

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO (*Eucalyptus sp*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA COMO SOLVENTE**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Cuervo P. Williams D.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 28 de abril de 2008

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO (*Eucalyptus sp*) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA COMO SOLVENTE**

**Tutor Académico:** Ing. Nelson Mata

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Cuervo P. Williams D.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 15 de Abril de 2008

Caracas, Abril, 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller **Cuervo P. Williams D.** Titulado:

**“EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO  
(*Eucalyptus sp*) 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. Luís V. García B.  
Jurado

Prof. Alejandra Meza  
Jurado

Prof. Nelson Mata  
Tutor Académico

*A todas esas mujeres hermosas que conforman las más deliciosas  
y cautivantes esencias, sabores y aromas de nuestras vidas.*

*A mi madre, a mi hermana, a mi hija, a mi compañera.*

*A la vida por brindarnos la oportunidad de ser cada vez mejores.*

## Reconocimientos

A esta Casa de Estudios, quien me cobijo durante mis años de formación enseñándome lo hermoso que es ser dueño de tu destino siendo para mi la universidad de mi vida, a la gente que trabaja con amor en ella, profesores, empleados y obreros que la hacen ser el Alma Mater

Al Profesor *Nelson Mata*, a quien le doy mi más profundo agradecimiento por brindarme la oportunidad de compartir su espíritu por la academia, optimismo, constancia, fraternidad, confianza, emprendimiento,... en fin su amistad.

Gracias por permitirme saborear y alcanzar estos logros.

Al Ing. *Jurgen Stock* y su equipo de trabajo, por su apoyo y colaboración, facilitando el acceso a el material básico de investigación.

Al Dr. *Omar Verde e Ing. Helis Hernández* con su apoyo e ideas oportunas, sus consejos, su apoyo y la confianza depositada en mí, para construir este proyecto, sueños e ilusiones.

Al *Ing. Osmar morillo*, por su valiosa amistad y por que sin su ayuda no hubiese sido posible discutir y analizar tantas interrogantes planteadas en este proyecto, para nosotros novedoso.

Al *Ing. Ronny Hernández*, quien día a día enfrento conmigo los riesgos y satisfacciones del trabajo experimental.

Al *Dr. Alfredo Usubillaga* y a la Magíster *Rosa Aparicio* en quienes encontré un soporte invaluable en el amplio e interesante mundo de la identificación de compuestos naturales.

Al *Dr. Rodolfo Fernández* por su apoyo, confianza y ayuda desinteresada en la consolidación de este proyecto.

A *Iraidita*, quien siempre ha creído en mí y ayudado en este largo camino.

A mi familia, *Freddy, Ana Maria, Mariana, Simón y Maria Fernanda*, por su apoyo incondicional, mano firme para impulsarme a seguir adelante, con todo su amor profundo, paciencia y comprensión.

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

A *Susana*, no sabía que encontraría en ti a una maravillosa compañera, llena de bondad, solidaridad, disciplina y paciencia, dándome lo más maravilloso que se le puede dar a alguien, Amor en toda su definición. Gracias por ayudarme a extender las alas y volar conmigo en nuestros deliciosos sueños del pensamiento.

**Williams D. Cuervo P.**

**Extracción del aceite esencial de eucalipto (*Eucalyptus sp*) utilizando dióxido de carbono en condición supercrítica como solvente**

Tutor Académico: Prof. Nelson Mata. Caracas, Universidad Central de Venezuela.

Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2008.

**Palabras Claves:** Fluidos supercríticos, aceites esenciales, eucalipto, 1,8 cineol.

**Resumen:** Los aceites esenciales son producidos en la especie eucalipto en las hojas con porcentajes que varían de acuerdo al género, factores climáticos y ambientales. El aceite esencial de eucalipto se obtiene convencionalmente por destilación al vapor del material vegetal (hojas), con componentes como: 1,8-cineol,  $\alpha$ -pineno, limoneno,  $\alpha$ -terpineol y  $\rho$ -cimeno, globulol, además de una pequeña cantidad de isovaleraldehído. Estos aceites representan entre el 2,4-3% del material fresco (Boland, 1991). Esta investigación realizó una evaluación de las especies de eucalipto cultivadas en Venezuela, para obtener un extracto rico en eucaliptol mediante la extracción con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas como solvente. Así mismo, determinar la factibilidad de emplear esta técnica a escala piloto con características de una planta modular de extracción de aceites esenciales. El material utilizado proviene de plantaciones de árboles de *Eucalyptus* cultivados en la finca forestal *El Alacrán*, municipio Ospino del estado Portuguesa, propiedad de la empresa *Smurfit de Venezuela*. Para la extracción del aceite las hojas fueron pretratadas, fueron tratadas empleando un secador de lecho fluidizado, hasta tener una humedad relativa entre 10 – 40%, cortadas para aumentar la superficie de contacto, son introducidas en el extractor con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas. La determinación del rendimiento del aceite esencial de eucalipto se realizó con un sistema estadístico basado en superficie de respuesta, para la determinación de las condiciones óptimas de extracción. Del proceso de extracción de eucaliptol se tiene que las variables Presión, Temperatura y Flujo modifican la calidad, pureza y selectividad del proceso. El flujo de solvente es el parámetro más significativo para lograr un compromiso entre el rendimiento en peso y la pureza, y/o selectividad hacia eucaliptol. Se logró obtener porcentajes promedio de eucaliptol del orden del 30%, dependiendo de las condiciones de operación. Esta técnica es una alternativa viable para extraer aceites esenciales con una amplia reproducibilidad.

**Índice General**

	página
Agradecimientos	v
Resumen	vi
Índice general	vii
Índice de Tablas	x
Índice de Figuras	xii
<b>Capítulo I</b>	
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Objetivos	7
Objetivo General	7
Objetivo Específicos	7
<b>Capítulo II</b>	
Marco Teórico	10
Antecedentes	10
Fundamentos Teóricos	12
Aceites esenciales	12
Principales componentes de los aceites esenciales	13
Factores que afectan la esencia de un vegetal	17
Propiedades fisicoquímicas destacables	18
Procesamientos industriales de obtención de aceites esenciales	19
Extracción Supercrítica	26
Fluidos supercríticos	26
Extracción con fluidos supercríticos	27
Campos de aplicación de extracción con fluidos supercríticos	31
Dióxido de carbono como fluido supercrítico	32
Estructura básica de la extracción supercrítica con CO <sub>2</sub>	33
<i>Eucalyptus sp</i>	34
Descripción	34
Distribución geográfica	35
Suelos y Topografía	36
Extracción convencional de aceite esencial de eucalipto	36
La extracción convencional	36
Recolección del material vegetal	36
Proceso de extracción del aceite esencial de eucalipto.	39
Propiedades medicinales	41
Calidad de los aceites esenciales	42

Caracterización de los compuestos y control de calidad de los aceites producidos	43
Evaluación organoléptica	44
Etanol como cosolvente en la extracción supercrítica	45
Diseño estadístico	46
<b>Capítulo III</b>	
Metodología	49
Lugar de la investigación	49
Materiales	50
Reactivos	51
Diseño estadístico experimental	51
Manejo de muestras	51
Determinación de humedad	52
Proceso de extracción	53
Caracterización de los compuestos	55
<b>Capítulo IV</b>	
Discusión de resultados	57
Análisis de mercado y viabilidad del proceso de extracción	57
Selección de la variedad de <i>Eucalyptus sp</i>	60
Pretratamiento del material vegetal.	62
Tipo de secado	62
Temperatura de secado	63
Cortado del material vegetal	66
Obtención de los extractos ricos en eucaliptol	67
Evaluación de los extractos obtenidos	72
Ensayos de solubilidad	73
Cromatografía de gases con análisis de masas	74
Optimización del proceso	78
Condiciones de operación óptimas en la extracción de eucaliptol	82
Efecto de la temperatura del CO <sub>2</sub> en la extracción.	82
Efecto de la presión del CO <sub>2</sub> en la extracción	83
Efecto del Flujo del CO <sub>2</sub> en la extracción	84
Efecto del tiempo de extracción	86
Efecto del cosolvente	87
Operaciones postextracción	88
<b>Capítulo V</b>	
Escalamiento y Estimación económica preliminar del proceso de extracción de eucaliptol con fluidos supercríticos	89
Reglas básicas para escalar procesos de extracción con fluidos	



supercríticos	90
Seguridad de las operaciones con fluidos supercríticos	90
Riesgos mecánicos	90
Riesgos termodinámicos	91
Riesgos químicos	92
Peligros biológicos	92
Operación segura de los equipos	93
Diseño y operación de plantas a escala industrial que operan con fluidos supercríticos	93
Consideraciones generales del proceso de extracción con fluidos supercríticos	94
Automatización de los registros de producción.	95
Intercambiadores de calor	95
Extractores	95
Equipos de alimentación de fluidos	96
Separadores	96
Almacenamiento del solvente	97
Recirculación del solvente	97
Limpieza y mantenimiento para equipos a escala industrial	97
Estimación económica preliminar de producción de eucaliptol en una unidad de extracción con CO <sub>2</sub> en condiciones supercríticas	99
Análisis de costos	99
Diseño del sistema modular para la extracción de eucaliptol	103
Sistema de pretratamiento y almacenamiento de materias primas	103
Sistema de extracción y obtención de productos	103
Sistema de caracterización, purificación y almacenamiento de productos	103
<b>Capítulo 6</b>	
Conclusiones	104
Recomendaciones	107
Referencias Bibliográficas	108
<b>Anexos</b>	
<b>A.</b> Estimación de los efectos estadísticos principales de cada variable estudiada	111
<b>B.</b> Formato para uso del equipo de Extracción en el Sistema SFE 2x5	113
<b>C.</b> Cromatogramas de las corridas de acuerdo al diseño experimental	117
<b>D.</b> Cotización comercial de eucaliptol (1,8-cineol) grado analítico	118

**Lista de Tablas**

N°		Pagina
1	Estadísticas de producción y precios de aceite esencial de eucalipto 2004	4
2	Estadísticas de importación y precios de aceite esencial de eucalipto 2006	5
3	Características de algunos de los fluidos supercríticos más usados	30
4	Propiedades de transporte y transferencia de masa de los fluidos supercríticos	30
5	Propiedades físicas del CO <sub>2</sub> como solvente crítico	32
6	Especificaciones de calidad para aceites ricos en 1,8-cineol	43
7	Matriz de experimentos del diseño factorial 2 <sup>3</sup>	48
8	Comportamiento del mercado de aceite esencial de Eucalipto estimado hasta el año 2012	58
9	Compuestos identificados en variedades de eucalipto cultivadas en Venezuela.	61
10	Algunos aspectos característicos de equipos de secado de especies aromáticas	64
11	Relación entre el porcentaje de humedad y el tiempo de secado de la muestra vegetal entera en el secador de lecho fluidizado	65
12	Humedad en porcentaje de las muestras enteras y cortadas secadas de 40°C	66
13	Intervalos de las variables de estudios utilizados en la extracción de eucaliptol	68
14	Combinación estadística de las variables de estudio del proceso para cada corrida	69
15	Valores de rendimiento en peso de los extractos respecto a las variables de estudio	70

16	Clasificación de las muestras en función al rendimiento en peso	71
17	Concentración total en los extractos crudos	73
18	Ensayos de solubilidad del extracto crudo en distintos solventes	74
19	Extracto de reporte tipo con algunos compuestos presentes en la muestra M13 hasta 38 min (T: 60°C, P: 120 bar., F: 140 g/min)	76
20	Porcentajes de eucaliptol presentes en los extractos	77
21	Matriz de selección de muestras promisorias a optimizar.	80
22	Valores óptimos de eucaliptol obtenido a las condiciones de operación empleadas	82

**Lista de Figuras**

Nº		Página
1	Ruta metabólica para la producción de los componentes de los aceites esenciales	16
2	Principales terpenos de interés (1,8-cineol)	17
3	Métodos de extracción convencional de mezclas aromáticas a partir de material vegetal.	22
4	Aparato de destilación con agua Clevenger	23
5	Equipo de destilación con agua y vapor	24
6	Equilibrio de los estados sólido, líquido y gas del dióxido de carbono	27
7	Esquema de un sistema de extracción supercrítica	29
8	Diagrama básico del proceso de extracción empleando un fluido supercrítico, ISASF, Francia	34
9	Métodos de extracción convencional del aceite de eucalipto	
10	Proceso de desramado para la obtención de hojas y acarreo de ramas	38
11	Proceso de carga, transporte y descarga de las ramas a escala industrial por el método tradicional	39
12	Extracción del aceite esencial de eucalipto	40
13	Equipo de destilación y zona de destilado	40
14	Planta de destilación de aceite, proceso de limpieza del extractor, recolección del aceite y zona de cultivo con material exhausto	41
15	Compuestos encontrados en el aceite esencial de eucalipto	44
16	Esquema de un sistema de extracción supercrítica	50
17	Lugar de muestreo, Hacienda El Alacrán. Estado Portuguesa	51
18	Equipo de extracción THAR TECHNOLOGY 5000	53

19	Equipo de caracterización cromatográfica acoplado a masas	56
20	Importación nacional de aceite esencial de eucalipto	58
21	Estimaciones de la importación nacional de aceite esencial de eucalipto	59
22	Variación de humedad en el tiempo respecto a las temperaturas de secado.	65
23	Variación de humedad en el tiempo respecto al tamaño de las muestras secadas	67
24	Relación entre las variables (T, P y F) versus el rendimiento en peso del extracto obtenido	71
25	Rendimiento en peso de extracto crudo obtenido del diseño experimental	72
26	Cromatograma del extracto M13. (T 60°C, P 120 bar, F 140 g/min)	75
27	Distribución de los porcentajes de eucaliptol presente en los extractos crudos	78
28	Distribución de aceites esenciales y residuales respecto al rendimiento total en peso del extracto crudo para todas las condiciones de trabajo de las muestras estudiadas.	79
29	Cromatograma del extracto M 7. (T: 40°C, P: 120 bar., F: 40 g/min)	81
30	Variación de temperatura de las muestras estudiadas	83
31	Variación de la presión del flujo de CO <sub>2</sub> de las muestras estudiadas	84
32	Variación del flujo de CO <sub>2</sub> en las muestras estudiadas	85
33	Efecto del tiempo de extracción en el proceso	86
34	Efecto del cosolvente en el proceso de extracción de eucaliptol	87
35	Esquema experimental de un sistema de extracción con fluidos supercríticos	92

## *CAPITULO I*

### **Introducción**

En el mundo actual, los constantes avances tecnológicos obligan a emplear nuevas técnicas y procedimientos para el tratamiento de la materia prima de cualquier producto. Esto lleva a la búsqueda de alternativas que minimicen los problemas asociados a la extracción de aceites esenciales y esencias a un menor costo. En anteriores investigaciones se ha demostrado que la extracción por medio de la técnica de extracción con fluidos supercríticos (EFS) empleando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como solvente, es altamente efectiva y permite obtener un mayor rendimiento de los compuestos de interés, además de ser un solvente de baja toxicidad y elevada eficiencia como agente extractor. Además, el incremento de la demanda de aceites esenciales, debido a sus propiedades fisicoquímicas y curativas, por parte de industrias farmacológicas para la elaboración de productos de consumo humano, incentiva el estudio e implementación de técnicas de extracción, síntesis y estabilización de estos compuestos, siendo EFS el método más eficaz.

El objetivo de esta investigación es estudiar la factibilidad técnica económica de la extracción de aceite esencial de eucalipto empleando dióxido de carbono en estado supercrítico, teniendo en cuenta que el aceite esencial de Eucalipto es obtenido a partir de las hojas frescas, vía reflujo con vapor de agua, metodología con la que se degradan gran parte de los compuestos antisépticos, bactericidas y antiinflamatorios, perdiendo estabilidad con el tiempo y desnaturalizándose rápidamente.

Al emplear la extracción vía EFS se incrementa el valor agregado, debido a que las condiciones de extracción son menos severas térmicamente manteniendo los compuestos extraídos sin ser desnaturalizados.

Se evaluaron factores operacionales como presión (1000 a 1800 psi), temperatura (40°C a 60°C) y flujo de solvente (40 a 140 g/min), para definir aspectos como calidad, rendimiento y estabilidad. Posteriormente, se realizó un estudio de las variables óptimas y la determinación de parámetros importantes como

la dinámica de extracción y la adición de etanol como cosolventes resultando una propuesta de diseño y evaluación de un sistema modular de extracción con miras a obtener un producto final. Para el desarrollo de la evaluación experimental se propuso la aplicación de un diseño estadístico factorial  $2^3$  para determinar las mejores condiciones de extracción.

El trabajo se estructuró de la siguiente forma:

El capítulo I, presenta el planteamiento del problema, su formulación, justificación y los objetivos de esta investigación. El capítulo II, contiene la información de trabajos anteriores que sustentan el marco teórico acerca de los aceites esenciales, extracción con fluidos supercríticos, el eucalipto como especie y sus variedades, la caracterización de compuestos y el diseño estadístico del experimento. El capítulo III, presenta la metodología desarrollada en la evaluación estadística, experimental, técnica y económica para evaluar la obtención de aceites esenciales a partir de eucalipto. El capítulo IV, presenta y discute los resultados del análisis de rendimiento, pureza, selectividad, optimización del proceso y las variables que afectan la extracción de aceites esenciales, uso de cosolventes y los factores necesarios para el diseño del sistema modular. El capítulo V, presenta las recomendaciones básicas para la construcción de procesos con fluidos supercríticos, la evaluación de costos de producción, el factor de escalamiento y análisis de las variables de escalamiento. El capítulo VI, finalmente presenta las conclusiones y recomendaciones que determinaran la factibilidad del diseño de un sistema modular de extracción de aceites esenciales de eucalipto.

Todas las actividades de esta investigación se justifican debido a que actualmente en Venezuela no existe una industria encargada de la producción de aceite esenciales, así mismo, se necesita establecer bases concretas en el uso de la tecnología supercrítica como alternativa para la obtención de aceite esenciales de matrices vegetales a nivel comercial.

## ***PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA***

Los aceites esenciales son productos aromáticos obtenidos de materias primas vegetales, tales como hojas, frutas, raíces y madera de muchas plantas estacionales o perennes. Generalmente son de composición compleja que contienen alcoholes, aldehídos, cetonas, fenoles, ésteres, éteres, y terpenos en variadas proporciones. Se conocen cerca de 3.000 aceites esenciales, de los cuales aproximadamente 300 son de importancia comercial y son en gran parte cultivadas para explotación agrícola, y unos 26 aceites esenciales son obtenidos a partir de fuentes salvajes silvestres. Debido a su aroma y naturaleza altamente volátil, los aceites esenciales se han utilizado tradicionalmente como materias primas básicas en perfumes, alimentos y productos medicinales. También se utilizan como antisépticos, desodorizantes, desinfectantes y en la condimentación de alimentos y de bebidas. (FAO, 2003)

La comercialización de aceites esenciales y oleorresinas en la unión europea produjo cerca de 653 millones de dólares, con una estimación de llegar a manejar cerca de los 800 millones de dólares en 2009. (ProFound, 2005) En este reporte se evaluó el potencial de estos productos como aditivos de alimentos y como alimentos funcionales en dietas suplementarias, por lo cual se estima un fuerte incremento de su demanda en el mercado. Aunque cerca de 300 especies del eucalipto se han utilizado por contener los aceites volátiles en sus hojas, sólo algunas son importantes para la producción comercial de aceites esenciales, siendo mayormente los ricos en 1,8 cineol utilizados en productos medicinales. El contenido del aceite (en hojas) varía a partir de 0.8 al 4 % y se pueden obtener entre 200 y 400 kilogramos de aceite por hectárea. Su precio es relativamente bajo como se puede observar en la Tabla N° 1.

La producción anual mundial de todos los tipos de esencias de eucalipto se estima en 5.000 toneladas, de las cuales cerca de 63 por ciento son aceite medicinal, 33 % es aceite de perfumería y 4 % corresponden a aceites industriales. La producción y el comercio del mundo es dominada por la República Popular de China, en donde el eucalipto se ha plantado sobre un área de 670.000 has. Produce, en un



promedio, 3.000 toneladas de esencia de eucalipto por año, que es 65 a 75 por ciento de producción global. Las exportaciones de china, principalmente a Francia y a Alemania, están en el orden de 1.600 a 2.000 toneladas anualmente y proporcionan por lo menos 70 por ciento de comercio mundial (Kunshan, 1991; Coppen y Hone, 1992). Este país junto a Portugal, India, Sudáfrica, Australia, Swazilandia, Chile y España son los países productores con más presencia en el mercado de aceite esencial de eucalipto. El precio de mercado actual para la esencia de eucalipto de origen china es de 3 dólares por kilogramo (cif) con respecto a 5.10 dólares por kilogramo durante 1991 y a 9.50 dólares durante 1988 (Copper y Hone, 1992). Este bajo costo es debido al excedente de producción y a la acumulación de producto.

**Tabla N°1.** Estadísticas de producción y precios de aceite esencial de eucalipto 2004.  
(Manual de mercadeo, 2004)

Producto	Precio (Dólares/Kg)		producción obtenida			Cantidad Producto (l)
	Fuente Orgánica	Fuente Sintética	Ton/ha	% de aceite	Aceite kg/ha	
<b>1,8 cineol</b>	12	4-6	20-30	1-4	200-400	20
<b>geraniol</b>	80-120	45-55	20-40	0.1-0.2	20-30	210

Con la tendencia de aumento para la preferencia de productos naturales, la demanda para las fragancias naturales y los productos medicinales de origen natural continúan creciendo, a pesar de que una parte considerable del mercado está siendo compartida actualmente por los substitutos sintéticos. Estos substitutos tienen ventajas de costes de producción más bajos y fuente de producción constante y estandarizada, sin embargo debido a la presión cada vez mayor hecha por muchos aceites esenciales naturales frente a los sintéticos ha hecho que el mercado estime más su obtención por medios naturales y aumentados los controles de calidad.

En nuestro país de acuerdo a las cifras gubernamentales se puede apreciar un aumento en la importación de aceite esencial de eucalipto (INE, 2007), como se ve

reflejado en la Tabla N° 2. Basados en estos datos se calculo el aumento de volumen importado a una tasa interanual del 20,16 %, lo que conlleva a un aumento proporcional en cuanto al precio del 17 %.

**Tabla N° 2.** Estadísticas de importación y precios de aceite esencial de eucalipto 2006 (INE, 2007)

<b>Producto: Aceite esencial de Eucalipto</b>		
<b>Año de Importación</b>	<b>Importación (Kg)</b>	<b>precio unitario (Bs)</b>
1998	893	6476,08
1999	2415	4339,36
2000	2183	4408,91
2001	1309	7915,33
2002	746	12295,56
2003	3265	11754,70
2004	2827	15773,25
2005	2414	19762,34
2006	3880	22736,70

### **FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

Actualmente, los constantes avances tecnológicos obligan a abordar técnicas y procedimientos innovadores para el tratamiento de las sustancias básicas de cualquier producto. Es por ello, que la búsqueda de nuevos procesos que minimicen los problemas asociados a la extracción de aceites esenciales o esencias, con costos más bajos y rendimientos superiores es tan importante. Se ha demostrado que la extracción supercrítica (ESC)) empleando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como solvente, permite obtener un mayor rendimiento en los compuestos de interés, además este solvente es compatible con el ambiente, eficiencia para la extracción y fácilmente recuperable.

El hombre ha obtenido y cultivado desde tiempos ancestrales plantas para utilizarlas como fuente de aromas, perfumes y medicinas. Los aceites esenciales son

conocidos por su uso en el arte culinario, como bálsamos y antisépticos en el tratamiento de dolencias, e incluso en ceremonias religiosas como odorizantes. Actualmente, el incremento de la demanda de aceites esenciales debido a sus propiedades físico-químicas y curativas por parte de industrias farmacológicas, para la elaboración de productos de consumo humano, ha incentivado el estudio e implementación de nuevas técnicas de extracción, síntesis y estabilización de estos compuestos con métodos más eficaces, usando solventes mas efectivos y fácilmente recuperables, siendo (ESC) una de las técnicas mas promisorias.

El aceite esencial de eucalipto se obtiene convencionalmente a partir de las hojas frescas, extrayendo los aceites esenciales vía reflujo con vapor de agua, metodología con la que se degradan gran parte de los compuestos antisépticos, bactericidas y antiinflamatorios, perdiendo la estabilidad con el tiempo y desnaturalizándolo rápidamente. Al realizarse la extracción vía ESC se incrementa el valor agregado, debido a que las condiciones de extracción son menos severas térmicamente, manteniendo los compuestos extraídos sin ser desnaturalizados.

El aceite de eucalipto se usa comúnmente como descongestionante y expectorante en infecciones respiratorias del tracto superior o inflamaciones, así como para varias afecciones músculo esquelético. Este aceite se encuentra en muchos jarabes y pastillas para chupar, así como en inhaladores de vapor y ungüentos tópicos de venta libre. Los veterinarios usan el aceite de manera tópica por su indicada actividad antibacteriana. Otras aplicaciones incluyen su uso como un aromático en jabones y perfumes, como saborizante de alimentos y bebidas, incluso como un solvente de uso odontológico e industrial. Actualmente, se carece de evidencia científica de buena calidad. Este contiene entre 70-85% de 1,8-cineol (eucaliptol), el cual se encuentra presente en otros aceites de plantas. El eucaliptol se usa como ingrediente de algunos enjuagues bucales y preparados dentales como un solvente endodóntico por sus propiedades antibacterianas. El enjuague bucal Listerine® es una combinación de aceites esenciales (eucaliptol, mentol, timol, salicilato de metilo), que ha demostrado su eficacia en la reducción de la placa dental y la gingivitis. El uso

tópico del aceite de eucalipto o por inhalación en concentraciones bajas puede ser seguro, aunque existe una potencial toxicidad letal reportada consistentemente en el uso oral, también reportada cuando se usa como inhalador.

En el presente trabajo de grado, se evaluarán los factores operacionales como presión (1000 a 1800 psi) y temperatura (40 °C a 60 °C), para definir aspectos como calidad, rendimiento y estabilidad. Posteriormente, se realizará un estudio de factibilidad técnica para el diseño y evaluación de un sistema modular como incentivo a la investigación de nuevos mercados evaluando ciertos parámetros esenciales hasta llegar al producto final.

### ***JUSTIFICACIÓN***

Actualmente, existen muchas técnicas de extracción clásicas tales como extracción líquido-líquido, extracción Soxhlet, las cuales presentan diversos inconvenientes, lo que ha justificado el interés, desde hace una década hacia la extracción con fluidos supercríticos como solventes, ya que reduce posibles trazas de compuestos tóxicos al eliminar el solvente orgánico y reduciendo el número de pasos requeridos para lograr el producto en los procesos convencionales.

El uso de ESC con aceites esenciales usando el dióxido de carbono supercrítico (CO<sub>2</sub>), es una tecnología muy atractiva comparada con los procesos convencionales de extracción debido a la calidad del producto. Es por ello que el conocimiento de los mecanismos de transferencia, así como los parámetros de la cinética y las restricciones termodinámicas de la extracción a través de una matriz vegetal con el fin de reducir los gastos energéticos, el costo de los solventes, aumentar la selectividad del proceso, disminuir el tiempo de operación y lograr un proceso industrialmente flexible permitiendo hacer el proceso económicamente viable.

En el caso del aceite esencial de eucalipto la metodología convencional de extracción consiste en extraer el aceite esencial por la técnica de arrastre con vapor

por un tiempo aproximado de 5 horas, luego de lo cual se obtiene un aceite de muy baja calidad que es necesario llevar a una columna de rectificación de donde se extraen los cortes correspondientes al 1,8 cineol para luego llevarlo a un proceso de separación por enfriamiento. Todo esto lleva a un consumo de energía muy elevado y muy baja calidad del producto.

### ***OBJETIVO GENERAL***

Realizar el estudio de la extracción del aceite esencial de Eucalipto (*Eucalyptus sp*) con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en condiciones supercríticas como solvente para el diseño y escalamiento de una planta modular de extracción de aceites esenciales.

### ***OBJETIVO ESPECÍFICOS***

- a) Revisar la bibliografía existente acerca del proceso de extracción con dióxido de carbono en condiciones críticas a nivel de planta piloto.
- b) Estudiar las características del aceite esencial de eucalipto, usos y aplicaciones en la industria para la formulación de productos comerciales.
- c) Determinar las condiciones de la materia prima (hojas de eucaliptos) para la extracción de sus aceites esenciales.
- d) Realizar el montaje a escala piloto del proceso de extracción supercrítica.
- e) Identificar los componentes del aceite esencial de Eucalipto de las especies disponible en Venezuela y la variación de composición respecto a las condiciones de tratamiento de la materia prima y de operación en la extracción (presión, temperatura y flujo).
- f) Desarrollar el estudio estadístico del proceso de extracción a escala piloto, a fin de determinar la variación del rendimiento del aceite esencial de eucalipto.
- g) Determinar el rendimiento del proceso de extracción de aceite esencial de eucalipto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en condiciones críticas a escala de planta

piloto observando variables analíticas como concentración y calidad del compuesto en la mezcla extraída.

