles a los cambios bruscos de temperatura, como es el caso de los aceites esenciales, a pesar de sus propiedades como solvente son mucho más modestas que las del agua inclusive.

Adicionalmente, las principales ventajas de utilizar dióxido de carbono como solvente en condiciones supercríticas son la ausencia de degradación térmica debido a su baja temperatura crítica, se obtiene en el mercado con altos niveles de pureza, lo cual reduce la contaminación posible del aceite esencial y que extrae selectivamente. [Franco, Fernández]

2.13. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La extracción con fluidos en condiciones supercríticas es un proceso de separación que permite la recuperación tanto de sustancias de alto valor agregado como de compuestos no deseables, también es conocido como extracción con gases densos y se basa en la capacidad disolvente de un gas al variarse sus

condiciones de presión y temperatura, y en consecuencia su densidad. De allí que al obtenerse condiciones óptimas de presión y temperatura se tendrá como consecuencia una solubilidad alta que favorezca la extracción de las sustancias de interés. Como contraparte, la manipulación y modificación de estas condiciones genera una disminución de la solubilidad favoreciéndose el proceso de separación del soluto y solvente.

Tabla N° 6: Características de algunos de los fluidos supercríticos más usados⁵

Fluido	T. Crítica (°C)	P. Crítica (atm)	Densidad Crítica (g/ml)	Observaciones
CO ₂	31.2	72.8	0.47	Inerte, no inflamable, no tóxico
N ₂ O	36.5	72.5	0.45	Oxidante
C ₅ H ₁₂	152.0	33.3	0.23	Altas temperaturas, inflamable, tóxico
C ₆ H ₁₄	234.0	29.6	0.23	Altas temperaturas, inflamable, tóxico
NH ₃	132.5	112.5	0.24	Altas temperaturas, corrosivo

De manera general, al considerar los efectos que promueven una mayor solubilidad, se tiene que es conveniente el uso de densidades altas, siendo el valor óptimo la densidad del líquido. Sin embargo, por tener el gas denso una viscosidad similar a la de un gas y un coeficiente de difusividad elevado hace que su penetración en los microporos de la estructura sólida del material a extraer y la transferencia de masa del extracto sean mejores a los obtenidos con solventes líquidos. En la tabla N° 7 se presentan valores característicos de las propiedades de transporte y transferencia de masa de un gas, gas denso y un líquido. [Stahl]

Tabla N° 7: Ordenes de magnitud de las propiedades de transporte y transferencia de masa de un gas, gas denso y un líquido^{6,7}

⁵ Fuente: [Franco, Fernández]

⁶ Fuente: [Stahl]

CARACTERÍSTICA	ρ (g / ml)	μ (g / ml s)	D (cm ² / s)
Gas. P = 1 bar ⁸ . T = ambiente	(0,6 – 2) * 10 ³	(1 – 3) * 10 ⁻⁴	0,1 – 0,4
Gas denso. T = T _c y P=P _c	0,2 – 0,5	(1 – 3) * 10 ⁻⁴	0,7 * 10 ⁻³
T = T _c y P = 4P _c	0,4 – 0,9	(3 – 9) * 10 ⁻⁴	0,2 * 10 ⁻³
Líquido. T = ambiente	0,6 – 1,6	(0,2 – 3) * 10 ⁻²	(0,2 – 2) * 10 ⁻⁵

En la extracción clásica con solventes, se introduce una fase líquida móvil la cual es miscible con los compuestos de interés, pero inmisible con el resto de material a ser extraído, ya sea éste sólido o líquido. Dentro de las extensiones de esta operación unitaria se encuentra la extracción con gases densos, donde el estado termodinámico del solvente se caracteriza por presentar valores de presión y temperatura en la región cercana al punto crítico. La separación con gases densos es llamada también extracción supercrítica y se basa principalmente en la diferencia de solubilidades del agente de extracción respecto a los componentes de interés.

La extracción supercrítica es particularmente efectiva para sustancias de mediano peso molecular y relativa baja polaridad. La principal ventaja que presenta frente a la destilación es que la separación puede ser completada a temperaturas moderadas y en consecuencia puede ser aplicada a sustancias de baja volatilidad, lo cual es interesante pues abre nuevas posibilidades para las industrias del petróleo, alimentos, farmacéutica y cosmética.

En comparación con solventes líquidos, los fluidos supercríticos tienen una alta difusividad, baja densidad y viscosidad permitiendo esto una rápida extracción y separación de fases; su poder solvente puede ser variado sobre un amplio rango mediante la manipulación de la presión y la temperatura; es fácilmente removido del extracto y del residuo de extracción debido a su alta volatilidad y en muchos casos la energía requerida en la operación del proceso de extracción con este tipo

⁷ P: Presión, T: Temperatura. μ : Viscosidad dinámica. ρ : Densidad

de condiciones en menor que las requeridas en procesos de extracción con solventes orgánicos.

La elección del dióxido de carbono (CO_2) como solvente empleado en condiciones supercríticas obedece a las razones siguientes: Bajo nivel de toxicidad; presenta condiciones críticas bajas en comparación con otros solventes supercríticos, su costo no es elevado y se dispone de esta materia prima en abundancia. Aunado a esto, en experiencias realizadas con anterioridad en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se ha demostrado la factibilidad de extraer aceites esenciales de cáscaras de naranja, oleorresinas cápsica a partir del ají y toronjil con CO_2 supercrítico, obteniéndose rendimientos en peso del orden de 5 % en cada una de ellas.[Jaramillo, Matute, Grimán, Cárdenas]

2.14. ESTRUCTURA BÁSICA DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA CON CO_2

El proceso de extracción con fluidos supercríticos puede resumirse en cuatro pasos primarios: Extracción, Expansión, Separación y Compresión del solvente. Los cuatro equipos críticos del proceso son: un extractor de alta presión, una válvula de reducción, un separador de baja presión y una bomba para elevar la presión del solvente reciclado.

El proceso se inicia de la siguiente manera: La alimentación, generalmente un sólido molido, es cargada al extractor. El CO_2 es alimentado al extractor a través de una bomba de alta presión (100 a 400 bar). El CO_2 comprimido es calentado en un intercambiador de calor hasta la temperatura de extracción (30 a 60 °C). Luego ingresa al extractor y procede a extraer la esencia de la matriz herbácea cargada. La mezcla CO_2 -extracto es enviada a un separador (150 a 50 bar) con un paso previo a través de una válvula de reducción. A la temperatura y presión reducidas, el extracto precipita espontáneamente en el separador, mientras el CO_2 , libre de cualquier extracto, es reciclado al proceso, con pasos previos de enfriamiento y compresión.

La extracción con fluido supercrítico para una alimentación sólida es un proceso semi - continuo, donde el CO_2 fluye en modo continuo, mientras la alimentación sólida es cargada en una canasta del extractor por etapas. Un co-solvente es frecuentemente bombeado y mezclado con el CO_2 de alta presión 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.

Las figuras N° 9 y 10 muestran diagramas esquemáticos del proceso de extracción con fluido supercrítico. Los cuatro pasos primarios involucrados son: Extracción, Expansión, Separación y Compresión del solvente. Los cuatro equipos críticos del proceso son: Un extractor de alta presión, una válvula de reducción, un separador de baja presión y una bomba para elevar la presión del solvente reciclado. [Cerpa]

En la primera, figuras N° 9, el esquema corresponde a una extracción supercrítica con solvente puro, en el cual el fluido es sometido a compresión y calentamiento con la finalidad de alcanzar las condiciones supercríticas, posteriormente es puesto en contacto con la matriz celulosa para realizar la extracción del aceite esencial, una vez realizada ésta se somete la mezcla producto - solvente a una descompresión, con la finalidad de facilitar el proceso de separación del solvente y el producto, una vez realizada la separación, el solvente es sometido a un proceso de condensación para ser reutilizado en circuito de extracción y el producto es recolectado en la etapa de separación.

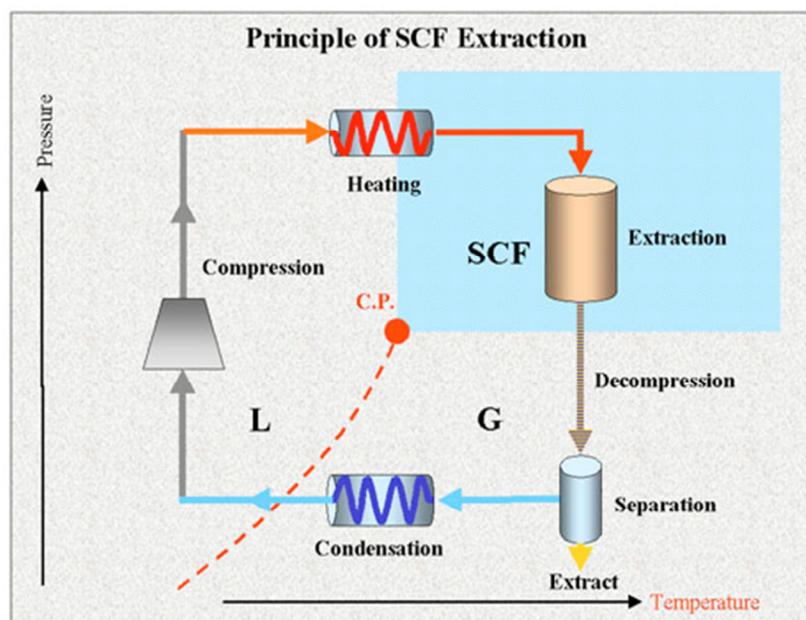


Figura N° 9: Diagrama básico del proceso de extracción con fluido supercrítico, I.S.A.S.F., Francia

La segunda, figuras N° 10, corresponde a una extracción supercrítica con mezcla de solvente, y a diferencia del proceso anterior se tienen baterías de extractores y separadores, siendo el principio de funcionamiento análogo al diagrama anterior en términos de las etapas a las cuales se someterá a la mezcla de solvente (compresión, calentamiento, extracción y separación) durante el proceso de extracción del aceite esencial.

2.15. VENTAJAS DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Ante la necesidad de reducir los costos energéticos en los procesos de separación, sobre todo después de la crisis energética de los años setenta y posteriores, se ha llevado a cabo un gran esfuerzo de investigación para el desarrollo de nuevos procesos que minimicen estos costos, teniendo en cuenta también otras necesidades actuales, como son la preservación del medio ambiente y el uso de nuevos disolventes, más eficaces y fácilmente recuperables.

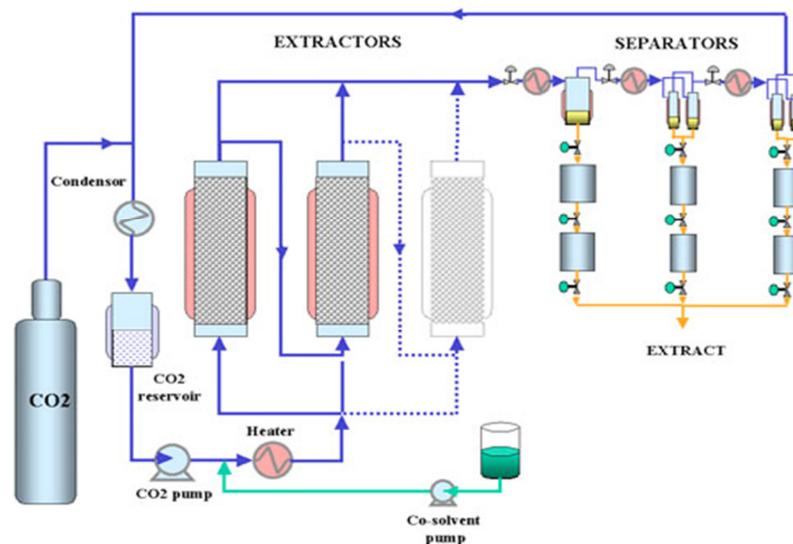


Figura N° 10: Proceso de extracción de SEPALEX, Francia.

Como consecuencia de esta labor investigadora, se ha desarrollado la técnica denominada Extracción con Fluidos Supercríticos o simplemente Extracción supercrítica, basada en el uso, como agente separador, de un fluido supercrítico.

Se entiende por fluido supercrítico como tal una sustancia llevada a unas condiciones operativas de presión y temperatura por encima de su punto crítico. Debido a las especiales propiedades de los fluidos en estas condiciones (densidad, viscosidad, difusividad), los fluidos supercríticos presentan grandes ventajas frente a los disolventes líquidos, debido a que:

- ✎ Las eficacias alcanzadas en las separaciones han de ser apreciablemente mayores, puesto que sus propiedades de transporte son mejores;
- ✎ Pueden separarse totalmente de forma sencilla de los extractos, simplemente modificando la presión o la temperatura, hasta el extremo, si es necesario, de que el fluido pase al estado gaseoso.
- ✎ Gran poder disolvente junto con una enorme capacidad de penetración en los sólidos, lo que permite el agotamiento rápido y prácticamente total de los sólidos extraíbles.
- ✎ Amplio margen de utilización de cada disolvente en particular, ya que variando las condiciones de operación (presión y temperatura) se puede modificar su selectividad y capacidad. Este hecho permite, además, que se pueda realizar el fraccionamiento de solutos múltiples durante la separación solutos- fluidos supercríticos.
- ✎ Amplios márgenes de polaridad y tamaño molecular de los disolventes, por lo que el campo de disolventes utilizables en la extracción supercrítica es mucho mayor que en la extracción con disolventes líquidos.
- ✎ Los más utilizados como fluidos supercríticos son los que presentan propiedades críticas más asequibles, como el propano o el dióxido de carbono, sobre todo éste último, por ser abundante, barato, no tóxico, no corrosivo y no inflamable.

