



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

HIDRODESTILACIÓN CONTINUA DE ACEITE ESENCIAL DE *Thymus vulgaris L.*

RODRIGO ANDRÉS YUNGE BECKER

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
JOSÉ RICARDO PÉREZ CORREA

Santiago de Chile, Noviembre 2011

© 2011, Rodrigo Yunge Becker



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

HIDRODESTILACIÓN CONTINUA DE ACEITE ESENCIAL DE *Thymus vulgaris L.*

RODRIGO ANDRÉS YUNGE BECKER

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

RICARDO PÉREZ C.

EDUARDO AGOSIN T.

JULIO ROMERO F.

SERGIO MATURANA V.

Para completar las exigencias del grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Noviembre 2011

A mis Padres.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia, polola y amigos por su apoyo y comprensión, especialmente durante la última etapa de esta investigación.

Agradezco muy especialmente al Profesor Ricardo Pérez por sus consejos y guía, sin los cuales la realización de este trabajo no hubiese sido posible.

Finalmente, también deseo expresar mi gratitud con los demás integrantes del proyecto INNOVA, cuya asistencia y consejos fueron vitales para el desarrollo de esta investigación. En particular deseo agradecer a Franco de Lucca y Sandro Bernasconi por su apoyo durante la experimentación y a Samuel Torres por su disposición a la hora de poner en marcha los equipos.

INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Los aceites esenciales.....	1
1.2 Métodos de extracción	4
1.2.1 Extracción con solvente	4
1.2.2 Extracción por prensado	6
1.2.3 Hidrodestilación Directa.....	6
1.2.4 Destilación por arrastre de vapor	7
1.2.5 Hidrodestilación indirecta.....	9
1.2.6 Extracción con fluido supercrítico.....	9
1.2.7 Extracción subcrítica	10
1.2.8 Despresurización instantánea controlada.....	10
1.2.9 Hidrodestilación asistida por microondas.....	11
1.2.10 Extracción por microondas libre de solvente.....	11
1.3 Hipótesis y objetivos.....	13
1.3.1 Hipótesis	13
1.3.2 Objetivos.....	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1 Equipos de extracción continua	15
2.1.1 Columna de Hidrodestilación Continua.....	15

2.1.2	Columna de Conos Rotatorios	18
2.2	Materia Prima: <i>Thymus vulgaris</i> L.....	22
2.2.1	Antecedentes.....	22
2.2.2	Composición química y variabilidad	24
2.2.3	Modo de acción y aplicaciones.....	26
2.3	Metodología	28
2.3.1	Acondicionamiento del material.....	28
2.3.2	Optimización experimental CHDC.....	29
2.3.3	Optimización experimental CCR.....	31
2.3.4	Experiencias comparativas	35
3.	RESULTADOS	37
3.1	Optimización Columna de Hidrodestilación Continua	37
3.2	Optimización Columna de Conos Rotatorios.....	46
3.3	Comparación entre métodos de extracción	52
3.3.1	Rendimiento de extracción	52
3.3.2	Composición del aceite.....	55
4.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	63
	BIBLIOGRAFIA	67
	A N E X O S	72
	Anexo A: Elementos Columna de Hidrodestilación Continua	73
	Anexo B: Elementos Columna de Conos Rotatorios	79
	Anexo C: Proceso de molienda.....	81
	Anexo D: Humedad.....	84
	Anexo E: Resultados experimentales Experiencias Comparativas.....	85
	Anexo F: Consumo de energía unitario	87
	Anexo G: Consumo de energía unitario – Caso Molienda total	93

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1: Nivel de Razón de arrastre de las combinaciones de flujos de alimentación y vapor.....	32
Tabla 2.2: Diseño experimental CCR	34
Tabla 3.1: Potencias de Calefacción	38
Tabla 3.2: Diseño Experimental Optimización CHDC.....	39
Tabla 3.3: Resultados Experimentales Optimización CHDC	40
Tabla 3.4: Comparación medias tiempo de residencia en la CHDC.....	42
Tabla 3.5: Comparación medias RA en la CHDC	42
Tabla 3.6: Efecto de la RA y del set de Tomillo en la CHDC	44
Tabla 3.7: Contraste de Rangos para el Rendimiento según RA	45
Tabla 3.8: Resultados Experimentales Optimización CCR	47
Tabla 3.9: Efecto del Flujo de Alimentación en el rendimiento de la CCR.....	48
Tabla 3.10: Efecto de la Razón de arrastre en el rendimiento de la CCR.....	48
Tabla 3.11: Efecto del Set de Tomillo en el rendimiento de la CCR.....	49
Tabla 3.12: Comparación medias Flujo alimentación en la CCR.....	50
Tabla 3.13: Comparación medias Set de tomillo en la CCR.....	50
Tabla 3.14: Comparación entre los distintos métodos	53
Tabla 3.15: Comparación entre los distintos métodos – Caso molienda total	55
Tabla 3.16: Perfiles aromáticos de los aceites esenciales obtenidos por los distintos métodos de extracción.....	57
Tabla D.1: Humedad del Tomillo	84
Tabla E.1: Condiciones y resultados experimentos comparativos.....	85
Tabla E.1: Condiciones y resultados experimentos comparativos (Cont.)	86

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1: Estructura molecular del isopreno	2
Figura 1.2: Extractor Soxhlet	5
Figura 1.3: Equipo de Destilación por arrastre de vapor	8
Figura 2.1: Diagrama Columna de Hidrodestilación Continua.....	16
Figura 2.2: Columna de Hidrodestilación Continua implementada.....	17
Figura 2.3: Posición platos Columna de Conos Rotatorios.....	19
Figura 2.4: Flujos en el interior de la Columna de Conos Rotatorios.....	19
Figura 2.5: Diagrama Columna de Conos Rotatorios	20
Figura 2.6: Columna de Conos Rotatorios.....	21
Figura 2.7: Aspectos morfológicos de la especie <i>Thymus vulgaris</i> L.....	23
Figura 2.8: Biosíntesis del carvacrol y timol	25
Figura 3.1: Muestras de los aceites esenciales extraídos mediante los distintos métodos	56
Figura A.1: Calibración Potencia Calefacción CHDC.....	74
Figura A.2: Control de Nivel en el hervidor de la CHDC	77
Figura A.3: Evolución de la temperatura en el hervidor	78
Figura B.1: Calibración Flujo de Vapor CCR.....	79
Figura C.1: Molino para pre-picado del material.....	81
Figura C.2: Moledora doméstica.....	82
Figura C.3: Diagrama proceso de molienda.....	83

RESUMEN

En este estudio se proponen dos métodos para la extracción continua de aceite esencial de tomillo (*Thymus vulgaris* L.): Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC) y Columna de Conos Rotatorios (CCR). La influencia de las variables en el desempeño de cada método fue evaluado experimentalmente y sus resultados comparados con el método de destilación por arrastre de vapor (SD). El análisis estadístico de los resultados experimentales de la CHDC revelaron que para el rango estudiado (1.5 – 3 h) el tiempo de residencia no tiene un efecto significativo en el rendimiento de extracción. Sin embargo, es máximo para una zona intermedia de la razón de arrastre, aproximadamente 8%. Los resultados de la CCR mostraron que ni el flujo de alimentación (15-130 kg/h) ni la razón de arrastre (3.5-19%) tienen un efecto significativo sobre el rendimiento de extracción. Luego, las condiciones de operación óptima son aquellas que minimizan el consumo específico de energía: Flujo de alimentación de 30 kg/h y un 3.5% de razón de arrastre. El método de la CCR tuvo el más mayor rendimiento de extracción (3.6 g/kg s.s.), la más alta tasa de producción (4.97 g/h) y el menor consumo de energía específico (1.25 kWh/g) entre los tres métodos. Por el contrario, la CHDC tuvo el menor rendimiento (1.18 g/kg d.b.), la menor tasa de producción (0.22 g/h) y el más alto consumo de energía específico (8.00 kWh/g). Los aceites esenciales fueron analizados por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS). El aceite de la CCR fue el más rico en terpenos oxigenados, particularmente en aquellos monoterpenos oxigenados que son más valiosos: timol (24.5%) y carvacrol (6.4%). Con estos resultados la CCR prueba ser una alternativa apropiada para la producción de aceite esencial de tomillo a escala industrial.

Palabras Claves: Aceite esencial, tomillo, *Thymus vulgaris* L., hidrodestilación continua.

ABSTRACT

In this study two methods for continuous isolation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) essential oil are proposed: Continuous Hydrodistillation Column (CHDC) and Spinning Cone Column (SCC). The influence of the variables affecting the performance of each method was evaluated experimentally and their results were compared with the steam distillation method (SD). Statistical analysis of the experimental results of the CHDC revealed that the residence time hasn't a significant effect on the extraction yield in the studied range (1.5 - 3 h). However it is maximum in the middle region of the drag ratio, about 8%. The SCC results showed that neither the feed flow (15-30 kg/h) or the drag ratio (3.5-19%) have a significant effect on the extraction yield. Then, the optimums operation conditions are those that minimize the specific power consumption: 30 kg/h of feed flow and 3.5% of drag ratio. The SCC method had the highest extraction yield (3.6 g/kg d.b.) and production rate (4.97 g/h) and the lowest specific power consumption (1.25 kWh/g) among the three methods. Instead, the CHDC had the lowest extraction yield (1.18 g/kg d.b.) and production rate (0.22 g/h) and the highest specific power consumption (8.00 kWh/g). The essential oils were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). The SCC oil was richest on oxygenated terpenes, particularly on the most valuable oxygenated monoterpenes: thymol (24.5%) and carvacrol (6.4%). With this results the SCC method demonstrated to be a suitable alternative for the production of thyme essential oil at industrial scale.

Keywords : Essential oil, thyme, *Thymus vulgaris* L., Continuous hydrodistillation.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un creciente interés por incorporar en la industria farmacéutica y alimenticia el uso de aceites esenciales de diversas especies debido a sus prometedores efectos bactericidas, viricidas y fungicidas (Tampieri et al, 2003; Loziene et al., 2006; Edris, 2007; Saddi et al., 2007; Koch et al., 2008; Kordali et al., 2008; Liolios et al., 2009; Nguefack et al., 2009). Es siguiendo esta línea que en el año 2008 la sociedad conformada entre la Pontificia Universidad Católica de Chile y la empresa ARMPro Ltda. se adjudica el proyecto INNOVA COD 07CT9PDT-47 “Desarrollo de aplicaciones para la Industria salmonera nacional de aceites y extractos antioxidantes”, cuya primera etapa consiste en el desarrollo y evaluación de nuevas técnicas de extracción de aceites esenciales a escala laboratorio para su posterior implementación a escala semi-industrial. Es en esta tarea en la que se enmarca el trabajo de investigación descrito en este documento.

Previo a la presentación de los detalles específicos del estudio resulta necesario aclarar los conceptos asociados a este proceso y conocer el estado del arte del mismo.

1.1 Los aceites esenciales

Los aceites esenciales son una mezcla homogénea conformada principalmente por compuestos de la familia química de los terpenos que son generados como parte del metabolismo secundario de las plantas aromáticas. Los terpenos se clasifican según el número de 2-metil-1,3-butadieno o isopreno (Figura 1.1) que los conforman. Así, se les denomina hemiterpenos (C_5) si poseen uno; monoterpenos

(C₁₀) dos, sesquiterpenos (C₁₅) tres, diterpenos (C₂₀) cuatro, sesterpenos (C₂₅) cinco, triterpenos (C₃₀) seis, tetraterpenos (C₄₀) ocho y politerpenos (C₅)_n si contienen más (Breitmayer, 2006). Sin embargo, son los monoterpenos y los sesquiterpenos los principales constituyentes de los aceites esenciales.

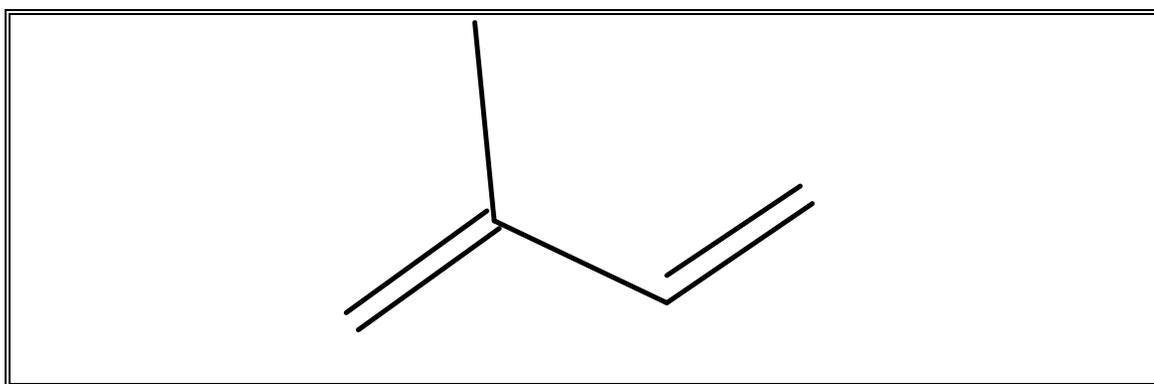


Figura 1.1: Estructura molecular del isopreno

En condiciones ambientales, estos tienen baja presión de vapor, de 200 a 300 Pa, presentándose como líquidos con una densidad menor a la del agua y una viscosidad mayor (Van Roon et al, 2002, Gunther, 1948). Aquellos que no poseen oxígeno en su estructura son prácticamente insolubles en agua y otros solventes polares, mientras que aquellos que sí lo tienen presentan una mayor solubilidad, pero aún baja comparado con otros compuestos. Por el contrario, todos los terpenos presentan una gran solubilidad en solventes orgánicos comunes. Su color puede variar desde la transparencia hasta el amarillo intenso. Se degradan químicamente en presencia de luz solar, aire, calor, ácidos y bases fuertes. (Cerpa,

2007) Son inflamables y aunque no son tóxicos pueden causar irritación en personas particularmente sensibles a algunos de ellos (Cadby, 2002). Pese a lo anterior los aceites esenciales son declarados como GRAS (*Generally Reconized As Save*) por la FDA de los Estados Unidos (Burt, 2004).