- h) Establecer un esquema de comparación del rendimiento obtenido en la extracción del aceite esencial de eucalipto con y sin etanol.
- i) Determinar condiciones óptimas de extracción del aceite esencial de eucalipto para el diseño y escalamiento del sistema modular.
- j) Determinar la estabilidad de los extractos obtenidos por el método de extracción con fluidos supercríticos.
- k) Determinar la factibilidad técnica y económica del diseño y escalamiento de un sistema modular para la extracción de aceites esenciales *in situ* mediante el uso de los aceites esenciales de eucalipto.
- l) Realizar el análisis de las pruebas experimentales, establecer las conclusiones y recomendaciones del trabajo especial de grado.

## ***CAPÍTULO II***

### ***ANTECEDENTES***

Existe una gran cantidad de publicaciones donde se reporta el uso de fluidos supercríticos, en la extracción de diversos compuestos orgánicos partiendo de hojas, tallos, corteza, frutas, flores y raíces de plantas, así como de caracterización de extracto obtenidos con diferentes métodos de extracción. En otras publicaciones se determinan las condiciones a la cuales se favorece la extracción de un tipo u otro de compuesto presente en la matriz vegetal y también existen trabajos en los que se busca evaluar los efectos de las variables sobre la extracción y optimización de los valores de estas variables, como por ejemplo la extracción del aceite esencial de romero con CO<sub>2</sub> supercrítico y vapor de agua en el que se encontró que los extractos obtenidos se diferencian en función de los métodos de extracción (Reverchón, 1992).

En otra investigación se emplearon hojas de salvia como modelo de matriz vegetal para producir aceite esencial mediante la extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico, además, se evaluó el efecto de algunos parámetros del proceso en cuanto a la composición del extracto, siendo la densidad del CO<sub>2</sub>, el tiempo de extracción y la densidad del solvente los mas relevantes. El análisis químico del aceite de salvia a diferentes tiempos también evidenció grandes variaciones a lo largo del proceso, Además, la extracción mostró un gran número de compuestos con peso molecular mayores que el de los constituyentes del aceite esencial (Reverchón, 1995).

Posteriormente en 1998, se analizaron la influencia de diferentes métodos de extracción en la composición de los aceites esenciales principalmente de las familias de la especie *Lamiaceae* y *Asteraceae*. Al comparar la composición del aceite obtenido por diferentes métodos, determinaron que en ciertos casos, la extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico resultaba ventajosa porque producía extractos ricos en ésteres.

En la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, desde hace más de una década se han venido realizando estudios acerca de los

procesos de extracción utilizando fluidos en estado supercrítico, vinculadas al proceso de extracción de aceites esenciales de diversas especies vegetales, entre los cuales se puede nombrar la extracción supercrítica del aceite esencial de naranja (Matute, 1988). En este estudio se emplearon diferentes solventes para comparar la capacidad de extracción de los mismos, se analizó la capacidad del dióxido de carbono como solvente crítico y se compararon las características del aceite esencial extraído con una muestra comercial (patrón), de las cuales derivaron las siguientes conclusiones: El etanol como solvente supercrítico puro no es recomendable porque promueve la descomposición del aceite esencial. Los aceites esenciales extraídos con CO<sub>2</sub> son libres de impurezas, ya que éste se evapora totalmente a condiciones ambientales.

En 2001 se estudió la extracción supercrítica de aceite esencial de *Murralla paniculata* con dióxido de carbono, donde se concluyó que el aceite esencial obtenido es de mejor calidad que los obtenidos por extracción con solventes como hexano y éter de petróleo.

En Mozambique en el año 2001, se hizo un estudio comparativo de la obtención de aceite esencial de *eucalipto camaldulensis* por hidrodestilación y por extracción supercrítica donde se concluyó que dependiendo de las condiciones de operación a las cuales se hacia la extracción se obtenían diversas composiciones de los compuestos extraídos haciendo un barrido de los factores que influyen en el proceso de extracción supercrítica de eucalipto (Da Cruz, 2002). Los reportes de esta publicación, así como las condiciones de extracción de los compuestos, en otras variedades de eucalipto, son la base para determinar los rangos de operación a analizar utilizando el diseño experimental ajustado a un planteamiento estadístico.



## ***FUNDAMENTOS TEÓRICOS***

### ***Aceites Esenciales***

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 arsénico, curando con ellos la peste negra, escorbuto y tuberculosis, en la actualidad éstos se siguen utilizando. Paracelso utilizaba aceites esenciales destilados de plantas medicinales de uso culinario, relacionándolos con el concepto de la quinta esencia, 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, siendo comparada con el alma y los cuerpos divinos.

La definición mas sencilla de un aceite esencial o esencia (ambos términos se consideran sinónimos) es que son compuestos que se producen como parte del metabolismo de un vegetal, siendo los terpenos los principales compuestos que están asociados o no a otros componentes, los cuales en su mayoría son volátiles generando en conjunto el olor característico de dicho vegetal.

Los aceites esenciales son aceites aromáticos u olorosos (algunas veces semi-líquidos o sólidos), que se obtienen a partir de diversas partes de una planta: flores, brotes, semillas, hojas, ramas, cortezas de árboles, hierbas, maderas, frutas y raíces.

Los aceites esenciales son la quinta esencia de la planta, es decir sus hormonas vegetales, constituyen la reserva energética que ayuda a proteger y reforzar la inmunidad de la especie vegetal. Se ha propuesto que una función puede ser la de atraer los insectos para la polinización, o para repeler a los insectos nocivos, o puede ser simplemente un producto metabólico intermedio. Con frecuencia se confunde 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) ( Bandoni, 2000).

### ***Principales componentes de los aceites esenciales***

Los aceites esenciales están compuestos por una mezcla generalmente de terpenos, que están asociados o no con otros componentes como esterés, alcoholes, aldehídos, cetonas, acetales, fenoles, glucósidos, ceras, hidrocarburos lineales, ácidos grasos, alcaloides, cumarinas, esteroides y una cada vez más heterogénea variedad de compuestos heterocíclicos, donde la mayoría de ellos son volátiles y generan en conjunto el olor de dicho vegetal) (Bandoni, 2000).

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. 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 de elevado peso molecular, pero tanto las grasas como los aceites son solubles en disolventes orgánicos apolares o poco polares e insolubles en agua.

Entre la amplia gama de constituyentes químicos que pueden ser identificados en los aceites esenciales, están presentes los hidrocarbonatos terpénicos, alcoholes simples, aldehídos, cetonas, fenoles, esterés, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgánicos, lactosas, cumarinas, etc. Algunos de estos compuestos se presentan en mayor concentración y son conocidos como componentes mayoritarios. Igualmente, aquellos que se presentan en bajísimas concentraciones son conocidas

como componentes minoritarios. Como ejemplo tenemos el 1,8 cineol (eucaliptol), que es un componente principal del aceite de eucalipto, el cual está presente en una concentración promedio del 80 por ciento, sin embargo, este componente también está presente en el aceite de bergamota como componente minoritario, con concentraciones en torno al 0,002 por ciento.

Los aceites de las hojas de eucalipto están formados por una compleja mezcla de componentes, envolviendo de 50 a 100 de estos compuestos orgánicos volátiles, dentro de las que se destacan los hidrocarbonatos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y ésteres (Doran, 1991).

Los aceites esenciales son generalmente producidos por estructuras secretoras especializadas, tales como, pelos glandulares, células diferenciadas, canales oleíferas en bolsas específicas. Estas estructuras pueden estar localizadas en algunas partes específicas de toda la planta (Spitzer, 1999).

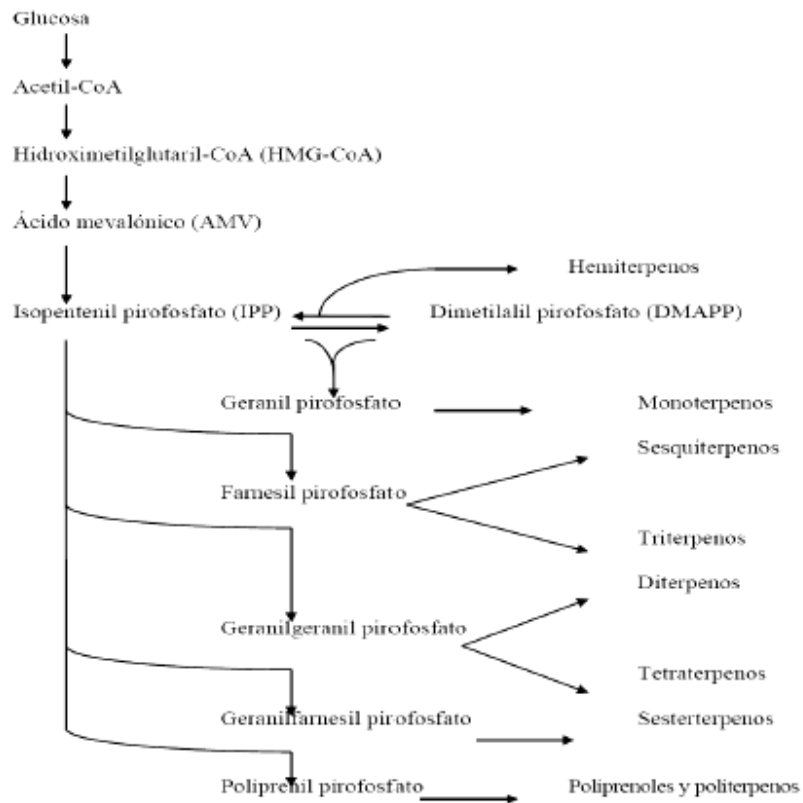
La biosíntesis y acumulación de aceite esencial ocurre por lo general en las células epidérmicas modificadas, aunque dependiendo de la familia o género también pueden acumularse en otras estructuras como tallos, raíces, flores y frutos. Las glándulas de aceite están formadas, por una célula basal localizada en la epidermis y una célula peduncular sobre la que se sitúan las células secretoras, protegidas por una cutícula globular en cuyo interior se acumula el aceite esencial. La biosíntesis de monoterpenos ha sido localizada en estas células secretoras de las glándulas en especies *lamiaceae*. Aunque una misma especie puede presentar distintos tipos de tricomas con distintas funciones, en el caso de los glandulares de especies aromáticas, siempre se utilizan para el almacenamiento de los compuestos volátiles que caracterizan su fragancia (Bandoni, 2000).

El interés suscitado por los aceites esenciales desde su conocimiento se puso de manifiesto a partir del siglo XIX cuando comenzaron los análisis de estas mezclas complejas que conducirían al aislamiento y caracterización de sus compuestos.

Actualmente se ha comprobado que los aceites esenciales están constituidos por componentes volátiles o metabolitos secundarios sintetizados a partir de una ruta metabólica. La ruta metabólica se inicia por condensación de dos moléculas de AcCoA, dando acetoacetil-CoA, el cual se condensa a su vez con otra molécula de AcCoA originando 3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA. Este compuesto se reduce para convertirse en ácido mevalónico (3,5-dihidroxi-3-metilvaleriánico) y posteriormente por fosforilación y descarboxilación, en isopentenilpirofosfato (IPP), el cual por isomerización da lugar a dimetilalil-pirofosfato (DAMPP) compuesto altamente reactivo. La condensación, mediante unión "cabeza-cola" de estos dos últimos compuestos origina el geranil-pirofosfato (GPP) que posee 10 átomos de carbono y es precursor de un gran número de principios activos vegetales (monoterpenos, iridoides, algunos alcaloides, etc). El acoplamiento a este GPP de nuevas unidades de IPP origina moléculas de mayor peso molecular, incrementándose el número de carbonos de cinco en cinco: sesquiterpenos (C-15), diterpenos (C-20), triterpenos (C-30), etc. Desde el punto de vista farmacéutico, los grupos de principios activos de naturaleza terpénica más interesantes son: monoterpenos y sesquiterpenos, los cuales son constituyentes de los aceites esenciales, derivados de monoterpenos correspondientes a los iridoides, lactonas sesquiterpénicas, que forman parte de los principios amargos, algunos diterpenos que poseen actividades farmacológicas de aplicación terapéutica y por último, triterpenos y esteroides entre los que se encuentran las saponinas y los heterósidos cardiotónicos. En la Figura N° 1 está descrita la ruta metabólica de los vegetales.

El eucalipto contiene en el aceite esencial principalmente monoterpenos como el  $\alpha$ -pineno, limoneno, etc., y sesquiterpenos, pero el componente mas abundante (al menos en un 70 %), es un óxido terpénico, el 1,8 cineol (eucaliptol).

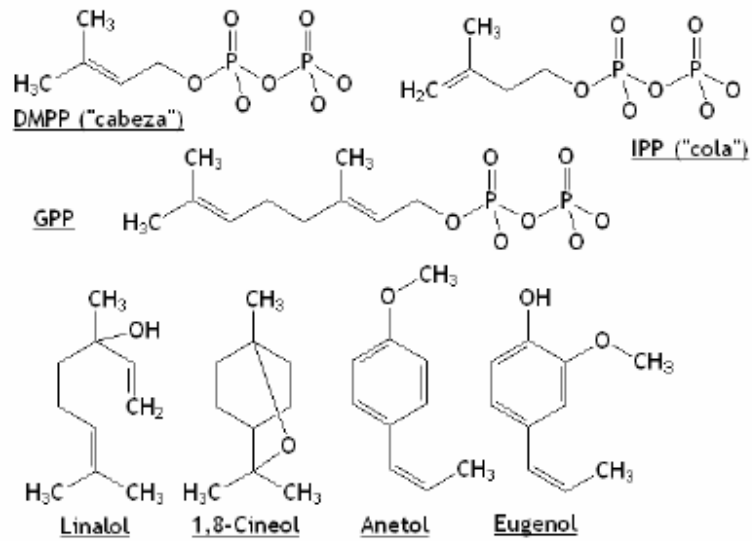
Las hojas de eucalipto contienen además ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, triterpenos y unos compuestos llamados euglobales que son terpenoides aromáticos. En la Figura N° 2, se pueden observar varias de las estructuras de los terpenos principales.



**Figura N° 1.** Ruta metabólica para la producción de los componentes de los aceites esenciales. (propia autoría)

Los aceites esenciales también se caracterizan de acuerdo al proceso por el que fueron obtenidos ya sea por destilación, hidrodifusión, prensado o extracción con solvente. De acuerdo a estas características se clasifican en:

Aceite esencial concreto: en aquel aceite obtenido por extracción de material de plantas aromáticas frescas con solvente hidrocarburos. Luego estos solventes son removidos obteniéndose un extracto sólido con alto contenido de aceite esencial.



**Figura N° 2.** Principales Terpenos de interés (1,8 cineol).

Aceite esencial absoluto: es el aceite tenido por medio de la extracción del aceite esencial concreto con etanol. Se enfría la extracción etanólica a temperaturas por debajo de los 15 °C, temperatura en la cual solidifican las ceras y luego se evapora el solvente a vacío obteniendo una fracción semi líquida, rica en aceites esenciales (Bandoni, 2000).

***Factores que afectan la esencia de un vegetal:***

Existen factores que afectan la calidad y la cantidad de aceite esencial producido por una planta, entre los más significativos:

Volatilidad y solubilidad: Los aceites esenciales contienen aromáticos volátiles livianos y pesados, los cuales se van liberando a medida que se van extrayendo las fracciones por los procesos extractivos.

Factores metabólicos: el metabolismo de la planta afecta al aceite esencial, a medida que se va eliminando la mayor cantidad de agua queda inactiva y finalmente

se inhiben los procesos enzimáticos obteniéndose finalmente la estabilidad del aceite esencial.

Ubicación en tejidos: La extracción del aceite esencial dependerá también de la parte de la planta de donde se obtiene, la cual afecta la calidad, propiedad y estabilidad de estos productos naturales. 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 puede ver una 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.

### ***Propiedades fisicoquímicas destacables***

Las más importantes ya fueron citadas a través de varios párrafos anteriores, como su volatilidad, su inestabilidad ante la luz y el oxígeno, ante la presencia de oxidantes, reductores, medios con pH extremos, o trans de metales que pueden catalizar reacciones de descomposición, etc. Esta inestabilidad, que resulta en un problema para la conservación o formulación de las esencias, puede ser un factor interesante cuando se trata de utilizarlas para la semi-síntesis química, pues una molécula inestable es una molécula reactiva, y solamente es necesario fijar las condiciones para poder aprovechar esta reactividad química de la productos

aromáticos y orientar su transformación hacia productos deseables. Otra propiedad destacable de los constituyentes de una esencia es sus variabilidades estructurales, lo que permite generar por semi-síntesis estructuras novedosas. En cuanto a sus solubilidades, tienen la particularidad de ser solubles en medio no polar (son más liposolubles cuanto mayor contenido de monoterpenos contengan), también suelen tener una alta solubilidad en etanol, lo que es ampliamente explotado en la elaboración de fragancias y extractos hidroalcohólicos para las industrias farmacéutica y cosmética. Para tales fines también suelen aprovecharse sus solubilidades en agua: agua de rosas, de azahar.

Los aceites esenciales refractan a la luz polarizada, propiedad que es usada para el control de pureza, pues debido a ello poseen un índice de refracción característico. También presentan un poder rotatorio característico, en razón de que poseen en su composición numerosos productos ópticamente activos. Poseen una densidad normalmente menor que la del agua, excepto algunas esencias como la de clavo, y en general son líquidos (la esencia de palo santo: Ruinesia sarmiento, es una excepción) traslúcidos y amarillentos o pardo amarillento (algunas esencias poseen un color muy particular, como el azul de la manzanilla alemana *Matricaria recutita*, o el verde de la bergamota) (Bandoni, 2000).

### ***PROCESAMIENTOS INDUSTRIAL PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES***

Las esencias y aceites esenciales que se ofrecen en el mercado, pueden ser sometidas a una serie de procesos industriales con el objeto de mejorar sus características organolépticas, concentrar sus componentes útiles, facilitar su procesamiento industrial, o simplemente homogeneizar su calidad. Los tratamientos más comúnmente utilizada son:



Rectificación: Es el proceso más común: consiste en fraccionar mediante una columna de rectificación el aceite esencial, obteniéndose porciones que son analizadas individualmente.

Fraccionamiento: Es similar a la rectificación, pero en este caso se hace una partición más específica, en función de la composición de la esencia.

Descerado: Es el proceso mediante el cual las esencias cítricas son despojadas de las ceras del epicarpio de los frutos que son extraídas además de la fracción volátil terpénica, por medio del prensado en frío, y no por arrastre con vapor. Estas ceras pueden aportar una cierta fijación al olor de los cítricos agregados en una fragancia. Sin embargo tienen el inconveniente de ser muy poco solubles, por lo que suelen precipitar. Para evitar esto las esencias cítricas obtenidas por medio del prensado en frío pueden descerarse, que normalmente se realiza por simple enfriamiento, (a temperatura ambiente o menor), ya que son sustancias sólidas o semisólidas, facilitando su precipitación para luego finalmente filtrarlas.

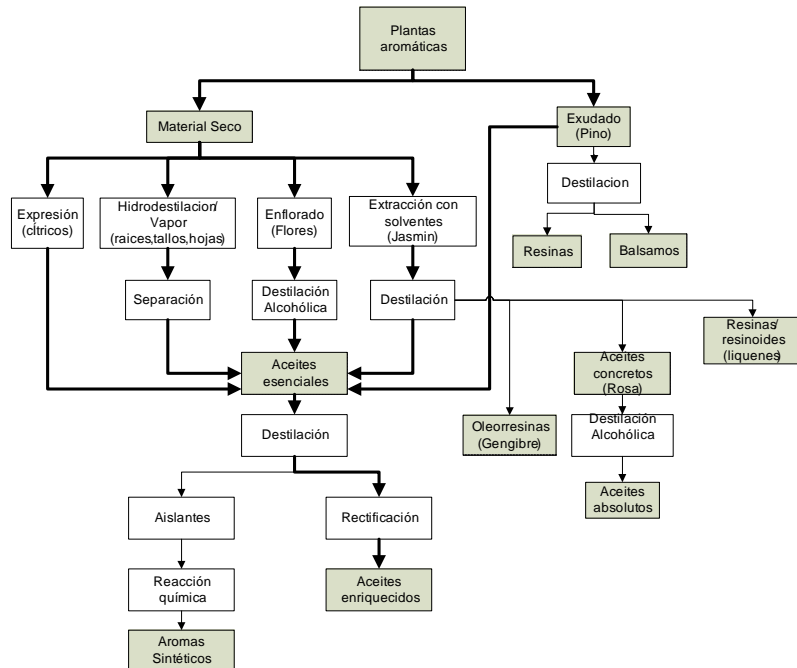
Filtración: Es una separación mecánica que se realiza para separar las impurezas que se vienen mezcladas con los aceites esenciales, como partes de plantas, insectos, restos de agua, sedimentos de las paredes de los envases empleados, etc. Para eliminarlos se realiza un filtrado, muchas veces con la ayuda de tierras filtrantes, o materiales que retienen el agua residual (sulfato de sodio anhidro, carbonato de magnesio, cloruro de calcio, etc.).

Reacciones: Sin pretender hacer una verdadera síntesis de química fina a partir de una esencia, existen muchas reacciones químicas elementales que permiten obtener nuevos productos aromáticos, con mayor valor agregado, con notas olfativas más agradables, y sin necesidad de mucha tecnología o de costosos reactivos. Una de estas reacciones es la estandarización, el cual no es un proceso industrial en si. Surge como una necesidad de normalizar la calidad de un producto como las esencias, debido a su origen natural y a la infinidad de variables que modifican sus

características. Para cumplir con las exigencias de la industria, cada lote de esencia debería tener las mismas especificaciones. Independientemente del año o tiempo de cosechado. Para ello se pueden hacer mezclas de distintas calidades, o agregar compuestos presentes en la esencia para llegar a una calidad determinada. Estas esencias pueden considerarse aún como naturales, si los compuestos que adicionan también lo son, pero debe tenerse mucho cuidado en la caracterización, porque puede ser muy difícil identificar si los compuestos o las esencias agregadas a una natural, también lo son.

Aislamiento de productos específicos: Algunas esencias son comercializadas en grandes volúmenes para el aislamiento de alguno de sus componentes mayoritarios, como el eugenol de la esencia de clavo o el cedrol de las esencias de cedro. Esos aislamientos utilizan distintas técnicas específicas, como la diferencia de solubilidad o la extracción por modificaciones de pH en el caso de los fenoles.

Cristalización: Es una técnica que se usa para separar constituyentes de algunas esencias que tengan un punto de fusión relativamente bajo, como el mentol. La esencia de menta japonesa, que normalmente posee un 60-70% de mentol, es empleada para aislar este compuesto por simple enfriamiento y posterior cristalización siendo este un aprovechamiento de los aceites esenciales en la química fina. Parte de estas técnicas convencionales de extracción de aceites esenciales están plasmados en la Figura N° 3.



**Figura N° 3.** Métodos de extracción convencional de mezclas aromáticas a partir de material vegetal.

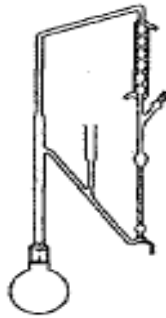
Extracción y aislamiento: Los aceites esenciales son procesados mediante los métodos nombrados anteriormente, sin embargo para obtenerlos a partir de la matriz vegetal es necesario el uso de métodos como el prensado, la destilación con vapor de agua, la extracción con solventes volátiles, enflorado y la extracción con fluidos supercríticos.

### Destilación

Destilación seca: es un proceso de degradación térmica usado para producir solamente ciertos aceites de alquitrán, En este proceso, la madera cortada (enebro, abedul, pino o cedro) se coloca en una losa cóncava en ausencia de aire y se coloca un recipiente de hierro con poco carbón y se enciende sobre la madera apilada. El calor intenso causa la degradación térmica de la madera, liberando de la madera, un aceite viscoso y de color oscuro. Este líquido de olor ahumado fuerte es recogido en un colector, dejando el material en reposo de 15-20 días, donde se separa

generalmente en tres capas. El alquitrán permanece en el fondo y una capa aceitosa flota sobre una capa acuosa. El aceite contiene el metanol, el ácido acético y otros productos de la descomposición.

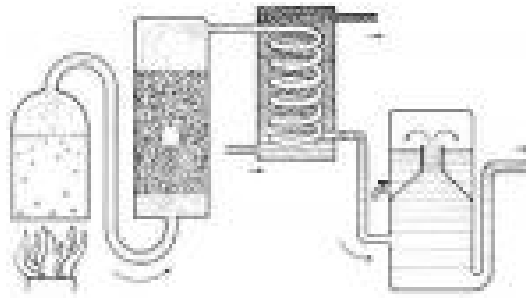
Destilación con agua: Es el método más usado en laboratorios para obtener cantidades pequeñas de aceites y en el análisis de aceites esenciales donde se usa un aparato de destilación Clevenger (ver Figura N° 4). También tiene aplicaciones industriales, donde los alambiques encendidos directamente se cargan con el material y el agua de proceso. La cantidad del material vegetal debe ser poca para que el flujo de agua pueda pasar a través de la muestra y la cantidad de agua debe ser suficiente en el alambique.



**Figura N° 4.** Aparato de destilación con agua Clevenger.

Destilación con vapor de agua: Es una mejora técnica de la destilación con agua usada principalmente por la industria rural. En esta técnica, el material vegetal se pone sobre una parrilla perforada y la destilación se realiza con vapor generado por el agua hirviendo en la parte inferior del alambique, como puede verse en la Figura N° 5. Para la generación de calor en el alambique se utilizan combustibles sólidos o líquidos. El aceite producido por esta técnica es de mayor calidad que el producido por destilación con agua, debido al hecho de que el material vegetal no está en contacto directo con el calor extremo generado en el fondo del alambique como en el caso de la destilación con agua. Por medio de esta técnica se pueden generar

rendimientos más altos de aceites, ocurre menos hidrólisis y polimerización y el proceso es más productivo.



**Figura N° 5.** Equipo de destilación con agua y vapor

Prensado: Este proceso consiste en inducir un daño físico a las glándulas del aceite esencial en la superficie de la fruta cítrica para liberar el aceite. Simultáneamente es lavado con agua y recuperado usando un separador de aceite-agua. El proceso de prensado en frío captura los aceites de las frutas cítricas. Hoy en día, hay tres procesos importantes que se utilizan para extraer los aceites de la fruta cítrica en la escala comercial. Éstos son el Pellatrice, el Sfumatrice y el proceso que se aplica con la máquina de afeitado de cáscara. Este último se ha convertido en años recientes en un proceso industrial estándar debido a su alta capacidad, alto rendimiento de procesamiento y alta eficiencia.

Extracción con solventes Orgánicos: Es el proceso mediante el cual el material vegetal es impregnado con solventes orgánicos, como en el caso de las flores que se colocan en placas o parrillas perforadas dentro de extractores cilíndricos de acero inoxidable con capacidad de 2000 L. Una vez que el aparato se carga con 280-350 kilogramos de materia prima la tapa es cerrada y se le adiciona bastante solvente (éter de petróleo o n-hexano) (1800L) hasta sumergir totalmente la materia prima. El solvente es puesto en contacto con la materia prima por aproximadamente media

hora, luego es decantado y evaporado. Posterior a este proceso se realiza un segundo lavado con el mismo solvente (1800 L), durante un tiempo levemente más corto (20-25 minutos). El solvente se decanta y se evapora otra vez en el mismo evaporador. El tercer lavado que es el más importante y más corto y se realiza de manera semejante. El solvente residual en el material agotado es retirado por inyección directa de vapor y es recuperado dirigiéndolo al tanque de recirculación. De este modo el evaporador concentra el equivalente de 6 o 7 cargas hasta un volumen de aproximadamente 200 litros. Esta "solución concentrada" entonces es filtrada al vacío. La destilación al vacío se realiza para quitar los rastros del solvente para obtener un producto aceptable. La pasta líquida coloreada es muy olorosa, se obtiene en el fondo del evaporador al vacío, calentando a un grado que varía según la materia prima. Todos estos productos obtenidos por la extracción con solventes orgánicos presentan un problema para aplicaciones en perfumería porque no son totalmente solubles en etanol a 95 %, la cual sirve de base para los perfumes. Esto hace necesario la extracción del extracto con alcohol, bajo ciertas condiciones de mezclado y temperatura, para hacerlos solubles en alcohol. A estos productos se llaman "absolutos".