Así mismo, a través de investigaciones que anteceden este trabajo especial de grado realizadas no solo en Venezuela sino en otros países, se han demostrado grandes ventajas de este proceso comparadas con las formas tradicionales (destilación y extracción líquida) de extracción de aceites esenciales entre las cuales se pueden enumerar: [Franco, Grimán, Matute, Jaramillo, Cárdenas]

- ✎ Extractos con mayor frescura y aroma natural.
- ✎ Uso de temperaturas moderadas, lo cual permite evitar la degradación térmica del extracto.

-
- ⌘ Mayor presencia de agentes activos.
 - ⌘ Mayor rendimiento por corrida.
 - ⌘ Extractos libres de contaminantes biológicos: Mayor tiempo de vida.
 - ⌘ Proceso amigo del ambiente.
 - ⌘ Flexibilidad en la preparación del solvente.
 - ⌘ Flexibilidad de las variables del proceso.
 - ⌘ Equipos automatizados.
 - ⌘ Se puede lograr controlar la selectividad en el proceso de extracción, al ser esta muy sensible a las variaciones de presión y temperatura de solvente.
 - ⌘ El extracto queda virtualmente libre de solvente residual.
 - ⌘ Los fluidos supercríticos pueden usarse para vaporizar sustancias no volátiles y termodegradables a temperaturas moderadas.
 - ⌘ Se reduce el requerimiento energético comparado con la destilación.
 - ⌘ Se pueden usar fluidos supercríticos no tóxicos ni peligrosos.
 - ⌘ La baja viscosidad y alta difusividad proveen ventajas sobre las velocidades de transporte del solvente.
 - ⌘ El extracto puede ser fraccionado en numerosos componentes, aún si ellos tienen volatilidades semejantes.

2.16. PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La extracción supercrítica se está aplicando a multitud de sectores de la industria química. Un resumen de los distintos campos de aplicación de los fluidos supercríticos tales como: [Cerpa]

2.16.1 OBTENCIÓN DE PRODUCTOS NATURALES Y ALIMENTICIOS

- ⌘ Descafeinado del café y del té.
- ⌘ Extracción de lúpulos.
- ⌘ Extracción de aromas, sabores, perfumes y especias.
- ⌘ Eliminación de la nicotina del tabaco.
- ⌘ Extracción de aceites vegetales y grasas de semillas.
- ⌘ Eliminación del aceite de patatas fritas y otros alimentos.
- ⌘ Extracción de drogas de plantas.
- ⌘ Extracción de celulosa.
- ⌘ Extracción de glucosa.

2.16.2. SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS PESADOS

- ⌘ Desasfaltado de las fracciones pesadas del petróleo.
- ⌘ Separación de aceites de baja presión de vapor.
- ⌘ Licuefacción del carbón.
- ⌘ Recuperación y purificación de lubricantes.
- ⌘ Eliminación de cenizas.

2.16.3. REGENERACIÓN

- ⌘ Carbón activo.
- ⌘ Adsorbentes.
- ⌘ Filtros.
- ⌘ Catalizadores.

2.16.4. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS

- ⌘ Productos orgánicos oxigenados de sus soluciones acuosas.
- ⌘ Separación de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.
- ⌘ Separación de isómeros aromáticos.
- ⌘ Agua potable a partir de agua de mar

2.16.5. REACCIONES QUÍMICAS Y PROCESOS CON POLÍMEROS

- ⌘ Oxidación de corrientes acuosas que contienen productos orgánicos.
- ⌘ Extracción de disolventes, monómeros y oligómeros en procesos de polimerización.

A todas estas aplicaciones de los fluidos supercríticos ha de añadirse su utilización en otros procesos no extractivos, como son la depuración de vertidos tóxicos y peligrosos, la nucleación, la infiltración de materiales en sólidos microporosos, la recristalización en fluidos supercríticos o la infusión en polímeros no porosos.

De todas formas, la utilización de los fluidos supercríticos podría ser mucho más amplia de lo que es actualmente. La razón de que no sea así se debe a que

el desarrollo de procesos con fluidos supercríticos conlleva una serie de problemas por resolver que se centran en los siguientes puntos:

☞ Al igual que en la extracción convencional con disolventes líquidos, es necesario disponer de datos de equilibrio para saber cómo se distribuye el componente de interés en las distintas fases y determinar la composición del producto extraído para cualquier composición de la mezcla inicial. Este es el mayor problema de la extracción supercrítica, ya que apenas se dispone de datos de equilibrio de fases, con los que se puedan trazar la curva binodal y las correspondientes rectas de reparto, y poder realizar los cálculos correspondientes asociados a la operación.

☞ Los diferentes modelos termodinámicos desarrollados hasta el momento no son adecuados para predecir el comportamiento de fases con fluidos supercríticos, ya que cerca del punto crítico el comportamiento de los sistemas puede ser muy complejo, tanto más cuanto más diferentes sean los componentes químicamente, en el tamaño molecular, estructura, polaridad, etc., por lo que se hace difícil realizar una predicción del comportamiento de los sistemas con los modelos existentes y sobre la base de los pocos datos disponibles.

☞ Por último, se suman también otros aspectos que hacen que la industria muestre cierta reserva a la hora de desarrollar nuevos procesos con fluidos supercríticos, utilizados como disolventes o como medio de reacción. Estos aspectos van desde el riesgo que supone la implantación de una nueva tecnología hasta los considerables costes de investigación requeridos para trabajar a alta presión.

Por todo ello y para tratar de superar estos inconvenientes, en la actualidad se realizan múltiples investigaciones en torno a los FSC, teniéndose especial interés la determinación de datos de equilibrio de fases a alta presión y el desarrollo de nuevos modelos termodinámicos adecuados en esas condiciones. Así mismo, se realizan investigaciones que permitan establecer la factibilidad técnica y la viabilidad económica de distintos procesos que utilicen fluidos supercríticos. Prueba de ello es la publicación de extensas monografías y artículos de revisión bibliográfica y los numerosos congresos celebrados en la última década dedicados exclusivamente al estudio de las propiedades físico-químicas, termodinámicas y de transporte de los FSC y sus posibles aplicaciones industriales. [Cerpa, Jaramillo, Cárdenas]

2.17. PRODUCTOS NATURALES INDUSTRIALIZABLES POR EXTRACCIÓN CON FLUIDO SUPERCRÍTICO.

A continuación se presentan un conjunto de aceites esenciales que en la actualidad son producidos a través de la aplicación de la extracción supercrítica.

Tabla N° 8: Aceites esenciales obtenidos por extracción supercrítica de plantas oleaginosas⁹

Nombre común	Nombre botánico	Matriz herbácea	R (%)
Olivo	Olea europea	Semillas	-
Uva	Vitis vinifera	Semillas	7
Girasol	Helianthus annuus	Semillas	36

Tabla N° 9: Aceites esenciales obtenidos por extracción supercrítica de materias celulares de plantas aromáticas¹⁰

Nombre común	Nombre botánico	Matriz herbácea	Agentes activos	R (%)
Orégano	Origanum vulgare	Hojas, flores	Carvacrol e isómeros	5
Anís	Pimpinella anisum	Frutos	Anetol	7
Menta	Mentha piperita	Hojas	Mentol	2.5
Limón	Citrus limonum	Cáscara del fruto	Linalol, limoneno	0.9
Naranja	Citrus aurantium	Cáscara del fruto	Limoneno, citral	5
Comino	Cominum cyminum	Semilla	Aldehído cumínico	14
Páprika	Capsicum annum	Fruto	-	13

⁹ Fuente: [Universidad de Antioquia, Universidad de Cataluña]

¹⁰ Fuente: [Universidad de Antioquia, Universidad de Cataluña]

Tabla N° 10: Aceites esenciales obtenidos por extracción supercrítica de materias celulosas de plantas medicinales¹¹

Nombre común	Nombre botánico	Matriz herbácea	Agentes activos	R (%)
Eucalipto	Eucalyptus globulus	Hojas	1,8-cineol	2.5
Muña	Mynthostachys setosa	Hojas	Pulegona, Carvona	-
Cedrón	Lippia citriadora	Hojas	-	-
Matico	Piper angustifolium	Hojas	-	
Boldo	Peamus boldus	Hojas	Boldina	-
Ruda	Ruta graveolens	Hojas	Rutamina	-

La aplicación de la extracción con fluido supercrítico en Venezuela, gracias a nuestra situación geográfica, y la gran cantidad de biodiversidades en flora existente tiene altas potencialidades. Las posibilidades de aplicación más factibles serían: La extracción de productos naturales (aromas, esencias, colorantes, etc.); el análisis selectivo de muestras sólidas y/o líquidas orgánicas y la extracción de aceites vegetales y grasas. [Universidad de Antioquia, Universidad de Cataluña]

2.18. LIMITACIONES DE LA EXTRACCIÓN CON FLUIDO SUPERCRÍTICO

Los altos costos de los equipos y su relación inversa con el volumen de extracto obtenido por corrida. Desconocimiento del *know-how* necesario para la investigación y desarrollo de esta tecnología en los países subdesarrollados.

Los equipos son móviles, pero necesitan una infraestructura segura, limpia y apropiada para las condiciones de operación. Los ambientes húmedos, muy fríos o congestionados no son recomendables. Por ello, instalaciones pre-diseñadas que cumplan normas internacionales de seguridad e higiene son necesarias. [Universidad de Antioquia, Universidad de Cataluña]

3. ANTECEDENTES

¹¹ Fuente: . [Universidad de Antioquia, Universidad de Cataluña]

Se han realizado estudios e investigaciones previas al presente Trabajo Especial de Grado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, vinculadas al proceso de extracción de aceites esenciales de diversas especies vegetales con dióxido de carbono en condiciones supercríticas como solvente, entre ellos e encuentran:

En el año 1988 Ignacio Matute realizó el *Estudio preliminar de la extracción supercrítica del aceite esencial de naranja con solvente en condiciones críticas*; En éste se realizó la extracción del aceite empleando diferentes solventes a fin de comparar la capacidad de extracción de los mismos, se estudio la capacidad del dióxido de carbono como solvente crítico y se compararon las características del aceite esencial extraído con una muestra comercial (empleada como patrón). Como conclusiones de interés se obtuvo que:

- ☞ El etanol puro no es buen solvente supercrítico, debido a que descompone el aceite.
- ☞ Al emplear como solvente sustancias solubles en condiciones ambientales con el aceite trae como consecuencia la necesidad de un proceso de separación adicional.
- ☞ El aceite extraído con dióxido de carbono como solvente, se recupera totalmente debido a que es un gas insoluble en el aceite en condiciones ambientales.
- ☞ Cuando se mantienen las condiciones de operación en la descarga se aumenta la eficiencia de recolección de producto.
- ☞ El poder de extracción del CO₂ a las condiciones de operación se atribuye a las propiedades críticas del mismo y no al efecto de la temperatura y la presión. [Matute]

Así mismo, en el año 1988 José Grimán desarrollo el *Montaje y puesta a punto de una planta piloto para la extracción de aceites esenciales de naranja utilizando CO₂ supercrítico como solvente*. En éste se estudio la influencia del tiempo de extracción, la temperatura y la presión de extracción del aceite esencial, entre las conclusiones de interés se destaca que:

- ☞ La extracción supercrítica funciona como operación para la obtención de aceites esenciales.
- ☞ El dióxido de carbono es un buen solvente.
- ☞ El punto óptimo de operación a través de la totalidad de las pruebas efectuadas esta ubicado en 40 °C y 1450 psig.

-
- ☞ La presión tiene una influencia positiva en la producción de aceites esenciales, ya que al aumentar ésta la recolección del producto aumenta.
 - ☞ La temperatura tiene influencias distintas, dependiendo de la presión, siendo que a altas presiones es favorable y a bajas presiones es desfavorable el efecto.
 - ☞ El tiempo de extracción no tiene influencia notable en la cantidad de aceite producido.
 - ☞ A través de las pruebas se obtuvo un rendimiento promedio de 11 ml de aceite por cada 250 gramos de cáscara alimentado al extractor, lo cual es satisfactorio de acuerdo a estudios anteriores. [Grimán]

En el año 1997, Francisco Jaramillo realizó el *Estudio preliminar de la extracción de oleorresina de cápsica con solvente en condiciones supercríticas*. En este trabajo se utilizó como solvente una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono y se estudió la influencia de la temperatura, presión y tiempo de carga en el rendimiento de la extracción de la capsaicina del ají. Entre las principales conclusiones se tiene que:

- ☞ La tendencia a la obtención de mayores rendimientos a altas presiones y por consiguiente, a altos tiempos de carga y presurización se mejora el rendimiento.
- ☞ Los mayores rendimiento fueron obtenidos a bajas temperaturas.
- ☞ No se observó una influencia significativa de los cambios de flujo de solvente o el tiempo de descarga sobre el rendimiento.
- ☞ Los resultados verifican que en un proceso de extracción supercrítica se desarrolla un fenómeno de transferencia de masa.
- ☞ El proceso de extracción supercrítica es selectivo y al variar las condiciones de operación varía la composición del producto.
- ☞ El espectro infrarrojo verifica que el producto obtenido por extracción supercrítica se ajusta a los obtenidos comercialmente.[Jaramillo]

Igualmente en 1997, Camilo Cárdenas desarrolló el *Estudio preliminar de la extracción con CO₂ supercrítico de terpenos del toronjil (Melissa officinalis)*. Las variables estudiadas fueron análogas al trabajo de Jaramillo y las principales conclusiones obtenidas fueron:

- ☞ A presiones de extracción inferiores a 1500 psig y a una temperatura de 60 °C, deja de influir la presión de extracción en el rendimiento del producto.