Para las plantas estos aceites esenciales tienen la utilidad de atraer animales o insectos de forma de facilitar la polinización y en otros casos mantener alejados depredadores y parásitos que puedan afectarla (Gunther, 1948). Esta última propiedad resulta particularmente interesante para el desarrollo de aplicaciones farmacéuticas y para la industria alimenticia. Es así como algunos de estos aceites esenciales han demostrado efectos positivos en el combate de bacterias, hongos y virus además de poseer un fuerte poder antioxidante, siendo en particular los terpenos oxigenados los que han mostrado mayor bioactividad y por ende resultan más valiosos. A continuación se presentan algunos ejemplos recientes,

- Viuda-Martos et al (2008) evidenciaron un efecto inhibitorio de los aceites esenciales de orégano, tomillo, romero, salvia, comino y clavos de olor en el crecimiento de seis diferentes bacterias, a saber, *Lactobacillus curvatus*, *Lactobacillus sakei*, *Staphylococcus carnosus*, *Staphylococcus xylosus*, *Enterobacter gergoviae* y *Enterobacter amnigenus*.
- Saddi et al (2007) muestra la acción antiviral del aceite esencial de artemisa, *Artemisia arborescens*, contra el virus del herpes, tanto en su tipo HSV-1 como HSV-2.

- Guimarães et al (2010) comprueba el poder antioxidante de los aceites esenciales y extractos fenólicos de *Cistus ladanifer*, *Citrus latifolia*, *Cupressus lusitánica* y *Eucaliptus gunnii*.

Las nuevas posibles aplicaciones para los aceites esenciales antes señaladas se suman a las ampliamente conocidas, tales como saborizantes y/o aromatizantes de diversos productos que se comercializan en el mercado en la actualidad. Productos cuyos fabricantes han sido obligados por sus clientes a optar por ingredientes cada vez más naturales como respuesta a la creciente tendencia mundial a minimizar el empleo de productos sintéticos, de forma de obtener productos más saludables. Es así como se trata de un mercado en franca expansión y en el cual el conocimiento de las ventajas y desventajas de las técnicas clásicas de extracción y el desarrollo de nuevas presenta un gran desafío.

Cabe hacer notar que el uso de aceites esenciales, si bien está teniendo un nuevo auge, no se trata de algo nuevo. Es más, la utilización de estos con fines terapéuticos y de confort es una práctica que se remonta a la antigüedad.

1.2 Métodos de extracción

1.2.1 Extracción con solvente

En este método de extracción la matriz vegetal es contactada con un solvente, usualmente orgánico y apolar, como acetona o éter de petróleo, debido a la alta solubilidad que presentan los aceites esenciales en ellos, aunque es posible la utilización de solventes polares de forma de aumentar la recuperación de

compuestos oxigenados. A escala laboratorio este procedimiento se suele realizar mediante la utilización de un Soxhlet (Figura 1.2).

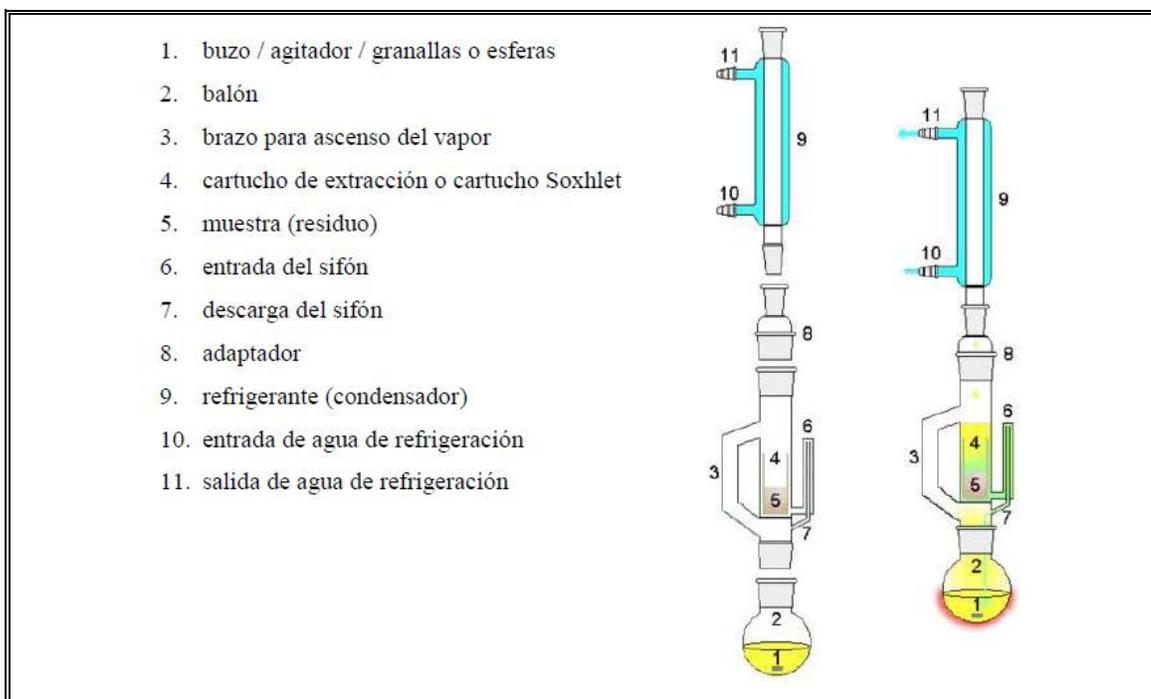


Figura 1.2: Extractor Soxhlet (Toraño, 2009)

En este equipo se carga la matriz sólida en cartuchos dentro de la cámara de extracción del soxhlet y el solvente en el balón. Posteriormente, mediante una fuente de calor tal como un manto calefactor se lleva el solvente hasta su punto de ebullición, el gas generado sube por el extractor calentando la cámara de extracción y luego de condensar se deposita en esta. Una vez que la cámara se encuentra llena de solvente la acción de un sifón vacía su contenido al balón y se repite el proceso hasta agotar la matriz. Finalizado el procedimiento anterior se

retira el solvente mediante evaporación, operación que se realiza típicamente en un rotavapor. El principal inconveniente de este proceso y de toda la familia de aquellos que incluye la utilización de solventes orgánicos es que siempre quedan trazas de estos en el producto final, disminuyendo su valoración. Además, en el proceso de eliminación del solvente es posible perder también algunos compuestos volátiles de interés (Venskutonis, 2002).

1.2.2 Extracción por prensado

En este método la matriz vegetal es aplastada, golpeada y/o comprimida hasta que libera el aceite esencial contenido en sus glándulas oleíferas. La aplicación de éste se limita a la obtención de aceite esencial de limón (Lawrence, 2005). Algunos equipos apropiados para realizarlo son: Tornillo sin fin de alta o baja presión, extractor centrífugo y prensa de rodillos.

1.2.3 Hidrodestilación Directa

Se trata de una de las técnicas más antiguas que se conocen para obtener aceites esenciales y aguas florales que se utilizaban principalmente con fines medicinales y como ingredientes para perfumería. En este tipo de destilación la matriz vegetal se encuentra sumergida en el agua que servirá como agente extractor. Una vez cargado el equipo el contenido es llevado a ebullición y el vapor generado arrastra consigo el aceite esencial disponible. Luego el vapor es condensado para posteriormente separar el aceite del hidrosoluble generado mediante decantación. Este proceso se realiza típicamente en alambiques o a escala laboratorio en

dispositivos de tipo cleveger. Las principales complicaciones de este métodos son: (1) dado que el material vegetal se encuentra muy próximo a la fuente de calor es posible que este sufra degradación térmica al estar en contacto con superficies calientes, (2) el descenso en el pH del agua puede producir la hidrólisis o polimerización de ciertos compuestos, (3) los compuestos oxigenados, en particular los fenólicos, tienen tendencia a disolverse parcialmente en el agua, (4) el proceso es demoroso y, por ello, energéticamente ineficiente. Por el contrario, su principal ventaja es que se trata de un equipo cuyo costo de manufactura y puesta en marcha a escala industrial es considerablemente menor al de otros (Lawrence, 2005).

1.2.4 Destilación por arrastre de vapor

En este caso el aceite esencial es extraído mediante la utilización de vapor el cual es generado en un hervidor externo al recipiente en el cual se mantiene la matriz vegetal, para luego hacerlo pasar por ésta de forma que arrastre consigo el aceite esencial. Tras esto el vapor es condensado y entonces el aceite es separado del hidrosoluble, también llamado agua floral, por diferencia de densidad. Una vez agotada la matriz, esta debe ser reemplazada y el proceso reiniciado nuevamente; se trata de una técnica inherentemente *batch*. En la Figura 1.3 se presenta un equipo acondicionado para la realización de este proceso. En ella se distingue la columna de vidrio con 4 canastos para cargar el material a extraer, el rehervidor, el condensador y el decantador.

Este proceso es el que tiene mayor presencia en la industria y sus productos son la base para los estándares de calidad utilizados en la actualidad.

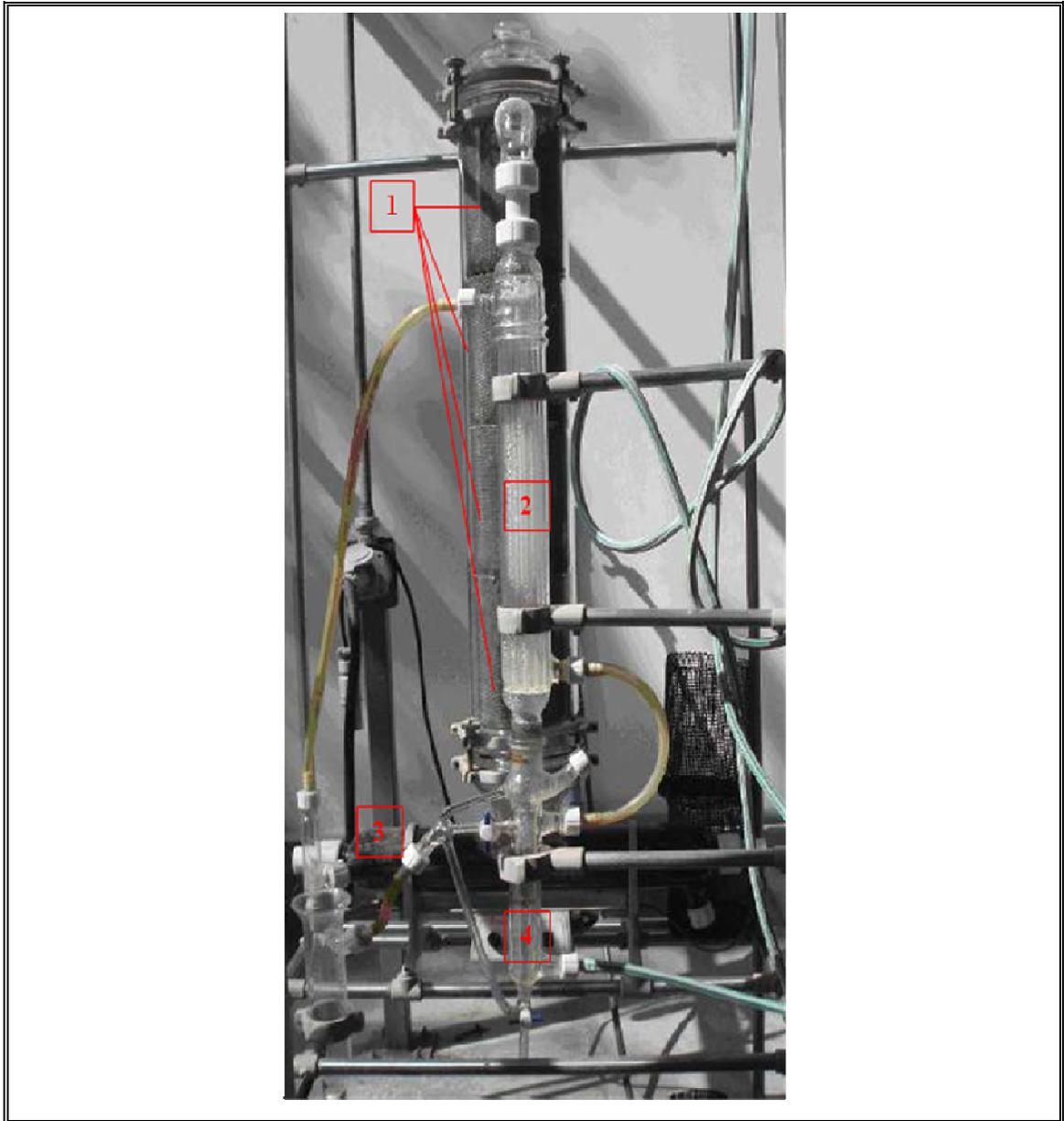


Figura1.3: Equipo de Destilación por arrastre de vapor: 1) Canastos Materia Prima, 2) Condensador, 3) Hervidor y 4) Decantador.

1.2.5 Hidrodestilación indirecta

La hidrodestilación indirecta, o destilación de agua y vapor es una técnica intermedia entre las dos anteriores; su equipo es muy similar al de la hidrodestilación directa y busca evadir uno de los problemas de ésta, el sobrecalentamiento de la matriz. En este caso la matriz vegetal, si bien se encuentra sumergida en el agua no se encuentra en contacto directo con la superficie a través de la cual se calefacciona dado que es soportada a una cierta distancia del fondo por una malla. Con esto se busca evitar que las altas temperaturas degraden el material (Lawrence, 2005).

1.2.6 Extracción con fluido supercrítico

En este método de extracción se contacta el material a extraer con un fluido en condiciones supercríticas, es decir, a presión y temperatura superiores a su punto crítico. Esto para aprovechar que en dichas condiciones los compuestos presentan propiedades favorables para la transferencia de masa, como lo es una densidad similar a la de un líquido pero una viscosidad asemejable a la de un gas. Típicamente estas extracciones se realizan utilizando como agente extractor dióxido de carbono dado que este presenta la ventaja de alcanzar su punto crítico a una temperatura de aproximadamente 31 °C y una presión de 73 bar, condiciones que minimizan la degradación térmica de los compuestos de interés. Además como el CO₂ en condiciones ambientales es un gas, su separación del extracto es un proceso sencillo. Una de las principales desventajas de este método de extracción

es su baja selectividad obteniendo productos con compuestos indeseables, tales como ceras y resinas. Luego, para eliminar estos compuestos se debe someter el extracto a procesos de purificación adicionales (Khajeh et al, 2004), encareciendo un proceso que por sí sólo ya resulta altamente costoso.

1.2.7 Extracción subcrítica

La extracción subcrítica se realiza contactando la matriz vegetal con un solvente a elevadas temperaturas y una presión suficientemente alta como para mantenerlo en estado líquido, siendo posible la utilización de agua. En este caso la temperatura se puede elevar hasta los 374 °C si se eleva la presión hasta los 221 bar. Las principales desventajas de este método son la posible degradación térmica de los compuestos de interés y la alta cantidad de compuestos indeseados co-extraídos (Mazza y Cacace, 2007).