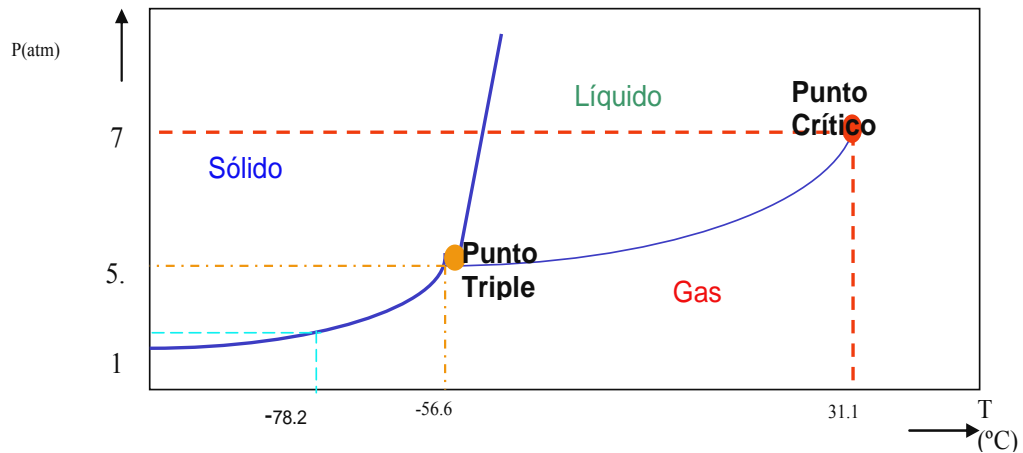
Extracción con solventes no-volátiles: El proceso consiste en extraer los aceites esenciales contenidos en las frutas con solventes de muy baja volatilidad. Se utilizan dos solventes no volátiles por excelencia los cuales son: sebo de carne de vaca, como agente duro y graso o manteca de cerdo, como el agente suave. Estas dos grasas animales deben ser muy puras. Incluso para su utilización se debe preparar una mezcla especial con un agente natural antioxidante tal como goma del benjuí o de la flor de anaranjada para evitar que se vuelva rancio, ya que sería catastrófico en la etapa de producción. Estas dos grasas, cuando están mezcladas juntas en cantidades fijas y tratadas con el agente antioxidante, se llaman "preparado ht". Esta grasa preparada es el solvente no-volátil graso usado en la elaboración de pomadas preparadas con y sin el uso de calor.

## ***EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA***

### ***Fluidos supercríticos***

Un fluido supercrítico es una sustancia que está por encima de su punto crítico. El punto de ebullición de un líquido se define como la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión externa. Sin embargo si la presión sobre un líquido se incrementa el punto de ebullición se eleva hasta llegar a un punto llamado punto crítico; donde respectivamente la presión y la temperatura se llaman presión crítica y punto crítico y es característico de cada sustancia. El fluido en esta región no es ni un líquido verdadero ni un vapor verdadero, pero tiene características de ambos. Por encima del punto crítico el fluido no condensa de líquido, independientemente de la presión que se aplique, ni ebullición, independientemente de la temperatura que se aplique, como se puede apreciar en la Figura N° 6. Se muestran los equilibrios de los estados sólido, líquido y gas del dióxido de carbono como una función de la presión y la temperatura. Es por ello que el concepto de fluido supercrítico es ambiguo, es decir existe una transición continua del líquido al fluido supercrítico por aumento de la temperatura a presión constante (siguiendo las líneas punteadas en la Figura N° 6) o del gas al fluido supercrítico por incremento de la presión a temperatura constante (siguiendo las líneas horizontales de la Figura N° 6).

Los fluidos supercríticos tienen propiedades muy interesantes y potencialmente útiles para la extracción. La densidad de muchos fluidos críticos es similar a la de los solventes líquidos, por lo tanto muchas sustancias se disuelven en ellos. También tienen coeficiente de difusión muy parecidos a los de los gases, por lo que son capaces de transportar los solutos disueltos a través de los materiales muy rápidamente, y la baja viscosidad de los fluidos supercríticos es muy parecida a la de un gas, por lo que le permita fluir fácilmente a través de pequeñas aperturas o entre las propiedades más fuertes de los fluidos supercríticos está la ausencia de meniscos, esto se debe a que los fluidos supercríticos no exhiben propiedades de tensión superficial.



**Figura N° 6:** Equilibrio de los estados sólido, líquido y gas del dióxido de carbono.

El poder disolvente de un fluido supercrítico depende de su estado físico (efecto de estado), descrito por su presión, temperatura, densidad y su naturaleza química, es decir, de polaridad, su propiedad ácido-base, así como su eventual tendencia a formar enlaces por puentes de hidrógeno (efecto químico).

### ***Extracción con fluidos supercríticos***

La extracción con fluidos críticos en un proceso de separación considerado tanto una destilación alta presión, como una forma de extracción con solventes líquidos convencionales para altas temperaturas, (Hoyer, 1985). Estas particularidades son especialmente útiles para la extracción de compuestos de alto punto de ebullición, térmicamente lábiles y de alto valor agregado. Se basa en la capacidad disolvente de un gas al variar sus condiciones de presión y temperatura, y en consecuencia su densidad. De allí que al obtener las condiciones óptimas de presión y temperatura se tiene como consecuencia una solubilidad alta favoreciendo la extracción de las sustancias de interés. Debido a que este tipo de sustancias se pueden disolver a temperaturas relativamente bajas, la concentración en la fase supercrítica puede llegar a superar los 10 órdenes de magnitud por sus respectivas presión de vapor; aun cuando estas concentraciones en la fase supercrítica son

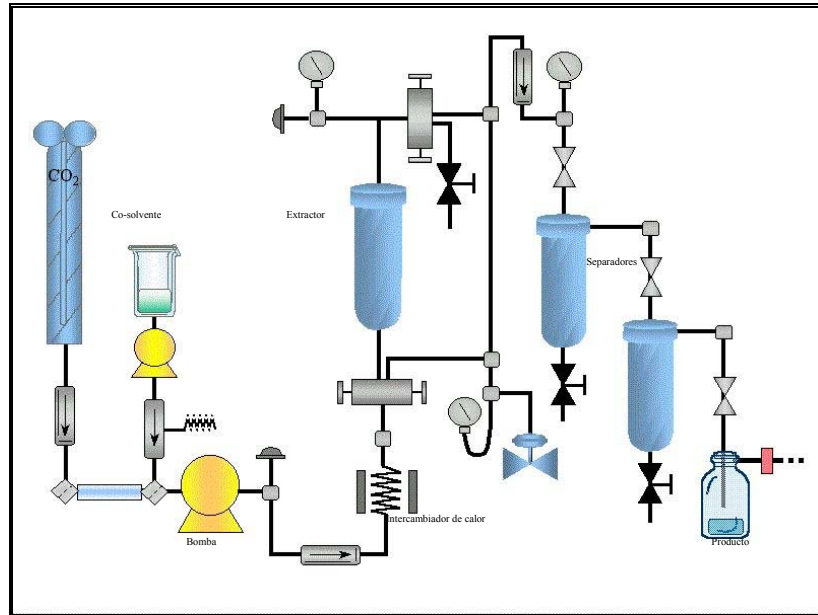


menores que las obtenidas utilizando solventes orgánicos convencionales (Peter y Brunner,1978).

Las principales ventajas de usar fluidos supercríticos para extracción es que estos son baratos, libres de contaminantes, fáciles de recircular y menos tóxicos que los solventes orgánicos. La extracción con fluidos supercríticos es conceptualmente sencilla ya que prácticamente se realiza en una sola etapa y no requiere de instrumentación sofisticada. El proceso básico consiste en comprimir y calentar el fluido supercrítico a las condiciones de extracción del recipiente e introducirlo en el extractor, el cual contiene la matriz vegetal. La corriente de CO<sub>2</sub> supercrítico (a presión y temperatura por encima del punto crítico) disuelve el soluto contenido en el extractor y la fase cargada se lleva a una válvula de reducción de presión donde por diferencia de presiones, el soluto precipita para luego ser recolectado en el separador y darle una disposición final, mientras que el CO<sub>2</sub> es recirculado y comprimido a las condiciones de extracción para su reutilización, como se puede observar en la Figura N° 7.

Los fluidos supercríticos tienen propiedades muy interesantes y potencialmente útiles para la extracción. Una de ellas es la densidad, la cual en muchos fluidos críticos es similar a la de los solventes líquidos, por lo tanto muchas sustancias se disuelven en ellos. También tienen coeficientes de difusión muy parecidos a los de los gases, por lo que son capaces de transportar los solutos disueltos a través de los materiales muy rápidamente, y la baja viscosidad de los fluidos supercríticos es muy parecida a la de un gas, por lo que le permita fluir fácilmente a través de pequeñas aperturas.

Una particularidad importante visualizada en las propiedades de estos fluidos esta la ausencia de meniscos su comportamiento, debido principalmente a que los fluidos supercríticos no exhiben tensión superficial.



**Figura N° 7.** Esquema de un sistema de extracción supercrítica

En la Tabla N° 3, se presentan las características de algunos fluidos más utilizados en condiciones supercríticas. 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. En la Tabla N° 4, se muestran algunos valores característicos de los gases y líquidos en cuanto a la transferencia de masa y propiedades de transporte, necesarias para evaluar el comportamiento supercrítico. 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.

**Tabla N° 3.** Características de algunos de los fluidos supercríticos más usados

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

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 realizarse a temperaturas moderadas y en consecuencia puede ser aplicada a sustancias de baja volatilidad, lo cual es interesante ya que abre nuevas posibilidades para las industrias del petróleo, alimentos, farmacéutica y cosmética, la energía requerida en la operación del proceso de extracción es menor que las requeridas en procesos de extracción con solventes orgánicos, es un proceso ambientalmente amigable y con estándares de calidad mayores a los métodos de extracción convencionales.

**Tabla N° 4.** Propiedades de transporte y transferencia de masa de los fluidos supercríticos

<b>Característica</b>	<b><math>\rho</math> (g / ml )</b>	<b><math>\mu</math> (g / ml s )</b>	<b>D (cm<sup>2</sup> / s )</b>
Gas. P = 1 bar T = ambiente	( 0,6 – 2 ) * 10 <sup>3</sup>	( 1 – 3 ) * 10 <sup>-4</sup>	0,1 – 0,4
Gas denso. T = T <sub>c</sub> y P=P <sub>c</sub>	0,2 – 0,5	( 1 – 3 ) * 10 <sup>-4</sup>	0,7 * 10 <sup>-3</sup>
T = T <sub>c</sub> y P = 4P <sub>c</sub>	0,4 – 0,9	( 3 – 9 ) * 10 <sup>-4</sup>	0,2 * 10 <sup>-3</sup>
Líquido. T = ambiente	0,6 – 1,6	( 0,2 – 3 ) * 10 <sup>-2</sup>	( 0,2 – 2 ) * 10 <sup>-5</sup>

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 variar sobre un amplio rango mediante la manipulación de la presión y la temperatura; es fácilmente removible del extracto y de la matriz agotada de extracción debido a su alta volatilidad.

### ***Campos de aplicación de extracción con fluidos supercríticos***

Las aplicaciones más importantes de la extracción con fluidos supercríticos están vinculadas al desarrollo y expansión de diversas áreas científicas interrelacionadas como ingeniería química, ciencias básicas, tecnología de los materiales y ciencias del medio ambiente. También tiene diversas aplicaciones en ciencia analíticas y en el campo de operaciones básicas y de reacciones químicas representando un reto para la gente de ciencia que trata de encontrar ventajas y aplicaciones de esta técnica en procesos convencionales como secado, extracción o liofilización y en sectores como catálisis, mejorando los consumos energéticos y el rendimiento en los procesos de separación al igual que en áreas asociadas a transformación química.

Las investigaciones básicas en el campo de los fluidos supercríticos se orientan hacia dos campos fundamentales como son:

- a. Investigación y conocimiento de los datos del sistema en estado de equilibrio, tanto para mezclas binarios como para multicomponentes, con el objetivo de delimitar las condiciones adecuadas para una operación eficaz y competitiva.
- b. La comprensión de los fenómenos de transporte asociados a los procesos con fluidos supercríticos de que existe escasa información y ésta no puede ser suplida por ecuaciones que estimulen las condiciones, ya que los modelos desarrollados hasta el momento son insuficientes y no se ajustan a las condiciones de estado supercrítico.

***Dióxido de carbono como fluido de extracción supercrítico***

Hasta ahora el fluido supercrítico más comúnmente usado en extracciones es el dióxido de carbono, quien tiene un buen poder solvente para moléculas no polares como los hidrocarburos, y su gran momento cuadrupolar le permite disolver algunas moléculas polares tales como alcoholes, esterés, aldehídos y cetonas, como se puede ver en la Tabla N° 5.

**Tabla N° 5.** Propiedades físicas del CO<sub>2</sub> como solvente crítico.

<b>Fluido</b>	<b>T. Crítica (°C)</b>	<b>P. Crítica (atm)</b>	<b>Densidad Crítica (g/ml)</b>	<b>Observaciones</b>
CO <sub>2</sub>	31.2	72.8	0.47	Inerte, no inflamable, no tóxico

La elección del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como solvente empleado en condiciones supercríticas obedece a varias razones entre las que se encuentran: Bajo nivel de toxicidad, inactividad química frente a los alimentos, manipulación fácil a temperatura ambiente, condiciones críticas bajas comparadas con otros solventes supercríticos, costos bajos, reutilizable y se puede disponer de esta materia prima en abundancia.

Como se ha indicado anteriormente, ligeros cambios en la presión y en la temperatura del sistema determinan grandes cambios en la densidad de los solventes supercríticos y por ende en su capacidad de solubilizar compuestos relativamente no volátiles. Aunado a esto, en experiencias anteriores 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<sub>2</sub> supercrítico, obteniéndose rendimientos en peso del orden de 5 % en cada una de ellas (Grimán, 1988; Matute, 1987; Jaramillo, 1996).

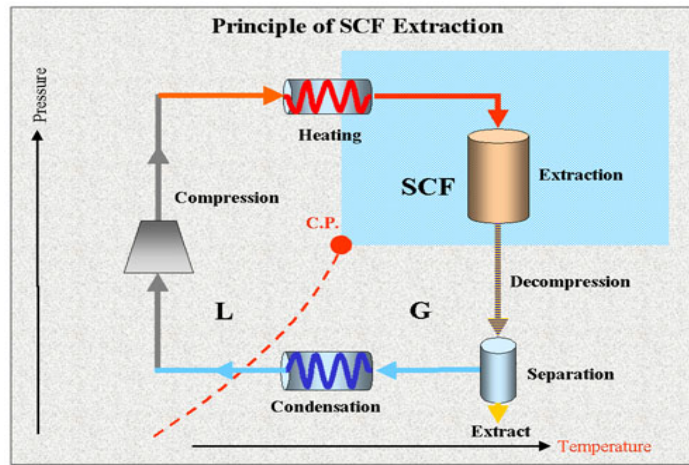
### ***Estructura básica de la extracción supercrítica con CO<sub>2</sub>***

La extracción supercrítica es un proceso de transferencia de masa basado esencialmente en la solubilidad preferencial que tienen los solventes supercríticos ante componentes específicos de una mezcla que posee compuestos de baja volatilidad.

Este proceso de extracción 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.

La extracción con fluido supercrítico para una alimentación sólida es un proceso semi-continuo, en donde la alimentación sólida es cargada en una canasta del extractor por etapas y el CO<sub>2</sub> fluye en modo continuo una vez cerrado el sistema. Frecuentemente se utiliza un co-solvente para mezclarlo con el CO<sub>2</sub> a alta presión y aumentar el poder de solvencia o la selectividad de la extracción para la obtención de compuestos 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.

La Figura N° 8 muestra, el diagrama esquemático del proceso de extracción con fluido supercrítico. 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° 8.** Diagrama básico del proceso de extracción empleando un fluido supercrítico, ISASF, Francia

***EUCALYPTUS sp.***

***Descripción***

El eucalipto es un árbol siempre verde de gran tamaño, corrientemente de 30 a 40 m de altura (aunque puede llegar a los 100 m), de ramas largas y gruesas, de tronco, por lo general, algo retorcido. La corteza, lisa y café plumiza, se desprende en largas tiras longitudinales, dejando ver el tronco de color plumizo algo azulado (Hoffmann, 1995).

En Venezuela actualmente, se cultivan las especies *Eucalyptus urophylla*, *urograndis* y *grandis*. Las cuales son de la familia *Mirtaceae*. Otros nombres populares dados son: gomero dulce, árbol contra la fiebre. La familia *Mirtaceae*, es muy amplia; comprende unos 100 géneros con alrededor de 3.000 especies de árboles y arbustos, originarios, principalmente de Sur América y Australia. *Eucalyptus sp* abarca unas 300 variedades y es el grupo vegetal más característico de la flora australiana. En Venezuela han sido introducidas muchas de estas especies siendo *E. urophylla* y *urograndis* indudablemente la que se ha plantado más profundamente con

finos maderables, para aprovechamiento de suelos pobres y erosionados, para producir madera (chapas, parquet, astillas) y son los que se ajustan mejor a las condiciones de los suelos

Sus hojas perennes, muy aromáticas; al trasluz es posible ver las diminutas bolsitas de aceites esenciales. Los árboles pueden tener dos tipos de hojas: las de las ramas nuevas, que son opuestas, anchas, acorazonadas, sésiles y de color gris-azulado; y las de las ramas maduras, que son alternas, angostas y lanceoladas, pecioladas y de color verde oscuro (Hoffmann, 1992). Sus flores, de 3 a 4 cm de diámetro, son solitarias o se asocian en pequeños grupos. La propagación del eucalipto se hace mediante semillas, de fácil germinación, buen arraigo y rápido crecimiento.

Este árbol, a pesar de no ser originario de nuestras tierras, ha sido asilvestrado mediante plantaciones forestales que buscan aprovechar su madera; así es como ocupa extensas franjas de nuestro territorio. La información de sus propiedades medicinales y de sus constituyentes se encuentra en la literatura de casi todos los continentes. Su principal componente activo es el eucaliptol, aceite esencial que se extrae de sus hojas, lugar en que se encuentra en mayor concentración. Además posee terpenos y alcoholes como el pineno, canfeno, 1,8 cineol, terpinol y eugenol; además de taninos y resinas. Presenta algunos ácidos como el valerianico (Hoffmann, 1992).

### ***Distribución geográfica***

En Venezuela por estar situada en la costa septentrional de América del Sur, frente al mar del Caribe, con una latitud que va de 0°45' a 12°12'N. Posee una amplia gama de condiciones, incluyendo bosques pluviales, sabana y montañas que han motivado durante las últimas tres décadas a diseñar ensayos con un gran número de especies de eucaliptos. Sujeto a los resultados de estas pruebas, se ha realizado la plantación en gran escala en las zonas de sabanas, al norte del Orinoco, de eucalipto urophila para la producción de madera para papel y carbón vegetal con destino a la industria metalúrgica.



### ***Suelos y Topografía***

Esta especie crece en las tierras planas o en las pendientes inferiores de los valles fértiles y profundos. Crece mejor en los suelos margosos, profundos, bien drenados y húmedos de origen aluvial o volcánico. Los suelos arcillosos son aceptables si poseen un buen drenaje. En su área de distribución natural, el eucalipto urophila crece en unos bosques abiertos y altos, en asociación con otras especies maderables como el *E. grandis*, *E. pellita* y *E. urugrandis* entre otros clones. El eucalipto crece también por lo común al margen y a veces dentro de los bosques pluviales.

### ***EXTRACCIÓN CONVENCIONAL DE ACEITES ESENCIALES DE EUCALIPTO***

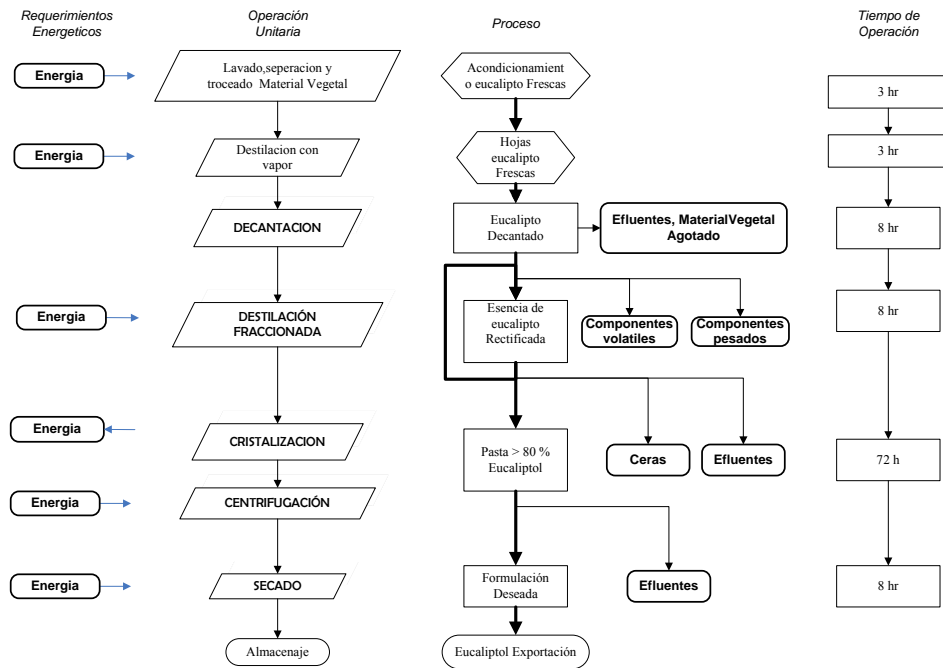
#### ***La extracción convencional***

La extracción tradicional del aceite esencial de eucalipto es obtenido siguiendo el procedimiento que se observa en la Figura N° 9, el cual se desarrolla desde la preparación del material vegetal hasta comercialización en un tiempo de 102 horas en continuo (4 días y medio), con los consecuentes costos operativos.

#### ***Recolección del material vegetal***

La cosecha se realiza tomando en cuenta los siguientes criterios: condiciones climáticas apropiadas (días despejados); recolección en las horas de menor insolación; horario de recolección según los principios activos (plantas aromáticas en la mañana y plantas medicinales con sabor amargo en las tardes). El producto cosechado debe ser trasportando en cestos o canastas (<http://www.latinoamerica.leisa.info/index.php>). La recolección de hojas consiste en un proceso derramado artificial que se inicia normalmente 18 meses después de sembrada la planta, en el cual se retira aproximadamente dos tercios del material

vegetal este proceso se aplica durante el proceso de tumba del eucalipto maderable y depende de las condiciones del clima. Este proceso por la general es más favorable realizarlo en temporada húmeda debido a que existe mayor cantidad de aceite esencial, lo cual ocurre entre los meses de octubre a marzo.



**Figura N° 9.** Métodos de extracción convencional del aceite de eucalipto (Gonzalez, 1997).

Este proceso de recolección de hojas requiere una mano de obra dividida en equipo, el primer equipo responsable del derramado de los árboles, el cual va dejando una línea de ramas juntas, como se puede apreciar en la Figura N° 10. Luego un segundo equipo es responsable de ir desgajando las ramas y un tercer equipo de responsables finalmente de acarrear y montar las ramas hasta el lugar de procesamiento. (Gonzalez, 1997).



**Figura N° 10.** Proceso de desramado para la obtención de hojas y acarreo de ramas. (Silveira,2003)

En general, antes de ser cargadas las ramas pueden estar algunas horas en el lugar de acarreamiento lo cual genera un marchitamiento de las ramas, reduciendo así la humedad lo cual es favorable pues disminuye la cantidad de agua en el sistema, pero trae la desventaja de promover la pérdida de aceites esenciales y de iniciar el proceso de fermentación, lo cual disminuye los niveles de calidad del producto.

La pérdida de humedad en un punto interesante para las empresas una vez que se ha perdido agua se puede transportar mayor volumen de hojas para destilar y consecuentemente un mayor volumen de aceite, igualmente las empresas compran material vegetal a terceros, el cual pagan por tonelada y mientras menos cantidad de agua en el material mayor volumen de aceite esencial es transportado o menor precio.

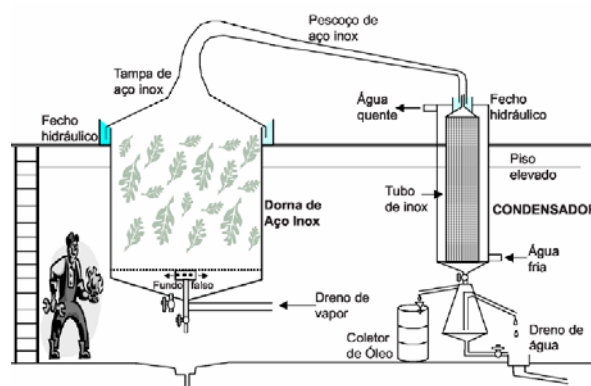
Una vez acarreadas las ramas, son montadas en los camiones y transportadas hasta la destilería de aceite esenciales, donde pueden ser descargadas de manera manual o mecanizada, como se puede observar en la Figura N° 11.



**Figura N° 11.** Proceso de carga, transporte y descarga de las ramas a escala industrial por el método tradicional (Silveira,2003)

***Proceso de extracción del aceite esencial de eucalipto.***

El proceso de extracción de aceites esenciales es realizado en destilería, la cual esta compuesta básicamente por: caldera, extractor, condensador, separador y colector de aceites. Es equipo deben estar diseñados en función del columna en de material vegetal en función del tiempo de destilado. La caldera responsable en el aprovisionamiento del vapor utilizado para la extracción del aceite esencial. El extractor donde se coloca en la matriz vegetal del cero preferiblemente de ser inoxidable debido a la naturaleza corrosiva de los aceites esenciales, tal como se aprecia en la Figura N° 12.



**Figura N° 12.** Extracción del aceite esencial de eucalipto (Silveira, 2003)

El proceso de extracción por arrastre de aceite en el condensador por medio de destilación con vapor requiere de un tiempo de 180 minutos con una capacidad de 100 kilogramos de material vegetal. El condensador es una estructura en cilíndricas en donde se genera una mezcla líquido-vapor en donde es arrastrado el aceite solubilizado. Esta mezcla sale del separador y es condensada al estado líquido en el separador donde se separa por diferencia de densidad es el agua del aceite. En la Figura N° 13, se muestra un destilador durante el proceso de extracción del aceite esencial. El aceite como es más livianos queda sobrenadante y el agua es removida por la parte inferior del separador. Del separador del aceite he llevado hasta el colector y finalmente se hace el cálculo del rendimiento. El rendimiento es calculado de manera porcentual determinando las cantidades de aceite en función del material vegetal destilado (Silveira, 2003).



**Figura N° 13.** Equipo de destilación y zona de destilado (Silveira, 2003)

Una vez realizada la destilación del material vegetal agotado es retirado como unos ganchos para alimentar la caldera y el material restante llevado a las áreas de cultivo donde se usa como abono orgánico, como se muestra en la Figura N° 14.



**Figura N° 14.** Planta de destilación de aceite, proceso de limpieza del extractor, recolección del aceite y zona de cultivo con material exhausto (Silveira, 2003)

### ***PROPIEDADES MEDICINALES***

Las hojas del eucalipto son un remedio herbario aborigen tradicional. El aceite esencial encontrado en las hojas es un antiséptico de gran alcance y se utiliza por todo el mundo para tratar afecciones de la garganta. El aceite esencial es un ingrediente común en muchos medicamentos terminados, es aromático, desodorizante, antiespasmódico, expectorante, febrífugo, hipoglicémico y estimulante. Los extractos de las hojas tienen actividad antibacteriana. El aceite esencial obtenido del eucalipto es un antiséptico de gran alcance, especialmente cuando es viejo, porque el ozono se forma en él en contacto con el aire. Tiene una acción desinfectante decidida, destruyendo las formas más pequeñas de vida. El aceite se puede utilizar externamente, aplicándolo a las heridas e infecciones de la piel, puede también inhalarse para tratar el sistema respiratorio bloqueado. Se aconseja una cierta precaución. El aceite de esta especie tiene un olor algo desagradable y se utiliza con frecuencia para los propósitos medicinales.

### ***CALIDAD DE LOS ACEITES ESENCIALES***

Uno de los factores que influyen sobre la calidad de las plantas aromáticas. Hablando específicamente de las esencias es el proceso extractivo. En primer lugar debe tenerse en cuenta que un cambio de escala en los procesos de extracción puede significar una modificación en la calidad de la esencia. Algunos de los factores que producen estos cambios son: la falta de homogeneidad en el calentamiento, el tiempo de humectación previo a la destilación misma, la utilización de distintos materiales como reservados: vidrio o metales, que pueden reaccionar con las esencias, el grado de compactación del material extraído, etc. Por este motivo deben analizarse con cautela los ensaya en escala de laboratorio. Resulta imprescindible la mayoría de las veces utilizar una escala piloto o intermedia.

Al mismo tiempo, existen otras variables propias del proceso extractivo, que repercuten ostensiblemente sobre la calidad del producto obtenido. Por ejemplo debe contemplarse el orden de salida de los componentes importantes de la esencia. Ya se dijo que no todos los componentes de una esencia tienen el mismo valor comercial existe un determinado orden de extracción (en función de sus solubilidades o de sus volatilidades), puede utilizarse esta particularidad para mejorar la calidad de la esencia. En el caso del comino por ejemplo, se extraen primero la carvona y el cuminaldehído antes que los terpenos, porque algunos de éstos están presentes en el vegetal como glicósidos. Esto hace más difícil extraerlos pues son estructuras con un alto punto de ebullición. Estos terpenos aumentan el rendimiento, pero bajan la calidad: pueden producir ácidos libres, lo que bajada el pH del medio y podría favorecer la hidrólisis de otros compuestos. Para optimizar el proceso según la esencia deseable, se realizan primero ensayos fraccionando el destilado en las primeras conviene fabricaciones y analizar cada fracción. Por análisis de cada porción se podrá conocer qué partición hacer entre las fracciones y así se optimizará la calidad del producto final. Otros parámetros que deben controlarse en forma imprescindible para homogeneizar la calidad son: el diseño del equipo extractor (tipo

de dispersores de vapor, capacidad y forma del alambique y del cabezal del mismo, material de construcción, etc.), la homogeneidad, dureza y grado de compactación del producto, la granulometría y humedad residual del material vegetal que se carga, la forma de carga y descarga del material, el volumen de carga de cede alambique y la cantidad de agua introducida, la presión de vapor empleada, el tiempo destilación, y la necesidad o no de agitación. Si bien la destilación por arrastre vapor es una técnica muy sencilla, debe ser realizada por operarios experimentados, debida cuenta de la numerosas variables que involucra.

***CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y CONTROL DE CALIDAD DE LOS ACEITES PRODUCIDOS***

La calidad de los aceites esenciales es considerada un factor básico y está vinculada directamente a su obtención, controlándose con la realización de análisis constantes de gran importancia para la evaluación de sus características, garantizando de este modo un producto con estándares de calidad para su comercialización y uso común. En la Tabla N° 7, se reúnen las recomendaciones especificadas por la organización internacional de estándares (ISO), para aceites ricos en 1,8 cineol (eucaliptol).

**Tabla N° 6.** Especificaciones de calidad para aceites ricos en 1,8 cineol (Silveira, 2003)

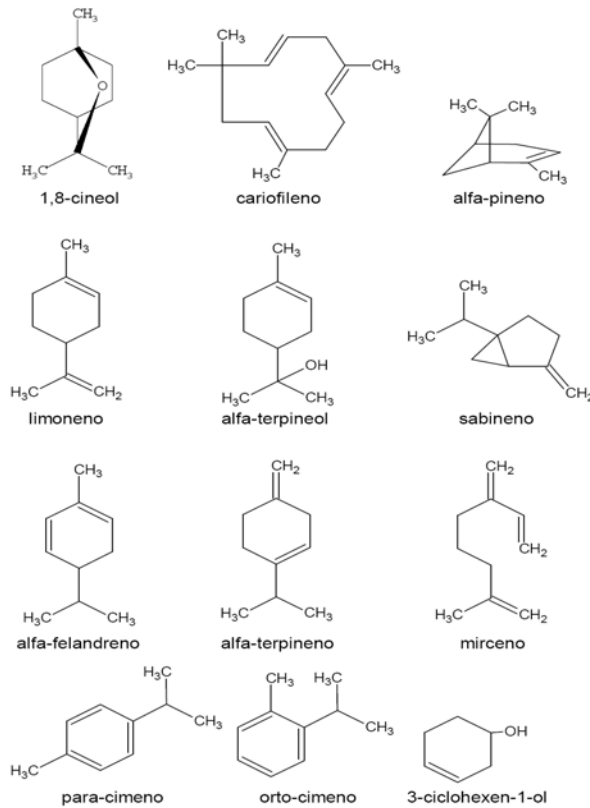
<b>Análisis</b>	<b>ISO 770 – 1980</b>	<b>ISO 3065 - 1974</b>
Densidad relativa (20° C)	0,906 – 0,925	0,918 – 0,928
Índice de refracción (20° C)	1,4590 – 1,4670	1,4580 – 1,4650
Rotación Óptica (20° C)	0 a +10	-2 a +2
Solubilidad en etanol 70 v/v (20° C)	1 vol en 5 vol	1 vol en 3 vol
porcentaje de eucaliptol	Mínimo 70 %	Mínimo 80 - 85 %



Cuando se realiza una caracterización de los diversos compuestos orgánicos presentes en los extractos de esta planta. Los principales compuestos encontrados en el aceite esencial de eucalipto, están representados en el diagrama de la Figura N° 15.

### ***EVALUACIÓN ORGANOLÉPTICA***

Los procesos para el control de calidad no estarían completos si no se aplica la evaluación de las propiedades organolépticas del producto. Para determinar si el aceite cumple con las especificaciones sensoriales debe ser: un líquido amarillo descolorido o pálido que oscurece levemente después de largo tiempo de almacenamiento.



**Figura N° 15.** Compuestos encontrados en el aceite esencial de eucalipto

Las características principales que se pueden identificar en un aceite esencial son:

Sabor: generalmente ocre (ácido) y picante;

Color: al extraerlo es incoloro o ligeramente amarillo, y poco después presenta color.

Estabilidad: normalmente los aceites esenciales son inestables, principalmente en presencia de luz, aire, calor, humedad y metales

La mayoría de los aceites en ciertos en índice de refracción y son ópticamente activos, propiedades usadas para la identificación y control de calidad.

#### **Características organolépticas**

Olor: aromático, gusto: ocre, alcanforado, seguido por una sensación del frío.

### ***ETANOL COMO COSOLVENTE EN LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA***

Un cosolvente es una sustancia orgánica que posee una volatilidad intermedia entre el solvente supercrítico y el soluto que se va a extraer, el cual se adiciona en muy pequeñas concentraciones (1 a 5 % molar) al solvente supercrítico con la finalidad de cambiar las características del solvente, así como su polaridad y las interacciones específicas, cambiando significativamente la densidad y la compresibilidad del solvente supercrítico original. El cosolvente supercrítico se mezcla con el solvente a la temperatura y presión en la cual la mezcla se encuentra en estado supercrítico es decir, a condiciones en las cuales los compuestos puros estén en condiciones supercríticas.

La función del cosolvente supercrítico es la de incrementar la polaridad y la fuerza solvente mientras que conserva la solubilidad sensible con respecto a la presión y temperatura. Adicionalmente, el cosolvente mejora la selectividad en la separación en relación con uno de los componentes facilitando la separación fraccional selectiva.

En general, los cosolventes no polares incrementan la solubilidad de hidrocarburos aromáticos no funcionales, en un 100%. Para cosolventes n-alcanos, la solubilidad cambia relativamente dependiendo de la longitud de la cadena y mientras

más grande ahí mayor incremento. También el aumento de la concentración de un cosolvente incrementa el cambio en la solubilidad. En 1986 Wong y Johnston, verificaron experimentalmente la solubilidad del 3-esterol de polaridad similar adicionando etanol y encontraron que aún que en la selectividad no mejoraba, la solubilidad cambiaba en varios órdenes de magnitud. Esto es una consideración importante en el diseño de procesos viendo las bajas solubilidades del esteroles en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

### ***DISEÑO ESTADÍSTICO***

Para el desarrollo del diseño experimental es necesario elegir los factores que se van a variar, los intervalos de dicha variación, los controles y los niveles a los cuales se hará el experimento así como las mediciones de los mismos. Al realizar los experimentos, es vital e importante diseñar cuidadosamente el estudio estadísticamente del proceso para asegurar que todo se haga de acuerdo a lo planificado. Especialmente al inicio de los experimentos es necesario tener un diseño factorial que permita estudiar el efecto de las variables en conjunto sobre una respuesta. Es por esto que uno de los objetivos que se pretende alcanzar en esta investigación es determinar los efectos producidos por la variable independiente sobre el rendimiento de los aceites esenciales en la extracción por lo que el diseño factorial es uno de los métodos más eficientes para alcanzar este fin.

Es por esto que el diseño  $2^k$  se escogió para examinar la magnitud y la dirección de los efectos de las variables sobre el rendimiento de la extracción de los aceites esenciales para determinar cuáles son los más importantes. Por lo general, puede emplearse el análisis de varianza para confirmar esta interpretación, esto requiere determinar la suma de cuadrados de cada uno de los factores (y de sus respectivas interacciones) y los grados de libertad asociado a cada uno de ellos, para poder obtener la estadística y realizar las pruebas apropiadas, requiriendo conocer los valores esperados de las medias de cuadrados (Figuroa, 2001)

El diseño factor de k niveles, 2k posee métodos rápidos especiales para realizar los cálculos de varianza.

La suma total de cuadrados se calculó a partir de la siguiente ecuación

$$SST = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^n (Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{ijk}^2}{2^K n}) \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

Donde:

$Y_{ijk}$  = observación al nivel “i” del factor 1 y del nivel “J” del factor 2 en la réplica “k”

Y = la suma de todas las observaciones.

Y tiene un error asociado, al cual se puede calcular mediante la siguiente fórmula:

$$SSE = SST - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{K=1}^n SS(Y_{ijk}) \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

Los valores esperados de las medias de cuadrados cumplen un papel importante en el análisis de varianza (ver **Anexo A**). A partir esto valores se podrán desarrollar los estudios estadísticos que permiten determinar si los efectos son estadísticamente significativos (Figuroa, 2001).

En esta investigación las variables independientes son presión, temperatura y flujo y éstas influyen en el rendimiento del proceso de extracción de los aceites esenciales de eucalipto por lo que el diseño factorial es  $2^3$ . Este tipo de diseño evalúa tres factores, cada uno de ellos con dos niveles (nivel alto (+) y nivel bajo (-)) a través de un diseño compuesto por ocho combinaciones de tratamientos. En la tabla N° 7, se presentan las características de cada uno de estos ocho tratamientos codificadas de tal manera, en los signos menos (-) representa el nivel bajo del factor y los signos más (+) el nivel alto.

Las ocho combinaciones de tratamiento tienen siete grados de libertad en este diseño  $2^3$ . Tres de esos grados de libertad se asocian con los efectos principales de

presión temperatura y flujo; y cuatro se asocian con las interacciones (presión-temperatura, presión-flujo, temperatura-flujo y presión-temperatura-flujo).

**Tabla 7.** Matriz de experimentos del diseño factorial 2<sup>3</sup>

Tratamiento	Presión (A)	Temperatura (B)	Flujo (C)	Combinación de tratamientos
1	-	-	-	1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

## ***CAPÍTULO III***

### ***METODOLOGÍA***

#### ***LUGAR DE LA INVESTIGACIÓN***

La investigación fue realizada en el Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE), en el área de Plantas Piloto. La ejecución de la investigación se llevó a cabo en dos fases:

Fase 1: consistió en elaborar el estudio económico de eucaliptol en Venezuela para identificar los posibles mercados de consumo, seleccionar la variedad de eucalipto cultivada en Venezuela con fines productivos, la cual tenga un contenido aceptable de eucaliptol. Elaborar las metodologías de muestreo en campo y el pretratamiento del material, condiciones de trabajo y el diseño estadístico experimental para operar en los equipos ubicados en la planta piloto. Se procedió a buscar información acerca de las características técnicas, de seguridad, status de operatividad, descripción del funcionamiento y constitución de los equipos. La mayoría de los datos fueron tomados de manuales, folletos, comunicación personal con el jefe de planta piloto y plano de los equipos.

Fase 2: consistió en desarrollar el plan de actividades orientadas a la extracción y capacitación en el área de fluidos supercríticos para la extracción de aceites esenciales a partir de material vegetal a escala de planta piloto. Se procedió a evaluar el funcionamiento del extractor supercrítico marca THAR TECHNOLOGY 5000, herramienta de trabajo para estudiar el proceso y determinar las condiciones de operación del sistema por medio del método estadístico experimental planteado.

Para obtener los aceites esenciales se realizó una secuencia de subprocesos los cuales a grandes rasgos, se pueden enumerar de la siguiente manera:

1. Pretratamiento de las muestras.
2. Obtención del extracto.

3. Caracterización de los extractos.
4. Optimización del proceso de extracción.
5. Procesos de separación asociados.

De acuerdo al estudio de los métodos convencionales y el análisis de los procesos individuales (Hinojosa, 2005), se estableció el esquema representado en la Figura N° 16, para la producción de aceite esencial de eucalipto empleando la técnica de fluidos supercríticos.

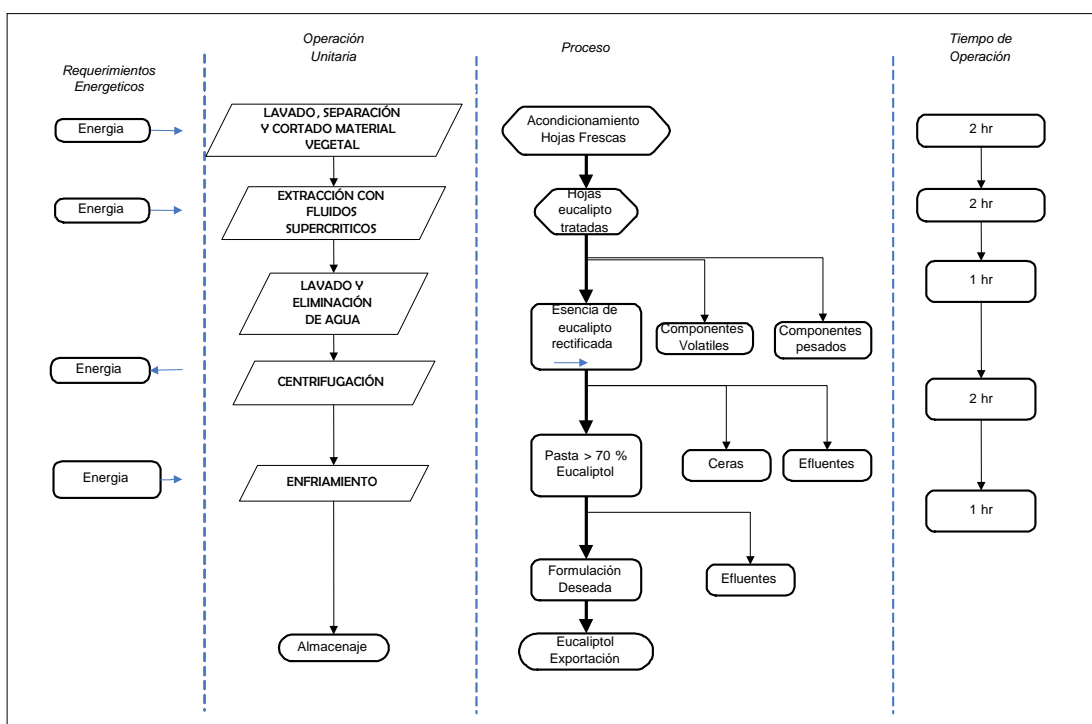


Figura N° 16. Esquema de un sistema de extracción supercrítica.

### MATERIA PRIMA

El material de estudio correspondió a muestras de hojas de eucalipto frescas de la variedad *eucalyptus urophylla*, de individuos mayores a 10 años, los cuales son maderables. Suministradas por el departamento forestal de la empresa Smurfit de Venezuela de la localidad de Ospino, Estado Portuguesa.



**Figura N° 17.** Lugar de muestreo, Hacienda el alacrán. Estado Portuguesa

### ***REACTIVOS***

El dióxido de carbono empleado 99,99% suministrado por la empresa AGA de Venezuela y el etanol grado analítico (99,99%), es suplido por Sigma Aldrich Laboratorios- Suecia.

### ***DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL***

El diseño experimental escogido es una superficie de respuesta de tipo octogonal compuesto  $2^3$ , el cual está compuesto de 3 variables (T, P y F) y origina 16 tratamientos de análisis con una variable respuesta (rendimiento en peso del extracto).

### ***MANEJO DE LAS MUESTRAS***

La muestra para el estudio fue tomada de lotes al azar en las plantaciones, para formar 32 muestras reducidas de 3 Kg cada una. El pretratamiento de las muestras consistió en quitar las hojas de las ramas en las muestras y someterlas a



secado. Para obtener los parámetros óptimos que tiene que cumplir la materia prima, se ensayaron tres condiciones de secado. Los parámetros que se variaron en tres condiciones fueron:

- Contenido de humedad de las hojas de eucalipto.
- Superficie de contacto de la muestra en el secado.
- Tiempo de secado.

Para el acondicionamiento del material vegetal se procedió a realizar varios ensayos en función del tiempo de secado. Este ensayo permite determinar las condiciones óptimas de secado para obtener la mayor cantidad de compuestos volátiles y el menor porcentaje de humedad en un tiempo razonable. Para ello primero se determinó la humedad inicial de una muestra y se secó a diferentes temperaturas cercanas a la temperatura ambiente de trabajo (35 – 40°C), luego de determinar la temperatura, se evaluó la forma de secar la muestra (entera o cortada) y finalmente se analizó cuál de las experiencias permite minimizar el tiempo de secado.

### ***DETERMINACIÓN DE HUMEDAD***

Las lecturas de la humedad de la muestra se toman en una estufa electrónica automática marca OHAUS, la cual seca la muestra automáticamente hasta llegar a un peso constante, donde se calcula el porcentaje de humedad de la muestra. Para ello se colocó 1 gramo de muestra para el ensayo aumentando la temperatura interna de 20°C hasta 95°C, durante un tiempo promedio de 10 minutos. Cada muestra poseía diferentes niveles de humedad, lo cual desfavorece el proceso de extracción y degrada el producto obtenido. Para realizar el análisis se tomaron 12 muestras para determinar el porcentaje promedio de humedad, con el que se puede realizar la extracción de los aceites esenciales. Se utilizó un secado en lecho fluidizado, para disminuir la humedad de las muestras y mediante el proceso anterior de medición de la humedad.

### ***PROCESO DE EXTRACCIÓN***

La extracción de aceite esencial de eucalipto se realizó en el extractor supercrítico marca THAR TECHNOLOGY 5000. El extractor es de acero inoxidable, tiene una capacidad de 5000 ml. propiedad de la Fundación CIEPE como se aprecia en la Figura N°18.



**Figura N° 18. Equipo de extracción THAR TECHNOLOGY 5000**

El equipo de extracción consta de un sistema de alimentación de CO<sub>2</sub>, una bomba de alimentación, 2 reactores de extracción con capacidad de 5 L, una válvula para regular la presión a la salida del extractor y 3 separadores con capacidad de un litro cada uno.

Para realizar la extracción de los compuestos presentes en las hojas de eucalipto se requirió conocer el funcionamiento del equipo, las condiciones de operación, los sistemas de seguridad antes, durante y después de la operación, así como el proceso de arranque del equipo. Se requirió limpieza de la totalidad del equipo a fin de evitar posibles contaminantes de otros procesos llevados a cabo, así mismo verificar el funcionamiento correcto del sistema automatizado, como de las condiciones de seguridad del equipo. Igualmente se determinó analizando las hojas de

seguridad de los reactivos y productos a obtener, la utilización de máscaras con filtros para compuestos orgánicos, pues al despresurizar, el CO<sub>2</sub> arrastra parte de los compuestos creando una atmósfera viciada. También se requirió de la implementación de un extractor de aire durante la despresurización de los extractores principales y la obtención de los extractos crudos

Para iniciar el proceso se requirió encender y verificar los sistemas de intercambio calórico del proceso, bomba de alimentación y el sistema de enfriamiento del CO<sub>2</sub>, así como el software de control del equipo. Posteriormente, se tomaron las muestras (1.000 g de hojas pretratadas en trozos y empacadas para su fácil manipulación.) y se introdujeron al extractor, para luego cerrarlo. Se verificó que los sistemas de enfriamiento y calentamiento del equipo se encontrarán estables y las válvulas de seguridad, según el ANEXO B.

Se procedió al llenado del extractor, abriendo las válvulas de seguridad y encendiendo la bomba de alimentación hasta llegar a la presión deseada. El tiempo de presurización va a depender de las condiciones de operación a las que vaya a operar el equipo, puede oscilar entre una y dos horas.

Por medio del sistema automatizado se fijan las variables de operación del proceso, para la bomba de alimentación, extractores, válvula reguladora de presión y los separadores, Estableció el tiempo de operación de acuerdo a la literatura (Da Cruz, 2002), siguiendo la guía de operación establecida en el laboratorio (ANEXO B).

Una vez realizada la corrida se procedió a apagar la bomba y empezar el proceso de despresurización de los extractores y la recuperación de CO<sub>2</sub>. Finalmente, se procedió a despresurizar el extractor a presión atmosférica y descargar el material agotado, mientras que los separadores se descargaron gradualmente por medio de una trampa de etanol, obteniendo un extracto crudo sólido, el cual cambio de acuerdo a las condiciones de operación. Este sistema no cuenta con filtros para la recirculación del CO<sub>2</sub>.

Una vez estabilizado el funcionamiento del equipo de extracción, se realizaron las corridas preparativas para evaluar el funcionamiento del equipo. Posteriormente, se ejecutaron las corridas establecidas en el modelo estadístico bajo las siguientes condiciones:

Temperatura de extracción (°C)	Presión de extracción (bar)	Flujo de solvente (g/min)
40–60	80-120	40 -120

El proceso de extracción se lleva a cabo variando las condiciones de temperatura, presión y flujo del solvente de acuerdo al diseño experimental planteado. El material recolectado es refrigerado para analizarlo posteriormente por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

### ***CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS***

Los ensayos de solubilidad se realizaron para determinar el mejor solvente en el cual se disuelve el extracto crudo para caracterizarlo mediante el método de cromatografía, siendo éste un método cualitativo de caracterización.

Se realizaron pruebas de solubilidad de los extractos con solventes como: en hexano, éter dietílico, acetona y cloroformo, para la determinación de la sustancia que mejor solubiliza estos extractos.

También se evaluaron previamente los pesos moleculares del extracto por medio de TLC, para ello se usó una mezcla de hexano-acetato de etilo, de un extracto y la muestra patrón para identificar la presencia del eucaliptol en una placa de sílice.

La caracterización de los extractos se realizó en un cromatógrafo de gases (HP 6890), acoplado a un espectrómetro de masas (HP 5973) al cual se le inyectó 1 µl del extracto en solución. La columna es de metil-fenil-silicona de 30 m x 0,25 mm de

diámetro, empleó un flujo de 9 ml/min, con una velocidad lineal de 35 cc/seg. El gas de arrastre es He de alta pureza (99,9 %), La temperatura se aumentó en 4 °C/min hasta llegar a la temperatura de análisis. El detector se enciende a los 3 min de cada corrida, la cual tiene una duración de 43 min.

T inicial	T final	T inyector
60 °C	140°C.	200 °C.

El extracto puro se obtuvo muy concentrado, por lo tanto se diluyó en etanol puro debido a que la columna es sensible a otros solventes. Se tomó una alícuota y se determinó su concentración total de aceites. A continuación se realizaron las diluciones necesarias para inyectar 1 µl del extracto en solución, en el equipo de caracterización.

Los compuestos fueron identificados de acuerdo al tiempo de aparición en el espectrofómeto de masas, el cual está acoplado al cromatógrafo de gases como se puede observar en la Figura N° 19. Todos los compuestos obtenidos fueron comparados con los compuestos conocidos de la base de datos que posee el equipo.



**Figura N° 19. Equipo de caracterización cromatográfica acoplado a masas**

## ***CAPÍTULO IV***

### ***DISCUSION DE RESULTADOS***

El objetivo de este capítulo es evaluar todos los factores que afectan la posible operación de una planta modular de producción de aceite esencial de eucalipto, utilizando fluidos en condiciones supercríticas. Para ello se realizó una evaluación económica de los productos así como una evaluación técnica del proceso de extracción, a fin optimizar las variables del proceso para plantear una planta a escala comercial cumpliendo con los estándares y normas de buenas prácticas de manufactura.

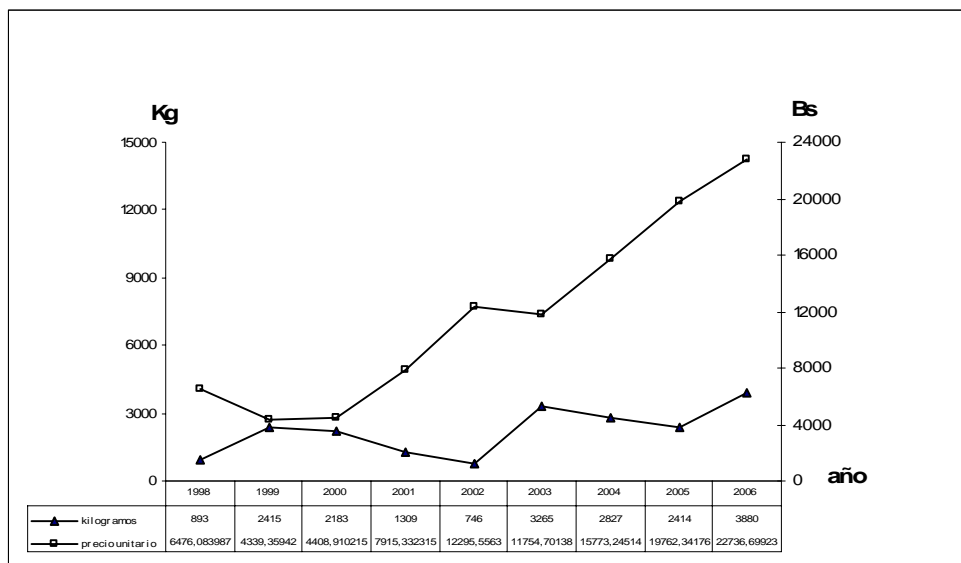
### ***ANALISIS DE MERCADO Y VIABILIDAD DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN.***

Se realizó un estudio económico con los precios de importación del aceite esencial de eucalipto con alto contenido de eucaliptol (mayores al 70 %), ya que éste es el estándar comercial para determinar la rentabilidad del proceso a nivel industrial. En la Tabla N° 8, se pueden observar los datos de la oficina nacional de estadística hasta el año 2006, junto a las proyecciones realizadas en este estudio del consumo hasta el 2012, con su respectivo incremento en el precio para el aceite esencial de eucalipto.

**Tabla N° 8.** Comportamiento del mercado de aceite esencial de Eucalipto estimado hasta el año 2012

Año	Importación (Kg)	Precio (Bs)
1998	893,00	6.476,08
1999	2.415,00	4.339,36
2000	2.183,00	4.408,91
2001	1.309,00	7.915,33
2002	746,00	12.295,56
2003	3.265,00	11.754,70
2004	2.827,00	15.773,25
2005	2.414,00	19.762,34
2006	3.880,00	22.736,70
2007	3.480,42	23.207,98
2008	3.733,57	25.505,97
2009	3.986,72	27.803,96
2010	4.239,87	30.101,95
2011	4.493,02	32.399,94
2012	4.746,17	34.697,93

En la Figura N° 20, se representa el consumo de aceite esencial en el país, desde 1998 hasta el 2006. Como se puede apreciar la importación ha ido en aumento a través del tiempo. La misma está mayormente asociada a la industria cosmética.



**Figura N° 20.** Importación nacional de aceite esencial de eucalipto

Se realizó una investigación de las importaciones del consumo interno de aceite esencial versus su precio de importación, en el período 1998-2006, se observó que existe un mercado en crecimiento con un incremento gradual de 3500 Kg/año, tomando los dos períodos de crecimiento, lo cual indica la factibilidad de desarrollar procesos rentables de producción en esta área. Esto se reflejó muy bien en la tendencia que se puede observar en la Figura N° 21. Dicha evaluación indica que el mercado de aceites esenciales en Venezuela está en crecimiento, notándose un incremento anual promedio de 20,16% en la importación (Kg), con un crecimiento promedio de 17 % (Bolívares) hasta el año 2006.

Los mayores vendedores de este producto son países como Alemania, Brasil, Colombia, España, Estados Unidos, México, Argentina y Francia, de acuerdo a los datos de la Oficina Nacional de Estadística. Igualmente, al analizar los pronósticos desarrollados a 6 años, se puede indicar haciendo una estimación conservadora que el incremento será con un promedio anual de 3,42 % en importación de Kg y un crecimiento promedio en Bolívares del 7,30 % anual sin tomar en cuenta los valores de inflación.

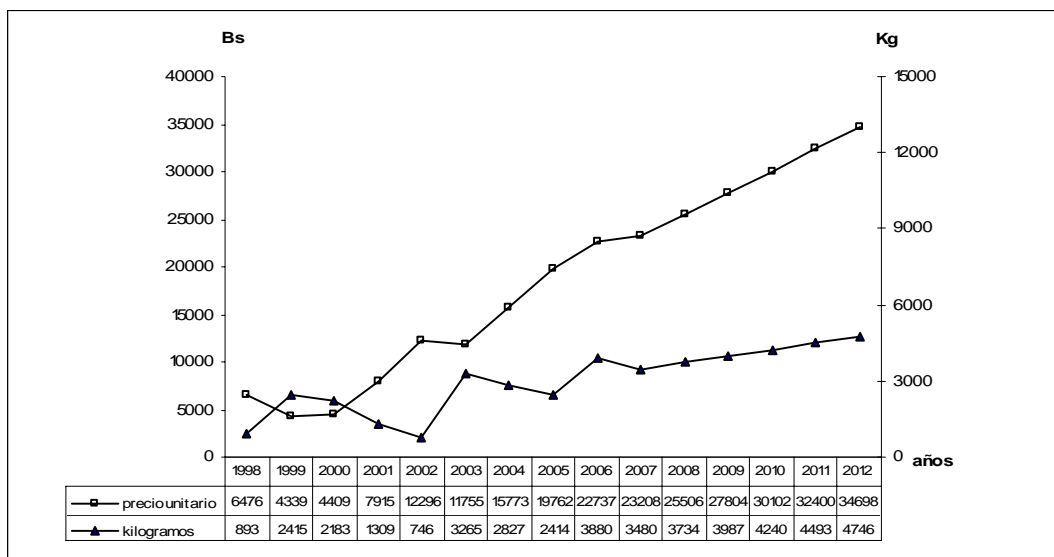


Figura N° 21. Estimaciones de la importación nacional de aceite esencial de eucalipto.