-
- ⌘ A presiones superiores a los 1700 psig, el proceso de extracción supercrítica inclina su selectividad a los constituyentes de mayor peso molecular, disminuyendo notablemente el rendimiento del producto estudiado.
 - ⌘ Es factible la extracción del aceite esencial de toronjil mediante la utilización de CO₂ en condiciones supercríticas como solvente.
 - ⌘ El proceso de extracción supercrítica es selectivo de acuerdo a las condiciones en la que se encuentra el solvente.
 - ⌘ El producto obtenido a diferentes condiciones de extracción de presión y temperatura presenta variaciones en su composición.

4. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

A continuación se hace una descripción del conjunto de equipos instalados para la realización de las pruebas experimentales para la extracción del aceite esencial de mandarina con dióxido de carbono, CO₂, en condiciones supercríticas. Los componentes son los siguientes, ver figura N° 11:

- ☞ Bombona de CO₂, B-01.
- ☞ Recipiente de Alimentación, RA.
- ☞ Recipiente de Extracción, RE.
- ☞ Válvulas de aguja, V.
- ☞ Válvula micrométrica, VA.
- ☞ Válvula de tres vías, VT.
- ☞ Válvulas Check. VC.
- ☞ Válvula de seguridad, PVS
- ☞ Resistencias para calentamiento, RC.
- ☞ Indicadores de temperatura, TI.
- ☞ Indicadores de presión, PI.
- ☞ Indicadores de nivel, LI.
- ☞ Recipiente para presurizado, R-01.
- ☞ Recipiente para recolecta muestras, RTM.

El tren de extracción se muestra en la figura N° 11 y esta organizado en dos secciones: Presurización-Alimentación y Extracción - Descarga.

La sección de Presurización – Alimentación cuenta con una bombona de 58 Kg (**B-01**) la cual contiene el dióxido de carbono a emplearse como solvente a una presión de 900 psig y 25 °C aproximadamente, esta provista de una válvula de aguja (**V-01**) que permite el suministro del solvente al sistema. Seguidamente se tiene un recipiente de alimentación (**RA-01**) de forma cilíndrica con una capacidad de 3,6 litros, de acero inoxidable 316. Al RA-01 se encuentra conectado un indicador de presión en la entrada del recipiente (**PI-01**) de forma que durante el proceso de carga se pueda monitorear la presión de alimentación a la sección de extracción y descarga.

El R-01 es alimentado desde el fondo del RA-01 y tiene la finalidad de aumentar la presión del CO₂ dentro del sistema¹², está acondicionado para operar a alta presión con una capacidad de 490 ml; Cuando se requiere operar por encima de la condición de almacenamiento del solvente, se introduce hielo seco al R-01, el cual es sometido a un proceso de sublimación súbita, empleando para ello una resistencia eléctrica (**RC-01**) acoplada a reóstato (**TIC-01**). El R-01 es aislado del resto del sistema a través de la manipulación de las válvulas de aguja **V-02**, **V-03** y la válvula check **VC-01**, ubicadas aguas arriba del mismo y la válvula de aguja **V-04** en su descarga al resto del sistema. Así mismo, cuenta con un indicador de presión (**PI-02**) que permite el monitoreo de esta variable durante la sublimación. El solvente que abandona al R-01 es alimentado, de acuerdo a la condición de presión establecida para la extracción a los recipientes extractores (**RE-01**, **RE-02**) a través de la manipulación de la válvula V-04.

La sección de Extracción y Descarga cuenta con los recipientes para extracción **RE-01**, **RE-02** que son tubos cilíndricos de acero inoxidable 316, con capacidad 490 ml cada uno, acondicionados para operar a altas presiones, se encuentran acopadas a ellos sendas válvulas de aguja (**V-06**, **V-07**) y válvulas check (**VC-02**, **VC-03**). Dentro de éstos equipos se ubica la materia prima (cáscaras de mandarina) previo acondicionamiento, en su interior se dispone de una malla de acero inoxidable de 100 mesh, que impide la pérdida de materia celulosa. Así mismo, se cuenta con dos resistencias para calentamiento (**RC-02** y **RC-03**), para ajustar la temperatura de extracción y separación. El monitoreo de las condiciones de operación de ésta sección se efectúa con el indicador de presión **PI-03** y el control de temperatura de extracción con el **TIC-02**, que consiste en una cinta de calentamiento acoplada a un reóstato.

El CO₂ cargado de extracto abandona los extractores por el fondo pasando a través de las válvulas de aguja micrométricas destinada a la regulación de la presión de separación (**VM-01**, **VM-02**). En el fondo se encuentra una línea de descarga de extracto, a las cuales se les aplica una reducción de los diámetros de tubería de ¼ a 1/16 de pulgada, y con las válvulas antes mencionadas se dosifica

¹² Debido a problemas operativos presentados con la bomba de alta presión, en la sección de alimentación y presurizado del sistema, concebida en un principio en el montaje para incrementar la presión de operación fue necesaria la modificación del tren de extracción.

la salida del producto a los recipientes para tomar muestras (**RTM-01, RTM-02**), los cuales se mantienen refrigerados empleando un baño de hielo seco y acetona durante todo el proceso de descarga, a fin de garantizar que los compuestos de interés se solidifiquen en el fondo de los mismos y el CO₂ pase a condición gaseosa al medio ambiente.

A fin de garantizar la seguridad operacional y la flexibilidad de manipulación de las secciones del montaje, se cuenta con un sistema de venteo conformado por la válvula de aguja **V-05**, así como también de una válvula de seguridad (**PVS-01**), calibrada para evitar las sobrecargas de presión del sistema en 2000 psig.

Figura N° 11 : Diagrama de flujo del equipo de extracción instalado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el procedimiento experimental asociado a la instalación, puesta en marcha y operación del equipo de extracción supercrítica.

5.1. INSTALACIÓN.

Para efectos de la realización del montaje de la estación de trabajo fue necesaria la fabricación de los extractores en acero inoxidable 316 para alta presión, los cuales requirieron de soldadura tanto para las conexiones de alimentación como descarga, así como también la realización de las respectivas pruebas a las soldaduras a fin de garantizar la seguridad de los operarios, debido a que el rango de presión en el cual se operará el equipo (900 – 1700 psig) requiere de medidas de seguridad estrictas.

Todas las conexiones y tuberías se realizaron empleando acero inoxidable 316, variando los diámetros de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de pulgada, las válvulas empleadas en la instalación son de aguja y micrométricas para alta presión. Los termopares son del tipo K y el controlador de temperatura es proporcional. Los manómetros son del tipo Burdon.

El montaje cuenta con dos venteos de seguridad, el primero comprende una válvula de seguridad calibrada para accionarse a 2000 psig y el segundo puede ser manipulado de acuerdo a las necesidades operativas de la experiencia que se desarrolle en el montaje a través de una válvula de aguja.

Así mismo, se cuenta con una bombona de dióxido de carbono, ésta se coloca de forma invertida en el soporte respectivo con ayuda de una grúa manual y se conecta a la línea de presurización y extracción correspondiente. El proceso de colocarla de forma invertida en un soporte que se encuentra a una altura superior a un metro representa un alto riesgo para los operarios, de allí que se deben respetar y mantener estrictas medidas de seguridad.

Es preciso señalar que el equipo para extracción supercrítica fue desarrollado en su totalidad en este trabajo especial de grado, pues a pesar de que ya se habían realizado en años anteriores montajes con la misma finalidad, pero fueron desincorporados del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

5.2. ACONDICIONAMIENTO DEL EQUIPO PARA SU OPERACIÓN.

El acondicionamiento del equipo incluye la colocación de la bombona que contiene el CO₂ y su conexión a la línea de presurización correspondiente, la preparación de la materia prima que consiste en lavar con agua y jabón la fruta, el

pelado de la misma de forma manual, el desbaste del alvedo de la cáscara, el secado del exceso de agua producido por el lavado, el picado a un tamaño de aproximadamente 1 cm² y pesado de la misma.

La carga de las cáscaras de mandarina en el extractor se realiza manualmente con ayuda de una espátula. En el fondo del extractor se dispone de dos mallas metálicas de acero inoxidable que impiden el arrastre de las cáscaras de mandarina durante el proceso de descarga por la mezcla solvente – producto. Una vez cargados los extractores con materia prima se procede a su cierre hermético y a la conexión en el montaje para la posterior dosificación de solvente, presurización y calentamiento. Posteriormente es necesario realizar una prueba de presión a fin de validar las condiciones de seguridad y detectar posibles fugas, las cuales deben ser resueltas antes de operar el sistema.

5.3. OPERACIÓN DEL PROCESO.

Antes de realizar las experiencias deben establecerse la presión y temperatura para la extracción, para tal fin se seguirán los pasos siguientes:

☞ Verificar que el sistema no se encuentre presurizado, para ello se utilizan los manómetros PI-01, PI-02 y PI-03 en caso de encontrarse presurizado el sistema y/o requerirse la despresurización de la sección de extracción, se debe descargar el sistema haciendo uso del venteo manual, cerrando la válvula V-01 y abriendo lentamente la válvula V-05, realizar este proceso de venteo hasta que los indicadores de presión marquen 0 psig.

☞ Verificar que todas las válvulas del equipo se encuentren cerradas.

☞ Abrir lentamente la válvula V-01 de la bombona que contiene el dióxido de carbono B-01.

☞ Esperar a que se establezca la presión del recipiente de alimentación RA-01, la presión del RA-01 debe ser igual a la de la B-01. Para verificarlo se utiliza el PI-01.

☞ Cargar lentamente el recipiente para presurizado R-01 para ello se abren lentamente las válvulas V-02 y V-03. En el caso de requerirse que el sistema opere por encima de las condiciones de almacenamiento del dióxido en la B-01, se debe cargar previo a éste paso el hielo seco al recipiente y acoplarlo a la resistencia de calentamiento RC-01 y el reóstato TIC-01.

☞ Esperar a que se establezca la presión en el sistema, según sea el requerimiento de la experiencia a realizar y luego alimentar el solvente a los extractores a través de la manipulación de las válvulas V-04, V-06 y V-07

☞ Encender las resistencias de calentamiento RC-01 y RC-02 acopladas al reóstato TIC-02 para fijar la temperatura a la cual se operará el sistema.

5.5. RECOLECCIÓN DEL PRODUCTO.

Al finalizar el proceso de extracción, se procede a la recolección del producto siguiendo el procedimiento siguiente:

- ☞ Cerrar las válvulas V-01, V-02, V-03 y V-04
- ☞ Mantener apagada la resistencia del recipiente de presurizado RC-01
- ☞ Preparar los recipientes para tomar muestras de acuerdo a lo siguiente:

- ☞ Colocar en un beaker con hielo seco y acetona los viales donde se recolectará el aceite esencial.

- ☞ Introducir la tubería de $\frac{1}{16}$ de pulgada, ubicada a la salida del cada uno de los extractores, en el vial de forma que no toque el fondo del mismo.

- ☞ Sujetar el vial la tubería con ayuda de una pinza.

- ☞ Abrir las válvulas de aguja micrométricas VM-01 y VM-02 lentamente hasta que se descargen completamente los extractores del producto y solvente, al finalizar la descarga el PI-03 debe indicar 0 psig.

- ☞ Tapar los recipientes para tomar muestras RTM-01 y RTM-02 y refrigerar inmediatamente.

Para culminar el proceso y detener la operación una vez realizada la descarga del producto se llevan a cabo los pasos descritos en la sección 5.3 de operación del proceso y posteriormente seguir el procedimiento que a continuación se describe:

- ☞ Retirar las cintas de calentamiento RC-02 y RC-03 de los recipientes de extracción RE-01 y RE-02 utilizadas durante el proceso de extracción.

- ☞ Descargar las cáscaras de mandarina agotadas, para ello deben abrirse los recipientes extractores RE-01 y RE-02 y desconectarse tanto la tubería de entrada como la de la salida de gas.

- ☞ Descargar el dióxido de carbono contenido en el recipiente de alimentación RA-01, en caso de que no se realicen experiencias posteriores.