1.2.8 Despresurización instantánea controlada

En este método presentado por Rezzoug et al (2005) el material vegetal humidificado se carga en un estanque que luego es presurizado con inyección de vapor hasta presiones del orden de 500 kPa. Posteriormente se abre una válvula de respuesta rápida que conecta al estanque con otro que se encuentra al vacío. Esta caída de presión repentina rompe las glándulas oleíferas permitiendo así la liberación del aceite esencial, el cual es recepcionado junto con la fase acuosa en el segundo estanque. Este método tiene la ventaja de no alcanzar temperaturas muy altas y que la rápida descompresión enfría rápidamente el extracto.

1.2.9 Hidrodestilación asistida por microondas

Se trata de un método muy similar a la hidrodestilación directa con la diferencia que la mezcla es calefaccionada mediante microondas, evitando de esta manera puntos calientes en ella y con ello la posible degradación térmica (Golmakani y Rezaei, 2008).

1.2.10 Extracción por microondas libre de solvente

Esta variante para la utilización de microondas tiene la ventaja de no necesitar para la extracción el uso de agua adicional a la ya presente en el material vegetal. Es la interacción de las microondas con el agua biológica la que permite la liberación del aceite esencial contenido. Este último es condensado junto con el agua en un condensador y luego recepcionado en un decantador para su posterior separación (Lucchesi et al, 2007).

De la revisión bibliográfica anterior se desprende que en la extracción de aceites esenciales prevalecen las técnicas *batch* por sobre las continuas, esto tanto en las técnicas clásicas como en los desarrollos actuales. Siendo esto consistente con los criterios clásicos que guían la selección de ellos (Sinnott, 2005):

Procesos continuos

- Tasa de producción mayor que 5×10^6 kg/h
- Producto único
- Bajo ensuciamiento
- Alta duración del catalizador

- Probado diseño del proceso
- Mercado establecido

Procesos batch

- Tasa de producción inferior a 5×10^6 kg/h
- Múltiples productos o especificaciones de estos
- Alto ensuciamiento
- Baja duración del catalizador
- Diseño del proceso incierto
- Nuevo producto

En el caso de la producción de aceites esenciales suele ser el cumplimiento del primer punto de la guía uno de los principales motivos por los cuales no se desarrollan de forma continua. Esta sigue siendo una industria que se desarrolla principalmente a pequeña escala y muchas veces de forma artesanal, luego, las cantidades de materiales que se procesan son bajas y no suelen justificar la adopción de un método continuo. No obstante, existe un creciente interés por este tipo de productos en diversas industrias por lo que es probable que esta situación cambie prontamente.

Las principales ventajas que presentan los sistemas continuos frente a los *batch* son: menores costos de capital, menores costos de operación, mayor superficie por unidad de volumen para transferencia de calor, mayor nivel de mezclado y son más eficientes energéticamente. (Houson, 2011)

1.3 Hipótesis y objetivos

Una vez revisados los principales conceptos detrás de la extracción de aceites esenciales nos encontramos en condiciones de plantear la hipótesis, presentar los objetivos y características específicas de este trabajo de investigación.

1.3.1 Hipótesis

La hipótesis de este trabajo es que es posible desarrollar la operación de extracción de aceites esenciales de forma continua obteniendo rendimientos comparables a los de procesos *batch* clásicos y con una alta concentración en los terpenos de mayor interés.

1.3.2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar el desempeño de dos equipos de extracción continua de aceites esenciales y contrastar sus resultados con los métodos clásicos de extracción.

Dentro de los objetivos específicos se encuentran los siguientes: 1) Montaje y puesta en marcha de los equipos de extracción continua, 2) Optimización experimental de la extracción de aceite esencial en base a las variables principales de los procesos, a saber, tiempo de residencia, razón de arrastre y fracción másica de sólidos en la alimentación para la Columna de Hidrodestilación Continua y razón de arrastre, flujo y fracción másica de sólidos en la alimentación para la Columna de Conos Rotatorios, 3) Comparación de los rendimientos de extracción obtenidos respecto a los métodos clásicos de extracción y 4) Comparación de los

aceites esenciales obtenidos en términos de su proporción de los terpenos de interés.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Equipos de extracción continua

Como se puede apreciar en la revisión bibliográfica presentada en el capítulo anterior, la mayor parte del desarrollo existente para la extracción de aceites esenciales corresponde a técnicas *batch*, o por lotes. Luego, una alternativa interesante es el desarrollo de técnicas que permitan realizar este proceso de forma continua y verificar si mediante estas técnicas se logra aumentar el rendimiento de extracción y productividad, mejorar la calidad del aceite esencial obtenido o reducir el costo en energía (Kiran et al, 2005). A continuación se presenta la descripción de los equipos de extracción empleados en este trabajo de investigación.

2.1.1 Columna de Hidrodestilación Continua

En este trabajo se evalúa la Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC) como una adaptación del método de Hidrodestilación Directa presentada en el capítulo anterior. En esta adaptación, una suspensión acuosa de la matriz vegetal molida es alimentada constantemente al hervidor donde se mantiene agitada. La fase vapor generada es condensada y recolectada en decantadores. A su vez el contenido del equipo es purgado de forma semi-continua en base a una banda control que permite mantener de forma automática la masa de suspensión al interior del hervidor. En las Figuras 2.1 y 2.2 se muestra un diagrama y una fotografía del

equipo implementado. El detalle de los elementos que lo conforman se presenta en el Anexo A.

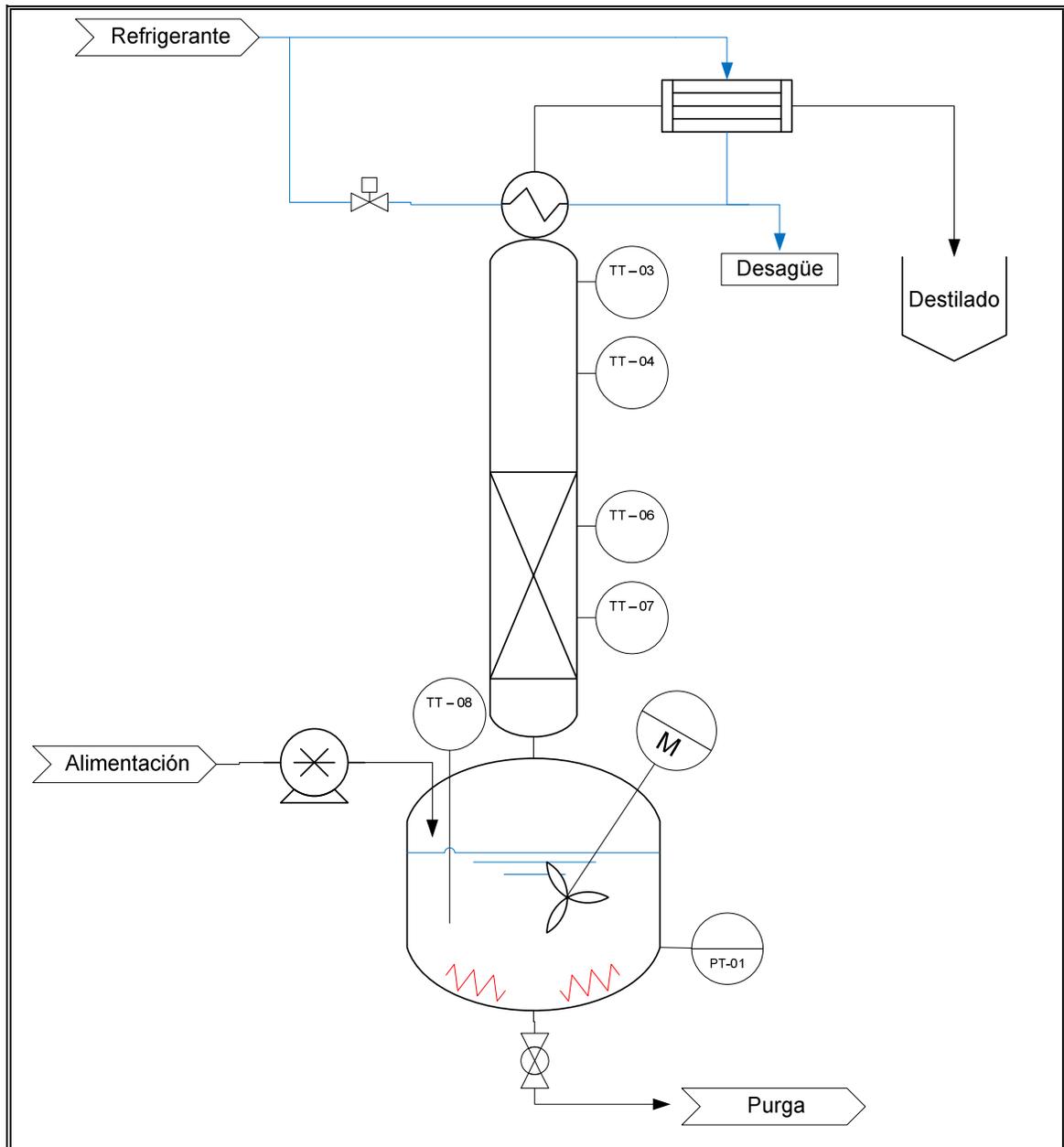


Figura 2.1: Diagrama Columna de Hidroddestilación Continua

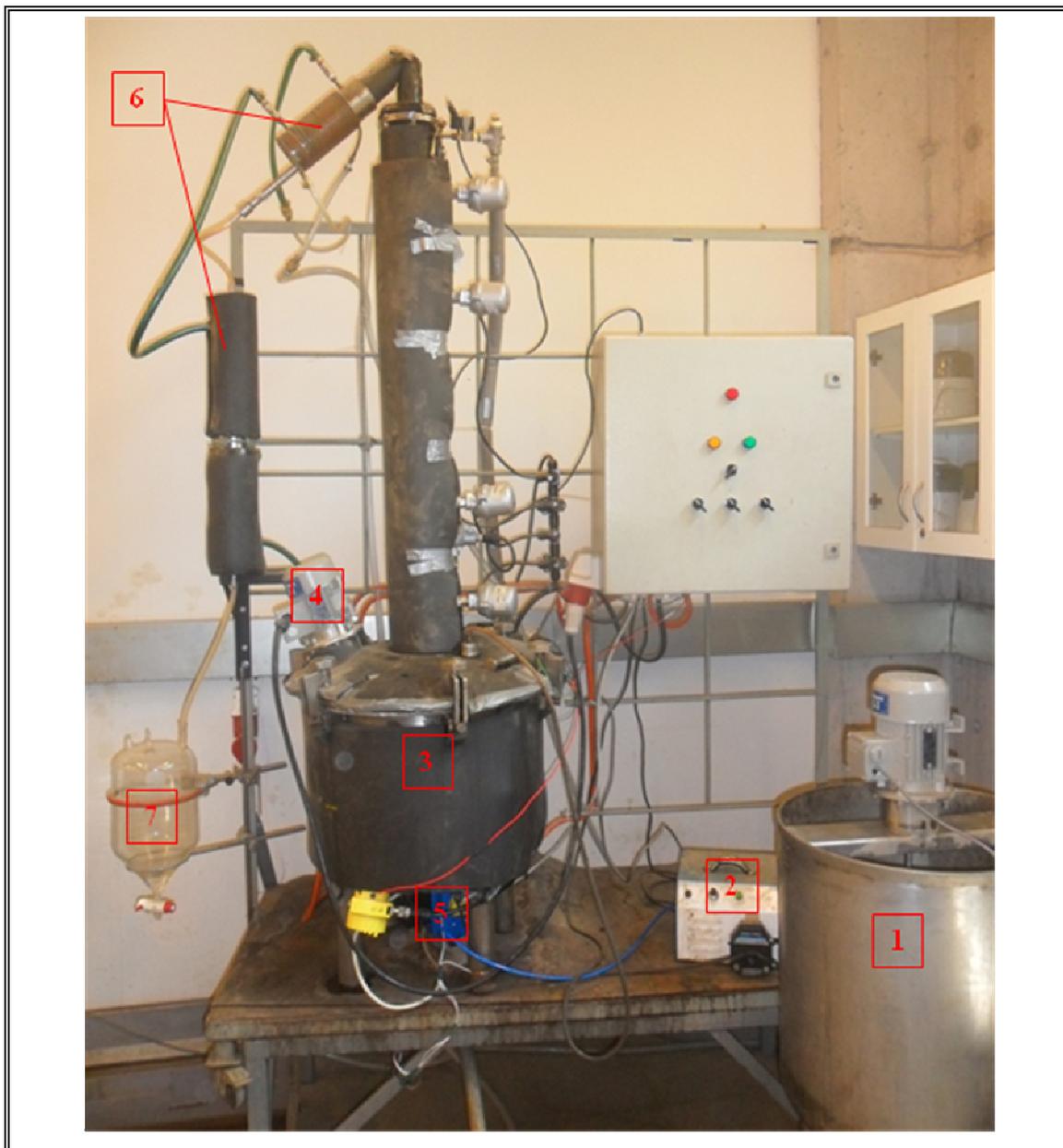


Figura 2.2: Columna de Hidrodestilación Continua implementada: 1) Estanque alimentación, 2) Bomba peristáltica, 3) Hervidor, 4) Motor agitador, 5) Válvula de purga, 6) Condensadores y 7) Decantador.

2.1.2 Columna de Conos Rotatorios

La Columna de Conos Rotatorios (CCR) está compuesta por conos fijos a la pared y conos rotatorios montados sobre el eje del equipo ubicados de forma alternada (Figura 2.3). La suspensión, que se mantiene agitada en un estanque externo y donde puede ser precalentada mediante un baño termostatado, es alimentada por la cima de la columna, formando un film continuo que desciende a través de la columna cayendo por gravedad en los platos fijos y movido por la fuerza centrífuga en los rotatorios (Figura 2.4). Paralelamente por la parte baja se alimenta vapor proveniente de un calderín, el cual se contacta con la suspensión arrastrando los compuestos volátiles de ésta. La suspensión agotada es periódicamente purgada por la base de la columna. Finalmente el vapor rico en aceite se retira por la cima, se condensa y se separa el aceite del hidrosoluble. El Diagrama general del equipo se puede revisar en la Figura 2.5 y en la Figura 2.6 se aprecia una fotografía de la CCR utilizada. En el Anexo B se detallan los elementos que componen el equipo experimental.