Analizando los volúmenes de importación de aceites esenciales de eucalipto, los costos asociados y las estimaciones futuras, se deduce claramente que la producción de este rubro puede considerarse como una opción para plantear un proceso productivo desde el punto de vista económico, sin embargo es necesario realizar una evaluación del proceso para determinar si es viable desde el punto de vista operacional.

### ***SELECCIÓN DE LA VARIEDAD DE EUCALIPTUS sp.***

Los bosques naturales y en especial las plantaciones forestales se han relacionado principalmente con la producción de madera, y se ha olvidado la gran cantidad de bienes y servicios que éstos pueden generar. Se pueden mencionar la extracción de alcaloides y otros compuestos químicos, utilizables en la síntesis de nuevas drogas. La empresa Smurfit de Venezuela, posee una de las plantaciones forestales de eucalipto y otras plantas maderables de mayor dimensión, éstas se encuentran en los llanos centro occidentales del país, con 35.000 hectáreas cultivadas principalmente con eucalipto de las variedades *grandis*, *urophylla* y *urograndis*, caracterizadas por la empresa (Gonzalez R, 2002). Éstas son utilizadas para la producción de madera y pulpa para papel. Los extractos obtenidos por hidrodestilación de estas variedades, fueron caracterizadas por cromatografía de gases. Los compuestos encontrados e identificados, se pueden ver en la Tabla N° 09.

Se realizaron pruebas de rendimiento en estas tres variedades, respecto a los aceites esenciales totales extraídos de un kilo de materia prima seca, obteniéndose de la variedad *grandis*, 0,77 % v/p, 0,55 % v/p en la variedad *urophylla* y 0,3 % *urugrandis*, respectivamente. Igualmente se conoce que la variedad *urophylla* presenta un porcentaje ligeramente menor de eucaliptol a la variedad *grandis*, la cual es una de las variedades más ampliamente reportada en la literatura para obtener

aceites esenciales de eucalipto, sin embargo esta variedad al ser cultivada y adecuada a las condiciones ambientales de cultivo presenta una disminución de los reportes de 70% de eucaliptol.

**Tabla N° 9.** Compuestos identificados en variedades de eucalipto cultivadas en Venezuela.

Componentes	T. de retención (min)	<i>E. urograndis</i> bulk	<i>E. urophylla</i>	<i>E. grandis</i>
2,-pineno	4,87	14	-	-
Mirceno	6,09	0,22	-	0,13
A-Pineno	6,68	0	1,92	15,85
m-cimeno	7	1,74	-	-
p-Cimeno	9,87	-	5,95	-
Limoneno	10,1	20,6	27,28	-
1,8-cineol	10,16	16,74	41,57	48,87
2-beta pineno	23,69	-	1,26	7,22

Otro aspecto a considerar, consiste en que la especie *urophylla*, posee once (11) compuestos adicionales al eucaliptol, los cuales representan un 15,9 % del total de 69 compuestos encontrados en la especie *Eucaliptus*, mientras que la variedad *grandis* tiene 40 compuestos residuales, los cuales representan un 58 % del total de estos compuestos. Estudios realizados por la empresa permitieron el desarrollo de sus plantaciones, empleando mejoramiento genético y dando lugar a la utilización de clones híbridos de la variedad *urograndis*, con menores porcentajes de eucaliptol y manteniendo sus plantaciones de *urophylla*. (González R, 2002).

Analizando los datos anteriores, se determinó que la variedad para estudiar debía tener un porcentaje de eucaliptol estándar, con menor cantidad de compuestos residuales, y a su vez un rendimiento acorde a la extracción con una producción vegetal sostenida, por lo que se utilizó para esta investigación *eucaliptus urophylla*.

### ***PRETRATAMIENTO DEL MATERIAL VEGETAL.***

Para desarrollar el proceso de extracción se determinó como punto de control el material estable que permita su almacenamiento y conservación de la calidad, sin afectar el contenido de aceites esenciales en el extracto. Para ello se identificaron las variables que afectan el almacenamiento y la estabilidad del material fresco, siendo las más relevantes, las siguientes:

1. Tipo de secado
2. Humedad residual en las hojas
3. Tamaño del material vegetal
4. Tiempo de secado del material vegetal

Se hicieron pruebas de secado a fin de identificar los porcentajes de humedad límites a los cuales se podía trabajar, igualmente como afecta el tamaño de la muestra y la temperatura de secado, que permitan retirar un porcentaje significativo de humedad sin afectar la calidad del aceite, ya que la humedad del extracto degrada los compuestos contenidos en el aceite esencial.

#### ***Tipo de secado***

El secado consiste en la evaporación y eliminación de agua de un material. En los aceites esenciales la humedad está ocluida en los capilares y las cavidades porosas de las hojas. Los aceites esenciales son producidos por las plantas como parte de sus funciones y requerimientos básicos, los cuales son muy volátiles, fácilmente degradables a condiciones ambientales o en presencia de luz solar y agua. Por esta razón, es muy importante escoger un proceso de secado que no afecte la naturaleza del aceite, teniendo en cuenta las características de manejo y las condiciones físicas del material húmedo y finalmente que sean versátiles, funcionales y permitan ser utilizados “*in situ*”.

El secador de material fresco que se escogió es de tipo directo, el proceso se hizo tomando en cuenta los siguientes criterios:

- Tiempo mínimo de secado.
- Implementación sencilla en campo.
- Contacto mínimo entre el material y la fuente de calor.
- Estabilidad máxima de temperatura de secado.
- Procesamiento máximo de material.
- Consumo mínimo de recursos energéticos.

De acuerdo a estos requerimientos y utilizando la información técnica se presentan en la Tabla N° 10, los equipos de secado evaluados en este estudio. Se tuvo en cuenta las características del material, las características de desecado del material, circulación del material dentro del equipo, calidad del producto desecado y disponibilidad de recursos energéticos “*in situ*”, (Perry, 1992).

### ***Temperatura de secado***

La temperatura óptima de secado de las muestras es otro factor importante a la hora de diseñar un proceso de secado, ya que esta variable depende la pérdida y volatilización de los compuestos de la materia vegetal, al mismo tiempo aumenta la pérdida de humedad residual. Inicialmente, se realizó el secado exploratorio del material vegetal a una temperatura promedio en campo (35°C), a fin de minimizar las pérdidas de los aceites, pérdida de agua y el tiempo de secado.

De acuerdo a la Tabla N° 11, el valor de humedad no cambia significativamente en el tiempo cuando la muestra es secada a 35°C por espacio de una hora, como se puede apreciar en la Figura N° 22. En este sentido, se decidió aumentar la temperatura de secado del proceso a 40°C, observándose una pérdida

paulatina de humedad hasta llegar a un 10 % al cabo de 3 horas. Posteriormente, se realizó una prueba de extracción con este material de donde no se obtuvo rendimiento de eucaliptol, indicando que con éstos porcentajes de humedad se pierden los aceites esenciales.

**Tabla N° 10.** Algunos aspectos característicos de equipos de secado de especies aromáticas.

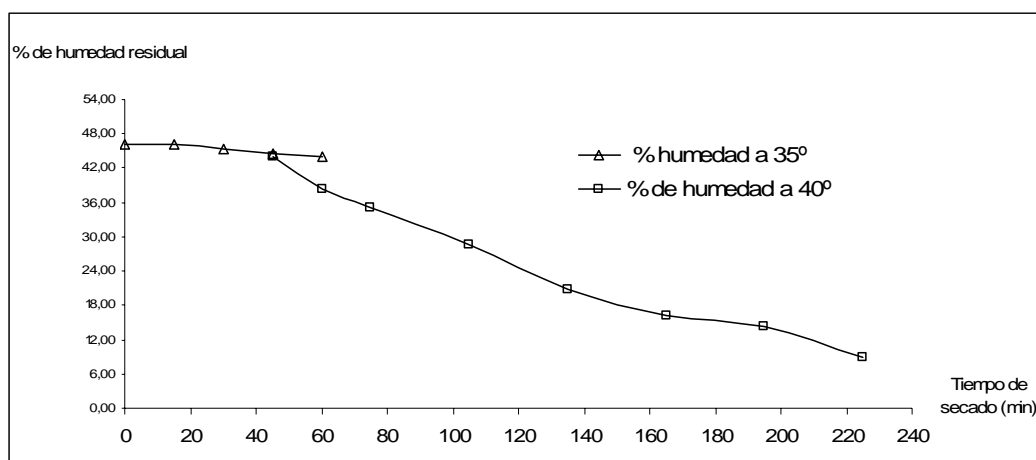
<b>Tipo de secador</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Secado natural	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El tiempo de secado depende de las condiciones climáticas y de la naturaleza del material a secar.</li> <li>• El secado puede durar de 3 ó 4 días para alcanzar las condiciones de humedad de almacenamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El principal inconveniente del secado natural es que no se pueden controlar las condiciones climáticas.</li> </ul>
Secador de Bandeja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor superficie de contacto.</li> <li>• Las características del equipo permiten obtener contenidos de humedad bajos en el material.</li> <li>• Mayor superficie de contacto.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturas muy altas.</li> <li>• Alto consumo energético.</li> <li>• Opera en continuo.</li> <li>• Se procesan pequeñas cantidades de material.</li> <li>• Corrientes de aire no uniforme.</li> </ul>
Secador continuo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Las condiciones en el final de túnel de aire seco y caliente permiten conseguir contenidos de humedad bajos en el material.</li> <li>• Alta velocidad de secado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costoso.</li> <li>• Altas temperaturas.</li> <li>• Requiere gran superficie de trabajo.</li> <li>• Sobrecalentamiento del material vegetal.</li> </ul>
Secador de lecho fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite velocidades de secado estable.</li> <li>• Control exacto de las variables.</li> <li>• Secado homogéneo de las hojas.</li> <li>• Mayor superficie de contacto.</li> <li>• Requerimientos energéticos bajos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidad superficial entre 0,15 y 6 m/seg.</li> </ul>

Basándose en la información de la Tabla N° 11, se escogió trabajar con un equipo de lecho fluidizado por su menor consumo energético, fácil implementación en campo y operación por lotes.

**Tabla N° 11.** Relación entre el porcentaje de humedad y el tiempo de secado de la muestra vegetal entera en el secador de lecho fluidizado

Tiempo (min.)	% Humedad	Temperatura de secado (°C)
0	46,21	35
15	46,07	35
30	45,37	35
45	44,65	35
60	44,01	35
45	44,01	40
60	38,34	40
75	35,16	40
105	28,74	40
135	20,92	40
165	16,21	40
195	14,36	40
225	9,02	40

Al evaluar la textura de las hojas, se demostró que el intervalo de humedad entre 10 y 40 %, permite conservar la textura y color original del material, lo cual indica que se mantienen los componentes intactos. Como se evidencia en la Figura N° 22, un pequeño gradiente de temperatura permite incrementar significativamente la pérdida de humedad.



**Figura N° 22.** Variación de humedad en el tiempo respecto a las temperaturas y tiempo de secado.

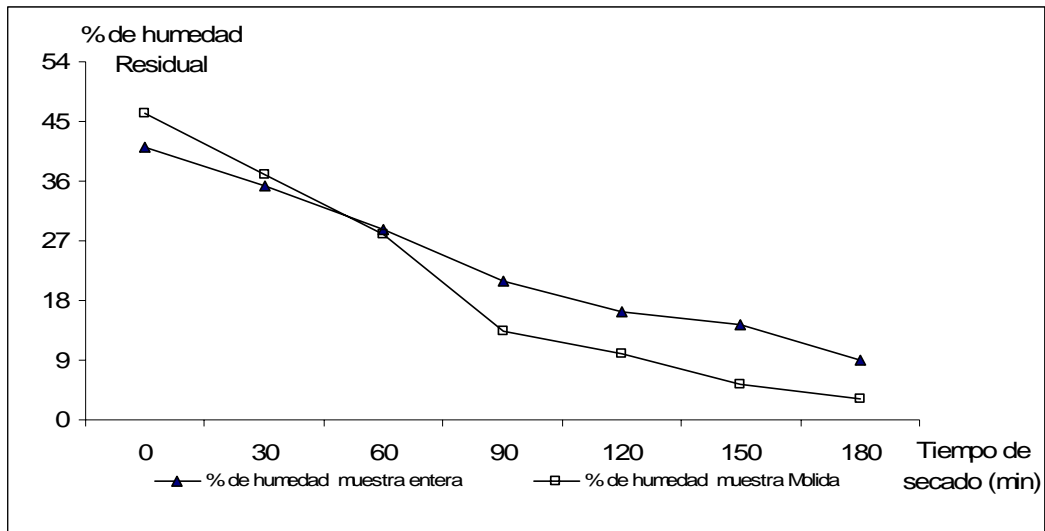
***Cortado del material vegetal***

En todo proceso de secado donde el fenómeno es la pérdida de humedad por efecto del aumento de calor y flujo de aire, hay un intercambio de materia, el cual se ve favorecido por el aumento de la superficie de contacto entre el flujo de aire caliente y la muestra vegetal. Por ello, se procedió a secar muestras enteras y cortadas, a fin de evaluar cómo afecta esta variable el secado de las mismas. En la Tabla N° 12, se recopila la pérdida de humedad de las muestras en ambas condiciones.

**Tabla N° 12.** Humedad en porcentaje de las muestras enteras y cortadas secadas de 40°C

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>% de humedad del material vegetal sin cortar</b>	<b>% de humedad del material vegetal cortado</b>
0	41,04	46,21
30	35,16	36,86
60	28,74	27,95
90	20,92	13,40
120	16,21	9,97
150	14,36	5,45
180	9,02	3,12

Los porcentajes de humedad de las muestras vegetales enteras y cortadas (ver Tabla N° 12), se diferencian significativamente en el tiempo de operación de secado, lo cual además se aprecia claramente en la Figura N° 23. Se aprecia la pérdida acelerada de humedad de la muestra cortada, además de disminuir en un 25 %, el tiempo de secado para llegar a un porcentaje de humedad cercano al 15 % a la misma temperatura de secado.



**Figura N° 23.** Variación de humedad en el tiempo respecto al tamaño de las muestras secadas.

Analizando finalmente las variables que afectan la estabilidad y el almacenaje del material fresco, como paso previo para lograr un proceso productivo, se establecen como parámetros de selección asociados a las tecnologías aplicables al proceso, realizar el secado con un equipo que permita el menor maltrato de las muestras, así como el menor consumo de energía; controlar y mantener constante la temperatura de secado evitando así la pérdida de compuestos y disminuyendo la acumulación de humedad; disponer de un sistema de secado que permita el mayor contacto entre las muestras y el fluido de secado, optimizando los tiempos de secado a los cuales se someten las muestras y almacenar la materia prima con porcentajes de humedad que no permita la generación de hongos, ni que se degrade.

### ***OBTENCIÓN DE LOS EXTRACTOS RICOS EN EUCALIPTOL***

En el problema planteado en esta investigación se evaluó la utilización de fluidos en estado supercrítico para lograr:

- Mejorar el proceso de obtención de extractos ricos en eucaliptol.



- Tener un producto de calidad.
- Reducir las operaciones unitarias asociadas al proceso.

Una vez determinadas las condiciones de pretratamiento de las muestras vegetales, se procedió a realizar el proceso de extracción de acuerdo al planteamiento experimental estadístico en función de las variables envueltas en el proceso. Estas variables asociadas a los procesos de extracción de compuestos naturales son:

- Temperatura
- Presión
- Flujo de solvente.
- Tiempo estático
- Tiempo dinámico.
- Adición de cosolvente

Por estudios previos, se conoce que las variables influyentes en este tipo de proceso son: la temperatura de extracción, presión de extracción y el flujo del solvente (CO<sub>2</sub>), se ha reportado que existen zonas de extracción donde se pueden obtener los mismos compuestos tomando distintos rangos de operación (Da Cruz, 2002). Por lo tanto, se tomó la zona de extracción con menores requerimientos energéticos, para aplicar el diseño experimental estadístico.

Se realizó el procesamiento de 16 muestras con duplicado, para un total de 32 corridas, con los intervalos descritos en la Tabla N° 13. Los valores específicos obtenidos de cada variable en las corridas realizadas siguiendo el esquema de trabajo, se reflejan en la Tabla N° 14.

**Tabla N° 13.** Intervalos utilizados de las variables de estudio en la extracción de eucaliptol

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo(g/min)
40 - 60	80 - 120	40 – 140

Para realizar las extracciones siguiendo el diseño experimental estadístico se tomó un kilogramo de material vegetal seco (hojas en trozos) con una humedad relativa entre 40 % > humedad > 10 %. Se introdujo al extractor de acuerdo al protocolo (ver ANEXO A). Se presurizó para realizar la extracción del material por un periodo de dos horas, luego del cual se despresurizó el sistema. Se obtuvo un extracto sólido de los separadores, el cual se retira del extractor para su almacenaje y posterior análisis.

**Tabla N° 14.** Combinación estadística de las variables de estudio del proceso para cada corrida

Corrida	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo (g/min)
1	40	80	40
2	60	80	140
3	50	100	154
4	40	120	140
5	37	100	90
6	60	120	40
7	40	120	40
8	50	100	26
9	63	100	90
10	60	80	40
11	50	126	90
12	50	74	90
13	60	120	140
14	50	100	90
15	50	100	90
16	40	80	140

Es importante que el extracto no esté en contacto con la humedad del aire, ni en presencia de luz. Cada extracto fue pesado seco. En su mayoría se trató de material sólido con aspecto de granos agregados con coloraciones amarillentas. El peso corresponde al rendimiento total de la extracción y éste se relacionó con las variables de estudio, obteniendo para cada corrida los datos presentados en la Tabla N° 15.

**Tabla N° 15.** Valores de rendimiento en peso de los extractos respecto a las variables de estudio

Corrida	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo (g/min)	Rendimiento (p/p)
1	40	80	40	4,03
2	60	80	140	1,67
3	50	100	154	15,37
4	40	120	140	23,47
5	37	100	90	10,33
6	60	120	40	9,11
7	40	120	40	6,03
8	50	100	26	3,75
9	63	100	90	2,30
10	60	80	40	0,50
11	50	126	90	20,28
12	50	74	90	0,40
13	60	120	140	33,82
14	50	100	90	11,28
15	50	100	90	11,28
16	40	80	140	2,54

De acuerdo con los datos de la Tabla N° 15, los rendimientos obtenidos durante la extracción muestran una distribución aleatoria, lo cual es producto del desarrollo experimental planteado. Al analizar el proceso punto por punto, así como las combinaciones de las variables operacionales se pueden establecer zonas de extracción y la distribución de las variables asociadas al proceso, como se puede apreciar en la Figura N° 24.

De acuerdo al diseño estadístico, las variables se pueden agrupar en cinco sectores (ver Figura N° 24), las cuales suministran la información necesaria para analizar las variables que influyen en la obtención de mayores rendimientos de extracto crudo. Igualmente se puede evidenciar, como está ampliamente descrito en la literatura, la complejidad bajo la cual operan los sistemas con fluidos supercríticos, lo cual no permite hacer una evaluación del efecto de las variables de manera independiente, por lo que se generan condiciones únicas de operación que deben ser analizadas particularmente.

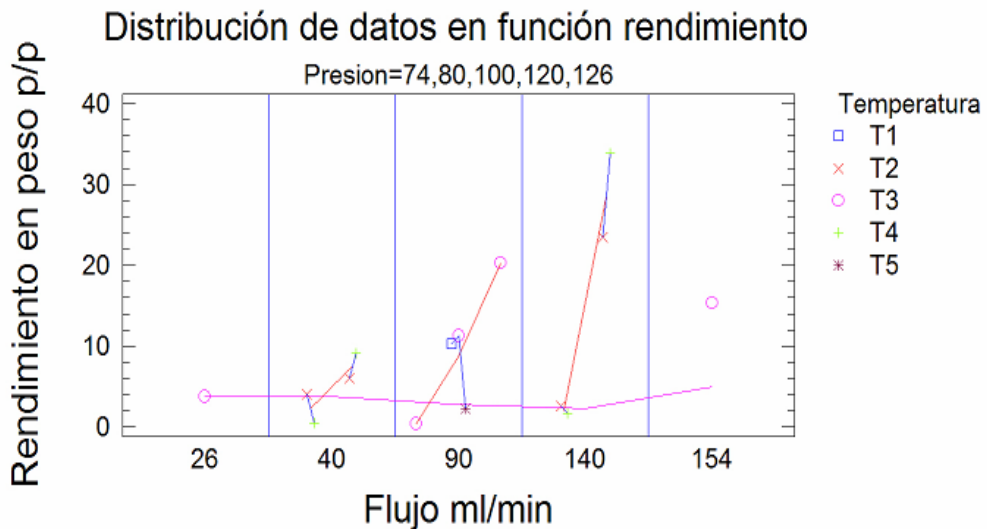


Figura N° 24. Relación entre las variables (T, P y F) versus el rendimiento en peso del extracto obtenido.

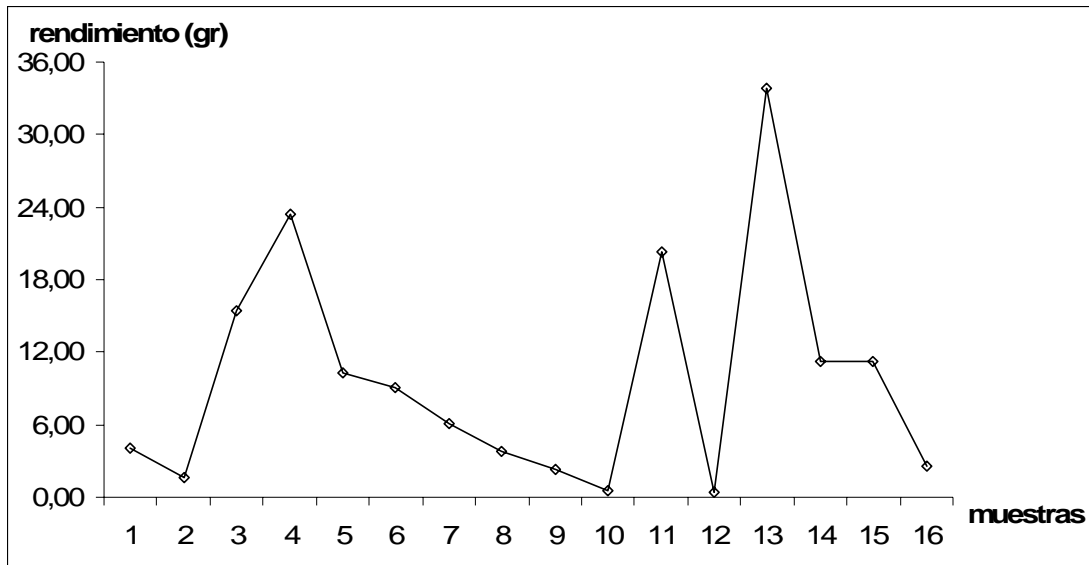
Al realizar una clasificación en función de los rendimientos obtenidos, se obtienen rangos de selección que indican cuáles son las mejores condiciones para aumentar el rendimiento de la extracción, como se muestra en la Tabla N° 16, lo cual implica posibles niveles aceptables del aceite esencial deseado (eucaliptol).

Tabla N° 16. Clasificación de las muestras en función al rendimiento en peso

Rendimiento en peso	Muestras por corrida
Menor a 10 g	M1-M2-M6-M7.M8-M9-M10-M12-M16
Menor a 20 g y mayor a 10 g	M3-M5-M14-M15
Mayor a 20 g	M4-M11-M13

El estudio combinado de las variables permitió determinar el conjunto de parámetros que tienen mayor influencia sobre el rendimiento en peso del extracto crudo. Esto puede ser el punto de partida para llevar el proceso a una mayor escala, dándole factibilidad técnica.

Como se puede observar en la Figura N° 25, las muestras M4, M11 y M13 se obtienen con rendimientos mayores a 20 g, las cuales tienen una coloración amarilla intensa, permitiendo escogerlas desde el punto de vista de rendimiento total en peso como las más susceptibles a optimizar.



**Figura N° 25.** Rendimiento en peso de extracto crudo obtenido del diseño experimental.

Del análisis anterior se consideraron como muestras, aquellas con las cuales se obtuvo rendimientos mayores a 10 g. Analizando los extractos sensorialmente se sospecha que las condiciones que están por encima de este rango pueden tener alto contenido de eucaliptol. Éste puede ser el punto de partida para llevar el proceso de extracción a una fase de mejora y escalamiento. Al mismo tiempo, se realizó un estudio químico posterior más detallado para verificar la calidad de los extractos.

### ***EVALUACIÓN DE LOS EXTRACTOS OBTENIDOS***

En esta sección se presentan los diversos análisis realizados a los extractos crudos obtenidos del proceso de extracción del material vegetal de eucalipto.

Para evaluar la concentración del eucaliptol en los extractos crudos, éstos se diluyeron inicialmente en 50 ml de etanol de alta pureza (99,9 %). Se tomaron alícuotas de 5 ml, se concentró por medio de rota-evaporador durante 5 min, hasta eliminar todo el solvente con el objeto de determinar la masa exacta del extracto.

Las muestras fueron agrupadas en tres grupos en función a su coloración y se tomó una muestra como representativa del grupo, siendo ésta la analizada preliminarmente. Se aplicó este tratamiento a los tres grupos de muestras y se corroboró posteriormente tomando 2 muestras adicionales al azar, obteniendo las concentraciones que se presentan en la Tabla N° 17. Esta concentración se empleó para realizar las diluciones necesarias para hacer el análisis de cromatografía de gases.

**Tabla N° 17.** Concentración total en los extractos crudos

<b>Grupos de concentración</b>	
60 mg/ml	<b>M3 M4 M7 M11</b>
20 mg/ml	<b>M5 M13 M14 M15 M16</b>
6 mg/ml	<b>M1 M9 M10</b>

### ***Ensayos de Solubilidad***

Los ensayos de solubilidad son métodos cualitativos de caracterización que se realizaron para determinar el mejor solvente en el cual se disuelve el extracto crudo, para caracterizarlo mediante el método de cromatografía de gases. Cabe destacar, que no se puede emplear cualquier solvente en el análisis cromatográfico. En la Tabla N° 18, se resumen las observaciones obtenidas de estas pruebas.

**Tabla N° 18.** Ensayos de solubilidad del extracto crudo en distintos solventes

<b>Solvente</b>	<b>Observaciones</b>
Hexano	No soluble. Se forma un precipitado blanco en el fondo del tubo.
Éter di-etílico	Poco soluble. Queda un precipitado blanco que no se disuelve.
Acetona	Queda un precipitado blanco con gotas en las paredes del tubo.
Cloroformo	Soluble. Se forman gotas y se separan las fases.

Con las pruebas anteriores se puede establecer el siguiente orden de solubilidad:

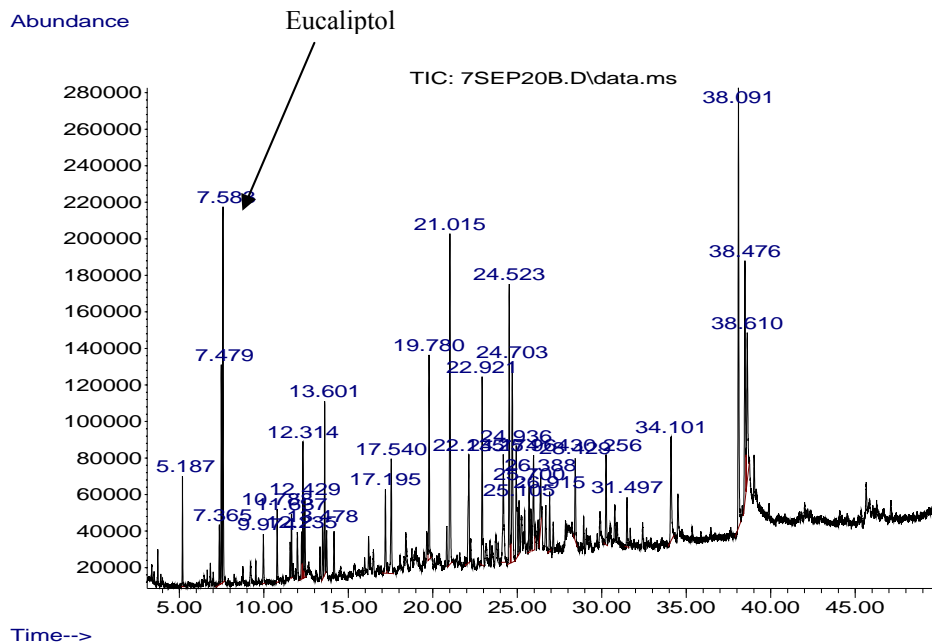
**Cloroformo > éter di-etílico > acetona > hexano**

Se evaluó previamente cuál era la magnitud de los pesos moleculares de los compuestos presentes en el extracto crudo, por medio de cromatografía de capa fina (TLC). Para ello se usó una mezcla de solventes hexano-acetato de etilo (4:1), se empleó una gota de extracto crudo y una muestra patrón de eucaliptol comercial. Se observaron tres fracciones diferenciadas, dos de las cuales tenían una mezcla de compuestos de alto peso molecular, siendo éstos más altos que la muestra patrón de eucaliptol, sin embargo se identificó la presencia del eucaliptol en el extracto crudo, además de otros compuestos, que para los efectos del estudio son residuales.