6. METODOLOGÍA

La metodología a ser empleada para cumplir con los objetivos de éste Trabajo Especial de Grado será la siguiente:

- ∞ Realizar un estudio sistemático de cómo afecta las variables de presión y temperatura que afectan el proceso de extracción.
- ∞ Fijar una presión de operación, flujo de solvente y masa de materia celulosa (cáscaras de mandarina) a la que se realizará la extracción.
- ∞ A las condiciones fijadas de presión, flujo y materia prima se realizarán aproximadamente doce experiencias de extracción variando la temperatura, con la finalidad de determinar el efecto de la misma sobre el rendimiento y la composición del aceite esencial obtenido.
- ∞ Una vez realizada la variación de temperatura se escogerá la que ofrezca mayor rendimiento.
- ∞ Una vez obtenida la temperatura óptima, ésta se mantendrá fija así como también el flujo de solvente y la masa de materia prima, y se procederá a variar la presión de extracción en un rango entre 1000 y 1700 psig, con la finalidad de estudiar el efecto de ésta variable sobre el rendimiento de la extracción y la composición del aceite esencial de la mandarina.
- ∞ Por último, se identificarán los componentes del aceite esencial extraído con CO₂ en condiciones supercríticas, mediante las técnicas de Espectrometría de Masa y Cromatografía de Gases.

7. DATOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de la influencia de la temperatura y la presión en el rendimiento del proceso de extracción se establecieron las bases siguientes:

- ✎ Mantener la masa de cáscaras de mandarina acotada en un rango de 125 y 155 gramos, debido a que de acuerdo a la época de la cosecha varía el espesor de la cáscara, y la realización de las extracciones se debe hacerse ocupando todo el volumen del extractor.
- ✎ Se fijaron dos tiempos de extracción, 1 y 15 horas, con la finalidad de validar cuál es la influencia de ésta variable en el rendimiento. El primero se fijó sobre la base de estudios anteriores que establecen que 1 hora es óptima para efectuar la extracción y el segundo, partiendo del hecho de dejar el extractor en reposo durante la noche para realizar la extracción al día siguiente de haber sido cargado con la materia prima y el solvente.
- ✎ Se fijó un rango de tiempo de descarga del producto acotado entre 40 y 100 minutos estos tiempos se fundamentan en experiencias anteriores.
- ✎ Se operó el montaje con flujos de solvente acotados entre 170 y 360 g/h debido a que por la configuración del tren de extracción no fue posible controlar con precisión el flujo de solvente cargado al extractor.

Se realizaron un total de 38 experiencias variando presión y temperatura de acuerdo a las premisas antes mencionadas. A continuación se presentan los datos recolectados durante la experiencia de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina.

Tabla N° 11: Datos experimentales del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina.

Nº	P (psig)	T (°C)	T E. (min)	T D. (min)	h (cm)	mi (g)	mf (g)	mif (g)	mff (g)
1	980	50	75	55	1,5	153,80	152,20	31,80	32,35
2♣	1000	42	60	50	1,5	140,50	137,30	32,11	33,65
3	1000	50	900	40	1,5	140,00	137,30	32,48	32,89
4	1000	60	60	70	1,6	140,00	134,90	32,56	32,57
5	1000	60	900	60	1,7	140,00	139,80	31,90	32,42
6	1000	62	55	100	1,6	142,90	134,80	31,09	32,06
7	1000	69	900	65	1,6	140,50	137,20	32,84	33,61
8	1010	40	65	60	1,5	153,8	152,50	32,63	32,98
9	1010	58	60	40	1,5	140,5	137,30	31,50	32,35
10♠	1010	85	60	50	1,6	142,9	137,20	32,70	32,90
11♦	1020	35	85	65	2,8	154,8	148,90	18,04	18,13
12	1020	60	60	55	1,7	140,00	139,50	15,30	15,70
13	1040	53	60	80	2,0	140,00	138,00	15,40	16,00
14	1040	55	900	70	2,0	140,00	137,80	15,00	15,80

Tabla N° 11: Datos experimentales del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina. (Continuación)

Nº	P (psig)	T (°C)	T E. (min)	T D. (min)	h (cm)	mi (g)	mf (g)	mif (g)	mff (g)
15	1060	75	900	70	2,8	152,90	148,50	15,00	15,70
16	1080	50	60	70	1,8	139,90	133,90	14,80	15,70
17	1080	65	60	60	2,0	140,00	138,00	15,20	15,90
18	1100	80	60	60	2,8	152,90	148,50	14,60	15,60
19	1120	55	60	60	1,9	140,40	137,70	14,80	15,90
20	1200	50	60	65	2,8	154,30	148,90	15,00	15,80
21	1220	45	60	60	1,5	140,00	132,00	17,60	17,90
22	1220	48	60	60	1,6	128,00	121,00	17,90	18,20
23	1260	45	70	80	2,0	140,00	137,80	15,00	15,40
24♣	1260	48	70	60	1,9	140,00	137,70	14,90	15,90
25	1300	46	60	60	1,5	140,00	132,00	16,00	16,50
26	1300	48	60	60	1,6	128,00	121,00	16,60	17,40
27♥	1320	45	60	60	1,5	140,00	132,00	16,50	16,80
28	1320	47	60	60	1,6	128,00	121,00	17,40	17,90
29	1340	45	60	60	1,6	128,00	121,00	16,10	16,60

Tabla Nº 11: Datos experimentales del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina. (Continuación)

Nº	P (psig)	T (°C)	T E. (min)	T D. (min)	h (cm)	mi (g)	mf (g)	mif (g)	mff (g)
30	1340	46	60	60	1,5	140,00	132,00	15,60	16,00
31	1400	43	60	60	1,5	140,00	132,00	15,10	15,60
32	1400	45	60	60	1,6	128,00	121,00	15,40	16,10
33♣	1440	42	900	75	1,6	141,00	138,30	15,10	17,10
34	1460	45	50	60	1,5	140,00	132,00	16,80	17,70
35	1460	48	50	60	1,6	128,00	121,00	18,20	18,60
36	1500	45	900	60	1,5	140,00	135,50	15,40	16,80
37	1600	43	80	60	1,5	140,00	135,50	15,10	15,70
38	1780	40	60	60	1,6	141,00	138,30	15,40	15,90

♣ El producto recolectado presentó gran cantidad de agua y una porción muy pequeña de aceite, se descartó la experiencia debido a la naturaleza del extracto obtenido.

♦ La temperatura, fue muy baja, razón por la cual el extracto obtenido fue muy escaso, razón por la cual se descartó la experiencia.

♠ La temperatura por ser muy elevada, produjo la degradación térmica y la descomposición tanto de la materia prima como del aceite esencial, evidenciándose en las características organolépticas observadas en extracciones anteriores, teniéndose un extracto de color marrón. Se descartó esta experiencia.

♥ Durante la experiencia se presentaron problemas al momento de la recolección del producto, ocasionando la pérdida del producto. Se descartó la experiencia.

Para el cálculo del rendimiento del proceso se realizaron experiencias que permiten el cálculo de la humedad contenida en las cáscaras de mandarina, con la finalidad de poder reportar los rendimientos en base seca. Las experiencias se efectuaron en un horno a temperatura constante de 42 °C a fin de garantizar que los aceites esenciales no se volatilizarán ni degradarán en el proceso de secado.

Obteniéndose un porcentaje de humedad en la materia celulosa de 15 % en base seca. A continuación se presentan los datos recolectados en el proceso de secado de las cáscaras de mandarina.

Tabla N° 12: Datos correspondientes al proceso de secado de la cáscara de mandarina.

Nº	Masa húmeda (g)	Masa seca (g)	Tiempo (h)
1	30.000	25.880	24
2	30.000	26.279	24
3	30.000	25.942	24
4	30.000	27.790 ¹³	9

Una vez realizadas las experiencias, se agruparon los datos obtenidos de la manera siguiente: Las experiencias a presión constante en la que se varió la temperatura, y realizadas a temperatura constante en la que se varió la presión. En algunos casos en los que la variación de temperatura y de presión no era significativa se realizó el promedio de estas variables, a fin de poder estudiar la influencia éstas variables en el rendimiento de la extracción.

Posteriormente, se estudió la influencia del tiempo de extracción, tiempo de descarga y flujo de solvente en el rendimiento de la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina y se determinó el número de ciclos de extracción en el que se agota la materia prima. Así mismo, se realizó la caracterización del aceite esencial obtenido, empleando cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa para la identificación del los constituyentes del producto,

¹³ Esta prueba se realizó en un equipo rota vapor, conectado a una bomba de vacío, con la finalidad de validar las experiencias realizadas en el horno. Sólo se realizó un experiencia 9 horas, debido a que por limitaciones operativas del equipo no fue posible mantener el tiempo de secado en 24 horas.

así como la determinación de algunas de sus propiedades físicas como densidad, viscosidad e índice de refracción.

8. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de las experiencias de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina. Para mayores detalles de los resultados intermedios asociados, consultar los anexos.

Al organizar los datos experimentales se establecieron seis grupos para evaluar el efecto de la temperatura en el rendimiento de la extracción a presión constante.

En la figura N° 12 y tabla N° 13, se muestran los resultados correspondientes a una presión de operación de 1000 psig. Se observa que el máximo rendimiento se encuentra acotado entre 62 y 69 °C, obteniéndose valores de 0,8% (masa de aceite esencial extraído/masa de cáscara de mandarina cargada en base seca). Así mismo, al incrementarse la temperatura por encima de los 69 °C se evidencia una disminución en el rendimiento, éste efecto se atribuye a que a altas temperaturas se produce la degradación de los compuestos que constituyen al aceite esencial, también se observó que a una misma condición de temperatura (50 °C) se tiene rendimientos distintos, esto es atribuible a la diferencia de materia prima empleada para las experiencias realizadas

Tabla N° 13: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a una presión de 1000 psig

N°	T (°C)	RS. (%p/p)
1	50	0,41
2	50	0,33
3	60	0,43
4	62	0,80
5	69	0,63

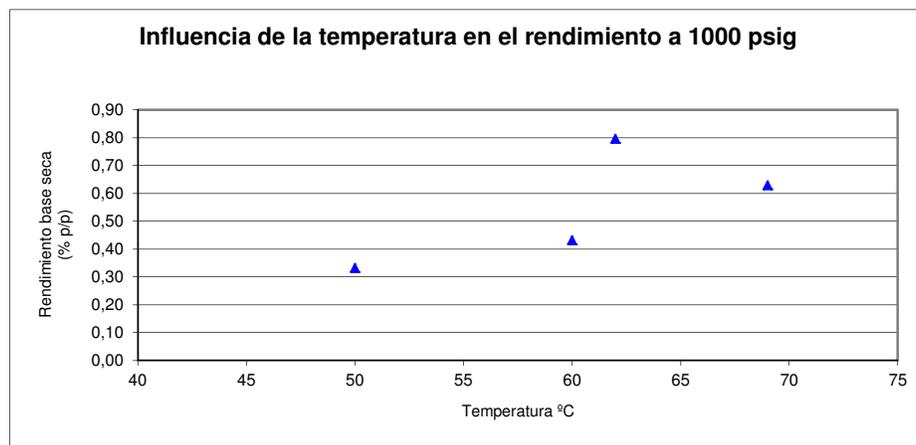


Figura N° 12: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1000 psig

En la figura N° 13 y tabla N° 14, se muestra el comportamiento del rendimiento frente a la variación de temperatura a 1020 psig. Se observa que a medida que se incrementa la temperatura el rendimiento se ve favorecido, alcanzando un mínimo de 0,06% y un máximo de 0,71% a 35 y 58 °C respectivamente, evidenciándose la necesidad de que la temperatura de extracción sea superior para favorecer el rendimiento del proceso a esta condición de operación. A partir de la dispersión de datos se tiene que la temperatura óptima de operación para 1020 psig se encuentra por encima de los 60 °C.

Tabla N° 14: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una presión de 1020 psig

N°	T (°C)	RS. (% p/p)
1	35	0,06
2	40	0,26
3	53	0,50
4	55	0,66
5	58	0,71

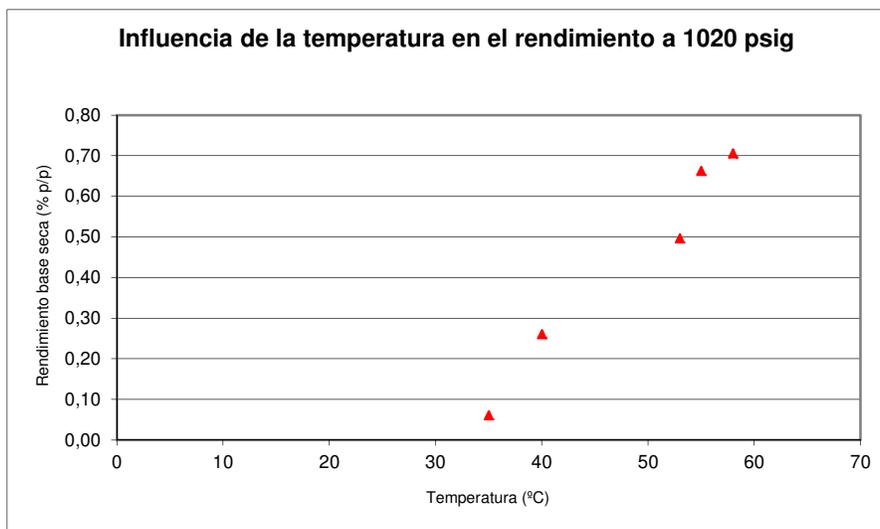


Figura N° 13: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1020 psig

En la figura N° 14 y tabla N° 15 se presenta la influencia de la temperatura en el rendimiento a una presión de 1090 psig, se observa que al incrementar la presión el requerimiento de temperatura es menor, obteniéndose rendimiento en base seca del orden del 0,91 %. Así mismo, durante la realización de las experiencias cercanas a 75 °C se tiene que a pesar de que el rendimiento del orden de 0,53%, las características organolépticas del aceite recolectado no eran buenas, presentándose en el extracto un olor desagradable, residuos y sedimentos color marrón. Se puede inferir de este conjunto que la temperatura óptima se encuentra entre los 56 y 64 °C.