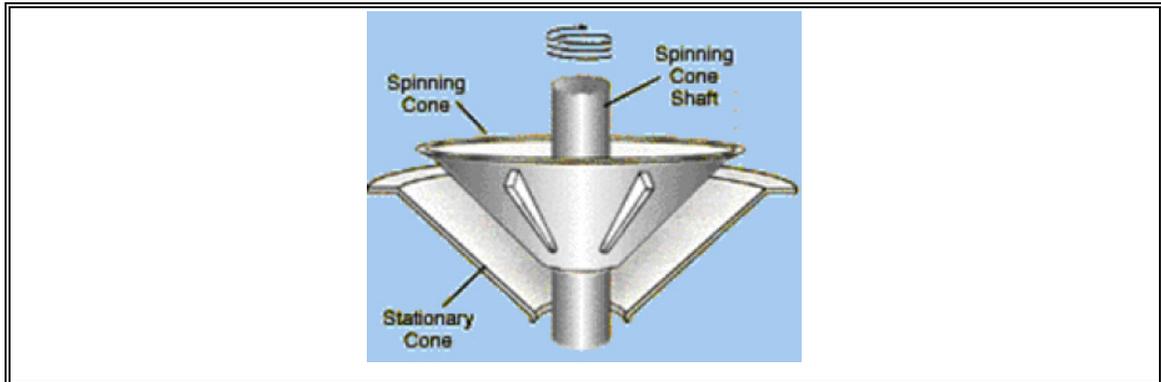


Figura 2.3: Posición platos Columna de Conos Rotatorios

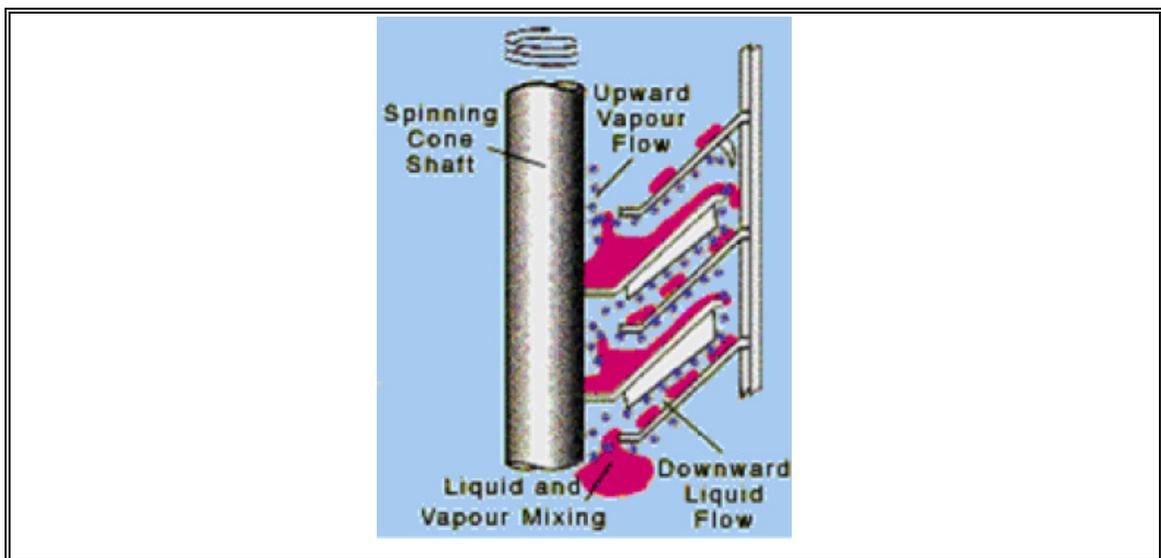


Figura 2.4: Flujos en el interior de la Columna de Conos Rotatorios

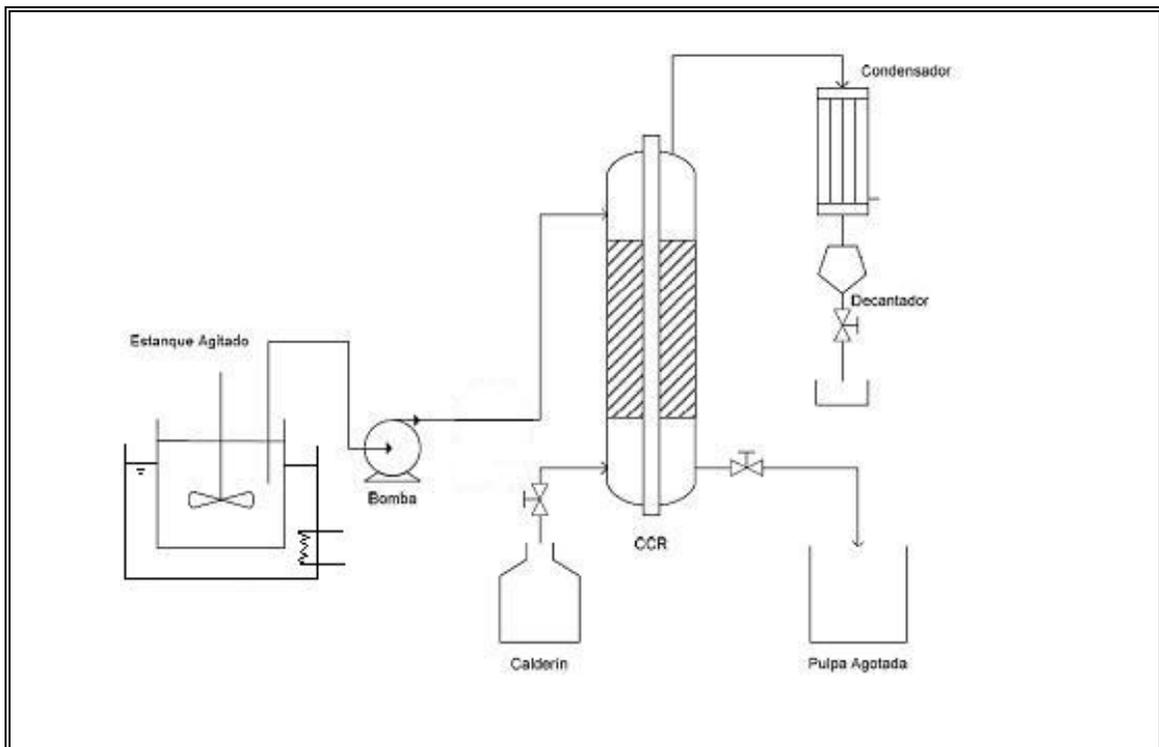


Figura 2.5: Diagrama Columna de Conos Rotatorios



Figura 2.6: Columna de Conos Rotatorios: 1) Estanque alimentación, 2) Baño termostatado, 3) Bomba peristáltica, 4) CCR, 5) Calderín, 6) Válvula de Purga, 7) Condensador y 8) Decantador.

Trabajos anteriores realizados con este equipo han sugerido que la velocidad de rotación de la columna y la fracción másica de sólidos (menor a 3%) no presentan efectos significativos sobre el rendimiento de extracción (Graber, 2007) y que un aumento en el flujo de alimentación pareciera incrementarlo (Toraño, 2009).

2.2 Materia Prima: *Thymus vulgaris* L.

2.2.1 Antecedentes

Para el desarrollo de este trabajo se utilizará como caso de estudio la extracción de aceite esencial de Tomillo. Pero dado que este nombre es genérico para un sin número de especies dentro del género *Thymus* resulta pertinente especificar a cual nos estamos refiriendo. Considerando el número de especies incluidas, el género *Thymus* es uno de los ocho más importantes dentro de la familia Lamiacea alcanzando las 215 especies reportadas (Morales, 2002). Entre estas especies se encuentra *Thymus vulgaris* L. la cual será utilizada en este estudio. En la Figura 2.7 se puede apreciar aspectos morfológicos de esta especie, tales como la inflorescencia, la flor, la hoja y las glándulas oleíferas que se concentran exclusivamente en las hojas y flores.

Si bien el género *Thymus* es originario de la zona mediterránea europea es posible encontrar plantas de esta especie en Groenlandia, Asia y Africa. En la actualidad, las zonas que presentan los núcleos más importantes son la Península Ibérica, el noroeste de África, la Península Balcánica y Turquía. De igual forma se han identificado especies introducidas que ahora crecen en estado silvestre en países

como Estados Unidos, Canadá, Australia, Nueva Zelanda y Chile (Stahl-Biskup, 2002). El tomillo (*Thymus vulgaris* L.) utilizado en este estudio proviene de un cultivo orgánico de la Comuna de Gorbea, Provincia de Cautín, Región de la Araucanía, Chile (39° 6' S y 72° 40' O) y fue cosechado durante el segundo semestre del año 2010.

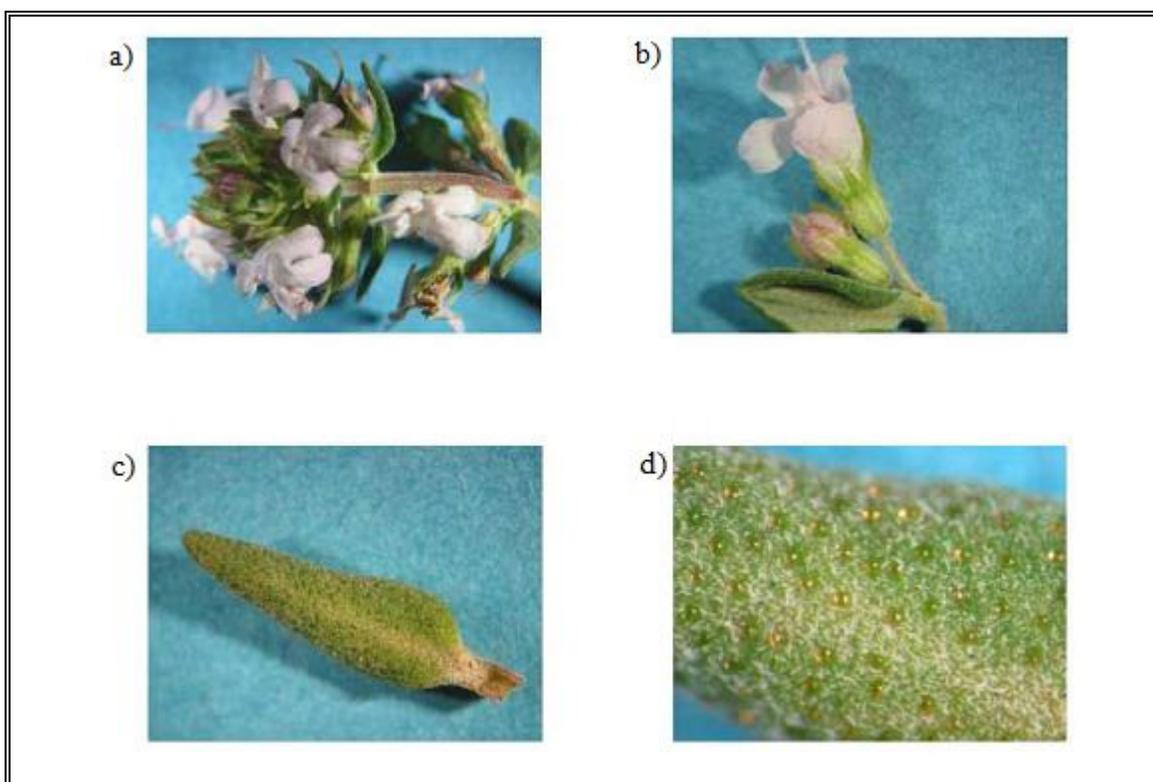


Figura 2.7: Aspectos morfológicos de la especie *Thymus vulgaris* L.: a) Inflorescencia, b) Flor, c) Hoja y d) Glándulas oleíferas (Martinez, 2008)

2.2.2 Composición química y variabilidad

Adicionalmente a la variabilidad entre las distintas especies del género *Thymus* existen diversos factores que afectan la composición del aceite esencial extraído, es así como en el caso de la especie *Thymus vulgaris* L. es posible identificar siete quimiotipos distintos que se diferencian en base al monoterpeno que es producido en mayor cantidad como parte del metabolismo de la planta. Los quimiotipos conocidos son: geraniol, α -terpineol, trans-sabineno hidrato, linalol, carvacrol, timol y 1,8-cineol. Se ha observado en poblaciones de *Thymus vulgaris* L. que lo más frecuente es la existencia de dos quimiotipos en ellas, pero que rara vez cohabitan fenólicos con no fenólicos (Thompson, 2002). Aquellos que son más cotizados debido a sus propiedades son los derivados fenólicos, a saber, el timol y el carvacrol. Cabe notar que el quimiotipo de la planta, es decir, la ruta metabólica predominante en ella queda determinado a nivel genético y que las rutas más largas son aquellas que culminan con compuestos fenólicos cuyos precursores químicos son el *p*-cimeno y el γ -terpineno. En la Figura 2.8 se presenta de forma resumida la ruta metabólica que involucra a dichos compuestos.

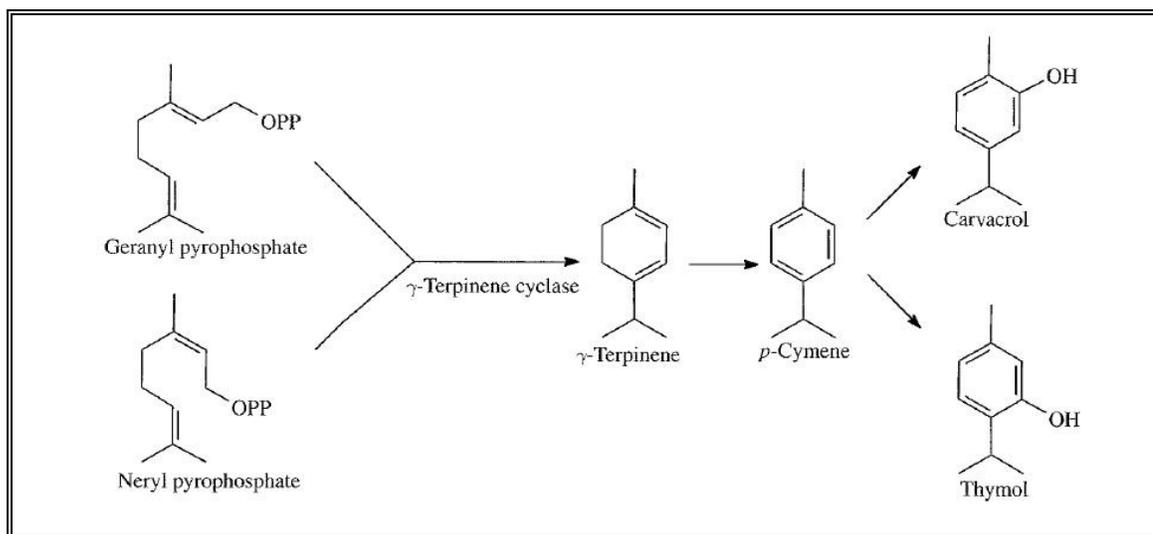


Figura 2.8: Biosíntesis del carvacrol y timol (Stahl-Biskup, 2002)

Si bien la causa detrás de esta variabilidad química se desconoce, si se han determinado diversos factores que la afectan, y que no sólo lo hacen a nivel de quimiotipo sino que también alteran dentro del mismo la cantidad y composición del aceite esencial presente en la planta. A continuación se detallan algunos,

- **Lugar geográfico:** La zona geográfica ha mostrado tener una gran influencia en el aceite esencial producido habiendo lugares en los cuales sólo se presentan algunos quimiotipos (Thompson, 2002; Torras et al, 2007; Kaloustian et al, 2005).
- **Ciclo vegetativo:** Hudaib et al (2002) y Badi et al (2004) muestran en sus estudios que plantas jóvenes de *Thymus vulgaris* L. del quimiotipo timol presentan al final de su ciclo vegetativo un mayor contenido de aceite esencial y una mayor concentración de compuestos fenólicos que aquellas en otras etapas o de mayor antigüedad.