#### ***Cromatografía de Gases con análisis de masas***

Para la caracterización se tomó la muestra M13, dando como resultado de la caracterización química a estas condiciones de operación, una gran cantidad de compuestos con diversos pesos moleculares, siendo los aceites esenciales entre los que están el d-limoneno y eucaliptol los primeros en identificar, correspondientes a los menores tiempos de retención, correspondientes a 15 min, y el cimeno a 20 min de corrida. Igualmente, se encontró una amplia distribución de compuestos, los cuales

se consideraron como residuales a partir de 20 min de corrida. Esto pudo deber a las condiciones drásticas de extracción aplicadas, las cuales permiten extraer todos los compuestos presentes en la materia vegetal, como se evidencia en la Figura N° 26.



**Figura N° 26.** Cromatograma del extracto M13. (T: 60°C, P: 120 bar., F: 140 g/min)

Con esta evaluación se determinó la calidad y pureza de los extractos crudos, con la ayuda de una librería de compuestos disponibles en el cromatógrafo de gases, se lograron precisar todos los compuestos orgánicos presentes para todas las corridas, lo cual se puede apreciar de manera global en el ANEXO C, lo cual además está resumido en la Tabla N° 19, en un extracto de un reporte.

Esto principalmente se debe a que las condiciones de extracción son agresivas y severas, al mismo tiempo cabe mencionar que para optimizar la extracción es necesario pretratar con solvente y/o sales inorgánicas para la eliminación de clorofila, ceras y ácidos grasos vegetales, los cuales son una interferencia en un eficiente y selectivo proceso de extracción de eucaliptol u otro aceite esencial.



**Tabla N° 19.** Extracto de reporte tipo con algunos compuestos presentes en la muestra **M13**  
 hasta 38 min. (T: 60°C, P: 120 bar., F: 140 g/min)

Library Search Report						
Data File : 7SEP20B.D						
Sample : Muestra 13 de SFE						
Misc : UCV						
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1						
Search Libraries: C:\Database\NIST05.L Minimum Quality: 80						
Unknown Spectrum: Apex minus baseline at 0 minutes						
Integration Events: Chemstation Integrator - autoint.e						
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
<hr/>						
1	7.481	8.32	C:\Database\NIST05.L			
			D-Limonene	15162	005989-27-5	95
			D-Limonene	15165	005989-27-5	95
			D-Limonene	15164	005989-27-5	94
2	7.582	15.40	C:\Database\NIST05.L			
			Eucalyptol	25508	000470-82-6	98
			Eucalyptol	25509	000470-82-6	98
			Eucalyptol	25507	000470-82-6	97
3	19.780	9.42	C:\Database\NIST05.L			
			Cimene	59797	000087-44-5	99
			Cimene	59802	000087-44-5	95
4	21.013	18.76	C:\Database\NIST05.L			
			1-Ethoxy-2-methoxy-4-(2-propenyloxy)hexane	1000122-67-2		27
5	24.521	13.37	C:\Database\NIST05.L			
			1H-1,5-Benzodiazepine, 2,3,4,5-tet	30664	040358-34-7	25
			Pyrimidin-4(3H)-one,	60480	098305-63-6	18
6	38.091	23.28	C:\Database\NIST05.L			
			Phytol	122407	000150-86-7	92
			Phytol	122408	000150-86-7	91
7	38.475	11.45	C:\Database\NIST05.L			
			9-Octadecenoic acid, (E)-	113360	000112-79-8	94
			Oleic Acid	113353	000112-80-1	93
			Octadec-9-enoic acid	113356	1000190-13-7	90

Una vez analizadas todas las muestras en el cromatógrafo, revisando los cromatogramas se pueden identificar los compuestos presentes y los porcentajes de eucaliptol presentes en cada muestra, toda la información está compilada en la Tabla N° 20, donde se aprecia además una distribución variada de valores.

**Tabla N° 20.** Porcentajes de eucaliptol presentes en los extractos

Muestras	Eucaliptol (%)
M1	0,00
M2	0,00
M3	26.94
M4	24.74
M5	31.54
M6	0,00
M7	34.17
M8	0,00
M9	0,00
M10	0,00
M11	25.42
M12	0,00
M13	5.86
M14	6.72
M15	11,28
M16	0,00

Este análisis químico, indica que hay una amplia distribución de los aceites esenciales, tal como se había descrito anteriormente de una forma cualitativa, lo cual se observa tanto en la Tabla N° 20, como en la Figura N° 27. Se presentan algunas muestras en las cuales se obtiene poca cantidad de eucaliptol, a su vez se identificaron los extractos que tienen mayor cantidad del compuesto. Igualmente, se puede apreciar con este análisis la presencia de compuestos residuales, los cuales varían en cantidad dependiendo de las condiciones de operación del proceso de extracción. Las muestras que presentan mayor cantidad de eucaliptol son las M3-M4-M5-M7 y M11, basados en el área cromatográfica.

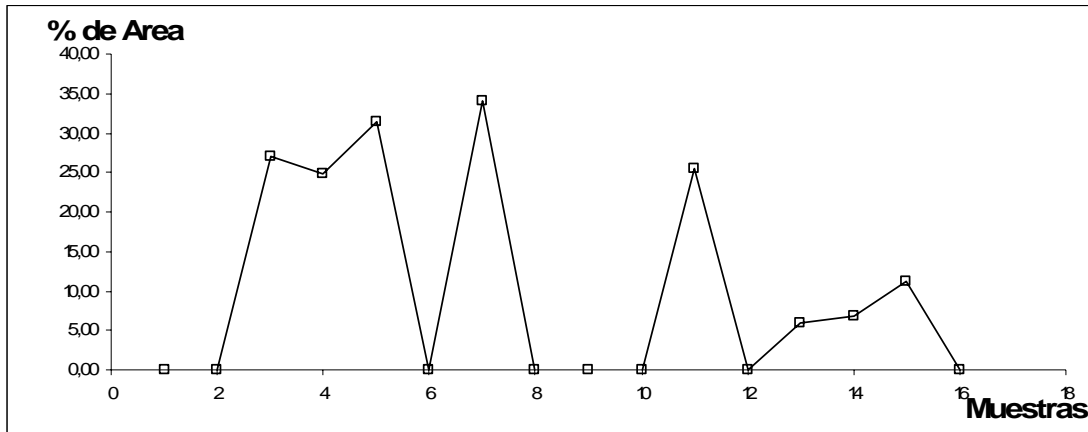
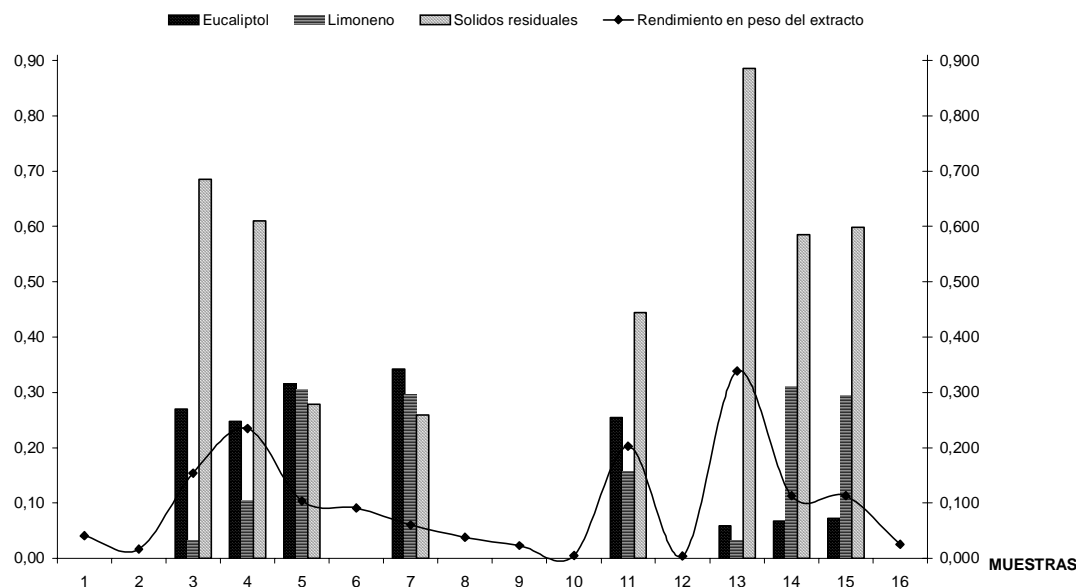


Figura N° 27. Distribución de los porcentajes de eucaliptol presente en los extractos crudos.

### ***OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO***

Para establecer las condiciones óptimas de operación se requiere analizar el total de las muestras, tomando en cuenta el mayor rendimiento de extracto crudo (rendimiento en peso), mejor calidad del extracto (porcentajes altos de eucaliptol), así como los más puros (sin residuos) obtenidos durante el proceso de extracción, como se representa en la Figura N° 28, para luego determinar en función de éstas variables cuales de las muestras son las más adecuadas a optimizar. Los porcentajes de cada aceite esencial se toman directo del cromatograma de la muestra analizada, se indica el rendimiento total en peso del extracto crudo (RT-Ec). De acuerdo a estos criterios se seleccionaron las muestras M3, M4 y la muestra M11 por tener porcentajes de eucaliptol mayores a 20 % y un rendimiento total mayor a 10 g, aunque tienen un porcentaje de compuestos residuales mayor al 40 %. La muestra M7, por tener el más alto porcentaje de eucaliptol (34,17%) y un porcentaje bajo de residuales (25,96%) y la muestra M13, como muestra patrón de los valores más altos obtenidos de residuales (88,62%). Es importante apreciar, que los porcentajes de residuales obtenidos por extracción supercrítica son mayores a los encontrados por hidrodestilación (González R, 2002).



**Figura N° 28.** Distribución de aceites esenciales y residuales respecto al rendimiento total en peso del extracto crudo para todas las condiciones de trabajo de las muestras estudiadas.

El método de extracción es mucho más agresivo con respecto a la materia vegetal y ocurren procesos de difusión, solución y arrastre de compuestos de una manera más eficiente. Igualmente, cuando se trabaja con hidrodestilación, uno de los procesos intermedios para purificar los extractos antes de ser identificados, es eliminar y separar los compuestos más pesados como resinas y clorofilas, entre otros por medio de columnas de fraccionamiento, lo cual disminuye sustancialmente el número de compuestos. En el caso de la extracción con CO<sub>2</sub>, los extractos obtenidos en esta investigación fueron caracterizados directamente sin procesos previos de fraccionamiento o purificación, dando como resultados los porcentajes de eucaliptol observados en la Figura N° 29.

De acuerdo a estos valores se hizo una matriz de selección asignando los valores de 4, 3, 2, 1 y 0, siendo el valor 4, el más favorable y 0 al menos favorable en

cuanto al rendimiento total en peso, pureza del extracto y presencia de compuestos residuales, como se representa en la Tabla N° 21 a fin de optimizar las condiciones de operación de la muestra con mayor puntaje.

**Tabla N° 21.** Matriz de selección de muestras promisorias a optimizar.

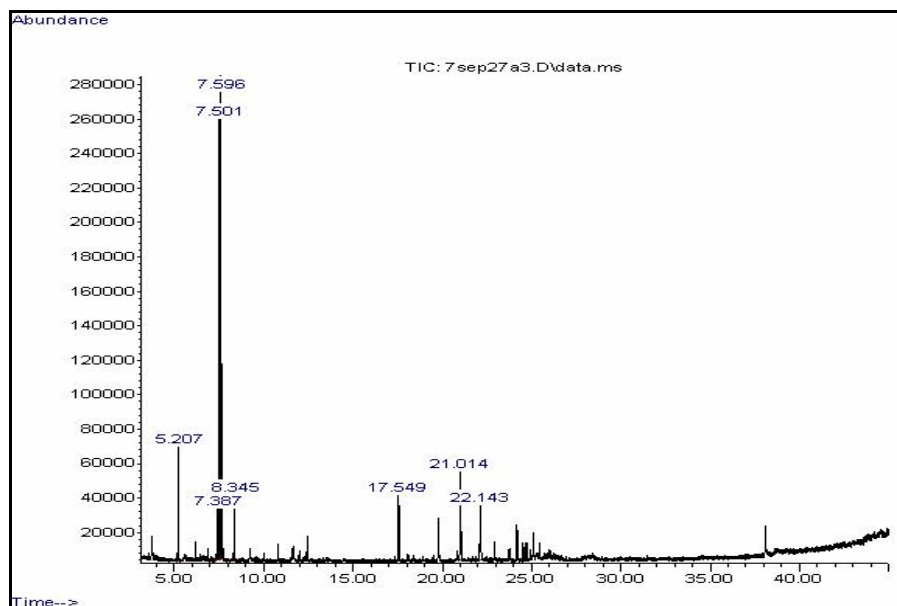
<b>M</b>	<b>RT Ec (g)</b>	<b>Eucaliptol (%)</b>	<b>Residual (%)</b>	<b>Ponderación</b>
<b>3</b>	<b>15,37 (1)</b>	<b>26,94 (3)</b>	<b>68,57 (1)</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>23,47 (3)</b>	<b>24,74 (1)</b>	<b>61,00 (2)</b>	<b>6</b>
<b>7</b>	<b>06,03 (0)</b>	<b>34,17 (4)</b>	<b>25,96 (4)</b>	<b>8</b>
<b>11</b>	<b>20,28 (2)</b>	<b>25,42 (2)</b>	<b>44,44 (3)</b>	<b>7</b>
<b>13</b>	<b>33,82 (4)</b>	<b>05,86 (0)</b>	<b>88,62 (0)</b>	<b>4</b>

**RT Ec (g): Rendimiento Total en peso del extracto crudo**

Cuando se evaluaron los valores extremos de los criterios de calidad del 1,8-cineol (eucaliptol), se pueden tomar las Figuras N° 26 y 29 como los ejemplos de las influencias de las condiciones de operación en la extracción.

Analizando los datos obtenidos se visualiza claramente que la muestra M7 obtiene el mayor valor de la ponderación, lo cual no se ve tan claro si solamente se evalúan los valores de rendimiento total, en este sentido este método de selección consideró todos los criterios. La Figura N° 26, corresponde a la muestra M13 considerada el extremo de menor calidad en cuanto al porcentaje de eucaliptol obtenido, mostrando impurezas y baja selectividad del proceso de extracción.

En la Figura N° 29, se observa el cromatograma de la muestra M7, donde se aprecia el menor rendimiento de la muestra, la mayor pureza y selectividad del proceso, lo cual está íntimamente ligado a las condiciones de operación como se ha visto anteriormente. Estos tres aspectos son vitales para la toma de decisiones en cuanto a la calidad y rendimientos del proceso de extracción, como inicio para el escalamiento de procesos de extracción de productos naturales.



**Figura N° 29.** Cromatograma del extracto M7. (T: 40°C, P: 120 bar., F: 40 g/min)

Una vez identificadas las condiciones bajo las cuales se obtenían los mayores porcentajes de eucaliptol en los extractos crudos, se hizo un análisis minucioso de las condiciones de operación reflejadas en la Tabla N° 22. Para ello se tomaron las variables de operación (T, P y F), los rendimientos del extracto, la presencia de eucaliptol en la muestra y los compuestos residuales no deseados que se suman a partir de los 12 min de corrida, tiempo en el cual aparecen todos los aceites esenciales, calculando los valores de selectividad como la relación del porcentaje de residuales y el porcentaje de eucaliptol, definida como sigue:  $\text{Selectividad} = \text{residual} / \text{eucaliptol}$ , con el fin de identificar las mejores condiciones del proceso.

**Tabla N° 22.** Valores óptimos de eucaliptol obtenido a las condiciones de operación empleadas

<b>M</b>	<b>T</b> (°C)	<b>P</b> (bar)	<b>F</b> (g/min)	<b>RT</b> <b>Ec (g)</b>	<b>Eucaliptol</b> (%)	<b>α Pineno+ Limoneno</b> (%)	<b>Residual</b> (%)	<b>Selectividad</b> <b>d</b> (R/E)
<b>3</b>	50	100	154	15,37	26,94%	4,50%	68,57%	2,55
<b>4</b>	40	120	140	23,47	24,74%	14,27%	61,00%	2,47
<b>7</b>	40	120	40	6,03	34,17%	39,88%	25,96%	0,76
<b>11</b>	50	126	90	20,28	25,42%	30,14%	44,44%	1,75
<b>13</b>	60	120	140	33,82	5,86%	5,53%	88,62%	15,13

RT Ec (g): Rendimiento Total en peso del extracto crudo

### ***CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS EN LA EXTRACCIÓN DE EUCALIPTOL***

Existen varias condiciones de operación que permiten obtener una cantidad apreciable de extracto crudo (ver Figura N° 28), lo cual no garantiza que se extraiga la mayor cantidad de eucaliptol o que esté puro el compuesto, es por ello que es necesario una vez simplificado el análisis, estudiar como se comporta el sistema en función de las variables de operación para poder identificar claramente cual de éstas es la que rige el proceso de extracción.

#### ***Efecto de la temperatura del CO<sub>2</sub> en la extracción.***

El control de la temperatura es un factor determinante e importante, ya que de éste depende (sección de pretratamiento de las muestras), que la mezcla de compuestos químicos contenidos en los aceites esenciales no se degraden afectando la calidad del producto obtenido, igualmente éste parámetro afecta directamente la solubilidad y la difusión de los compuestos en el solvente (CO<sub>2</sub>). En la Figura N° 31, se representa el comportamiento de la temperatura en el intervalo de muestras escogidas y teniendo en cuenta los criterios de calidad, porcentaje de eucaliptol y residuales como se indica en la Tabla N° 22.

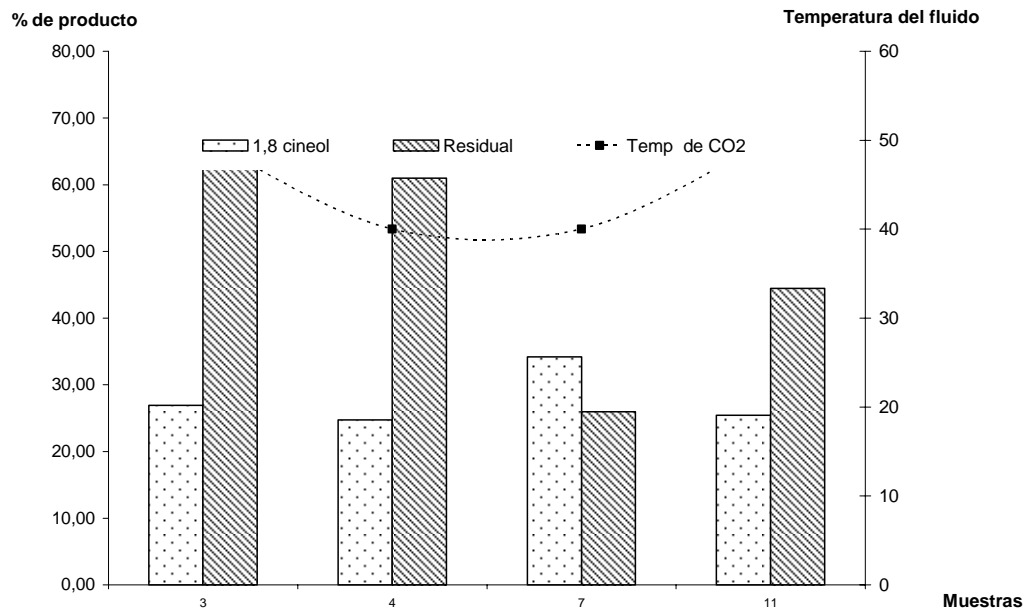


Figura N° 30. Variación de temperatura de las muestras estudiadas

Como se observa en la Figura N° 30, el rango entre 40 y 50 °C, la tendencia de la temperatura se mantiene constante, lo cual indica que su injerencia en el proceso no es significativa, sin embargo se puede indicar a partir de esta figura que es recomendable operar a temperaturas bajas (40 °C), teniendo en cuenta la muestra M7, como la óptima.

### *Efecto de la presión del CO<sub>2</sub> en la extracción.*

El siguiente parámetro de operación es la presión (ver Figura N° 24), debería operar a valores altos para obtenerse los mayores volúmenes de extracto, sin embargo, conociendo el hecho de que mayores volúmenes no representan las mayores cantidades de eucaliptol, se representa en la Figura N° 31, el comportamiento de la presión en las muestras seleccionadas.



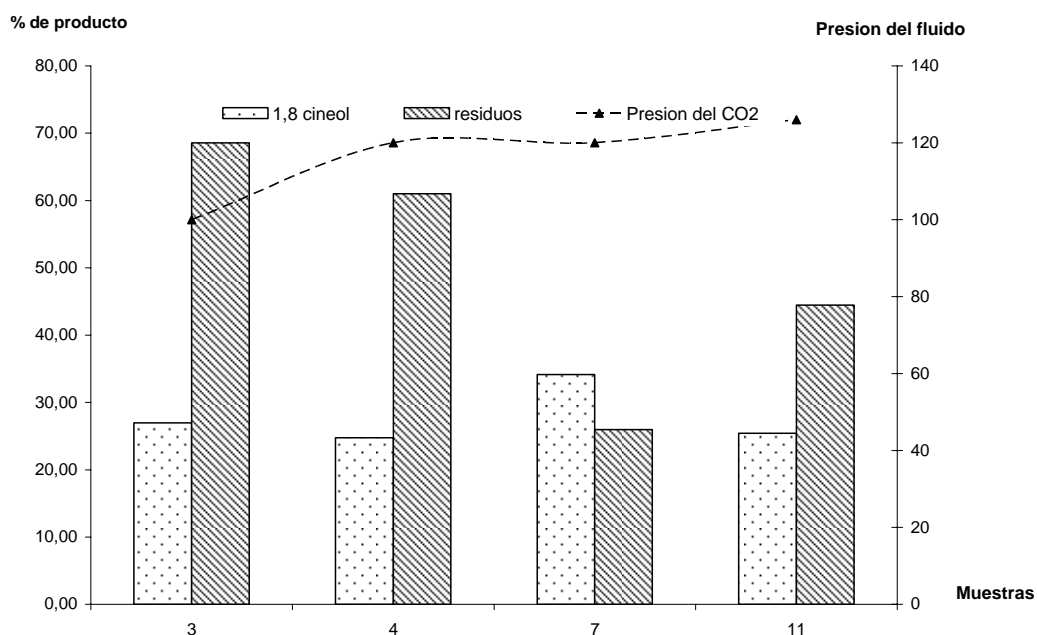
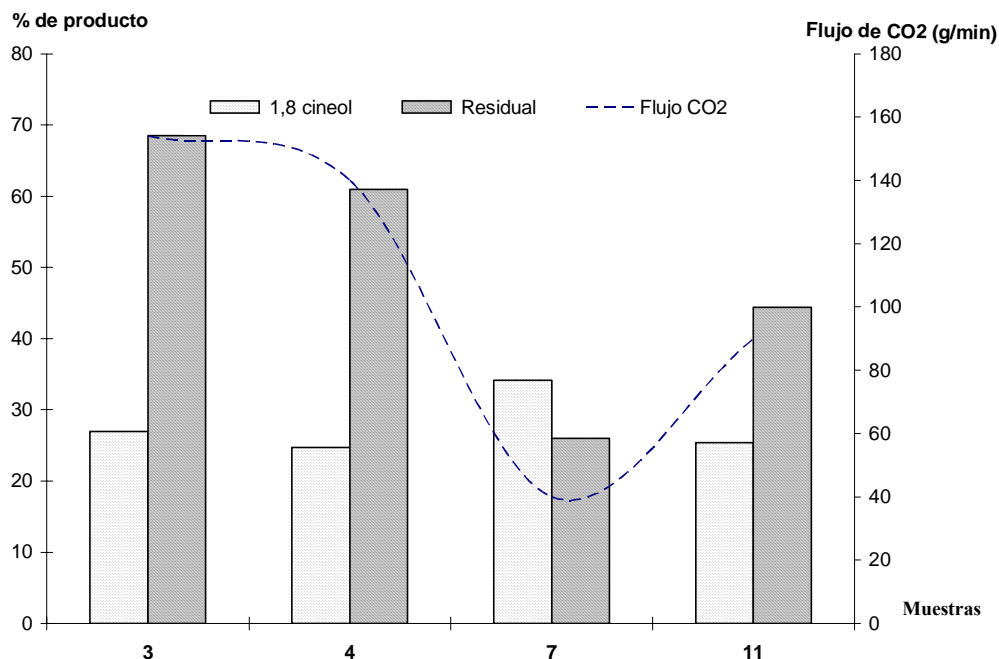


Figura N° 31. Variación de la presión del flujo de CO<sub>2</sub> de las muestras estudiadas

En esta figura se corrobora que se debe operar a presiones mayores a 100 bar, para la obtención de mayores porcentajes de eucaliptol, sin embargo la variación de la presión en estos rangos de operación no representa cambios significativos en el proceso.

### ***Efecto del Flujo del CO<sub>2</sub> en la extracción.***

La última variable con incidencia directa en el proceso de extracción, es el flujo de CO<sub>2</sub>, ya que tasas más altas en el flujo, implica mayor concentración de CO<sub>2</sub>, lo cual puede significar mayor posibilidad de extracción debida a la solubilidad de los compuestos presentes hacia el solvente, sin posibilidad de saturarse. Estas variaciones se representan en la Figura N° 32, donde a mayor flujo se observa mayor cantidad de compuestos residuales.

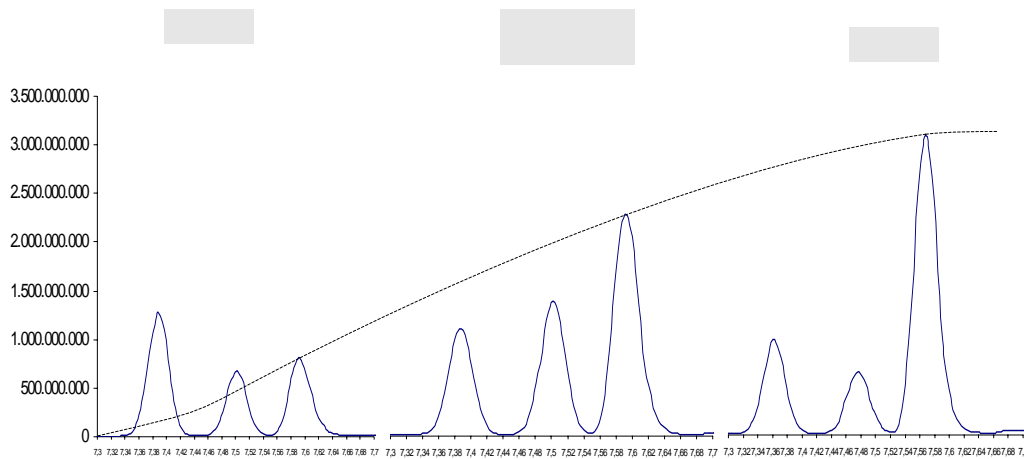


**Figura N° 32.** Variación del flujo de CO<sub>2</sub> en las muestras estudiadas

Como se puede observar el flujo se tiene una tendencia diversa en la Figura observándose que a menores flujos se obtiene menor cantidad de extracto, pero a su vez se obtiene igualmente mayor cantidad de eucaliptol y menor cantidad de compuestos residuales, dejando inferir que el flujo de CO<sub>2</sub> si afecta significativamente el proceso, por lo que se recomienda trabajar a flujos bajos de solvente, para minimizar el arrastre de compuestos residuales y aumentar la selectividad de la operación.

***EFECTO DEL TIEMPO DE EXTRACCIÓN***

El tiempo de extracción es una variable fijada al inicio del proceso de acuerdo a estudios previos, dándole el valor de 2 horas (Da Cruz, 2002). Sin embargo una vez determinadas y optimizadas las condiciones de operación del proceso, se realizó un estudio adicional para determinar el impacto que tiene la variación del tiempo. De esta manera, se identificó la dinámica del proceso y estimó si es viable la reducción del tiempo de extracción, por consiguiente la disminución de los costos operacionales. Para ello se realizó un total de 3 corridas para hacer un barrido rápido de los tiempos de operación, como se observa en la Figura N° 33.



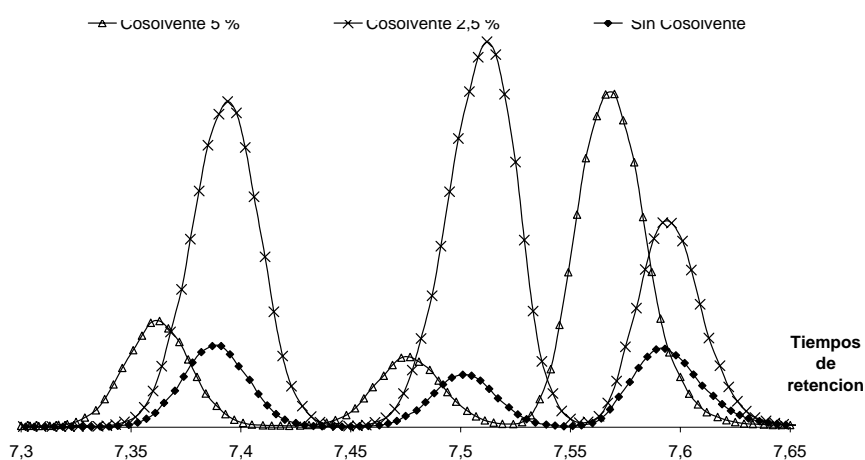
**Figura N° 33.** Efecto del tiempo de extracción en el proceso.