Tabla N° 15: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una presión de 1090 psig

N°	T (°C)	RS. (% p/p)
1	50	0,75
2	55	0,91
3	65	0,58
4	75	0,53
5	80	0,76

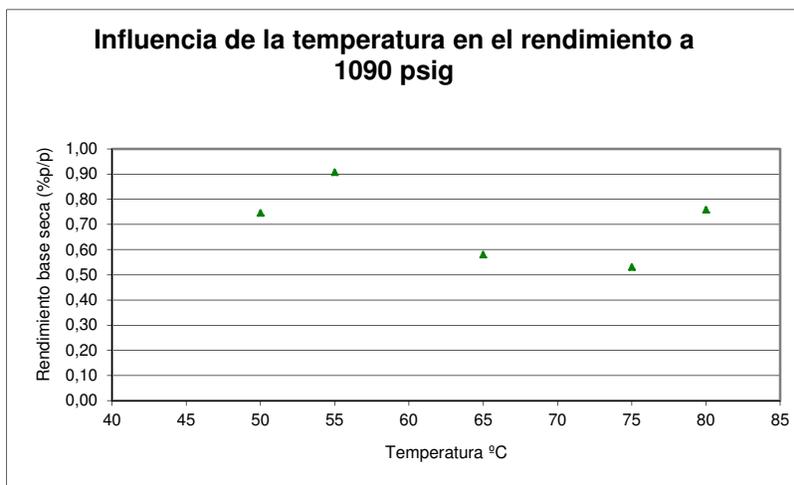


Figura N° 14: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1090 psig

En la figura N° 15 y tabla N° 16 se muestra la influencia de la temperatura en el rendimiento a 1240 psig. Este conjunto de experiencias muestran un comportamiento análogo a los anteriores, reflejándose en un incremento del rendimiento al aumentar la temperatura. No se efectuaron a esta presión de operación extracciones por encima de los 50 °C, pero de la dispersión de los datos se infiere que la temperatura óptima está por encima de los 51 °C.

Tabla N° 16: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a una presión de 1240 psig

N°	T (°C)	RS. (% p/p)
1	45	0,25
2	45	0,33
3	48	0,83
4	50	0,60

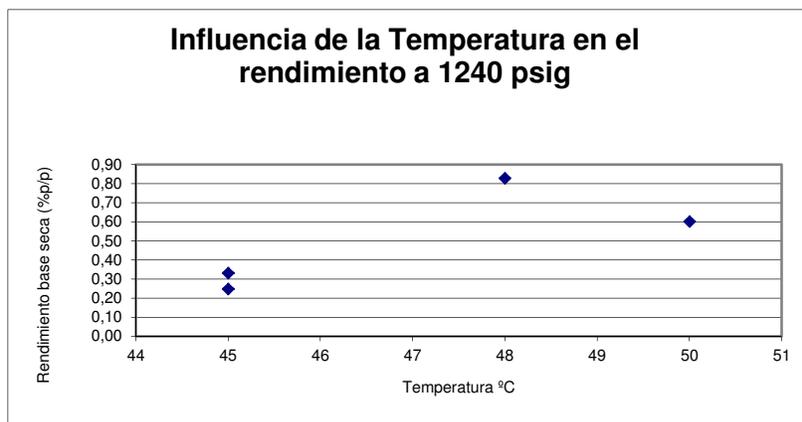


Figura N° 15: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1240 psig

En la figura N° 16 y tabla N° 17, se observa la influencia de la temperatura en el rendimiento a una presión de 1350 psig, teniéndose que al incrementarse la presión la temperatura óptima se hace menor, desplazándose hasta los 49 °C, según muestra la tendencia de los datos representados. En tal sentido, se puede afirmar que al incrementar la presión hacia el límite superior de operación, establecido en la metodología, el requerimiento de temperatura se reduce en aproximadamente 20 °C. Análogo a casos anteriores en experiencias realizadas a una misma temperatura se tiene que el rendimiento varía, esto se atribuye al tipo de fruta empleada como materia prima en los extractores.

Tabla N° 17: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una presión de 1350 psig

N°	T (°C)	% RS. (p/p)
1	43	0,41
2	45	0,25
3	45	0,45
4	46	0,41
5	46	0,33
6	47	0,45
7	48	0,72

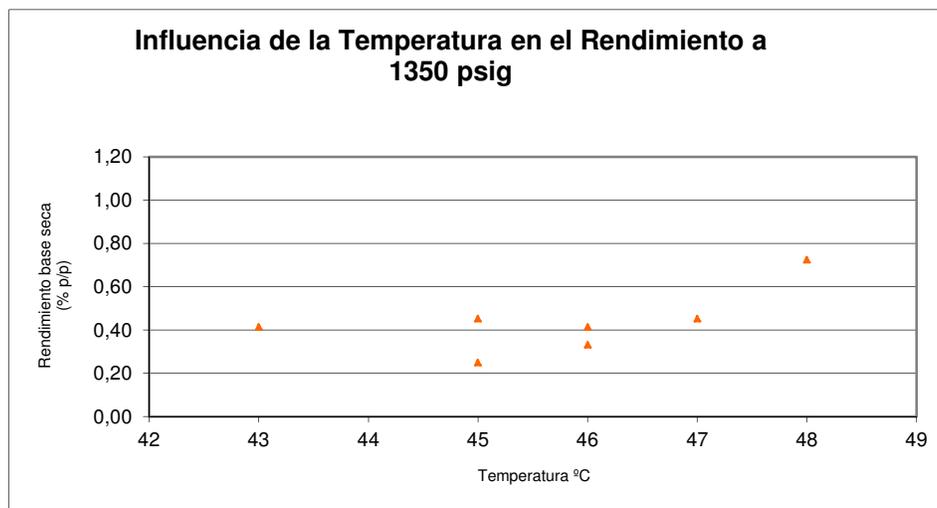


Figura N° 16: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1350 psig

En la figura N° 17 y tabla N° 18 se muestra el comportamiento del rendimiento frente a los cambios de temperatura a una presión de 1585 psig, se observa que a medida que se incrementa la presión de operación del sistema, disminuye la temperatura óptima de operación y se incrementa de forma sustancial el rendimiento en base seca, alcanzándose máximos del orden de 1,16% a una temperatura de 45 °C, la dispersión de los datos apunta a acotar la temperatura óptima entre los 45 y 47 °C para ésta presión de operación.

Tabla N° 18: Influencia de la Temperatura en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una presión de 1585 psig

N°	T (°C)	% RS. (p/p)
1	43	0,41
2	48	0,36
3	45	1,16
4	43	0,50
5	40	0,41

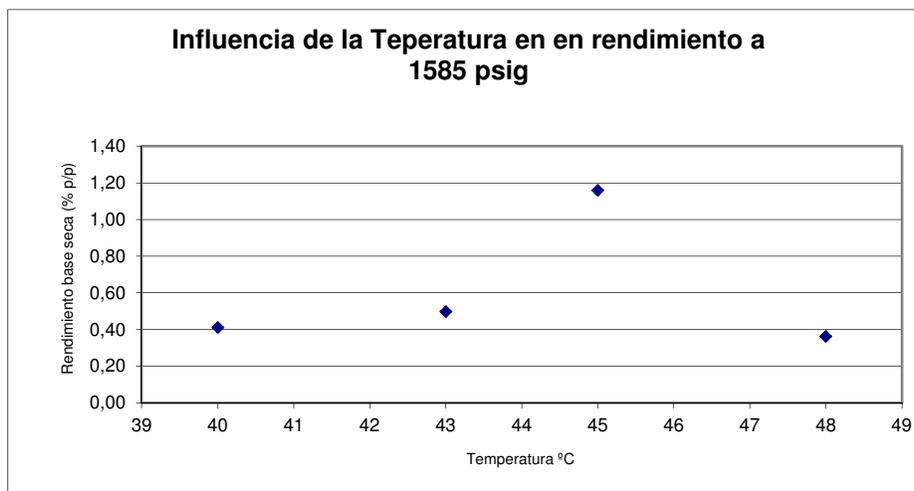


Figura N° 17: Representación Gráfica de la Influencia de la Temperatura en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 1585 psig

Para el estudio de la influencia de presión en el rendimiento se establecieron cinco grupos para evaluar su efecto en la extracción a temperatura constante.

En la figura N° 18 y tabla N° 19 se muestra el efecto de la presión sobre el rendimiento a temperatura constante de 41,5 °C. Se observa que los rendimientos obtenidos son relativamente bajos en el orden de 0,4% y que la temperatura a la cual se realizaron las experiencias es insuficiente para extraer los aceites esenciales contenidos en la cáscara de mandarina, produciendo un efecto negativo en el rendimiento.

Tabla N° 19: Influencia de la Presión en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una temperatura de 41,5 °C

N°	P (psig)	RS. (% p/p)
1	1010	0,26
2	1400	0,41
3	1600	0,50
4	1780	0,41

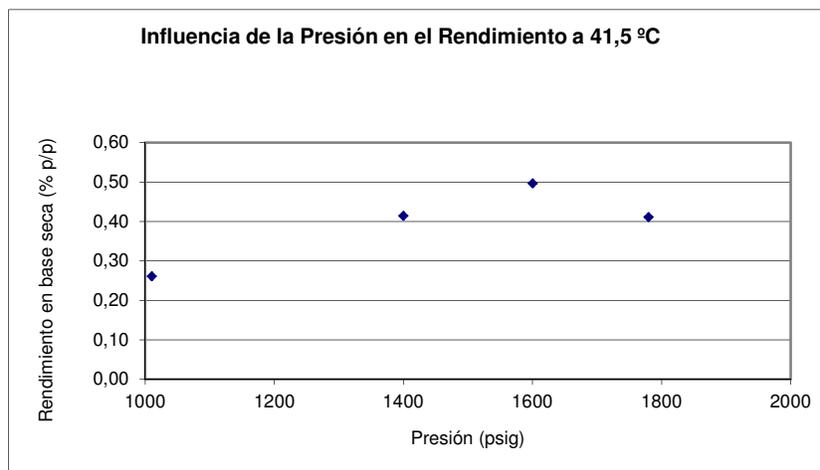


Figura Nº 18: Representación Gráfica de la Influencia de la Presión en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 41,5 °C

En la figura Nº 19 y tabla Nº 20, se presentan los resultados obtenidos para una temperatura de 45 °C. Se observa que la tendencia existente en este caso es que el rendimiento a alta presión es favorecido notablemente, mostrando tendencia a incrementarse a medida que se incremente la presión, de allí que a partir de la dispersión de datos se puede inferir que el intervalo de presión el cual se podrían obtener los más altos rendimientos en base seca se ubican en la zona de los 1500 y 1575 psig.

Tabla Nº 20: Influencia de la Presión en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una temperatura de 45 °C.

Nº	P (psig)	RS. (% p/p)
1	1220	0,25
2	1260	0,33
3	1320	0,25
4	1340	0,45
5	1400	0,63
6	1460	0,74
7	1500	1,16

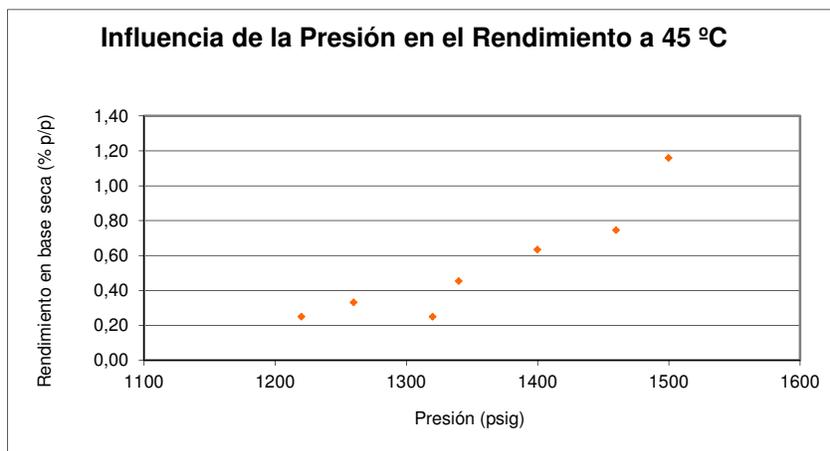


Figura N° 19: Representación Gráfica de la Influencia de la Presión en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 45 °C

En la figura N° 20 y tabla N° 21, se muestran los resultados correspondientes al efecto de la presión en el rendimiento a 47 °C. Se tiene que el mayor rendimiento obtenido es de 0,83 % a 1260 psig, de allí que se puede afirmar que cuando se opera el equipo en un rango de presión entre 1000 - 1300 psig el requerimiento térmico se incrementa para poder obtener mayores rendimientos y que a medida que se incrementa la presión, por encima de los 1300 psig, la tendencia es a aumentar el rendimiento con un requerimiento térmico menor. Teniéndose un máximo acotado entre las 1260 – y 1300 psig cercano al 0,85%.