- **Método de cultivo:** Se han encontrado diferencias significativas entre plantas silvestres y aquellas cultivadas en un régimen controlado, obteniendo en las primeras mayores rendimientos de aceite esencial y una mayor concentración de compuestos fenólicos (Hudaib y Aburjai, 2007). Entre aquellas cultivadas, se ha determinado que la densidad de cultivo tiene un efecto significativo en el rendimiento y composición del aceite esencial pero que su óptimo puede variar según el lugar geográfico, y que es posible utilizar una baja frecuencia de riego sin perder demasiado rendimiento, permitiendo así ahorrar agua en zonas semi-áridas (Badi et al, 2004; Khazaiea et al, 2008). Adicionalmente, se ha evidenciado que el uso de fertilizantes orgánicos en lugar de inorgánicos en el cultivo incrementa el porcentaje de compuestos oxigenados presente en el aceite esencial, esto sin desmedro de la cantidad total obtenida (Edris et al, 2008).

2.2.3 Modo de acción y aplicaciones

Se analiza el caso particular del aceite esencial de *Thymus vulgaris* L, de ahora en adelante llamado simplemente Tomillo, entendiendo que se trata de esta especie en específico.

Los compuestos con mayor actividad antimicrobiana en el aceite esencial de tomillo son el timol y el carvacrol, siendo este último el que ha captado la mayor atención por parte de la comunidad científica debido a su elevada actividad individual (Ben Arfa et al, 2006; Veldhuizen et al, 2007). No obstante, existen casos en que la efectividad del timol ha resultado comparable al carvacrol. Cabe

señalar que la efectividad del aceite esencial no sólo es explicada por estos compuestos, sino también por los efectos sinérgicos y antagónicos con los demás compuestos que forman parte de él. Un ejemplo de esto es el p-cimeno, el precursor del carvacrol, cuyo efecto antimicrobiano individual es casi inexistente pero que al combinarse con carvacrol la acción conjunta es mayor que la del compuesto fenólico puro (Utleet et al, 2000).

Timol y carvacrol tienen la particularidad que, al igual que los demás compuestos fenólicos, poseen un grupo hidroxilo en su estructura, el cual les permite actuar como portadores de cationes entre el interior y exterior de la célula, afectando la fuerza motriz de los protones y con ello reduciendo la producción de ATP hasta provocar la muerte de la célula. Este efecto se ve aumentado en presencia de p-cimeno el cual, al ser más hidrofóbico, se incorporaría con mayor facilidad a la pared celular facilitando el transporte del carvacrol a través de la membrana citoplasmática (Lambert et al, 2001; Burt, 2004).

Algunas aplicaciones específicas son:

- Inhibición de la *Saprolegnia parasítica*, una de las causas más importantes de las pérdidas económicas en la industria salmonera y de la piscicultura en general. En este caso el mayor efecto lo mostró el carvacrol y en menor medida la presencia de p-cimeno, pero este último siempre acompañando al primero (Tampieri, 2003).

- Preservación de alimentos inhibiendo el crecimiento de hongos micotoxigénicos tales como *Aspergillus ochraceus*, *Penicillium expansum* y *P. verrucosum* (Nguefack et al, 2009).

2.3 Metodología

Para evaluar los equipos de extracción continua presentados anteriormente se separó el trabajo en tres etapas independientes. En las dos primeras se optimizó experimentalmente la extracción en cada uno de los equipos presentados, es decir, se buscó por separado las condiciones de operación de la CHDC y de la CCR que maximicen los rendimientos de extracción de aceite esencial de tomillo. Una vez concluido lo anterior se procedió a realizar experimentos que permiten la comparación entre ellas, tanto en rendimiento como en composición del aceite esencial obtenido.

2.3.1 Acondicionamiento del material

Como se explicó en la descripción de los procesos propuestos para este estudio la alimentación de la materia prima se hizo por medio de una suspensión, luego para lograr esto fue necesario someter al tomillo a un proceso intensivo de molienda, el cual se detalla en el Anexo C, obteniendo un producto con una granulometría menor a los 355 μm . Una granulometría tan fina fue necesaria para evitar la decantación de la suspensión en los estanques y la obstrucción de la bomba

peristáltica empleada, pero pudo traer también beneficios en la extracción dado el aumento del área de contacto y la disponibilidad del aceite.

Adicionalmente, como puede existir un gran variabilidad entre los distintos sacos y fue necesario utilizar más de uno en cada serie de experiencias, una vez molido cada uno, su producto fue mezclado con el de otros de forma de tener la masa suficiente de material homogéneo que permita comparar resultados entre las distintas condiciones de operación. Luego, cuando en el documento se hace referencia a un set de tomillo se estará hablando de una cierta masa de material molido y homogenizado de forma que las experiencias que lo utilicen sean comparables entre sí.

2.3.2 Optimización experimental CHDC

Para la optimización experimental de la Columna de Hidrodestilación Continua se analizó el efecto de las distintas variables del proceso en el rendimiento de extracción de aceite esencial de tomillo:

- Tiempo de residencia (τ).
- Razón de arrastre (RA), entendido como la razón entre el flujo de destilado y el flujo alimentado.
- Fracción másica de sólidos en la alimentación.

Para definir el tiempo de residencia de cada experimento se manipuló el flujo de alimentación mediante la regulación de la bomba peristáltica y se controló el volumen de trabajo mediante el control de nivel implementado, manteniéndolo en

aproximadamente 30L. Para esto se utilizó una banda de control para el sensor de presión que va desde los 14 a los 17 mbar de presión en el fondo del hervidor.

Por su parte, para regular la Razón de arrastre se modificó la potencia de calefacción acorde al flujo de alimentación de dicha experiencia de forma de alcanzar el flujo de destilado deseado. Cabe notar que la potencia de calefacción se utiliza tanto para elevar la temperatura de la corriente de alimentación hasta el punto de ebullición como para la evaporación en sí. Luego, para obtener el mismo flujo de destilado con un flujo de alimentación mayor se necesita mayor potencia. La suspensión alimentada se encontraba a temperatura ambiente, esto es aproximadamente a 20 °C.

Adicionalmente, se mantuvo fija entre las experiencias la masa de tomillo molido empleada, utilizando 2 kg en cada una.

El efecto de las distintas variables se analizó mediante experimentos con distintos niveles de cada factor, haciendo énfasis en el efecto de la RA al utilizar en esta un mayor número de niveles para encontrar el óptimo.

Para definir el valor de los niveles de las variables se realizaron experiencias previas de forma de encontrar los límites para cada una de ellas en el equipo experimental. Estos resultados al igual que el diseño experimental final se presentan en el capítulo de resultados.

Cada uno de los experimentos se inició cargando el hervidor con 30 kg de agua, luego se calentó a toda potencia (aprox. 3600W) y una vez alcanzada la ebullición se ajustó a la potencia especificada para el experimento y se descartó el destilado

obtenido en condiciones *batch*. A continuación se inició la alimentación de la suspensión preparada en el estanque externo y se activó el control automático de nivel. Cada experimento duró hasta que se hubiesen alimentado los 2 kg de tomillo molido. La purga acumulada se midió con una balanza cada vez que se habían alimentado 10 kg de suspensión fresca al hervidor. El destilado fue recolectado en decantadores, dejado reposar durante la noche y separado el aceite esencial del hidrosoluble al día siguiente. La cuantificación del aceite esencial y del hidrosoluble se realizó gravimétricamente.

2.3.3 Optimización experimental CCR

Como se presentó anteriormente ya existen algunos estudios de la aplicación de este equipo para la extracción de aceites esenciales, pero en ninguno de ellos se ha analizado el efecto del flujo de destilado en la extracción. Así, esta es la principal innovación y aporte del presente trabajo. Adicionalmente, con el objetivo de amplificar las diferencias entre las distintas condiciones de operación y disminuir el efecto de la variabilidad experimental, se utilizó mayores cantidades de material vegetal que en los estudios precedentes.

Las variables de proceso cuyo efecto en el rendimiento de extracción se evaluó mediante este diseño experimental son el flujo de alimentación y la Razón de arrastre (RA), donde este último está directamente relacionado con el flujo de vapor utilizado como agente extractor.

Para el flujo de alimentación se evaluó cuatro niveles: 15, 20, 25 y 30 kg/h. En cuanto a la RA esta fue regulada modificando el flujo de vapor que ingresaba a la

columna entre tres valores: 4, 5 y 6 kg/h. Luego, las combinaciones entre estos flujos de alimentación y de vapor dan origen a cuatro niveles de RA distintos: bajo (B), medio (M), alto (A) y muy alto (mA). En la tabla 2.1 se presenta el valor de RA alcanzado por cada combinación entre flujo de alimentación y flujo de vapor.

Tabla 2.1: Nivel de Razón de arrastre de las combinaciones de flujos de alimentación y vapor

Razón de arrastre (-)				
Flujo de Vapor (kg/h)	Flujo de alimentación (kg/h)			
	15	20	25	30
4	M	B	-	-
5	A	M	B	-
6	mA	A	M	B

Cabe notar que existen combinaciones en las cuales no existió o fue muy poca la destilación y por ende dichas combinaciones no se incluyeron en los experimentos. No se emplearon mayores flujos de vapor puesto que el calderín con el que se contaba entrega como máximo 6 kg/h de vapor, limitando también el flujo máximo de suspensión a 30 kg/h puesto que para flujos mayores se corría el riesgo de no destilar.

Las demás condiciones de operación que se utilizan en el estudio son las siguientes:

- Fracción másica de sólidos en la alimentación: 5%

- 4 kg de tomillo molido por experiencia
- Velocidad de rotación de la columna: 519 rpm,
- Temperatura del baño termostatado: 50 °C
- Purga del agotado acumulado en el interior de la columna cada 5 minutos
- Recarga del estanque de alimentación cada 10 kg alimentados a la columna

Para esta optimización se utilizaron 4 sets de tomillo molido denominados E, F, G y H. Como cada set era de 12 kg cada uno permitió realizar 3 experiencias. Los tres primeros sets se emplearon manteniendo dentro de cada uno el flujo de alimentación constante y variando la RA mientras que en el cuarto se mantuvo fijo la RA y se modificó el flujo de alimentación empleado, resultando el diseño experimental que se presenta en la Tabla 2.2. Cabe notar que dado que existen ciertas condiciones de vapor que no fueron realizables para los flujos de 25 y 30 kg/h de alimentación, las experiencias correspondientes a dichos flujos se pudieron realizar con un mismo set de tomillo.

Dentro de cada set la secuencia de experimentos se determinó aleatoriamente. Al inicio de cada una de ellas se preparó en el estanque de alimentación 20 kg de suspensión al 5% en sólido y se esperó que alcanzase la temperatura del baño termostatado (50°C). Paralelamente se precalentó la columna con vapor y se preparó la bomba para que entregue el flujo de alimentación deseado. Una vez logrado lo anterior se inició la experiencia accionando la bomba y abriendo la válvula de aguja que permite regular el flujo de vapor. Las purgas del equipo se realizaron cada 5 minutos y su acumulado se midió periódicamente. El estanque de

mezcla se recargaba con una suspensión con la misma fracción de sólidos cada vez que se consumían 10 kg de mezcla. El experimento duraba hasta completar la alimentación de 80 kg de mezcla, es decir, 4 kg de tomillo molido. El destilado fue recolectado en decantadores, dejado reposar durante la noche y separado el aceite esencial del hidrosoluble al día siguiente. La cuantificación del aceite esencial y del hidrosoluble recuperado se hizo gravimétricamente.

Tabla 2.2: Diseño experimental CCR

Flujo de alimentación (kg/h)	Nivel de Razón de arrastre (-)	Set de tomillo utilizado
15	M	E
15	A	E
15	mA	E
20	B	F
20	M	F
20	A	F
25	B	G
25	M	G
30	B	G
20	B	H
25	B	H
30	B	H

En ensayos previos realizados en la columna se observó que una gran cantidad del aceite esencial extraído quedaba retenido en el condensador total. Luego, el aceite recuperado durante la limpieza del equipo al final de cada una de las experiencias también fue contabilizado como parte de la extracción continua.

2.3.4 Experiencias comparativas

Esta etapa tuvo como objetivo comparar el rendimiento de extracción y la composición del aceite esencial obtenido en equipos de destilación continua propuestos en este estudio y contrastarlos con un proceso *batch* clásico como lo es la destilación por arrastre de vapor (SD), para este último se utilizó un equipo como el de la Figura 1.3.

Dada la variabilidad intrínseca del material no resultaba recomendable realizar comparaciones entre los equipos basándose en experiencias en las que se utilizó uno distinto. Así, se decidió incluir nuevos experimentos pero sólo en las condiciones óptimas de cada uno de los equipos y procurando que en ellas se utilice el mismo material. Como el equipo de SD utiliza material sin moler, se separó, previo a la molienda, aproximadamente 1 kg de muestra de los sacos a moler.

El rendimiento de extracción, al igual que en las etapas anteriores, se determinó gravimétricamente utilizando una balanza analítica.

El perfil aromático de los aceites esenciales de cada uno de los equipos se obtiene mediante Cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masa (GC-MS).

Dicho análisis se solicitó al Centro de Aromas y Sabores del DICTUC.

Para el procedimiento se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard Serie HP 6890 y un espectrómetro de masa Hewlett Packard 6890/MSD5972 acoplado. Se usó una columna J&W Scientific DB-WAXetr 122-7362 de 60 m de largo, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25µm de espesor. La temperatura del inyector fue de 180°C y la del detector de 280°C. El gas portador fue Helio (1.8 ml/min) y se inyectó un volumen de 1 µL.