De acuerdo a la Figura N° 33, el tiempo de operación para la obtención del extracto crudo, si es fundamental para lograr la presencia mayoritaria de eucaliptol, ya que a tiempos menores no se logran una extracción eficiente del mismo. También es importante señalar que a tiempos menores la obtención de otros aceites esenciales de menor peso molecular es mayoritaria, lo cual indica que a tiempos mayores existe mayor arrastre de los compuestos de mayor peso molecular como el eucaliptol.

1 Hora

### ***EFECTO DEL COSOLVENTE***

El cosolvente es otra variable asociada al proceso que puede afectar significativa y positivamente al proceso, sin embargo hay que desarrollar un estudio fisicoquímico más detallado del comportamiento de estas sustancias a la hora de adicionarlos al sistema, como está claramente identificado en la Figura N° 34.



**Figura N° 34.** Efecto del cosolvente en el proceso de extracción de eucaliptol

## **Efecto de la adición de Cosolvente**

En esta Figura N° 34, se evidencia el mejoramiento de los porcentajes de extracción de eucaliptol al adicionar 2,5% y 5 % de etanol (m/m), sin embargo no es el único compuesto que mejora su extracción. Como se puede observar los compuestos  $\alpha$ -pineno y d-limoneno se encuentran en porcentajes marginales cuando no hay cosolvente. Al adicionar cosolvente la polaridad del medio cambia, y este efecto modifica la selectividad del medio permitiendo extraer estos compuestos en mayor porcentaje como se observa con el d-limoneno en presencia de cosolvente al 2,5 % en volumen con respecto al volumen de materia seca introducida al extractor, por lo que se recomienda hacer una evaluación más exhaustiva del efecto del cosolvente.

D-limon

$\alpha$  Pineno

### ***OPERACIONES POSTEXTRACCIÓN***

Después del estudio del proceso de extracción se obtuvieron los extractos crudos con impurezas, aun bajo las condiciones de operación optimizadas, las cuales es necesario eliminar por medio de métodos mecánicos de separación, por lo cual requiere de varios procesos como son:

Lavado: se realizó con etanol de alta pureza, permitiendo extraer los aceites solubles entre los que se encuentra el eucaliptol, ya que el extracto obtenido es sólido debido a la compactación por efecto de las presiones en los separadores y ricos en clorofila, resinas y grasas solubles, arrastrados por el solvente supercrítico.

Centrifugación: separa o concentra las partículas sólidas en el líquido, haciendo que emigren a través del flujo en dirección radial, según la diferencia de densidades entre las partículas y el líquido, siendo la mejor opción para la separación de estas partículas sólidas. Se realizó inicialmente el proceso a 1500 rpm durante 20 min. Posteriormente se determinó que había varias muestras que requirieron hasta 2 horas de centrifugación. Los sólidos que sedimentaron son eliminados una vez retirada la solución donde están contenidos los aceites esenciales disueltos en etanol.

Medición de la estabilidad: una vez desarrollado el proceso se tomaron alícuotas de los extractos para evaluar la estabilidad de los extractos almacenados en recipientes color ámbar a 18 °C y en ausencia de luz. Se determinó que los extractos luego de 6 meses de extraídos no presentan ninguna variación organoléptica (color, olor y deposición de sólidos).

Es importante señalar, que en la obtención de compuestos químicos de manera selectiva, el proceso de extracción supercrítica es un método eficiente, permitiendo la obtención de compuestos de alto valor agregado en pequeñas cantidades, de forma rápida y a bajos costos. En tal sentido es una herramienta importante en la industria de la química fina, potencialmente utilizable para la obtención de compuestos (g) con alto valor comercial.

## ***CAPÍTULO V***

### ***ESCALAMIENTO Y ESTIMACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE EUCALIPTOL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS***

La extracción supercrítica ha demostrado ser un proceso técnico viable para la obtención de eucaliptol y otros productos naturales a partir de material vegetal. A pesar de eso, la aplicación industrial de esta tecnología está limitada debido al alto costo en la inversión inicial, en gran parte por el uso de presiones altas, que da lugar a un alto costo de fabricación y controles de seguridad. Sin embargo, las características del solvente supercrítico ofrecen un gran uso potencial gracias a que presenta la posibilidad de realizar la obtención total del compuesto deseado, la manipulación de solvente de manera sencilla variando las condiciones del proceso (temperatura, presión etc.), y fácil separación del solvente en el extracto final, lo cual se traduce en la reducción de los pasos de limpieza y purificación tan comunes en los procesos convencionales. En este capítulo, se evaluaron algunos aspectos operacionales a tomar en cuenta para la propuesta de un proceso industrial rentable.

Se plantea el escalamiento del proceso con las reglas básicas aplicables para la construcción y fabricación del proceso de extracción, operación y mantenimiento de los equipos para llevar los resultados experimentales a una escala industrial, teniendo en cuenta las experiencias obtenidas en el laboratorio a escala piloto, así como a las recomendaciones de expertos en producción. Existen varios fluidos que pueden ser usados para aplicaciones supercríticas a escala comercial sin embargo, el CO<sub>2</sub> es particularmente atractivo por varias razones entre las cuales las más importantes se tienen:

- No es explosivo.
- Es de baja toxicidad.
- Obtenido industrialmente de alta pureza a bajo costo (99% grado alimenticio).

Cuando el CO<sub>2</sub> se opera entre 100 y 350 bar se comporta como un solvente no polar con bajo poder de extracción, lo cual puede aumentar perceptiblemente agregando un cosolvente escogido para modificar su polaridad. Sin embargo, a escala industrial la utilización de sustancias que modifican el sistema es considerada con cuidado, puesto que éstos afectan la solubilidad y generan peligros asociados a la explosión por efectos de reacciones dentro de los equipos de extracción.

### ***REGLAS BÁSICAS PARA ESCALAR PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.***

Antes de evaluar el escalamiento del proceso es necesario presentar los conceptos básicos para la construcción y operación de equipos que trabajan con fluidos supercríticos, estableciendo las reglas de seguridad que amerita el proceso, como se indica a continuación:

#### ***Seguridad de las operaciones con fluidos supercríticos***

La seguridad debe ser considerada en todos los pasos del diseño, edificio, instalaciones, operación y mantenimiento del equipo, lo cual requiere de un análisis detallado de peligros potenciales a tomar en cuenta para el escalamiento del proceso.

#### ***Riesgos mecánicos:***

- Las regulaciones gubernamentales establecen estándares para construir sistemas a alta presión, así como las condiciones límite para unidades industriales. Una vez que los equipos están contruidos no deben ser modificados sin cumplimiento de estos estándares.
- Es necesario considerar en el estudio previo las características del material de base introducido en los equipos de extracción, ya que se puede generar

obstrucciones en las tuberías en los sistemas de descompresión de seguridad, los cuales pueden producir la explosión del sistema.

- Se recomiendan conexiones de tubería de doble anillo, las cuales son seguras y confiables. La verificación constante de las uniones y el uso de conexiones atornilladas para sistemas de tuberías de diámetro externo mayor de un cuarto de pulgada, para presiones mayores a 300 bar.
- Se recomienda construir los reactores de extracción de acero inoxidable con un recubrimiento inoxidable en la parte interna.
- Es necesario tomar en cuenta la fatiga del metal y el debilitamiento de los recipientes de extracción, a los cuales se le estima una vida útil relacionados con el número de ciclos de compresión/descompresión del proceso y éstos deben ser comúnmente entre 10.000 y 20.000 ciclos, dependiendo de su diseño.
- El acero inoxidable es susceptible a cambios en su estructura cuando las temperaturas disminuyen debajo de  $-3^{\circ}\text{C}$ , haciéndolo frágil. Esto es provocado por la descompresión violenta del  $\text{CO}_2$  llegando a temperaturas muy bajas. Se hace necesario tener el control de la descompresión gradual del sistema, mediante la circulación de fluidos calientes en la chaqueta del extractor.
- Es necesaria la evaluación constante y estricta del revestimiento interno del extractor para identificar cualquier perforación. Es posible ya que los productos naturales contienen agua, la cual a altas presiones corroe el acero inoxidable.

***Riesgos termodinámicos.***

- Cuando se disminuye drásticamente la temperatura el dióxido de carbono tiende a formar un sólido, agua solidificada y productos, los cuales pueden tapar los filtros y tuberías, así que hay que tener en cuenta la inclusión de un respiradero diseñado cuidadosamente.



- La explosión de sistemas gaseosos debido a una despresurización drástica por la ruptura de una abertura en el recipiente del reactor sin despresurizar.

***Riesgos químicos.***

- Es necesario tener procedimientos de emergencia para el caso de explosiones de líquidos inflamables, en el caso de operar con cosolventes y reactivos inflamables, especialmente en el caso de hidrocarburos ligeros.
- Las instalaciones de operación deben poseer ventiladores de alta potencia y válvulas de seguridad para los contenedores de productos peligrosos.
- La oxidación supercrítica por efectos del agua lleva a condiciones de corrosión extremas, requiriéndose la supervisión estricta de los sistemas de extracción.

***Peligros biológicos.***

- La acumulación de CO<sub>2</sub> en sistemas cerrados puede llevar a la afixia de los operadores. Por esta razón, se requiere de sistemas de ventilación unidireccionales que extraigan o dispersen los gases fuera del área de trabajo.
- Se recomienda el uso de detectores de CO<sub>2</sub> en las instalaciones, especialmente en pasillos de circulación y depósitos, ya que el CO<sub>2</sub> por ser más denso que el aire se acumula en zonas bajas, para la activación de los ventiladores de alta potencia y para la información a los operadores.
- Tener en cuenta las consideraciones tóxicas y bioquímicas de las hojas de seguridad de los compuestos extraídos y cosolventes utilizados, ya que la salida del sistema a menudo genera la formación de aerosoles que pueden ser inhalado fácilmente, siendo necesario aislar las áreas de producción a implementar sistemas de seguridad para el tratamiento de afluentes.

***Operación segura de los equipos.***

- Para la operación segura de los equipos y confiabilidad del sistema se requiere el entrenamiento especializado de los operarios, así como crear conciencia acerca de los peligros que puede acarrear el descuido y la no supervisión rigurosa del sistema.
- Otra manera de garantizar la segura operación del sistema, es con la automatización a un alto nivel de redundancia en las condiciones de seguridad (fuego, acumulación de gases, caída de corriente eléctrica, problemas en las computadoras, etc.).

***Diseño y operación de plantas a escala industrial que operan con fluidos supercríticos.***

La ingeniería básica de equipos y química que operan en sistemas con fluidos supercríticos, han sido tratados en diversos diseños y tesis realizadas en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, por lo que se realizó una propuesta para la implementación de un sistema modular de extracción a escala industrial “in situ”, tomando en cuenta las buenas prácticas de operación.

Igualmente se tomó en consideración el esquema de un sistema de extracción obtenido en laboratorio, desarrollándose un nuevo esquema de trabajo esquematizado en la Figura N° 35.

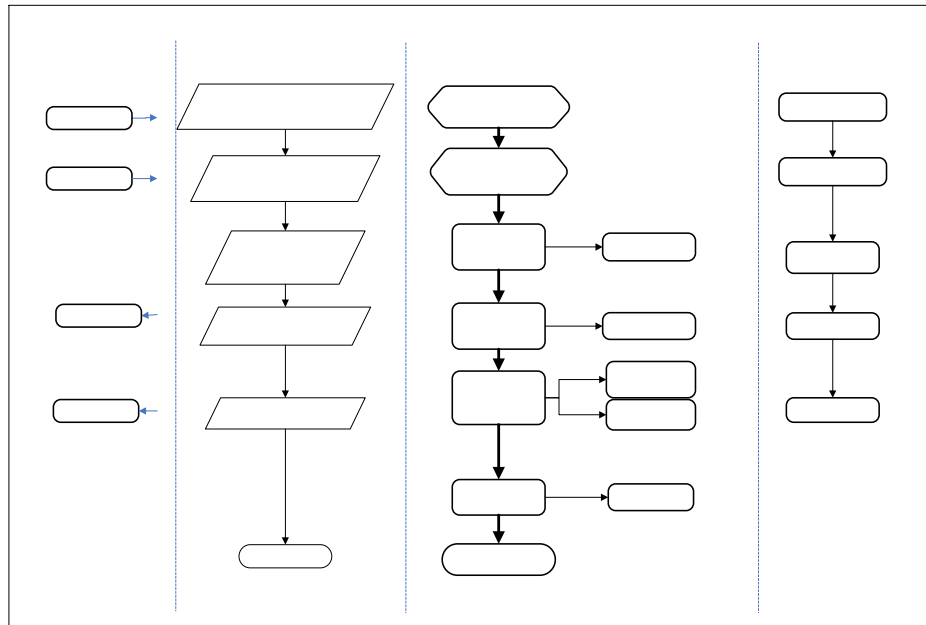
Realizando el ajuste del tiempo de operación, el proceso de extracción aumento de 8 a 12 h, sin embargo sigue siendo más eficiente que el proceso de producción convencional el cual tarda 102 horas. Esto significa la posibilidad de realizar 9 extracciones completas con fluidos supercríticos por cada extracción por hidrodestilación, para la obtención de un producto terminado de similar calidad.

$$\frac{EHD}{EFS} = \frac{102hr}{12hr} = 8,5 \approx 9 \Rightarrow EHD = 9 * EFS$$

Donde,

EHD: Extracción por hidrodestilación

EFS: Extracción con fluidos supercríticos



**Figura N° 35.** Esquema experimental de un sistema de extracción con fluidos supercríticos. Operación Unitaria

**Consideraciones generales del proceso de extracción con fluidos supercríticos**

Para evitar la contaminación de los productos obtenidos se requiere de la instalación de equipos aislados en ambientes limpios, donde se evite la acumulación de polvo y otros potenciales agentes contaminantes, por lo cual los demás equipos que conforman el proceso deben situarse fuera de este ambiente limpio. A escala industrial estos ambientes son totalmente automatizados y dirigidos desde áreas externas, tomando en cuenta todas las consideraciones de seguridad asociadas al operario y el derrame de sustancias peligrosas.

Energía

CENTRIFUGACIÓN

Energía

EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRTICOS

LAVADO, SEPARACIÓN Y CORTADO DE MATERIAL VEGETAL  
EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRTICOS  
LAVADO Y ELIMINACIÓN DE AGUA

Requerimientos

Energía

Energía

### ***Automatización de los registros de producción.***

La extracción de productos a escala industrial permite el diseño de un sistema de documentación automatizada, el cual permite tener la trazabilidad del proceso desde el material vegetal, pretratamiento, producción y mantenimiento de los equipos en forma detallada, los incidentes y las modificaciones realizadas al proceso, siendo un requisito básico en los controles de calidad y estandarización a escala industrial.

### ***Intercambiadores de calor.***

- La escala industrial cuando los flujos de solvente exceden los 500 kg/h, se requiere intercambiador de carcasa y tubos, para proporcionar un área de transferencia suficiente al sistema, de un paso por la carcasa y dos pasos por el tubo en forma de “U”. Se recomienda que el fluido de proceso esté de lado tubo y el medio de calentamiento o enfriamiento se encuentre del lado de la carcasa.
- Se recomienda después de la descompresión del fluido, el uso de un intercambiador de calor vertical entre el extractor y los separadores (un paso por el tubo) del fluido a alta velocidad en dirección hacia abajo para evitar la deposición del extracto y encrustamiento en el equipo.
- Se recomienda el uso de un condensador vertical para licuar el líquido de extracción antes de ser bombeado para el reciclaje, con un paso del lado del tubo y así abajo para evitar tapar los tubos con los extractos arrastrados de los separadores.

### ***Extractores***

- Se recomienda un sistema que permite abrir/cerrar fácilmente el proceso, ya que se requiere un proceso por lotes y la repetición de las operaciones.

Los parámetros importantes en el escalamiento de reactores son:

La relación Longitud-Diámetro (L/D), la cual es igual a 5.

La relación Volumen total del extractor – Velocidad de flujo del solvente (V/Q), la cual es igual a 20,45 min.

Ambas relaciones se mantienen constantes en el escalamiento obteniéndose un volumen para el reactor a escala industrial de 500 lt, con una altura de 2,52 mt y un diámetro de 0,503 m, en el cual se procesara 100 kg por carga con un flujo de solvente de 1,46 m<sup>3</sup>/h en un tiempo para cada carga de 4 horas 45 min.

#### ***Equipos de alimentación de fluidos***

- Se requiere de bombas centrífugas para la alimentación de volúmenes de CO<sub>2</sub> superiores a 1000 kg/h, en las cuales debe entrar el fluido a una temperatura cercana a los 3°C, temperatura debajo de la cual está en fase líquida a la presión de almacenamiento (40-50 bar), evitando de esta manera la cavitación de la misma.
- También es posible el empleo de compresores de alta presión, los cuales son más económicos, sin embargo existe mayor posibilidad de contaminación de las corrientes de fluidos.

#### ***Separadores***

- Es recomendable el uso de separadores de tipo ciclón de pequeño volumen, ya que permite la separación sencilla entre el solvente y el extracto, siendo de interés cuando la diferencia entre la solubilidad del solvente y el extracto es baja.
- Se recomienda utilizar una cama de absorción u otro filtro a fin de purificar el solvente antes de ser reciclado, para disminuir los puntos críticos de limpieza dentro de la planta y de los demás equipos parte del proceso.

### ***Almacenamiento del solvente***

El almacenamiento consiste en alimentar un recipiente criogénico (4 -10 Ton) donde el CO<sub>2</sub> en estado líquido, es almacenado. Se requiere de especial cuidado, ya que si no está bien diseñado, limpio y en buen funcionamiento puede ser fuente de contaminación del sistema. Se recomienda el uso de acero inoxidable, porque el CO<sub>2</sub>, induce la formación de moho en presencia de humedad, el cual es difícilmente filtrable a pequeña escala. La pureza del solvente es otro parámetro dominante para la preservación de la estabilidad y calidad de los productos finales, por lo que se recomienda un control estricto de las fuentes de CO<sub>2</sub> a utilizar en el sistema, así como de los tanques de recirculación, ya que pueden contener contaminantes orgánicos producto de la lubricación de los sistemas de alimentación.

### ***Recirculación del solvente***

A gran escala el solvente supercrítico es recirculado por razones económicas y ecológicas obvias. Esto significa que la separación del extracto del solvente antes de su recirculación debe ser tan buena como sea posible para evitar la deposición a través del sistema de reciclaje, especialmente sobre los equipos de enfriamiento (condensador, almacén de gas licuado), que puede llevar a tapar y obstruir el equipo durante mucho tiempo. Por otra parte, pueden aparecer problemas operacionales desconocidos en el laboratorio o la escala experimental, debidas a la acumulación de pequeñas impurezas en el solvente (agua, gases inertes, agentes contaminantes, etc.).

### ***Limpieza y mantenimiento para equipos a escala industrial.***

Uno de los problemas más importantes a resolver en unidades a escala industrial de gran versatilidad, es la limpieza y validación de la misma, pues gran parte de los equipos a alta presión no son fácilmente desmontables, requieren de sistemas de limpieza en sitio (CIP), para ello se propone una pequeña rutina, la cual consiste en:

- Lavar la unidad con un solvente líquido adecuado (elegido como “buen” solvente para el material procesado), desmontar las zonas donde hay espacios sin salida.
- Lavar de nuevo con el solvente líquido, tomando muestras para la validación de la limpieza, con un análisis químico de las trazas.
- Secar con aire o nitrógeno gaseoso.
- Pasar una corriente de solvente presurizado (CO<sub>2</sub>) y descargar a la atmósfera para eliminar la mayoría de las impurezas extraídas (principalmente residuos de solvente).

También se requiere del cambio continuo de aquellas piezas menores para evitar la contaminación, así como la sustitución de aquellas piezas que requieran de lubricación, residuos que pueden pasar al solvente o contaminar el producto final. Es importante, el diseño de aliviaderos en el fondo de los recipientes que permitan el drenaje total durante las fases de limpieza.

Se requiere de un mantenimiento preventivo y revisión periódica de las piezas que conforman el sistema de extracción para evitar cualquier riesgo, además de la utilización de sensores de seguridad automáticos que registren continuamente los valores del sistema. Los equipos de mayor atención son las bombas de alta presión (sensibles a la abrasión o perforación por parte de sólidos provenientes del extracto), las juntas del extractor y el extractor, el cual debe ser sometido a pruebas de presión según estándares oficiales. Por otra parte, las válvulas de proceso principales se deben comprobar a menudo, pues son la clave a la operación segura durante la abertura de la autoclave para el cambio de la materia prima.

***ESTIMACION ECONOMICA PRELIMINAR DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE EUCALIPTOL EN UNA UNIDAD DE EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS.***

Una de las fases de esta investigación es determinar la viabilidad económica del proceso de extracción de eucaliptol con fluidos supercríticos. Utilizar unidades industriales disminuye los costos asociados de procesamiento de materias primas, se realizó una estimación de costos para la producción a escala industrial de eucaliptol, ya que este proceso de extracción es atractivo comercialmente y permite productos de alta calidad y pureza.

***Evaluación de costos***

El costo de la extracción se puede determinar como la suma de costos directos, de inversión y otros costos generales. Los costos directos implican la adquisición de materia prima, costos operacionales, costos asociados al mantenimiento y la disposición de desechos. Los costos de inversión se refieren a la adquisición de equipos, impuestos, seguros y depreciación. Mientras que los costos en la parte administrativa, ventas, investigación y desarrollo entre otros, corresponden a los costos de producción. Los cálculos están realizados en moneda americana (US\$), debido a que no presenta mayores fluctuaciones en el tiempo, se estimó el cambio en bolívares a la tasa oficial de 2,15 bolívares fuertes. Sin embargo, para la estimación de los costos del proceso se pueden establecer cinco grandes aspectos:

- Materia prima.
- Operaciones.
- Tratamiento de desechos.
  
- Servicios.
- Inversión.



De acuerdo a la literatura (Turton, 1998), presenta una forma sencilla de determinar los costos asociados a la producción de eucaliptol (COM). Estos valores se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\text{COM} = 0,304 \times \text{CI} + 2,73 \times \text{CO} + 1,23 \times (\text{CS} + \text{CTD} + \text{CMP})$$

Donde,

- CI: Costos de inversión
- CO: Costo de operación
- CS: Costos de servicios
- CTD: Costos del tratamiento de desechos
- CMP: Costos de la materia prima (material vegetal, pretratamientos, CO<sub>2</sub>)

La producción de eucaliptol está limitada por el procesamiento industrial de madera, la cual diariamente procesa 140 árboles de eucalipto, de donde se obtienen un promedio 6 Kg entre ramas y hojas por árbol, obteniéndose 840 Kg/día de materia fresca. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que para trabajar con este material es necesario apilar las ramas, deshojarlas debido a que las ramas ocupan el 18,5 % del volumen del material fresco en los equipos. Además, tienen compuestos no deseables aumentando los residuos, incrementando los procesos necesarios para la purificación del eucaliptol. De allí se obtienen 672 Kg de hojas frescas con un rango de humedad entre 40 a 70%, dependiendo de las condiciones ambientales del día. Tomando un promedio de humedad del 55 %, se obtiene un material seco de 302,4 Kg, los cuales están listos para procesar. De acuerdo a estas cantidades de material, trabajando el sistema en tres cargas, con una densidad aparente del material seco de 250 Kg/m<sup>3</sup>, se determinó que se requiere un volumen de extracción de 0,806 m<sup>3</sup>, lo cual indica que cada reactor debería tener 0,403 m<sup>3</sup>.

Tomando en consideración que las condiciones de operación en el laboratorio se mantienen para el escalamiento, se puede indicar que la operación industrial empleará éstas en un factor de 100 X, esto indica que diariamente se producirán 0,102

Kg de eucaliptol. La unidad de extracción con fluidos supercríticos está compuesta principalmente por dos extractores, una serie de separadores que se utilizan para hacer un fraccionamiento del extracto, un condensador para CO<sub>2</sub>, un colector del producto, una bomba para comprimir el CO<sub>2</sub> e introducirlo al extractor y un compresor para almacenar el CO<sub>2</sub> y reciclarlo nuevamente al proceso.

Se considera que la operación industrial con una unidad de extracción supercrítica, debe operar como la unidad a escala piloto escalando por el orden de 100 los resultados experimentales, con características similares de tamaño de partícula, densidad de la carga (masa por unidad de volumen en el extractor) y mantener constante el cociente entre la masa del sólido y el flujo del CO<sub>2</sub>. La unidad industrial de extracción considerada para estimar los costos (COM), consta de dos extractores de 400 L, con un costo aproximado del sistema completo de 2.000.000,0 US\$ (4.300.000,0 BsF). (Turton, 1998),

El tiempo de operación es de 5280 h/año, lo cual corresponde a 330 días/año en 2 turnos de 8 horas. Los extractores tienen un tiempo de operación aproximado de 6 horas/día, dándole una operatividad al sistema de 20 años. El índice de depreciación utilizado en el cálculo de COM, es de 10 % por año. El coste del trabajo operacional fue considerado en 24,0 US\$/h (51,6 BsF).

El coste de una tonelada métrica de materia prima (hojas) es de 279,06 US\$ (600,0 BsF). Estos precios corresponden al valor de las hojas recolectadas y desramadas. El costo del proceso de pretratamiento de las muestras vegetales está estimado en 168.00 US\$ (361,2 BsF) por tonelada métrica de materia prima de acuerdo a las consideraciones del personal técnico asesor. Se consideró la pérdida del 2% del CO<sub>2</sub> total usado durante la extracción, el cual está disuelto en el extracto después de la separación o atrapado en las partículas residuales en el extractor, después de la extracción. El precio estimado del CO<sub>2</sub> a granel utilizado es de 1,1 US\$/kg (2,36 BsF).

En el cálculo de los servicios requeridos en el proceso de extracción con fluidos supercríticos, se consideran los siguientes: calentamiento de los separadores,

enfriamiento con agua para la refrigeración del condensador, energía eléctrica consumida por la bomba y los equipos de calentamiento del CO<sub>2</sub>, suman un total de 4,84 US\$/carga (10,41 BsF), para un total de 77,4 US\$/día (166,5 BsF).

El coste del tratamiento de desechos residuales, se puede considerar nulo, ya que las corrientes que salen del extractor son sólidos agotados, ricos en celulosa y lignina, que pueden servir de material orgánico para fertilizantes, el CO<sub>2</sub> se escapa al ambiente o se puede incorporar a cultivos de materia vegetal. Es importante señalar, que estos costos dependen de las características del proceso, las cuales se definieron por medio de la cinética de extracción en dos horas.

El material vegetal procesado dentro de los extractores corresponde a 100 Kg/carga, con un consumo de CO<sub>2</sub> de 1,08 Ton/carga, valores que se obtienen al escalar el proceso y calculando el tiempo de extracción, requiriendo almacenar 5 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> para garantizar un almacenamiento de dos días. De todo este proceso se obtiene que el valor de producción del eucaliptol es de 130,81 US\$/hora (281,24 BsF), para un total diario de 2092,92 US\$ (4499,86 Bs F).

De acuerdo a información comercial (ver **ANEXO D**), el valor de 5 g de eucaliptol al 99%, es 572,51 US\$ (1230,9 BsF), sin embargo el producto obtenido en la extracción es 6,03 g a escala piloto, con una pureza de 34,17 %, lo cual implica que en el escalamiento se extraen 102g. Tomando el valor comercial como referencia y multiplicándolo por el porcentaje de eucaliptol en los extractos se tiene un precio referencial del producto de 38,93 US\$/g. (83,71 Bs.F), dando como resultado un producto con un valor comercial de 3973,32 US\$/carga (8542,65 BsF). Considerando que se realizan tres carga diarias, se obtiene en total 306,16 g de eucaliptol con un valor comercial de 11.919,98 US\$ (25.627,9 BsF)/dia. Finalmente, se puede estimar que los costos de producción de eucaliptol representan el 17,56 % del valor comercial.

### ***Diseño del sistema modular para la extracción de eucaliptol***

Una vez analizadas las consideraciones básicas para el diseño del proceso de extracción de eucaliptol, se plantea la posibilidad de diseñar un sistema modular, el cual consta de 2 módulos, descritos de la siguiente forma:

#### ***Sistema de pretratamiento y almacenamiento de materias primas***

Este sistema consta de un remolque donde están ubicados los tanques de almacenamiento y reciclaje de CO<sub>2</sub>, agua con sistema ozonizado y almacenamiento de material vegetal seco, las balanzas de pesado (romanas) y los equipos de pretratamiento del material (cortadora, lavado de hojas, centrífuga y secador de lechos), así como una planta eléctrica para el suministro de energía.