Tabla N° 21: Influencia de la Presión en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una temperatura de 47 °C

N°	P (psig)	RS. (% p/p)
1	1220	0,27
2	1260	0,83
3	1300	0,72
4	1320	0,45
5	1340	0,33

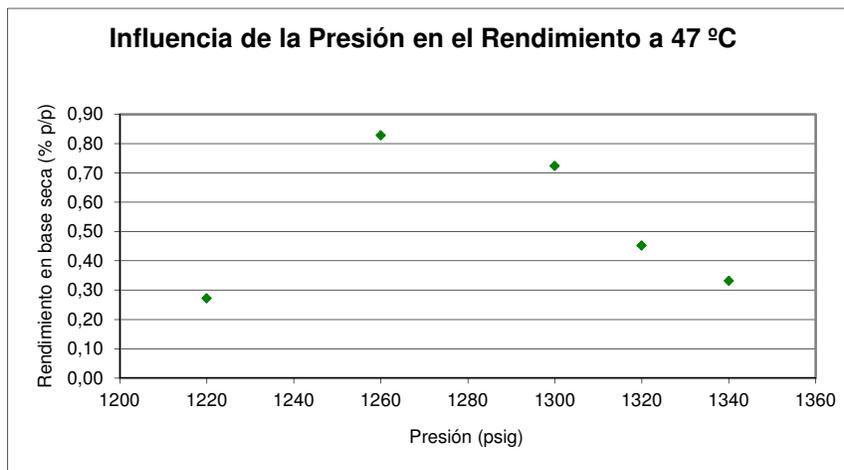


Figura N° 20: Representación Gráfica de la Influencia de la Presión en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 47 °C

En la figura N° 21 y tabla N° 22, se presenta la influencia de la presión en el rendimiento a una temperatura de 50 °C, de forma análoga al comportamiento presentado en las pruebas realizadas a 47 °C, se tiene que el rendimiento se incrementa hasta alcanzar el 0,75% a una presión de 1080 psig, corroborando la afirmación hecha anteriormente.

Tabla N° 22: Influencia de la Presión en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una temperatura de 50 °C

Nº	P (psig)	RS. (% p/p)
1	980	0,41
2	1000	0,33
3	1080	0,75
4	1200	0,60

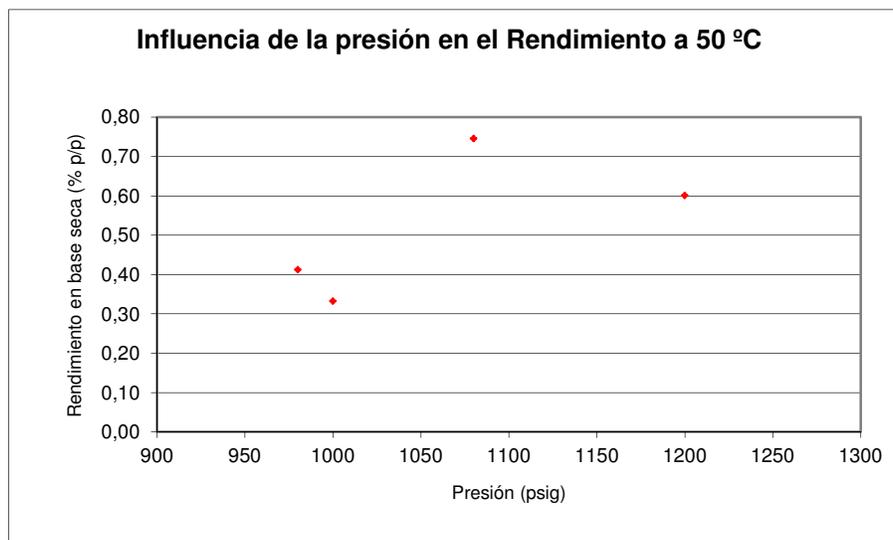


Figura N° 21: Representación Gráfica de la Influencia de la Presión en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 50 °C

En la figura N° 22 y tabla N° 23 se tiene el comportamiento del rendimiento frente a los cambios de presión a 57 °C. Se observa que la tendencia en el intervalo de presión estudiado es a aumentar a medida que se incrementa la presión de operación, alcanzando un máximo de 5,1% a 1120 psig, teniéndose que en el límite inferior de presión en estudio, la temperatura óptima de extracción se ubica entre los 58 y 65 °C, ésta afirmación esta relacionada estrechamente con el estudio de la influencia de la temperatura en el rendimiento a presión constante realizado y presentado anteriormente.

Tabla N° 23: Influencia de la Presión en el proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina una temperatura de 57 °C

N°	P (psig)	% RS. (p/p)
1	1010	0,71
2	1040	0,50
3	1040	0,66
4	1120	0,91

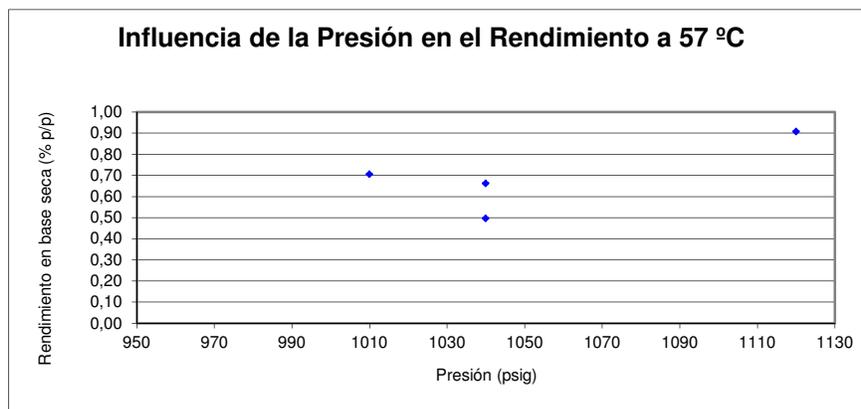


Figura Nº 22: Representación Gráfica de la Influencia de la Presión en la extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina a 57 °C

En la figura Nº 23 se observa la influencia del tiempo de extracción (TE) en el rendimiento. Se realizaron experiencias en un promedio de 60 minutos y a 900 minutos. En ambos casos no se observa un efecto significativo de ésta variable en el rendimiento del proceso, teniéndose en ambos casos una dispersión de datos análoga.

Así mismo, se observa que al aumentar el tiempo de residencia del solvente con la materia prima en el extractor, se obtiene un efecto de escurrimiento del aceite por las paredes del extractor, traduciéndose en un incremento del producto recolectado y éste escurrimiento le da mejores características organolépticas. En las experiencias realizadas a 60 min se obtuvo un rendimiento máximo en base seca de 0,91 % operando el sistema a 1120 psig y 55 °C y en las de 900 min un máximo de 1,16% operando a 1500 psig y 45°C, representando un incremento que se corresponde al hecho de que a bajas presiones se requieren mayores temperaturas para obtener rendimientos mayores y que a altas presiones la carga térmica requerida es menor.

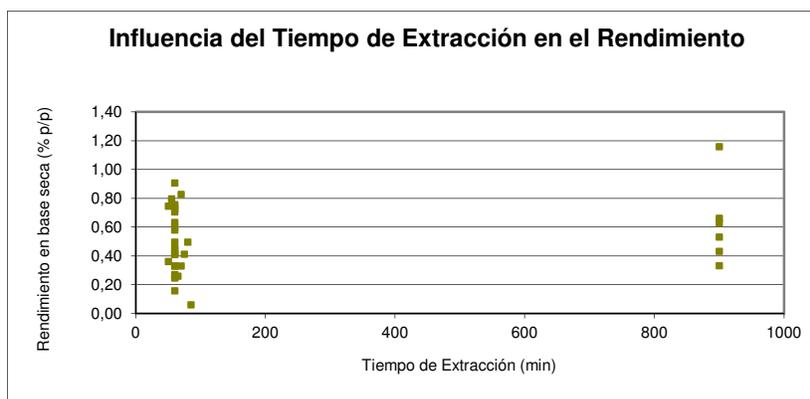


Figura N° 23: Representación Gráfica de la Influencia del tiempo de extracción del aceite en el rendimiento

En la figura N° 24 se representa la influencia del tiempo de descarga del producto (TD) en el rendimiento en un rango de 40 a 100 minutos. Se observa que el comportamiento de ésta variable no tiene un efecto significativo en el rendimiento del proceso.

Se realizó este estudio debido a que en trabajos anteriores realizados por Jaramillo y Cárdenas, la configuración del montaje para extracción supercrítica contaba con una sección de separación, en la cual a través de la manipulación de presión y temperatura se efectuaba la separación de la mezcla solvente - producto, para luego hacer la descarga del mismo en los recipientes para recolección de muestras.

En el montaje actual, no se cuenta con un recipiente para la separación solvente – producto, si no que el aceite es descargado directamente de los extractores a través de expansión súbita a los recipientes para recolección de muestras, los cuales cuentan con un baño de hielo seco – acetona para evitar la pérdida del producto como consecuencia de la expansión a la que es sometido.

En tal sentido al evaluar la influencia del TD se verificó que el comportamiento de ésta variable en el rendimiento es análogo al presentado en los montajes anteriores, esto se evidencia en la dispersión de los datos obtenidos presentada en la figura N° 24, donde no se observan efectos significativos.

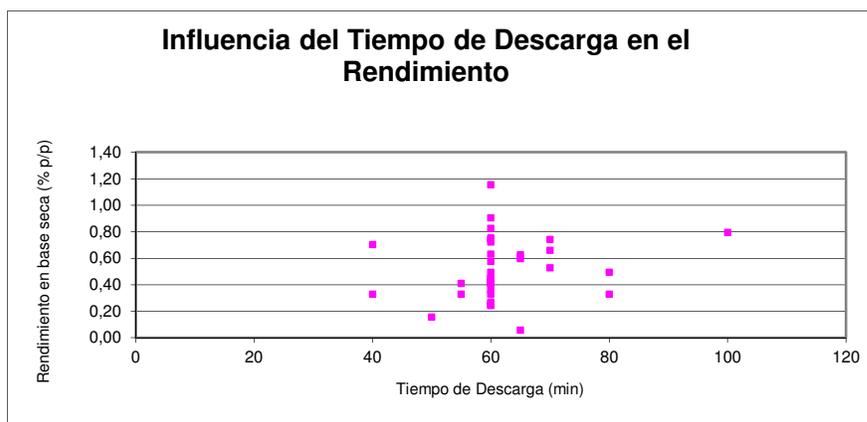


Figura N° 24: Representación Gráfica de la Influencia del tiempo de descarga del aceite en el rendimiento

En la figura N° 25 se muestra la influencia del flujo de solvente alimentado a los extractores en el rendimiento en base seca del proceso, en ésta se observa que esta variable no afecta el rendimiento de forma significativa y que a pesar de que el rango en el cual se trabajó es amplio, el promedio del rendimiento se mantiene acotado en promedio entre el 0,2 y 0,8%, encontrándose un máximo de 1,16 % para un flujo de solvente del orden de los 191 g/h a condiciones de operación de 1500 psig y 45 °C y un mínimo de 0,06 % para un flujo de solvente del orden de los 329 g/h a condiciones de operación de 1020 psig y 35 °C. Esto reafirma el hecho de que en el límite inferior de presión en el cual se operó el sistema se requieren temperaturas en el orden de los 65 °C para obtener rendimientos aceptables, y que a altas presiones se presenta el efecto contrario, es decir menores temperaturas.

Este comportamiento se estudió debido a que el flujo de solvente no fue controlado, por las limitaciones existentes en la configuración del sistema, y en tal sentido se corrobora el hecho de que su grado de influencia en la experiencia no es determinante. Esta no influencia puede explicarse en el hecho de que el proceso opera por cargas, tanto de solvente como para la materia prima, y al estar en contacto en condiciones supercríticas se produce un efecto de saturación del solvente con el aceite esencial presente en las cáscaras de mandarina, produciéndose la disminución de su capacidad de extracción.