Para obtener el perfil de aromas de cada muestra, previamente se les realizó una extracción con diclorometano y nitrógeno a temperatura baja. Posteriormente los extractos obtenidos se concentraron e inyectaron en el GC-MS. Este ensayo se realizó en duplicado. Cada uno de los cromatogramas obtenidos se analiza comparando los espectros de masa de los compuestos encontrados en las muestras, con los de la biblioteca NIST-EPA-NIH de 130.000 espectros. La cuantificación de los compuestos se realizó usando un método de estándar interno, en este caso 4-nonanol. Para calcular la cantidad en que está presente cada compuesto se integró cada uno de los peaks encontrados, y se utilizó la siguiente relación:

$$\frac{\text{Área}_{\text{nonanol}}}{\text{Área}_{\text{compuesto}}} = \frac{\text{Concentración}_{\text{nonanol}}}{\text{Concentración}_{\text{compuesto}}} \quad (2.1)$$

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las experiencias realizadas siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior. En primer lugar se presenta la optimización experimental de la Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC), luego la de la Columna de Conos Rotatorios (CCR) y finalmente los resultados de las experiencias comparativas entre ellas.

3.1 Optimización Columna de Hidrodestilación Continua

La puesta en operación de este equipo tuvo numerosas complicaciones, requiriéndose reemplazar y modificar en varias ocasiones los calefactores eléctricos instalados, y con ello se cambiaba la potencia máxima entregada y la calibración de la Potencia Nominal que permite su regulación.

Adicionalmente, hubo problemas de formación de espuma en el hervidor, lo que impedía al sensor de nivel instalado originalmente, que era de tipo capacitivo, una correcta medición y con ello el control del contenido del hervidor. Luego para solucionar este problema se reemplazó el sensor por uno de presión.

Finalmente, la mayor complicación encontrada en la operación del equipo fue que para fracciones másicas de sólidos en la suspensión de alimentación mayores o iguales a 4% y/o al utilizar potencias de calefacción cercanas a los 3000W al cabo de un tiempo el tomillo en el hervidor se quemaba contaminando el aceite extraído. Este fenómeno se corroboró al desarmar el equipo e inspeccionar las resistencias eléctricas en cuya superficie se formaba una costra de material

quemado. Luego para poder llevar a cabo los experimentos planificados se decidió utilizar una concentración de sólidos extremadamente baja (2%) y las menores potencias de calefacción posibles.

Considerando las restricciones anteriores, las variables cuyo efecto en el rendimiento de extracción se evaluarán son únicamente el tiempo de residencia y la razón de arrastre (RA), descartando la fracción de sólidos de la alimentación.

Para el tiempo de residencia se utilizaron 2 niveles: 1.5 y 3 h aprox. Niveles que dado el volumen de trabajo de 30L, equivalentes a aproximadamente 30 kg, se alcanzaron con flujos de alimentación de 20 y 10 kg/h. La RA fue regulada entre 5 niveles (muy bajo, bajo, medio, alto y muy alto) modificando la potencia de calefacción acorde al flujo de alimentación. En la tabla 3.1 se presentan las potencias utilizadas para alcanzar los distintos niveles de RA.

Tabla 3.1: Potencias de Calefacción

Potencia de Calefacción necesaria (W)					
Flujo de alimentación (kg/h)	Razón de arrastre (-)				
	mB	B	M	A	mA
10	1300	1500	1600	1800	2000
20	2200	2600	-	-	-

Para el flujo de 20 kg/h solo se pudo realizar las experiencias en los dos niveles más bajos de RA dado que para alcanzar los niveles superiores la potencia

requerida podía provocar quemado. Luego, el análisis del efecto del tiempo de residencia quedará limitado a dicha zona.

Para determinar el óptimo se utilizaron cuatro sets de tomillo molido de 8 kg cada uno, por ende cada set permite realizar cuatro experiencias cuyo material vegetal se puede suponer homogéneo. El primero de ellos (Set A) se utiliza para realizar experiencias que combinan los dos niveles más bajos de RA con los 2 niveles de tiempo de residencia, mientras que los demás (Sets B, C y D) se reparten entre los distintos niveles de RA pero sólo para el nivel más alto de tiempo de residencia. En la tabla 3.2 se presenta de forma resumida el diseño experimental anterior.

Tabla 3.2: Diseño Experimental Optimización CHDC

Set de tomillo					
Tiempo de residencia (h)	Razón de arrastre (-)				
	mB	B	M	A	mA
3	AyC	A,ByD	B,CyD	B,CyD	B,CyD
1.5	A	A	-	-	-

La secuencia de las experiencias se determinó de forma aleatoria y los resultados experimentales se presentan en la Tabla 3.3. Las humedades utilizadas para la conversión del rendimiento a base seca se presentan en el Anexo D, pero cabe notar que todas son cercanas y varían entre un 6 y 8%. Adicionalmente se puede verificar en la Figura A.2 de los anexos que el contenido del hervidor, medido por medio del sensor de presión instalado en el fondo de este, se mantuvo

satisfactoriamente controlado mediante el accionamiento automático de la válvula de purga y que la temperatura en este permaneció estable durante los experimentos. (Figura A.3)

Tabla 3.3: Resultados Experimentales Optimización CHDC

Nº Exp.	Tiempo Residencia (h)	RA	Tomillo	Tiempo Residencia Exp. (h)	RA Exp.	Rendimiento (g/kg ss)
1	3	mB	A	2.96	3.6%	1.22
2	3	B	A	3.01	5.8%	1.66
3	1.5	mB	A	1.50	1.6%	1.25
4	1.5	B	A	1.57	5.1%	1.67
5	3	M	B	3.12	7.3%	2.28
6	3	A	B	3.24	10.2%	1.61
7	3	mA	B	3.34	14.3%	1.18
8	3	B	B	3.10	7.3%	2.01
9	3	mA	C	3.60	16.7%	1.23
10	3	mB	C	2.93	2.7%	1.5
11	3	A	C	3.30	12.1%	2.2
12	3	M	C	3.08	7.8%	2.13
13	3	A	D	3.31	11.7%	1.77
14	3	B	D	3.09	4.6%	2.05
15	3	M	D	3.14	8.2%	1.93
16	3	mA	D	3.48	15.3%	1.16

Una primera inspección de los datos permite asociar los niveles de RA esperados a valores alcanzados por este en la práctica:

Muy bajo (mB):	$1.5\% \leq RA \leq 3.8\%$
Bajo (B):	$4.5\% \leq RA \leq 5.9\%$
Medio (M):	$7.2\% \leq RA \leq 8.1\%$
Alto (A):	$10.2\% \leq RA \leq 12.5\%$
Muy alto (mA)	$14.1\% \leq RA \leq 16.8\%$

Esta escala se cumple para todas las experiencias salvo para la número 8, cuyo valor de RA que debía ser Bajo se desplazó en la práctica al nivel siguiente. Luego, para el análisis del efecto de la RA en el rendimiento de extracción, este punto se considerará como de nivel Medio. Este desplazamiento de la RA muy probablemente se deba al atascamiento de la bomba de alimentación durante la experiencia. Esta detención disminuyó el flujo promedio de alimentación y entonces para la misma potencia de calefacción se obtuvo una mayor cantidad de destilado, y por ende una mayor RA experimental.

Para analizar el efecto del tiempo de residencia se consideró las experiencias asociadas al primer set de tomillo, las cuales combinan los dos niveles de éste con los dos niveles más bajos de RA. Así, es posible realizar un test t para verificar si existe un efecto estadísticamente significativo de esta variable. Para realizar este análisis se utilizó el software Statgraphics Plus 5.1.

En las tablas 3.4 y 3.5 se presentan respectivamente los resultados de test t de comparación de medias para el efecto del tiempo de residencia y de la RA (dos niveles más bajos) en el rendimiento de extracción.

Tabla 3.4: Comparación medias tiempo de residencia en la CHDC

Intervalo de confianza 95%	
Tiempo Residencia: 3 h	1.44 ± 2.80
Tiempo Residencia: 1.5 h	1.46 ± 2.67
Diferencia de medias	-0.02 ± 1.31
P-Valor	0.954

Tabla 3.5: Comparación medias RA en la CHDC

Intervalo de confianza 95%	
Flujo 30 kg/h	1.67 ± 0.06
Flujo 25 kg/h	1.24 ± 0.19
Diferencia de medias	0.43 ± 0.07
P-Valor	0.001

Los test estadísticos permiten concluir con una significancia de un 95% (valor P de 0.954) que el tiempo de residencia no presenta un efecto significativo en el

rendimiento de extracción, mientras que la RA en sus niveles más bajos (mB y B) si lo tiene (P-valor de 0.001).

Este resultado indica que no existe un beneficio en el rendimiento de extracción al aumentar el tiempo de residencia de 1.5 a 3 horas. Por lo tanto, para una misma RA lo óptimo es utilizar el menor tiempo de residencia (1.5h) de forma de procesar mayor cantidad de material en el mismo tiempo, aumentando la tasa de producción del equipo.

No obstante esta conclusión y debido al problema de quemado, el resto del estudio se realiza al nivel mayor de tiempo de residencia. Sin embargo debido al efecto despreciable del tiempo de residencia, los resultados para la RA debieran ser directamente extrapolables al caso del menor.

Para analizar el efecto de la RA en todo el rango estudiado (mB, B, M, A y mA) se realizó un análisis de varianza de dos vías incluyendo como segunda variable el set de tomillo, de forma de considerar el impacto que pudiese tener dicha variable en los resultados, esto puesto que como se comentó anteriormente el material posee una elevada variabilidad intrínseca. Para este ANOVA se utilizó los datos de los 16 experimentos. (Tabla 3.6)

Observando los valores P de la tabla ANOVA para la RA y el set de tomillo se puede afirmar, con un nivel de confianza de un 95%, que el set de tomillo no posee un efecto significativo en el rendimiento de extracción; mientras que la RA si lo tiene en todo el rango estudiado, condiciéndose este último resultado con lo observado al considerar sólo el set de tomillo A.

Para determinar la RA óptima para el rendimiento de extracción se realizó una comparación múltiple de rangos para definir aquellas condiciones cuyos resultados son significativamente distintos entre sí (Tabla 3.7).

Tabla 3.6: Efecto de la RA y del set de Tomillo en la CHDC

Análisis de la Varianza para Rendimiento - Sumas de Cuadrados de Tipo III					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFECTOS PRINCIPALES					
A:RA	1.82223	4	0.455557	18.01	0.0005
B:Tomillo	0.202262	3	0.0674207	2.67	0.1190
RESIDUOS	0.202346	8	0.0252933		
TOTAL (CORREG.)	2.30644	15			
Los cocientes F están basados en el error cuadrático medio residual.					

El análisis de contraste de rangos mostró que los resultados del rendimiento para las condiciones de RA centrales (B, M y A) son significativamente distintas a las extremas (mB y mA), pero que no lo son entre sí. Estrictamente, el análisis arrojó que las condiciones A y mB no son significativamente distintas pero el estadístico

es sólo levemente inferior al límite, 0.368896 contra 0.37808, por lo que se trata de una conclusión poco robusta.

Tabla 3.7: Contraste de Rangos para el Rendimiento según RA

Contraste Múltiple de Rangos para Rendimiento según Razón de arrastre				
Método: 95.0 porcentaje LSD				
RA	Recuento	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
mB	3	1.41503	0.113072	XX
B	3	1.9414	0.113072	X
M	4	2.02179	0.0904789	X
A	3	1.78393	0.0984479	XX
mA	3	1.11393	0.0984479	X
Contraste	Diferencias		+/- Límites	
A - B	-0.157468		0.37808	
A - M	-0.237857		0.282949	
A - mA	*0.67		0.299446	
A - mB	0.368896		0.37808	
B - M	-0.0803896		0.373821	
B - mA	*0.827468		0.37808	
B - mB	*0.526364		0.312761	
M - mA	*0.907857		0.282949	
M - mB	*0.606753		0.373821	
mA - mB	-0.301104		0.37808	
* indica una diferencia significativa.				

Como las medias del rendimiento de extracción de las condiciones centrales son significativamente mayores que las de las extremas se puede concluir que la RA que optimiza el rendimiento de extracción se encuentra en dicha zona y que con mayor seguridad esto ocurriría en el nivel de RA Medio (7.8% aprox.), cuyo

rendimiento promedio en estas experiencias fue de 2.02 g de aceite esencial por kg de sólido molido seco alimentado, siendo el mayor de todos.

La ocurrencia de este máximo en una zona intermedia de la Razón de arrastre es un fenómeno que no resulta intuitivo. Si bien la naturaleza mecánica de la extracción hacía presupuestar que para valores muy bajos de RA a medida de que esta aumentase el rendimiento de extracción debía de aumentar hasta alcanzar un valor máximo, no se esperaba que luego de alcanzarlo este empezase a bajar. No obstante esta intuición inicial, un fenómeno similar al descrito para los valores altos de RA fue el reportado por Haj Ammar et al (2010) quienes en un sistema de hidrodestilación *batch* determinaron que el flujo de destilado tenía un efecto negativo en el rendimiento de extracción, resultado que es consistente con lo observado en este estudio.

3.2 Optimización Columna de Conos Rotatorios

Los resultados experimentales completos se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Resultados Experimentales Optimización CCR

N° Exp	Flujo Alimentación (kg/h)	RA	Tomillo	Flujo Alim. Exp.(kg/h)	RA Exp.	Rendimiento (gr/kg ss)
1	15	mA	E	16.05	18.6%	4.69
2	15	M	E	14.91	8.3%	4.65
3	15	A	E	15.53	12.8%	4.99
4	20	M	F	21.24	8.4%	5.34
5	20	A	F	20.6	12.4%	5.96
6	20	B	F	20.69	3.5%	6.21
7	25	M	G	25.00	8.1%	6.63
8	25	B	G	25.00	2.8%	6.83
9	30	B	G	28.57	5.2%	6.93
10	30	B	H	29.81	5.0%	5.91
11	20	B	H	19.43	4.9%	5.52
12	25	B	H	26.23	5.6%	5.63

Al igual que para la CHDC es posible asociar valores alcanzados en la práctica a los niveles de RA esperados según el diseño experimental:

Bajo (B): $3.6\% \leq RA \leq 5.4\%$

Medio (M): $8.1\% \leq RA \leq 8.4\%$

Alto (A): $12.2\% \leq RA \leq 13.0\%$

Muy alto (mA) $RA = 18.6\%$

Además se verificó que los niveles son bastantes similares a los obtenidos previamente para la CHDC.