#### ***Sistema de extracción y obtención de productos***

Esta parte del sistema consta de los equipos asociados directamente a la extracción del eucalipto, su obtención y almacenamiento, como son: bomba de alimentación, Intercambiador horizontal en “U” (tubo y carcasa) para calentar el CO<sub>2</sub> antes de entrar al extractor, los dos extractores cilíndricos de Cap. 400 lt, sistema de válvulas para caídas de presión, Intercambiador de calentamiento de la corriente producto, separadores tipo ciclón, filtro de cartucho, Intercambiador horizontal en “U” (tubo y carcasa) para licuar el CO<sub>2</sub> antes de enviarlo al tanque de recirculación y la bomba de recirculación

#### ***Sistema de caracterización, purificación y almacenamiento de productos.***

Esta sección final desde el punto de vista de calidad es la más importante, pues en ella se deben tomar en cuenta estándares de calidad, pureza y estabilidad deseados para la formulación de los productos finales. En ella se encuentra los separadores, colectores de extracto, equipos de lavado con solvente, centrífugas, equipos de caracterización y las llenadoras para almacenamiento del producto.

## ***CAPÍTULO VI***

### ***CONCLUSIONES***

La extracción de los aceites esenciales del eucalipto, para proponer un sistema de operación “*in situ*”, bajo consideraciones estándar y bajo las condiciones de buenas prácticas de manufactura que aplican al proceso permitió obtener las siguientes conclusiones.

Al realizar el análisis de mercado y viabilidad del proceso de extracción se pudo determinar que:

- La principal aplicación conocida para el árbol de eucalipto a nivel nacional esta en la industria del papel para la fabricación del cartón y papel, y para los aceites esenciales a nivel mundial es en el ámbito medicinal
- La demanda durante el periodo 1998-2006 de aceites esenciales de eucalipto en Venezuela, se mantuvo en crecimiento por el orden de 3500 Kg/año.
- Las proyecciones económicas hasta el año 2012 indican un crecimiento anual de la demanda en el consumo de un 3,42 % y un 7,30 % en el aumento de los costos de adquisición.
- Es viable establecer un proceso de producción de aceites esenciales de eucalipto.

La evaluación del material fresco, así como la selección de la variedad arrojo los siguientes resultados:

- La variedad *E. urophylla* utilizada contiene en promedio 30 % de 1,8 cineol.
- El material fresco debe estar en trozos y contener un porcentaje de humedad entre 10 y 40 %.
- La temperatura óptima de secado es 40 °C.

De la operación del equipo y el diseño experimental se determino:

- La presión es el parámetro que mas afecta el rendimiento y calidad del extracto.
- El flujo de CO<sub>2</sub> es el parámetro con mayor influencia en la selectividad de proceso de extracción.
- El rendimiento total de extracción está en el intervalo de 0,00 a 33,8 g. de extracto crudo de eucalipto.
- Los extractos presentan variaciones en la intensidad de su coloración, siendo éstas de color amarillo tostado con un olor penetrante, característico del eucalipto.

Al caracterizar los extractos crudos provenientes de la extracción se obtuvo que:

- El análisis cromatográfico acoplado a espectrometría de masa, permite determinar totalmente los componentes constituyentes de cualquier extracto obtenido por extracción supercrítica con CO<sub>2</sub>.
- Los componentes encontrados en el análisis cromatográfico del extracto de eucalipto optimizado, fueron en mayor proporción el eucaliptol,  $\alpha$ -pineno y d-limoneno, en proporciones volumétricas de 34,7%, 10,24% y 29,64 %, respectivamente.
- La muestra que cumple con las condiciones óptimas de extracción es la muestra M 7 con un porcentaje de eucaliptol de 34,17 %, y un porcentaje de residuales de 25,96%,
- La cantidad de eucaliptol obtenida es de 1,02 g lo cual representa el 16,92 % del extracto crudo.
- En este proceso se debe trabajar a bajas temperaturas, altas presiones y flujos de solvente mínimas, para aumentar la selectividad del proceso a favor de la obtención del eucaliptol.

- La extracción supercrítica de extracto a partir de hojas de eucalipto, resulto ser una operación selectiva para la obtención de eucaliptol,  $\alpha$ -pineno y d-limoneno.

Al evaluar la dinámica de extracción, así como la adición de cosolvente se evidencio:

- El tiempo es fundamental en el proceso de extracción, obteniéndose cantidades menores de eucaliptol en tiempos menores de operación, siendo dos (2) horas el tiempo óptimo de operación.
- La adición de etanol como cosolvente influye en la polaridad del medio de extracción permitiendo aumentar las cantidades del compuesto de interés y afecta la selectividad del sistema de extracción.
- Los aceites esenciales obtenidos con fluidos supercríticos son altamente estables en el tiempo (después de 6 meses).

Finalmente al estimar las consideraciones teóricas y los resultados experimentales se determino que:

- Se puede realizar el escalamiento 1 a 100X del proceso, manteniendo las variables experimentales como base, siendo factible el diseño e implementación de un proceso modular, que opere en condiciones supercríticas “in situ”.
- A esta escala industrial se pueden obtener 306,16 g de eucaliptol diario en 12 horas a un costo de 6,84 US\$/g.

## Recomendaciones

A continuación se presentan una serie de consideraciones para aumentar el rendimiento de extracción de un producto específico con un equipo de extracción supercrítica.

- Aplicar el diseño experimental en la evaluación de sistemas de extracción con fluidos supercríticos y difundir el uso de herramientas estadísticas para el diseño de experimentos de cualquier área de proceso.
- Pretratar las hojas con solventes no perjudiciales para la eliminación de clorofila, resinas y otras sustancias presentes en el material vegetal.
- Comparar la extracción supercrítica del eucaliptol con otro proceso de extracción convencional, a fin de desarrollar matrices de selección de tecnologías basados en el rendimiento, calidad y costos del producto extraído.
- Aumentar el tiempo de extracción manteniendo un flujo bajo de CO<sub>2</sub>.
- Analizar la adición de cosolventes como proceso independiente para determinar las variables que afectan de manera significativa este proceso.
- Experimentar lavar los extractos crudos obtenidos después de la extracción con otros solventes para eliminar compuestos residuales y aumentar la pureza.
- Evaluar los potenciales usos de eucaliptol para la formulación de productos medicinales, farmacéuticos y terapéuticos.
- Diseñar un sistema eficiente de limpieza en sitio (C.I.P.).



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bandoni A. *Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica*; Proyecto IV.6. Programa CYTED. Universidad de la Plata. 2000.

Bazer C. *Essential oil extraction from natural products by conventional methods*. Anadolu University, Medicinal and Aromatic Plant and Drug Research Centre (TBAM), 26470 Eskehir, Turkey.

Cárdenas, C. *Estudio preliminar de la extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico de terpenos del toronjil (Melissa officinalis)*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1997.

Da Cruz F. *Solubility of three monoterpenes, their mixtures and eucalyptus leaf oil in dense carbon dioxide*. Journal of supercritical fluids. 2002.

Fernández S. *Extracción de aceite de palma africana (Elaeis Guineensis) empleando la técnica de fluidos supercríticos*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre", Barquisimeto 2001.

Figueroa Y. *Aplicación del diseño estadísticos de experimentos a la extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico del aceite esencial de las hojas de malagueta*. Trabajo de Ascenso. Universidad de Carabobo. Facultad de Ciencias y Tecnología. Valencia 2003.

González F. *Manual técnico de selvicultura del Eucalipto*, ISBN: 89613-79-4  
Depósito Legal: 301-97

Gonzalez R. *Componentes aromáticos y rendimientos de aceites esenciales en seis especies y un híbrido del género Eucalyptus*". Informe de investigación # 38. División Forestal de SMURFIT cartón de Venezuela. Guanare 2002.

Grimán, J. *Montaje y puesta a punto de una planta piloto para la extracción de aceite esencial de naranja utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 1988.

Hinojosa N. *Purificación de aceites esenciales y aislamiento de compuestos*. Centro de tecnología agroindustrial, Universidad de San Simón, Cochabamba 2005.

INE, *Anuarios de importaciones de especies orgánicas, hierbas y aceites esenciales 1998-2006*. Caracas 2007.

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.

Márquez L, *Extracción del aceite esencial de mandarina*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Caracas. 2003.

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.

Montgomery Douglas, *Diseño y análisis de experimentos*. Traducción de la segunda edición. Cap 11. México.2005

Mukhopadhyay M. *Natural extracts using Supercritical Carbon Dioxide*. Publication, Indian institute of technology, Bombay 2000.

Perrut M. *Scale Up issues for supercritical fluid processing in compliance with GPM. Library of congress cataloging in publication Data. Cap 15. pps 615 – 651.*

Perry`s R. *Desecación de sólidos y sistemas Gas-Sólido*. Manual del Ingeniero Químico. Traducción de la sexta edición. Tomo V. Cap 20. México.1996

ProFound. *Breve Scan de Mercado para aceites esenciales*. Programa Nacional De Biocomercio Sostenible (PNBS), La paz 2005.

Reverchón E. *Isolation of rosemary oil: comparison between hydro distillation and supercritical CO2 extraction*. Flavour and fragante journal; 1992, Vol. 7, n° 4; pps 227 – 230.

Silveira A. *Oleo esencial de eucalipto*. Escola superior de agricultura “Luís de Queiros”. Universidad de Sao Paulo. Sao Paulo 2003.

Thart Technology. *Manual de Operación de Thart technology 5000*, Traducción de manual de operaciones. Illinois 2004.

Turton R. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process*, Prentice Hall, PTR, Upper Saddle River, 1998.

Vera M. *Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO<sub>2</sub>: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure+solute+solvent*. *Journal of Supercritical Fluids* 22 (2002) 21–36.

### ***Documentos Electrónicos***

*Aceites Esenciales, directorio Web*. Manual de mercadeo y de especies orgánicas, hierbas y aceites esenciales. Fecha de Actualización octubre 2004/ Consultado en Marzo de 2007

*Producción de aceites esenciales* <http://www.fao.org/DOCREP/V7540e/V7540e18.htm>.  
Fecha de Actualización 2003 / Consultado en Febrero de 2007.

## Anexo A

### *Estimación de los efectos estadísticos principales de cada variable estudiada*

El efecto de la presión cuando la temperatura y el flujo están en el nivel más bajo es  $[a-1] / n$ .

El efecto de la presión cuando la temperatura está en el nivel alto y el flujo en el bajo es  $[ab-b]/n$ .

El efecto de la presión cuando el flujo está en el nivel alto y la temperatura en el nivel bajo es  $[ac-c] / n$ .

El efectos de la presión cuando la temperatura y el flujo están en el nivel más alto es  $[abc-bc] / n$ .

De este modo, el efecto promedio de la presión es simplemente el promedio de estos cuatro efectos, o sea:

$$A = \frac{1}{4n} (a + ab + ac + abc - 1 - b - c - bc) \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

De igual manera se pueden calcular los efectos de B y C:

$$B = \frac{1}{4n} (b + ab + cb + abc - 1 - a - c - ac) \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

$$C = \frac{1}{4n} (c + ac + bc + abc - 1 - a - b - ab) \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

Los efectos de la interacción de dos factores pueden calcularse fácilmente. Una media de la interacción AB es la diferencia entre los efectos promedian de A a los dos niveles de B. Por convención, la mitad de esta diferencia se denomina interacción AB. En términos matemáticos,

B	Efecto promedio de A
Alto (+)	$\frac{\{[abc - bc] + [ab - b]\}}{2n}$
Bajo (-)	$\frac{\{[ac - c] + [a - 1]\}}{2n}$
Diferencia	$\frac{(abc - bc + ab - b - ac + c - a - b + 1)}{2n}$

Debido a que la interacción AB es la mitad de esa diferencia,

$$AB = \frac{(abc - bc + ab - b - ac + c - a - b + 1)}{4n} \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

Aplicando un razonamiento similar, las interacciones AC y BC son:

$$AC = \frac{(1 - a + b - ab - c + ac - bc + abc)}{4n} \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

$$BC = \frac{(1 + a - b - ab - c - ac + bc - abc)}{4n} \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

Mientras que la interacción a veces se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los distintos niveles de C. De este modo,

$$ABC = \frac{\{[abc - bc] - [ac - c] - [ab - b] + [a - 1]\}}{4n} = \frac{(abc - bc - ac + c - ab + b + a - 1)}{4n}$$

(Montgomery, 1991)

En la siguiente ecuación, las cantidades entre paréntesis son contrastes entre las combinaciones de tratamientos. Fácilmente se pueden determinar las sumas de cuadrados de los efectos, porque a cada uno le corresponde un contraste de un solo grado de libertad. En el diseño 23 con n de réplicas, la suma de cuadrados de cualquier efecto es:

$$SS = \frac{Y^2_{ijk}}{2^K n} = \frac{[\text{contraste}]^2}{2^3 n} = \frac{[\text{contraste}]^2}{8n} \quad (\text{Montgomery, 1991})$$

## Anexo B

<b>Procedimiento de Extracción en el Sistema SFE 2x5</b>					
Fecha:			Hora inicio:		
			Hora final:		
<b>CONDICIONES INICIALES:</b>					
PRS15L (bar)		Sensor de Nivel			
		No Marca	Low-low	Low	High
					High-High
T cuarto (°C)					
<b>MUESTRA:</b>					
Muestra					Peso
<b>DISEÑO:</b>					
Diseño Experimental:					
Nº de Corrida		Orden en el diseño			
<p style="text-align: center;">El procedimiento da por entendido que el envase de extracción se encuentra lleno, el CO<sub>2</sub>, la bomba del solvente y todas las partes eléctricas se encuentran conectados apropiadamente al sistema.</p>					
Nº Paso	Verificado	Actividad			
1		Colocar todos los Breaker en posición "ON" (la hilera de Breakers ubicados a mano derecha del tablero)			
2		Encender los refrigeradores y esperar hasta que cada uno alcance la temperatura prefijadas 3 °C y 5 °C respectivamente			
3		Revisar que todas las uniones esten bien conectadas (fugas)			
4		Encender todos los componentes del sistema (bomba P1, BPR1, HE2 y las zonas de calentamiento CN6-1 y CN6-2)			
5		Colocar las válvulas en la siguiente posición:			
		Válvulas	Posición		
5.1		Tanque de suministro	Abierto		
5.2		Storage	Cerrada		
5.3		Salida de la bomba P1	Abierto		
5.4		MV1	Solo abierta hacia V1		
5.5		MV2	Solo abierta hacia V1		

5.6		MV 4 (Bomba SS1)*	Abierto (*Si esta equipado)
5.7		MV 4 salida 1 (P.50)*	Abierto (*Si esta equipado)
5.8		MV 4 salida 2 (P.50)*	Cerrado (*Si esta equipado)
5.9		MV6	Cerrado
5.10		MV8	Cerrado
5.11		MV9	Cerrado
5.12		MV10	Cerrado
5.13		MBPR1	Completamente cerrada
5.14		MBPR2	Completamente cerrada
5.15		MBPR3	Completamente cerrada
6		Encender el regulador y posteriormente el computador	
7		Oprima el icono del logo Thar <b>(ICM)</b> ubicado en el escritorio de la computadora, para dar inicio al Software.	
8		Antes de ingresar los datos para la corrida, oprima sobre el tablero <b>Data Logger Tab</b> . De esta forma se inicia el almacenamiento de datos de la corrida	
9		Presione el boton <b>Start Logging</b> para crear el archivo "defaultarchive.tda". A partir de este momento el sistema registrara automaticamente los datos de toda la corrida	
10		Oprimir en el tablero <b>"TCM1"</b> . Apareceran las seis (6) zonas de calentamiento <b>(CN6-1)</b>	
11		Ubicar el <b>"Temp Set Point"</b> en el <b>"Heat Exchanger - HE2"</b> , introduzca el valor de °C, presione [Enter] en el teclado.	
11.1		Ubique <b>"Alarm Set point"</b> , en el <b>"Heat Exchanger - HE2"</b> , Introduzca el valor de °C, presione [Enter] en el teclado.	
11.2		Ubique el botón Rotulado <b>"On/Off"</b> en <b>"Heat Exchanger - HE2"</b> y oprima el botón, el cual tornará a color verde y cambiará a <b>"On"</b> . <b>Nota:</b> La caja gris a la derecha de <b>"Temp. Set point"</b> y <b>"Alarm set point"</b> contendrá los valores ingresado	
11.3		Ubique <b>"Temp Set point"</b> en <b>"Vessel Heater-V1-TS1"</b> , introduzca el valor de °C , presione [Enter] en el teclado.	
11.4		Ubique <b>"Alarm Set point"</b> en <b>"Vessel Heater-V1-TS1"</b> , introduzca el valor de °C , presione [Enter] en el teclado.	
11.5		Ubique el botón rotulado <b>"On/Off"</b> en <b>"Vessel Heater- V1-TS1"</b> y oprima el botón, el cual tornará a color verde y cambiará a <b>"On"</b> . <b>Nota:</b> La caja de gris a la derecha de <b>"Temp. Set Point"</b> y para la alarma <b>"Alarm Set Point"</b> contendrá los valores ingresados	
12		Oprimir en el tablero <b>"TCM2"</b> . Apareceran las zonas de calentamiento de los ciclones <b>(CN6-2)</b>	
12.1		Ubique <b>"Temp Set Point"</b> en <b>"Cyclone Heater1-CS1-TS1"</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el Teclado.	
12.2		Ubique <b>"Alarm Set Point"</b> , en el <b>"Cyclone Heater1- CS1-TS1"</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el tablero de llaves.	

12.3	Ubique el botón rotulado <b>“On/Off”</b> en el <b>“Cyclone Heater1 – CS 1- TS1”</b> , y oprima el botón, el cual tornará a color verde y cambiará a <b>“On”</b> . <b>Nota:</b> La caja gris a la derecha de <b>“Temp. Set Point”</b> y <b>“Alarm Set Point”</b> contendrá los valores ingresados
12.4	Ubique <b>“Temp Set Point”</b> en <b>“Cyclone Heater2–CS2-TS1”</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el Teclado.
12.5	Ubique <b>“Alarm Set Point”</b> , en <b>“Cyclone Heater2–CS2-TS1”</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el teclado
12.6	Ubique el botón rotulado <b>“On/Off”</b> en <b>“Cyclone Heater2–CS2-TS1”</b> , y oprima el botón, el cual tornará a color verde y cambiará a <b>“On”</b> . <b>Nota:</b> La caja gris a la derecha de <b>“Temp. Set Point”</b> y <b>“Alarm Set Point”</b> contendrá los valores ingresados
12.7	Ubique <b>“Temp Set Point”</b> en <b>“Cyclone Heater3–CS3-TS1”</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el Teclado.
12.8	Ubique <b>“Alarm Set Point”</b> , en <b>“Cyclone Heater3 – CS3- TS1”</b> , introduzca el valor de °C presione [Enter] en el teclado.
12.9	Ubique el botón rotulado <b>“On/Off”</b> en <b>“Cyclone Heater3–CS3-TS1”</b> , y oprima el botón, el cual tornará a color verde y cambiará a <b>“On”</b> . <b>Nota:</b> La caja gris a la derecha de <b>“Temp. Set Point”</b> y <b>“Alarm Set Point”</b> contendrá los valores ingresados.
13	Oprima en el tablero <b>"BPR#1"</b> . Aparecerá en la pantalla el panel de control de <b>BPR</b> . Para confirmar que el BPR está conectado apropiadamente, observe la gráfica y verifique que la pista se mueve de derecha a izquierda.
13.1	Oprima en la caja <b>“Change Valve Temp”</b> , introduzca el valor de °C, presione [Enter]. La caja gris ubicada a la derecha de <b>"Valve Temp Set Point"</b> cambiara al valor introducido
13.2	Oprima en la caja de <b>“Change Alarm”</b> , introduzca el valor de bar, presione [Enter]. La caja gris ubicada a la derecha de <b>" Alarm Set Point"</b> cambiara al valor introducido
13.3	Oprima en la caja de <b>“Change Pressure”</b> , introduzca el valor de bar, presione [Enter]. La caja gris ubicada a la derecha de <b>"Pressure Set Point"</b> cambiará a el valor introducido.
13.4	Oprima el botón <b>“Star BPR”</b> , cuyo color verde será el indicador que el BPR esta en marcha.
14	Oprima en el tablero el botón <b>“Pump #1”</b> . Aparecerá en la pantalla la pagina de la bomba. Para confirmar que la bomba esta conectada apropiadamente al sistema verifique que la grafica se este moviendo desde la izquierda a la derecha.
14.1	Oprima el icono <b>“Profiles”</b> y seleccione <b>“Flow-Slow response”</b> .
14.2	Oprima la caja de <b>“Change Alarm”</b> , introduzca el valor de bar, presione la llave [Enter]. La caja gris ubicada a la derecha de <b>“Alarm Set Point”</b> cambiara a el valor introducido.



14.3		Oprima en la caja " <b>Change Flow</b> ", introduzca el valor de g/min presione la llave [Enter]. La caja gris ubicada a la derecha de " <b>Flow Set Point</b> " debe cambiar al valor ingresado
14.4		Valvula Selectora hacia arriba
14.5		Oprima el botón " <b>Start Pump</b> ", si el botón se torna de color verde es señal que la bomba esta trabajando.
15		La presión en la <b>Bomba, Vasos y BPR</b> , deberá aumentar hasta bar, momento en que el <b>BPR</b> deberá comenzar abrir y controlar la presión. Como el <b>BPR</b> permite la salida del CO2 a los ciclones, la presión en estos comenzará a aumentar. De tal manera que se debe ajustar la presión en el <b>MBPR1</b> a bar.
16		De la misma manera la presión comenzará aumentar en el segundo ciclón. Por lo cual se ajustará la presión en el <b>MBPR2</b> a bar.
17		De la misma manera la presión comenzará aumentar en el tercer ciclón. Por lo cual se ajustará la presión en el <b>MBPR 3</b> a bar.
18		Una vez finalizado el tiempo de extracción de horas, oprima en " <b>Stop All</b> ", tornándose "Off" tanto la bomba como todos los calentadores. Opcionalmente podría detenerse la bomba oprimiendo simplemente en la pagina de la bomba " <b>Stop Pump</b> ". Esto con la finalidad de mantener en el <b>BPR</b> el control en los calentadores, para comenzar la próxima corrida se oprime el botón " <b>Star Pump</b> " <b>Nota:</b> Al salirse del programa todas las bombas, <b>BPR</b> y calentadores, estarán fuera de tiempo.
19		Presione <b>Data logger</b> en el tablero.
20		Presione [ <b>Stop Logging</b> ] en el tablero, la caja a la derecha de [ <b>Save Log As</b> ] se activara permitiendo la entrada de del nombre del archivo. Nota: es recomendable usar los datos con el nombre de la compañía seguido de la fecha. Ej: 2-25-04TharTech
21		Presione el boton [ <b>Save Log As</b> ] para guardar el archivo creado
22		Desocupe y limpie el envase extractor y los ciclones, siguienedo los pasos descritos en el procedimiento de limpieza del extractor y los ciclones .

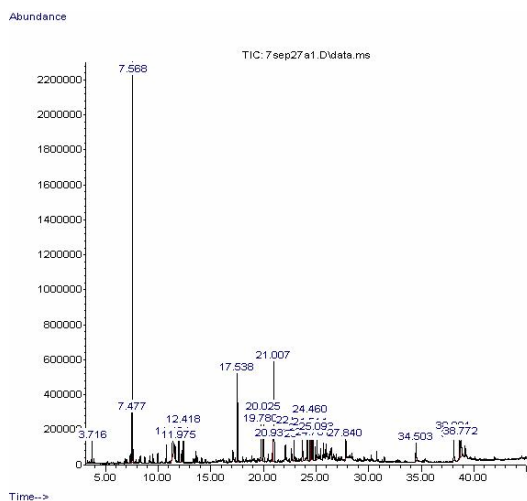
**Realizado por:** \_\_\_\_\_

**Observación:** \_\_\_\_\_

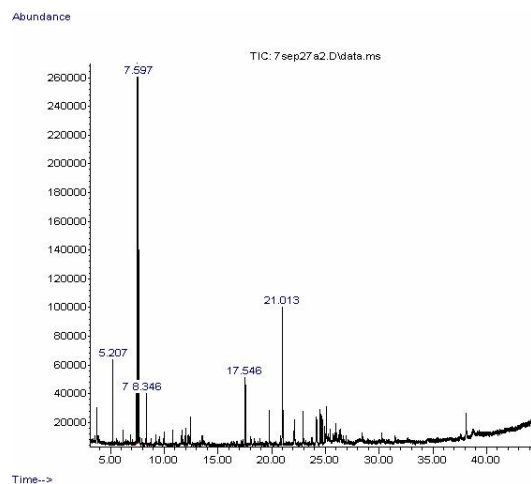
**Supervisado por:** \_\_\_\_\_

## Anexo C

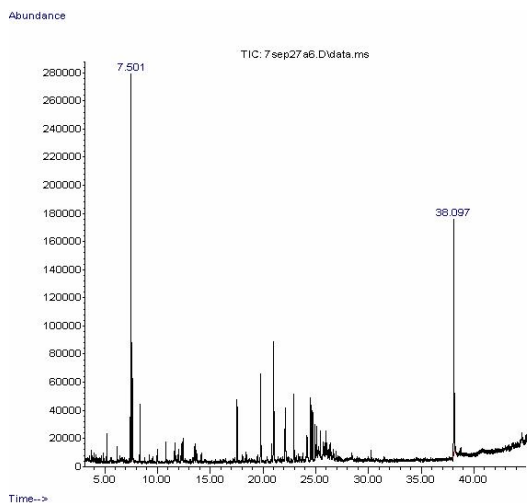
### *Cromatogramas obtenidos de la caracterización de las extracciones de eucaliptol a distintas condiciones*



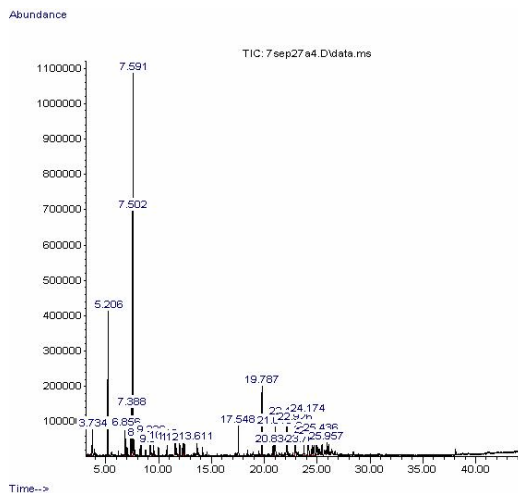
**Cromatograma de M3 con Eucaliptol**



**Cromatograma de M5 con Eucaliptol**



**Cromatograma de M15 sin Eucaliptol**

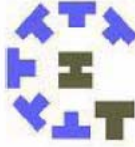


**Cromatograma de M11 con Eucaliptol**

**NOTA:** El eucaliptol tiene un tiempo de retención de 7,59 min en la corrida cromatográfica.

## ANEXO D

## Cotización comercial de eucaliptol (1,8-cineol) de grado analítico

**CORPORACIÓN INTERNACIONAL DE TECNOLOGÍA, S.A.**

Calle Milán, Edificio Mejor, Piso 2, Ofi. 2-1. Los Ruices Sur Código Postal  
1071. Caracas - Venezuela. Telfs.: 58-212-256.53.03 / 256.06.95 /  
256.38.70 / 256.27.80 Fax: 58-212-257.79.76  
Apdo. 68070 Caracas 1062-A Email: corpointer\_sa@cantv.net  
R.I.F.: J-00100460-2 N.I.T.: 0009186107

**Oferta N° :** 5701- 2007  
**Fecha Emisión:** 08/03/2007

<b>Cliente:</b> 5058 FUNDACION INSTITUTO DE ESTUDIOS AVANZADOS - IDEA				<b>Condiciones de Pago:</b> CONTADO	
<b>R.I.F.:</b> G-20005439-5 <b>Teléfonos:</b> 0212-903.51.57 <b>Fax:</b> 0212-903.51.18				<b>Vendedor:</b> DAVID RUCHMAN	
<b>Dirección:</b> Carretera Nacional Hoyo de La Puerta - Sartenejas- Baruta				<b>Atención:</b> Ing. Williams Cuervo. Químico	
<b>CTRO. DE BIOCENCIAS. UNIDAD DE ESTRUCTURA MOLECULAR.</b>					
ITEM	CANT.	UNID	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNIT. BS	PRECIO TOTAL BS
1	1.00	UNI	Cineole 99%, 5g. (Hazardous UN1993). Acros Organics N° AC11304-0050  1- NOTA IMPORTANTE FAVOR INDIQUE: RAZÓN SOCIAL, NÚMERO DE R.I.F. Y DIRECCIÓN FISCAL. A NOMBRE DE QUIEN SALDRA DICHA FACTURA Y DIRECCIÓN DE DESPACHO.  2- FAVOR EMITIR ORDEN DE COMPRA A NOMBRE DE: CORPOINTER, S.A. - DIVISION SALUD  3- CHEQUES A NOMBRE DE: CORPOINTER, S.A.  4- DEPOSITOS BANCO PROVINCIAL CTA. CTE. # 0108-0027-0100305256  VALIDEZ: 20 DIAS.  ENTREGA: 8-10 SEMANAS, SUJETO A LA APROBACIÓN POR PARTE DE MILCO Y CADIVI.	1,230,990.00	1,230,990.00

Sub-Total:		1,230,990.00
% Desc.:	%	0.00
Recargo:	%	0.00
I.V.A.:	11.00 %	135,408.90
Otros:		0.00
<b>Total:</b>		<b>1,366,398.90</b>