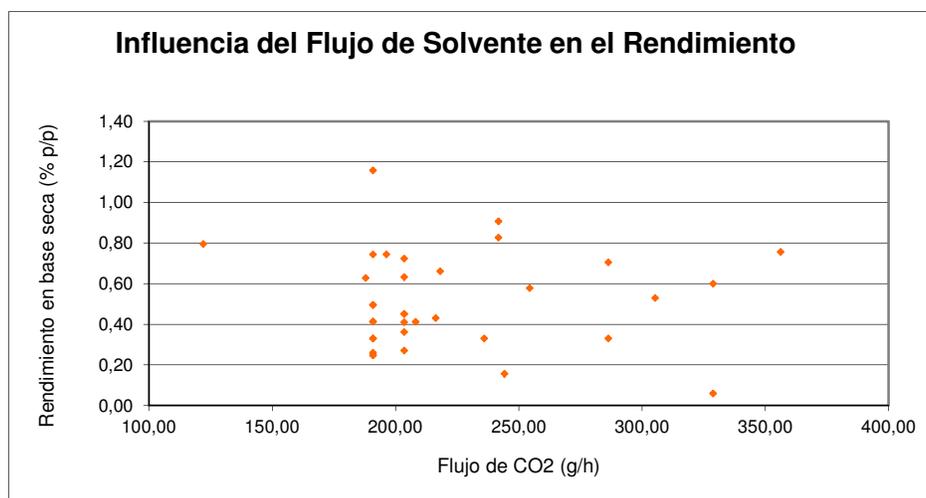


Figura N° 25: Representación Gráfica de la Influencia del Flujo de Solvente alimentado, CO₂, en el rendimiento

Se determinó el número de ciclos de extracción en los que se agota la materia prima, para cuantificarlo se realizaron extracciones consecutivas a la misma carga de cáscaras de mandarina, con una masa inicial de 140 g de cáscara húmeda, un flujo de solvente de aproximadamente 191 g/h, tiempo de extracción y descarga en el orden de 60 minutos, obteniéndose que el número de ciclos fue seis alcanzándose un rendimiento de 4,29%, estas extracciones se efectuaron en un rango de presión de 1300 -1500 psig y de temperatura de 43 – 49 °C

Posterior al estudio de la influencia de presión y temperatura en el rendimiento del proceso, se caracterizó el aceite esencial de cáscara de mandarina obtenido. Para tal fin, se determinaron algunas propiedades físicas que se presentan a continuación y se realizaron análisis de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa a fin de cuantificar e identificar los constituyentes del producto obtenido.

Tabla N° 25: Propiedades físicas del aceite esencial de cáscara de mandarina evaluadas a 23 °C.

Aceite esencial	ρ (g/cm³)	μ (cP)	IR
Cáscara de Mandarina	0,8545	4,066	1,4665

Los extractos obtenidos a partir del proceso de extracción supercrítica presentaron las siguientes características organolépticas: Sustancia de consistencia aceitosa, en ocasiones emulsificada en agua con color amarillo – dorado, translucido, insoluble en agua, y el olor característico de la fruta en su estado natural, en ocasiones en ciertas condiciones de extracción este olor estaba acompañado de un olor desagradable y penetrante, lo que se atribuye a la degradación térmica de los constituyentes del aceite.

En la tabla N° 26 se presentan los principales constituyentes del aceite esencial de cáscara de mandarina obtenido como extracto a distintas condiciones de operación. Se observa que no existe un comportamiento con una tendencia clara, esto puede atribuirse a las características propias de la fruta, que están asociadas estrechamente a la cosecha de la misma, y que varían de forma

significativa con la temporada de recolección y la especie de la fruta. Así mismo se observa que a medida que se incrementa la presión se obtienen un mayor número de derivados, pero son de especial interés los terpenos como el limoneno, careno, pineno y el linalool, los cuales son reportados en la bibliografía como los compuestos que caracterizan el olor de este aceite. Esto indica que el extracto obtenido tiene correspondencia con los constituyentes de este extracto reportados en otras investigaciones.

Tabla N° 26: Compuestos característicos presentes en el aceite esencial de cáscara de mandarina producido a distintas condiciones de presión y temperatura de operación del montaje para extracción supercrítica del aceite esencial de cáscaras de mandarina.

Compuesto	Composición Másica (%)						
	P= 1000 psig T= 62 °C	P=1080 psig T= 50 °C	P=1200 psig T= 50 °C	P=1260 psig T= 45°C	P=1440 psig T=42°C	P=1500 psig T= 45 °C	P= 1780 psig T=40°C
α pineno	-	-	4,12	-	-	2,70	2,18
α Cubebeno	-	-	-	-	-	6,23	4,66

9. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones de este Trabajo Especial de Grado:

- ☞ El dióxido de carbono es un buen solvente en condiciones supercríticas, debido a sus propiedades para solubilizar los compuestos que constituyen a los aceites esenciales presentes en la materia celulosa.
- ☞ Es conveniente el lavado, secado de las cáscaras de mandarina, a fin de eliminar las impurezas en el aceite que será extraído, así como también el picado de las cáscaras de mandarina en partículas aproximadamente de 1 cm^2 , a fin de aumentar el área de transferencia entre el solvente y la matriz celulosa.
- ☞ El aceite esencial obtenido y cáscaras de mandarina empleadas como materia prima son susceptibles a degradaciones térmicas cuando se opera el sistema a temperaturas superiores a los $75 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ☞ En el proceso de extracción la temperatura tiene influencias distintas, dependiendo de la presión de operación, siendo favorable a bajas presiones, mientras que a altas presiones influye desfavorablemente y los cambios térmicos efectuados en el solvente durante el proceso de extracción afectan el rendimiento.
- ☞ La presión tiene un efecto positivo en el proceso de extracción, reflejándose en el incremento del rendimiento en base seca, cuando se opera el sistema por encima de los 1350 psig a temperaturas alrededor de los $45 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ☞ Para presiones acotadas entre los 1000 – 1300 psig se mejora el rendimiento cuando se realiza la extracción a temperaturas entre los 51 y $65 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose rendimiento del orden del 0,85 % en base seca para un ciclo de extracción.
- ☞ El mayor rendimiento en base seca obtenido para las condiciones de operación para la extracción del aceite esencial de cáscara de mandarinas en las pruebas efectuadas se ubica a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1500 psig, con un rendimiento de 1,16% para un ciclo de extracción.

-
- ✎ La influencia del tiempo de extracción, del tiempo de descarga y del flujo de solvente no es significativa en el proceso y no tiene un efecto apreciable en el rendimiento.
 - ✎ Se obtuvo que el número de extracciones en el cual se agota la materia prima es seis, para el cual se tiene un rendimiento en base seca para el proceso de extracción del aceite esencial de cáscara de mandarina de 4,29%, el cual es el rendimiento máximo posible para las pruebas realizadas.
 - ✎ La composición del aceite esencial obtenido no presenta un comportamiento con una tendencia clara y que no se reproduce en el conjunto de experiencias realizadas, esto puede atribuirse a las características propias de la fruta, a la cosecha de la misma y a su variación de forma significativa con la temporada de recolección y la especie de la fruta.
 - ✎ De los constituyentes cuantificados e identificados, son de mayor interés, debido a que se les atribuye el aroma del aceite esencial son el limoneno, careno, pineno y el linalool, encontrados en la mayoría de los análisis con cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masa.
 - ✎ Las propiedades físicas cuantificadas fueron gravedad específica (0,8545), viscosidad (4,066 cP) e Índice de Refracción (1,4665). El extracto presentó un color amarillo – dorado, traslúcido e insoluble en agua, de consistencia aceitosa, en ocasiones emulsificada en agua, con el aroma característico de la fruta en su estado natural.

10. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar el montaje existente y futuros estudios en el área de fluidos supercríticos, se recomienda:

- ✎ Realizar las reparaciones y cambios necesarios en la bomba de la sección de presurizado, inicialmente ubicada en el montaje para extracción supercrítica, a fin de poder realizar estudios en un rango más amplio de presión.
- ✎ Instalar un sistema de control automático de temperatura y presión en el montaje, con la finalidad de que el monitoreo y control de estas variables sea el adecuado y se haga posible el estudio de su influencia en el rendimiento del proceso en intervalos más pequeños, así como una válvula back pressure que permita regular la presión en el sistema.
- ✎ Instalar un sistema de medición de flujo, así como de recirculación de solvente, a fin de poder efectuar las pruebas con el montaje operando de forma continua.
- ✎ Hacer un estudio de la influencia del tipo de cosecha y especie a la que se le realiza la extracción del aceite esencial de cáscara de mandarina, para poder determinar el grado de influencia de éstas en el rendimiento del proceso.
- ✎ Incorporar a los recipientes extractores un compartimiento que aisle la materia prima del aceite esencial extraído, ya que debido a que actualmente el extractor tiene dos funciones, la de extractor y separador, se promueve la reabsorción del producto como consecuencia de la porosidad de la matriz celulosa. Esta modificación permitirá el escurrimiento del aceite y en consecuencia una menor influencia de este efecto en el rendimiento del proceso.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cerpa, M. Extracción de productos naturales mediante fluidos supercríticos: Fundamentos y posibilidades de uso en Perú. Publicación de Marzo de 2001.

Chidell, L. *Aromaterapia Una guía definitiva de los aceites esenciales*. Primera edición. Editorial Diana. México 1992.

Cárdenas, C. *Estudio preliminar de la extracción con CO₂ supercrítico de terpenos del toronjil (Melissa Officinalis)*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1997.

Fernández, D. Fernández, R. *Fluidos Supercríticos*. Revista de Divulgación y Tecnología de la Asociación de la Ciencia Hoy. Volumen 8, N° 43. Noviembre – Diciembre. 1997.

Franco, N. *Evaluación de las técnicas de extracción con fluidos supercríticos ,SFE, y acelerada con solvente (ASE) en rocas madres y yacimientos de Venezuela para su aplicación en el análisis geoquímico*. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. 1999.

Grimán, J. *Montaje y puesta a punto de una planta piloto para la extracción de aceite esencial de naranja utilizando CO₂ supercrítico como solvente*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1988.

Jaramillo, F. *Estudio preliminar de la extracción de oleorresina de cápsico con solvente en condiciones críticas*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1997.

Jaramillo, F. Valentino, S. *Instalación y puesta a punto de un equipo para extracción con solventes en condiciones supercríticas*. Pasantía de Investigación de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Caracas. 1996.

Lacroix, N. Seager, S. *The Book of Massage & Aromatherapy*. 1Th Edition. Crescent Books. EEUU. 1997.

Matute, I. *Estudio preliminar de la extracción de aceite esencial de naranja con solvente en condiciones supercríticas*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1987.

Maxwell H., C. *Pocket Massage for Stress Relief*. 1Th Edition. Dorling Kindersley Limited. Inglaterra. 1996

Stahl, E. y otros. *Dense gases for extraction and refining*. Springer – Verlag Heidelberg. Alemania. 1988.

Documentos Electrónicos

Aceites Esenciales, Usos y Riesgos

José Luis Bonilla. [www.bonilla 4.com/aceites esenciales](http://www.bonilla4.com/aceites_esenciales)

Sin fecha de Actualización / Consultado en Marzo de 2002

Agronomía de los países andinos

www.agroandino.com

Sin fecha de Actualización / Consultado en Febrero de 2002

Comité de Gestión de Cítricos, España

www.citricos.org.es/mandarinas

Sin fecha de Actualización / Consultado en Febrero de 2002

Química General. Grupo B

www.wv2.uah.es/equilibrios entre sólidos, líquidos y gas.

Última actualización para 1993 – 1994

Sin Nombre

[www.infoagro.com/el cultivo de las mandarinas](http://www.infoagro.com/el_cultivo_de_las_mandarinas)

Sin fecha de Actualización / Consultado en Marzo de 2002

Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería Química. Colombia.

[www.eafit.edu.co/extracción supercrítica](http://www.eafit.edu.co/extracción_supercrítica)

Sin fecha de Actualización / Consultado en Marzo de 2002

Universidad de Cataluña. España.

[www.uca.es/análisis y diseño de procesos con fluidos supercríticos](http://www.uca.es/análisis_y_diseño_de_procesos_con_fluidos_supercríticos)

Última actualización en Abril de 1999



12. ANEXOS

ANEXO N° 1: RESULTADOS DEL PROCESAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA EMPLEANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS COMO SOLVENTE.

Tabla N° 27: Resultados del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina.