Para analizar el efecto de las variables (Flujo de alimentación, Razón de arrastre y set de tomillo utilizado) sobre el rendimiento de extracción de aceite esencial se realizaron análisis de varianza para cada una de ellas. (Tablas 3.9, 3.10 y 3.11)

Tabla 3.9: Efecto del Flujo de Alimentación en el rendimiento de la CCR

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	4.86168	3	1.62056	6.85	0.0134
Intra grupos	1.89241	8	0.236551		
Total (Corr.)	6.75409	11			

Tabla 3.10: Efecto de la Razón de arrastre en el rendimiento de la CCR

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	1.18468	2	0.592342	1.11	0.3768
Intra grupos	4.28713	8	0.535892		
Total (Corr.)	5.47182	10			

Tabla 3.11: Efecto del Set de Tomillo en el rendimiento de la CCR

Análisis de la Varianza					
Fuente	Sumas de cuad.	Gl	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre grupos	6.15622	3	2.05207	27.46	0.0001
Intra grupos	0.597867	8	0.0747333		
Total (Corr.)	6.75409	11			

El análisis de varianza con una confianza de un 95%, muestra que la RA no tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de extracción de aceite esencial de tomillo (Valor P de 0.3768). Por el contrario el flujo de alimentación y el set de tomillo utilizados si son variables significativas (valores P = 0.0134 y 0.0001, respectivamente).

No obstante lo anterior, cabe notar que en las primeras 6 experiencias el flujo de alimentación y el set de tomillo se mueven conjuntamente, es decir, son variables dependientes. Esto puede inducir a error en el análisis y que los efectos determinados anteriormente no sean más que el efecto de una de ellas y que el otro sea la confusión con este (Hines, 2008). Luego, para ver los efectos reales de cada una de ellas se realizan tests t de contraste de medias, pero únicamente considerando la segunda mitad de los experimentos, dado que en ellos el flujo y el set de tomillo son variables independientes (Tablas 3.12 y 3.13).

Los resultados obtenidos para el Set de Tomillo (P = 0.006) y para el flujo de alimentación (P = 0.932), permiten afirmar que el flujo de alimentación no tiene

un efecto significativo sobre el rendimiento de extracción observado mientras que el set de tomillo si lo tiene, siendo entonces esta última variable la única capaz de explicar los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 3.12: Comparación medias Flujo alimentación en la CCR

Intervalo de confianza 95%	
Flujo 30 kg/h	6.36 ± 1.60
Flujo 25 kg/h	6.42 ± 6.48
Diferencia de medias	-0.06 ± 1.95
P-Valor	0.932

Tabla 3.13: Comparación medias Set de tomillo en la CCR

Intervalo de confianza 95%	
Flujo 30 kg/h	6.79 ± 0.36
Flujo 25 kg/h	5.77 ± 1.78
Diferencia de medias	1.02 ± 0.48
P-Valor	0.006

En resumen, los resultados experimentales obtenidos indican que ninguna de las dos variables de proceso estudiadas, RA y flujo de alimentación, tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de extracción dentro del rango estudiado, por lo que la condición óptima de operación debe ser determinada en base a otros criterios. Una conclusión similar fue la encontrada por Graber (2007) en cuyo estudio la fracción de sólidos en la alimentación y la velocidad de rotación de la columna tampoco presentaron efectos significativos en el rendimiento de extracción del aceite esencial, aunque en dicho caso trataba de romero.

Como todas las condiciones estudiadas presentan rendimientos de extracción estadísticamente similares, un posible óptimo para el proceso es aquel que realiza esta extracción con la mayor tasa de producción y con el menor consumo de energía por unidad de producto. Lo anterior se logra con el mayor flujo de alimentación estudiado (30 kg/h), el cual permite procesar una mayor cantidad de tomillo por unidad de tiempo, y con la menor RA (Nivel Bajo), lo cual reduce el flujo de vapor necesario para llevar a cabo la extracción y con ello el costo en energía involucrado en su generación. Luego, esta será la condición que se empleará para comparar la CCR con la CHDC y el método clásico de Destilación por Arrastre de Vapor (SD).

3.3 Comparación entre métodos de extracción

Para realizar la comparación entre métodos de extracción se realizaron destilaciones en las condiciones óptimas determinadas en los dos apartados anteriores para cada uno de los equipos y utilizando un mismo set de tomillo. De esta forma, los resultados obtenidos tanto en términos de rendimiento de extracción como de la composición del aceite obtenido, serán comparables entre sí. Para poder comparar estos métodos continuos con los métodos convencionales se incluye en esta sección una destilación por arrastre de vapor (SD).

Las destilaciones en la CHDC y en la CCR se realizaron siguiendo la metodología optimizada; por su parte, para la SD se utilizó aproximadamente 1 kg de tomillo sin moler repartido en dos cargas del equipo experimental y a cada una de ellas se le hizo pasar por 2 horas vapor generado con una potencia de calefacción de aproximadamente 1200W. Cabe mencionar que el rendimiento de molienda para el set de tomillo que se empleó en estas experiencias comparativas fue de un 56%, es decir que luego del proceso de molienda descrito en el Anexo C un 56% de la masa del tomillo alcanzó la granulometría requerida para las experiencias continuas.

3.3.1 Rendimiento de extracción

Los resultados de los rendimientos de extracción de las experiencias comparativas entre métodos se presentan en la tabla E.1 de los anexos y se resumen en la Tabla 3.14, adicionalmente se incluyen en esta última tabla la tasa de producción y el

consumo de energía por unidad de producto, este último estimado según las consideraciones presentadas en el Anexo F.

Tabla 3.14: Comparación entre los distintos métodos

		CHDC	CCR	SD
Rendimiento de extracción	Absoluto (g/kg ss)	1.18	3.60	2.38
	Normalizado (-)	0.5	1.5	1
Tasa de producción	Absoluto (g/h)	0.40	8.88	0.40
	Normalizado (-)	1.0	22.3	1
Consumo de energía	Absoluto (kWh/g)	4.50	0.71	1.27
	Normalizado (-)	3.5	0.6	1

Nota: En esta tabla se presentan los rendimientos de extracción en base al tomillo entero seco, a diferencia de los capítulos anteriores donde se utilizó como base al tomillo molido seco.

Es posible observar que en términos de rendimiento existen claras diferencias entre los 3 métodos estudiados, siendo el menor el de la CHDC con tan solo 1.18 gr/kg s.s, siguiéndole la SD con aproximadamente el doble de aceite extraído (2.38 gr/kg s.s.) y finalmente la CCR que extrae el triple (3.60 gr/kg s.s.).

También podemos apreciar que la CCR tiene una tasa de producción 22.3 veces mayor que la SD y que la CHDC sólo iguala a esta última. Ahora, si bien estas diferencias pueden deberse a las diferencias de escala entre los equipos, al ser de más de un orden de magnitud son indicativas de las diferencias entre los procesos.

Adicionalmente se verifica que la CCR consume menos energía por gramo de aceite extraído que los otros procesos estudiados, es más, necesita un 40% menos de energía que la SD siendo que esta consume 2.5 veces menos que la CHDC.

No obstante, los resultados anteriores para la tasa de producción y el consumo unitario de energía son fuertemente dependientes del cómo se realizó la molienda en este estudio. El material molido empleado en estas pruebas es un material concentrado en hoja debido a que en los descartes realizados durante el proceso de molienda se retiraban casi únicamente ramas, lo que implica que no era necesario procesar en la CCR o en CHDC toda la masa del tomillo cosechado para retirar la mayor parte de su aceite. Ahora, si se deseara llevar estos procesos a escala industrial el proceso de molienda debiera ser modificado y adoptando, por simplicidad, uno que moliese todo el material vegetal. Luego, dado que ahora se procesaría más masa de ramas molidas, se tendría que hidrodestilar una mayor cantidad de material para obtener el mismo aceite esencial.

Teniendo en cuenta este escenario más realista para la adopción de las técnicas continuas a escala industrial en la Tabla 3.15 se presentan los resultados para la tasa de producción y consumo unitario de energía ajustados para este escenario.

(Anexo G)

Tabla 3.15: Comparación entre los distintos métodos – Caso molienda total

		CHDC	CCR	SD
Rendimiento de extracción	Absoluto (g/kg ss)	1.18	3.60	2.38
	Normalizado (-)	0.5	1.5	1
Tasa de producción	Absoluto (g/h)	0.22	4.97	0.40
	Normalizado (-)	0.6	12.5	1
Consumo de energía	Absoluto (kWh/g)	8.00	1.25	1.27
	Normalizado (-)	6.3	1.0	1

Nota: En esta tabla se presentan los rendimientos de extracción en base al tomillo entero seco, a diferencia de los capítulos anteriores donde se utilizó como base al tomillo molido seco.

Es posible ver que aún en este escenario la tasa de producción de la CCR sigue siendo considerablemente mejor que la de los demás procesos y que el consumo unitario de energía es comparable al de la SD.

Luego, podemos concluir con certeza que en términos de rendimiento, tasa de extracción y consumo de energía por gramo de aceite extraído la CCR presenta significativas ventajas comparativas en relación a la CHDC y a la SD.

3.3.2 Composición del aceite

Anteriormente se compararon los métodos en base a sus rendimientos de extracción, no obstante, un aumento en la cantidad de aceite extraído no implica una mayor cantidad del compuesto de interés, en nuestro caso compuestos

oxigenados tales como carvacrol y timol y no oxigenados como el precursor p-cimeno cuya presencia tiene un efecto sinérgico con el carvacrol.

Esta eventual diferencia se condice con una primera inspección visual de los aceites esenciales obtenidos mediante de los tres métodos. Como se observa en la Figura 3.1 el aceite esencial correspondiente a la SD es considerablemente más oscuro que el obtenido con la CHDC que a su vez lo es más que el de la CCR. Este marcado contraste es indicativo de que los aceites esenciales no son iguales y que pueden existir diferencias significativas entre sus composiciones.



Figura 3.1: Muestras de los aceites esenciales extraídos mediante los distintos métodos

Luego para determinar sus composiciones se obtuvieron sus perfiles aromáticos por análisis GC-MS (Tabla 3.16).

Tabla 3.16: Perfiles aromáticos de los aceites esenciales obtenidos por los distintos métodos de extracción

	Composición [%]		
	CCR	CHDC	SD
Monoterpenos no oxigenados			
<i>Acíclicos</i>			
Myrcene	0.26	0.22	0.57
<i>Ciclohexanos</i>			
α -Terpinene	0.39	0.50	0.11
Limonene	0.48	0.38	0.90
γ -Terpinene	0.62	1.11	1.88
α -Terpinolene	0.07	0.19	0.08
<i>Cymenos</i>			
p-cymene	34.75	41.34	40.50
<i>Bicíclicos</i>			
α -Pinene	1.79	2.97	1.22
α -Thujene	0.18	0.31	0.23
Camphene	0.78	0.53	0.85
β -Pinene	0.21	0.40	0.26
Sabinene	0.01	0.03	0.02
Verbenene	0.01	0.01	0.02
δ -3-carene	0.03	0.03	0.07
Subtotal	39.58	48.01	46.70
Monoterpenos oxigenados			
<i>Acíclicos</i>			
LOF	0.26		0.03
Linalool	5.92	2.26	3.44
Neral	0.02		
Geraniol			0.32
<i>Ciclohexanos</i>			
p-Menth-2-en-1-ol (quercivorol)	0.32	0.08	0.14
Carvenone	0.05	0.16	
Carvone	0.18	0.12	0.40
1,8-cineole	2.11	1.18	1.91
α -Terpineol	0.86		0.49

4-Terpineol		1.64	
<i>Cymenos</i>			
p-Cymen-8-ol	0.35	0.74	0.17
Thymol	24.45	19.45	14.25
Carvacrol	6.42	2.72	3.94
<i>Bicíclicos</i>			
Sabinene hydrate	1.16	0.22	0.64
Camphore	0.74		
Trans-sabinene hydrate	0.22		
Borneol	3.23	0.87	1.76
Isopinocarveol			0.07
	Subtotal	46.28	29.45
			27.56
Sesquiterpenos no oxigenados			
<i>Monocíclicos</i>			
α-Humulene			0.41
Germacrene-D			0.08
<i>Policíclicos</i>			
α-Copaene	0.13	0.29	0.46
α-Amorphene	0.04		0.90
α-Calacorene	0.04		0.13
α-Ylangene		0.13	0.20
α-Muurolene		0.51	
γ-Cadinene + δ-Cadinene	0.70	0.77	1.70
1S,cis-calamenene		0.04	0.76
Trans-caryophyllene	2.79		4.50
α-Bourbonene		0.67	1.32
	Subtotal	3.71	10.45
Sesquiterpenos oxigenados			
<i>Policíclicos</i>			
Caryophyllene Oxide	4.99	5.47	5.30
10-epi-γ-eudesmol	0.14		0.33
(+) spathulenol		0.33	0.14
	Subtotal	5.13	5.77

No terpenos oxigenados				
3-Octanol	0.26	0.07	0.28	
1-Octen-3-ol	1.92	0.34	0.99	
1-Nonanol			0.07	
Methyl-2-methyl butyrate	0.10	0.06	0.04	
Butanoic acid	0.18		0.17	
3-Methyl-3-butenyl isovalerate	0.01		0.02	
Carvacrol methyl ester	1.76	5.02	2.82	
Neryl acetate	0.03	0.16	0.32	
Thymyl methyl ether		2.05	2.41	
Bornyl propionate		0.13		
Geranyl isobutyrate		0.06		
Geranyl propionate		0.29	0.09	
Isobornyl acetate		0.22	0.43	
1-Octen-3-ol acetate			0.02	
3-Octanone	0.09	0.02	0.07	
1-Octen-3-one	0.03	0.02	0.01	
6-Methyl-5-hepten-2-one	0.01	0.00	0.03	
3-Heptanone			0.01	
Bornyl acetate	0.14			
3-Hexenol (Z o E)	0.01			
Methyl eugenol	0.16	4.77	0.11	
Eugenol		0.02		
	Subtotal	4.69	13.23	7.88
No identificados		0.61	1.10	1.63
	TOTAL	100.00	100.00	100.00

Se verifica en los datos anteriores que las tres muestras de aceite esencial están principalmente compuestas por monoterpenos, alcanzando cerca de un 80% del total de los compuestos volátiles identificados. Pero es el aceite obtenido con la CCR el que posee una mayor proporción de monoterpenos oxigenados con un 46%, seguido por el de la CHDC con un 29% y luego el de la SD con un 28%. Dentro de estos compuestos es el timol el que se presenta en mayor cantidad, con

un 24.5% en la CCR, 19.5% en la CHDC y un 14.3% en la SD. Luego aparece el carvacrol, uno de los compuestos de mayor interés debido a su elevada actividad antimicrobiana, con una composición nuevamente mayor para el aceite obtenido con la CCR (6.4%), pero esta vez seguido por la SD con un 3.9% y sólo después la CHDC con un 2.7%. Finalmente aparecen otros monoterpenos oxigenados como el linalol, borneol y 1,8-cineol con porcentajes menores pero siendo siempre mayores en la CCR, seguido por la SD y la CHDC.