Nº	P (psig)	T (°C)	T E.(min)	T D. (min)	ms (g)	MA (g)	FS (g/h)	RS. (%p/p)
1	980	50	75	55	129,37	0,5	208,2	0,41
2	1000	42	60	50	116,71	1,5	229,0	1,27
3	1000	50	900	40	116,71	0,4	286,3	0,33
4	1000	60	60	70	114,67	0,0	174,5	0,01
5	1000	60	900	60	118,83	0,5	216,3	0,43
6	1000	62	55	100	114,58	1,0	122,2	0,80
7	1000	69	900	65	116,62	0,8	187,9	0,63
8	1010	40	65	60	129,63	0,3	190,9	0,26
9	1010	58	60	40	116,71	0,9	286,3	0,71
10	1010	85	60	50	116,62	0,2	244,3	0,16
11	1020	35	85	65	126,57	0,1	328,9	0,06
12	1020	60	60	55	118,58	0,4	236,0	0,33
13	1040	53	60	80	117,30	0,6	190,9	0,50

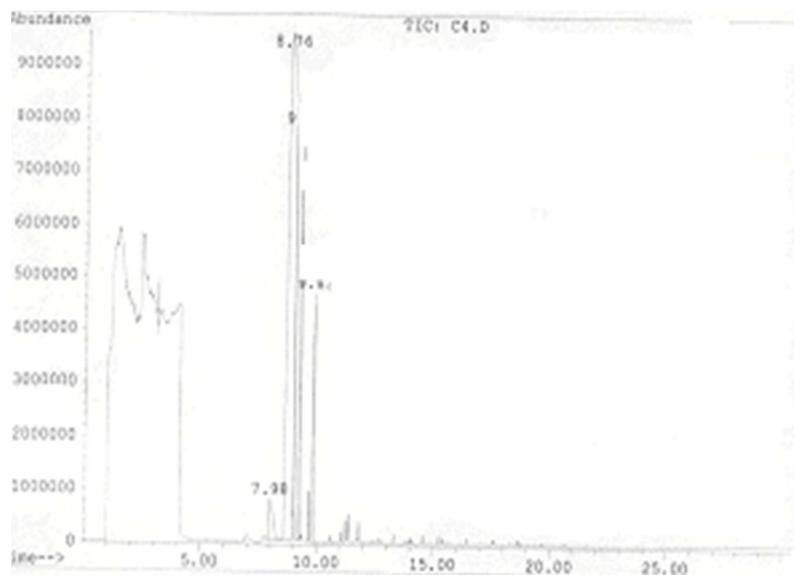
Tabla N° 27: Resultados del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina. (Continuación)

Nº	P (psig)	T (°C)	T E.(min)	T D. (min)	ms (g)	MA (g)	FS (g/h)	RS. (%p/p)
14	1040	55	900	70	117,13	0,8	218,1	0,66
15	1060	75	900	70	126,23	0,7	305,4	0,53
16	1080	50	60	70	113,82	0,9	196,3	0,75
17	1080	65	60	60	117,30	0,7	254,5	0,58
18	1100	80	60	60	126,23	1,0	356,3	0,76
19	1120	55	60	60	117,05	1,1	241,8	0,91
20	1200	50	60	65	126,57	0,8	328,9	0,60
21	1220	45	60	60	112,20	0,3	190,9	0,25
22	1220	48	60	60	102,85	0,3	203,6	0,27
23	1260	45	70	80	117,13	0,4	190,9	0,33
24	1260	48	70	60	117,05	1,0	241,8	0,83
25	1300	46	60	60	112,20	0,5	190,9	0,41
26	1300	48	60	60	102,85	0,8	203,6	0,72
27	1320	45	60	60	112,20	0,3	190,9	0,25
28	1320	47	60	60	102,85	0,5	203,6	0,45
29	1340	45	60	60	102,85	0,5	203,6	0,45
30	1340	46	60	60	112,20	0,4	190,9	0,33

Tabla N° 27: Resultados del proceso de extracción del aceite esencial de la cáscara de mandarina. (Continuación)

N°	P (psig)	T (°C)	T E.(min)	T D. (min)	ms (g)	MA (g)	FS (g/h)	RS. (%p/p)
31	1400	43	60	60	112,20	0,5	190,9	0,41
32	1400	45	60	60	102,85	0,7	203,6	0,63
33	1440	42	900	75	117,56	2,0	162,9	1,64
34	1460	45	50	60	112,20	0,9	190,9	0,74
35	1460	48	50	60	102,85	0,4	203,6	0,36
36	1500	45	900	60	115,18	1,4	190,9	1,16
37	1600	43	80	60	115,18	0,6	190,9	0,50
38	1780	40	60	60	117,56	0,5	203,6	0,41

ANEXO N° 2: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1000 psig , T= 62 °C



Compuesto	Composición Másica (%)
Limoneno	67,80
Careno	11,74
Linalool	13,33
Otros hidrocarburos y aldehídos	7,93

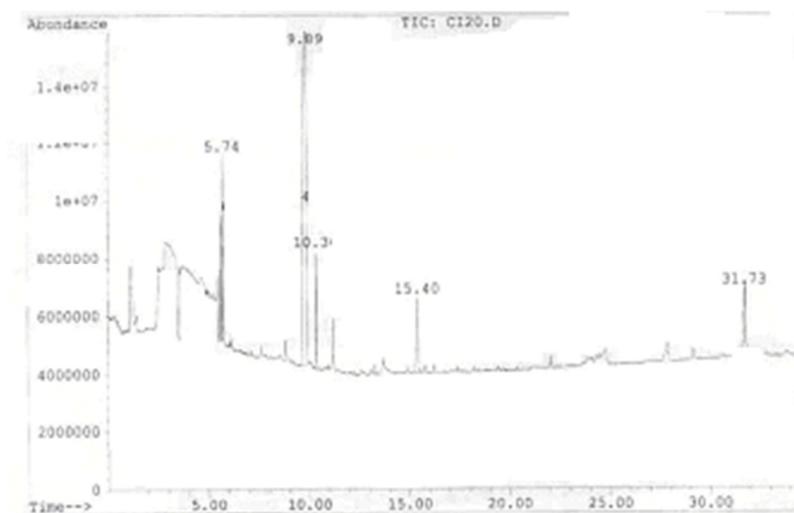
ANEXO N° 3: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN

**DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA.
PRESIÓN = 1080 psig , T= 50 °C**



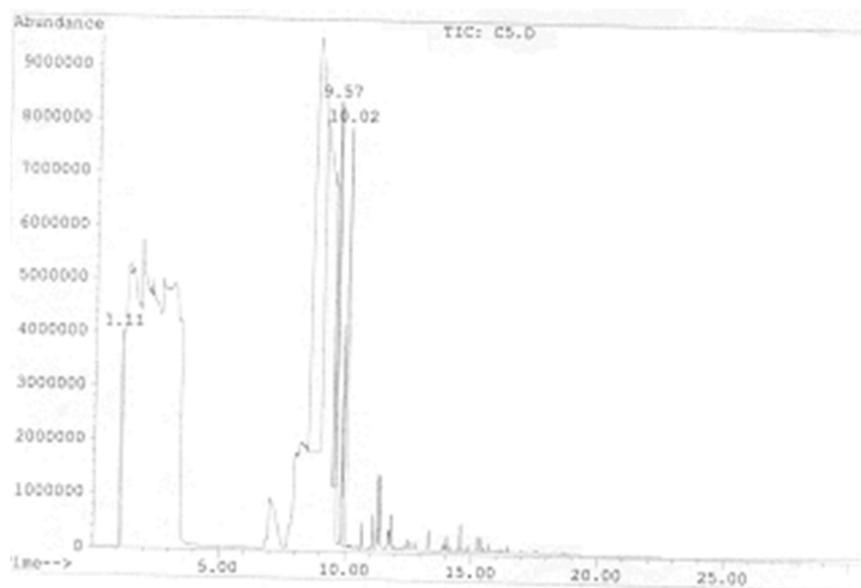
Compuesto	Composición Másica (%)
Limoneno	79,36
Careno	10,29
Cetonas	4,17
Linalool	6,19

**ANEXO Nº 4: ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA CON
ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN
DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA.
PRESIÓN = 1200 psig , T= 50 °C**



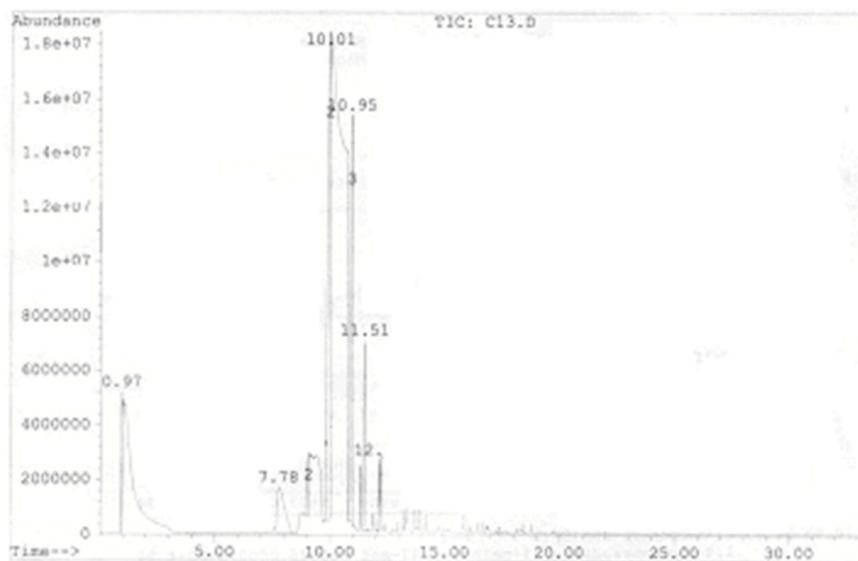
Compuesto	Composición Másica (%)
α pineno	4,12
Limoneno	46,74
Cetonas	1,60
α Felandreno	24,21
Otros alcoholes	8,25
Otros terpenos	4,12
Otros hidrocarburos y aldehídos	10,02

ANEXO N° 5: ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1260 psig , T= 45 °C



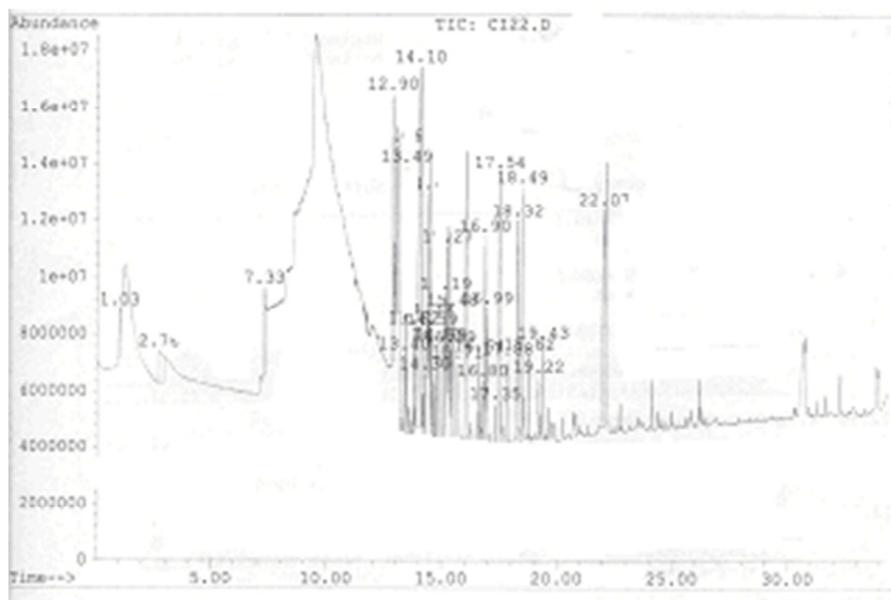
Compuesto	Composición Másica (%)
Limoneno	85,42
α Felandreno	4,93
Linalool	4,60
Otros hidrocarburos y aldehídos	5,05

ANEXO N° 6: ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 psig , T= 42 °C



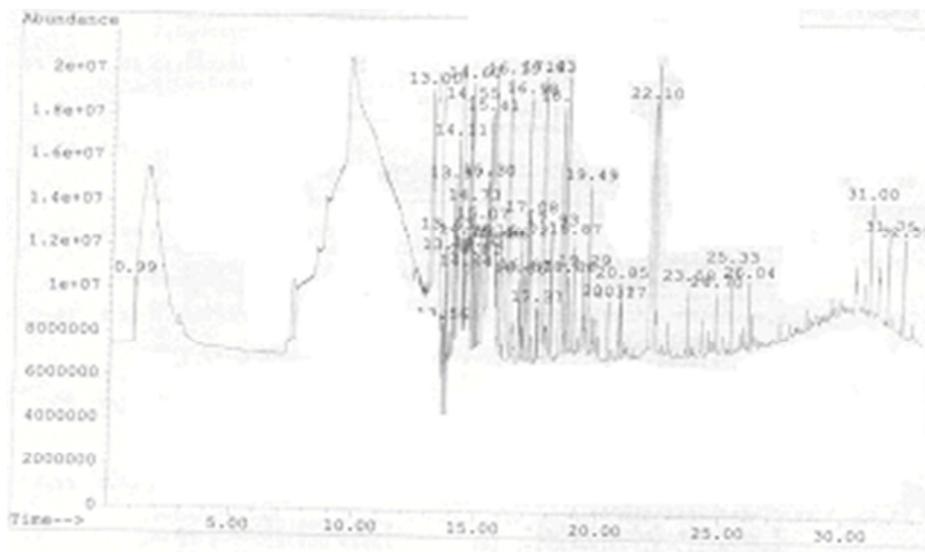
Compuesto	Composición Másica (%)
Limoneno	73,23
Careno	5,51
Cetonas	5,04
Linalool	4,77
Otros alcoholes	5,07
Otros terpenos	4,00
Otros hidrocarburos y aldehídos	2,37

ANEXO Nº 7: ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 psig , T= 42 °C



Compuesto	Composición Másica (%)
α pineno	2,70
α Cubebeno	6,23
Limoneno	69,08
Careno	4,28
Cetonas	3,12
α Felandreno	-
Linalool	2,93
Otros alcoholes	4,12
Otros terpenos	4,35
Otros hidrocarburos y aldehídos	3,19

ANEXO N° 8: ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON ESPECTOMETRÍA DE MASA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CONSTITUYENTE DEL ACEITE ESENCIAL DE CONCHA DE MANDARINA. PRESIÓN = 1440 psig , T= 42 °C



Compuesto	Composición Másica (%)
α pineno	2,18
α Cubebeno	4,66
Limoneno	66,5
Careno	2,19
Cetonas	5,19
α Felandreno	4,74
Linalool	2,46
Otros alcoholes	3,82
Otros terpenos	2,80
Otros hidrocarburos y aldehídos	6,26