Dentro los monoterpenos no oxigenados es el p-cimeno, uno de los precursores del timol y carvacrol, aquel que se presenta en mayor proporción en las tres muestras, alcanzando un 34.75% para el aceite de la CCR, un 41.34% en el de la CHDC y un 40.50% para el de la SD. Mientras que el otro precursor, el γ -terpineno se presenta en muy bajas cantidades, siendo el α -pineno el segundo monoterpeno no oxigenado que se presenta en mayor proporción, aunque esta sigue siendo muy baja (< 3%).

Los sesquiterpenos oxigenados aparecen en las tres muestras en proporciones muy similares y cercanas al 5%, siendo el óxido de cariofileno el principal constituyente. Este sesquiterpeno tiene comprobados efectos como fungicida e insecticida natural (Yang et al, 1999; Silva et al, 2008)

A diferencia del caso de los oxigenados para los sesquiterpenos no oxigenados si existen diferencias entre los distintos métodos de extracción, siendo su proporción significativamente más alta en el aceite de la SD con un 10.5%, mientras que para

la CCR y la CHDC son de apenas 3.7% y 2.4% respectivamente. Donde es el trans-cariofileno aquel que se presenta en mayor proporción.

Donde también se aprecian diferencias significativas es en la proporción de compuestos oxigenados que no son terpenos detectados por el análisis, siendo considerablemente más alta su proporción en el aceite de la CHDC con un 13.2%, seguido por las SD y la CCR con un 7.9% y un 4.7% respectivamente. Aquellos que aparecen en mayor cantidad son el carvacrol metil éster, el timil metil éter y para el caso de la CHDC el metil eugenol, cuya proporción se dispara en relación a los otros métodos.

En resumen, la CCR es la tecnología que extrae de forma más selectiva los monoterpenos oxigenados de mayor interés (timol y carvacrol) tanto si se le compara con la CHDC, el otro proceso continuo estudiado, como con la SD, sistema estándar de la industrial de extracción de aceites esenciales. Luego, el producto de esta puede considerarse que tiene un mayor valor agregado. Graber et al (2010) encontraron un resultado análogo al comparar los aceites esenciales de romero obtenidos en la CCR con los de la SD, obteniendo consistentemente más mono y sesquiterpenos oxigenados con la primera.

En cuanto a la CHDC es posible ver que si bien es un poco más selectiva en timol que la SD lo es menos en carvacrol.

Ahora, si tenemos en consideración el resultado anterior para el rendimiento, las ventajas de la CCR frente a los otros métodos son evidentes, dado que resulta ser

la más eficiente, tanto rendimiento como en selectividad, se vuelve la más recomendable para realizar el proceso de extracción de aceite esencial de tomillo.

Adicionalmente, en cuanto al material utilizado en este estudio, se puede decir que este es del quimiotipo Timol, pero que dada la alta proporción de p-cimeno encontrada en todas las muestras es posible que realizando la cosecha en una etapa más avanzada del ciclo vegetativo, más cercana a la floración, sea posible aumentar la proporción de monoterpenos oxigenados, en particular timol y carvacrol.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este trabajo se realizó el estudio y optimización experimental de dos nuevas alternativas para la extracción de aceite esencial de tomillo que tienen la particularidad de realizarse de forma continua y por ende resultan interesantes para su implementación a escala industrial cuando se poseen elevadas metas de producción.

El trabajo desarrollado con la Columna de Hidrodestilación Continua o CHDC evidenció que la Razón de arrastre presenta un efecto estadísticamente significativo en el rendimiento de extracción de aceite esencial, alcanzándose un máximo para valores de Razón de arrastre medios, siendo consistentemente inferior tanto para valores muy bajos y muy altos de este. Luego, en base a los resultados experimentales, se sugiere que la operación de este equipo se realice con un valor de Razón de arrastre del orden de un 8%.

Por otra parte se determinó que un aumento del tiempo de residencia desde 1.5 h a 3 h no mejora el rendimiento de extracción y por lo tanto es suficiente realizar la destilación con el menor de ellos, duplicando así la tasa de producción.

Durante la implementación del equipo experimental se encontraron numerosos inconvenientes que se deben tener en cuenta si se desea continuar con el estudio de esta alternativa de proceso. Quizás el más importante de todos es el quemado del material vegetal al contactarse con la superficie calefactora. Este problema limitó la fracción de sólidos en la alimentación y la potencia de calefacción que se utilizó en el estudio y con ello el flujo máximo que se podía alimentar, mermando la competitividad de este método frente a los otros. De solucionarse este inconveniente se podría procesar una

mayor cantidad de tomillo por unidad de tiempo y se podrían estudiar las variables en rangos que en el actual estudio fue imposible alcanzar. Particularmente, sería interesante analizar el efecto que tiene la fracción de sólidos de la alimentación en el rendimiento de extracción y si es posible utilizar tiempos de residencia menores a 1.5 h sin perder rendimiento. Una posible solución, es la utilización de microondas como medio de calefacción, lo que evitaría los puntos calientes en el interior del equipo y eliminaría el riesgo de quemado. Otra opción, aunque menos evidente, podría ser el aumento de la potencia total instalada, puesto que así para entregar mayores cantidades de calor no se requeriría elevar excesivamente la temperatura superficial de las resistencias, no obstante se perdería sensibilidad para el control de esta variable.

Por su parte al analizar el efecto de la Razón de arrastre y el flujo de alimentación en la Columna de Conos Rotatorio (CCR) se encontró que ninguna de estas variables presenta un efecto significativo en el rendimiento de extracción. Por lo tanto, la condición óptima de operación se determinó en base a otros criterios, como la tasa de producción y la economía de proceso. Para el equipo estudiado, la condición óptima de operación es aquella que utiliza el mayor flujo de alimentación estudiado (30 kg/h) y la menor RA (~4%).

Esta invariabilidad en los resultados del rendimiento muestra la robustez del proceso en las condiciones estudiadas y que por ende no requeriría de sistemas de control muy complejos o precisos, lo cual representa una economía y simplificación importante a la hora de su implementación. Sin embargo, también es posible que esto se deba a que el equipo está sobredimensionado para las condiciones de operación estudiadas y que para

ver efectos significativos de las variables sea necesario elevar su exigencia. En consecuencia, propongo evaluar un aumento de flujo de alimentación por sobre los 30 kg/h, aunque para esto sería necesario reemplazar el calderín por uno capaz de entregar un flujo de vapor mayor, dado que con el flujo máximo actual de 6 kg/h no se podría destilar. También resultaría interesante analizar el efecto de la fracción de sólidos de la alimentación en el rendimiento de extracción, dado que si esta pudiese ser aumentada sin perder rendimiento esto tendría un gran impacto en la tasa de producción del equipo. Por ejemplo, si se pudiese duplicar la fracción de sólidos se duplicaría también la tasa de producción del proceso.

En virtud de los resultados obtenidos en este estudio también se puede concluir que la CCR resulta ser una mejor alternativa que la CHDC para la extracción de aceite esencial de tomillo de forma continua puesto que alcanza mayores rendimientos de extracción y es más selectiva en la extracción de los monoterpenos oxigenados de interés (Timol y carvacrol), una posible explicación para esta selectividad puede ser el efecto rectificador que presenta la CCR al poseer un gran número de niveles asociables a platos teóricos de equilibrio fisicoquímico. Además lo hace más rápido, mayor tasa de producción, y con un menor consumo de energía.

Lo mismo ocurre si se le compara con el método de destilación por arrastre de vapor (SD), en cuyo caso si bien las diferencias en el rendimiento de extracción y el consumo de energía son algo más bajas, las diferencias en la selectividad y la tasa de producción se mantienen.

Por su parte al comparar la CHDC con la SD vemos que si bien la calidad aceite esencial de ambas es similar, el bajo rendimiento del método continuo lo vuelve poco competitivo.

Un último aspecto importante que subyace a este estudio es el acondicionamiento del material, en particular el proceso de molienda al cual se somete. El procedimiento utilizado aquí no resulta escalable a nivel industrial debido a su carácter casero. Luego, para llevar estos procesos de extracción continua a escala industrial es necesario replantear el cómo se aborda esta etapa, siendo probablemente la opción más apropiada la construcción de un molino que reduzca todo el material vegetal a partículas de un tamaño menor a $355\ \mu\text{m}$, eliminando así los descartes que son un proceso lento e intensivo en energía. Si bien este cambio de enfoque aumentaría considerablemente la cantidad de material inerte que se trata también eliminaría las pérdidas de hoja a través en los descartes, lo cual sería muy beneficioso en los casos en que el material vegetal es uno de los principales costos de producción.

BIBLIOGRAFIA

- Badi, H.N., Yazdani, D., Ali, S.M. y Nazari, F. (2004) Effects of spacing and harvesting time on herbage yield and quality/quantity of oil in thyme, *Thymus vulgaris* L. *Industrial Crops and Products*, 19, 231-236.
- Ben Arfa, A., Combes, S., Preziosi-Belloy, L., Gontard, N. y Chalier, P. (2006) Antimicrobial activity of carvacrol related to its chemical structure. *Letters in Applied Microbiology*, 43, 149-154.
- Bitra, V.S.P., Womac, A.R., Chevanan, N., Miu, P.I., Igathinathane, C., Sokhansanj, S., Smith, D.R. (2009) Direct mechanical energy measures of hammer mill comminution of switchgrass, wheat straw, and corn stover and analysis of their particle size distributions. *Powder technology*, 193, 32-45.
- Breitmaier, E., Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2006, Weinheim, Alemania, 214p.
- Burt, S. (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potencial applications in foods – a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94, 223-253.
- Cadby, P.A., Troy, W.R., Middleton, J.D., Vey, M.G.H., (2002). Fragrances: are they safe? *Flavour and fragrance*, 17, 472-477.
- Cerpa, M.G., (2007) Hidrodestilación de aceites esenciales: Modelado y caracterización, Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, España.
- Edris, A. E., (2007) Pharmaceutical and Therapeutic Potentials of Essential Oils and Their Individual Volatile Constituents: A Review. *Phytotherapy Research*. 21, 308-323.
- Edris A.E., Shalaby, A. y Fadel H.M. (2008) Effect of Organic Agriculture Practices on the Volatile Flavor Components of some Essential oil Plants Growing in Egypt: III. *Thymus vulgaris* L. essential oil. *Journal of Essential oil Bearing Plants*, 12(3).
- Golmanaki, M.T., Rezaei, K., (2008) Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oil from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry* 109, 925-930.
- Graber, M.F., Optimización de la Extracción de Aceite Esencial de Romero, Memoria de Título Ingeniería Civil Industrial con Diploma en Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, 2007. 94p
- Graber M.F., Pérez-Correa, J.R., Verdugo, G., Del Valle, J.M. y Agosin, E. (2010) Spinning cone column isolation of Rosemary essential oil. *Food Control*, 21, 615-619.

Guimarães, R., Sousa, M.J., Ferreira, I.C.F.R., (2010) Contribution of essential oils and phenolics to the antioxidant properties of aromatic plants. *Industrial Crops and Products*, 32, 152-156.

Günther, E., The Essential Oils. Vol. 1: History and origin in Plants Production Analysis. D. Van Nostrand Company, Inc.: Nueva York, EEUU, 1948

Hudaib, M. y Aburjai, T. (2007) Volatile components of *Thymus vulgaris* L. from wild-growing and cultivated plants in Jordan. *Flavour and Fragrance*, 22, 322-327.

Haj Ammar, A., Zagrouba, F., Romdhane, M. (2010) Optimization of operating condition of Tunisian myrtle (*Myrtus communis* L.) essential oil extraction by a hydrodistillation process using a 2⁴ complete factorial design. *Flavour and Fragrance Journal*, 25(6), 503-507.

Hines, W.W., Montgomery, D.C., Goldsman, D.M., Borrer, C.M. Probabilidad y estadística para ingeniería, Patria, 2008, 4a Edición, Mexico.

Hudaib, M., Speroni E., Di Pietra, A.M., Cavrini, V., (2002) GC/MC evaluation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil composition and variations during the vegetative cycle. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 29, 691-700

Houson, I., Process Understanding: For Scale-Up and Manufacture of Active Ingredients, Wiley-VCH, 2011, Weinheim, Alemania.

Kajeh, M., Yamini, Y., Sedifkon, F., Bahramifar, N., (2004) Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*, 86, 587-591.

Kaloustian, J., Abou, L., Mikail, C., Amiot, M.J. y Portugal, H. (2005) Southern French thyme oils: chromatographic study of chemotypes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 2437-2444.

Khazaiea, H.R., Nadjafib, F. y Bannayana, M. (2008) Effect of irrigation frequency and planting density on herbage biomass and oil production of thyme (*Thymus vulgaris*) and hyssop (*Hyssopus officinalis*). *Industrial Crops and Products*, 27, 315-321.

Kiran G. D. Babu y Kaul V. K. (2005). Variation in essential oil composition of rose-scented geranium (*Pelargonium* sp.) distilled by different distillation techniques. *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 22-231.

Koch, C., Reichling, J., Schneele, J. y Schnitzler, P. (2008) Inhibitory effect of essential oils against herpes simplex virus type 2. *Phytomedicine*, 15, 71-78.

Kordali, S., Cakir, A., Ozer, H., Cakmakci, R., Kesdek, M. y Mete, E. (2008) Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from Turkish *Origanum acutidens* and its components, carvacrol, thymol and p-cymene. *Bioresource Technology*, 99(18), 8788-8795.

Lambert, R.J.W., Skandamis, P.N., Coote, P., Nychas, G.J.E. (2001) A Study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, 91, 453-462.

Lawrence, B.M., *The Isolation of Aromatic Material from Natural Plant Products*. Ed. Tuley de Silva, K., Organización de las Naciones Unidas para el desarrollo Industrial, 1995, Vienna, Austria.

Liolios, C. C., Gortzi, O., Lalas, S., Tsaknis, J. y Chinou, I. (2009). Liposomal incorporation of carvacrol and thymol isolated from the essential oil of *Origanum dictamnus* L. and *in vitro* antimicrobial activity. *Food Chemistry*, 112, 77-83.

Loziene, K., Venskutonis, P. R., Sipailiene, A. y Labokas, J. (2007). Radical scavenging and antibacterial properties of the extracts from different *Thymus pulegioides* L. chemotypes. *Food Chemistry*, 103, 546-559.

Lucchesi, M.E., Smadja, J., Bradshaw, S., Louw, W., Chemat, F. (2007) Solvent free microwave extraction of *Elletaria cardamomum* L.: A multivariate study of a new technique for extraction of essential oil. *Journal of Food Engineering*, 79, 1079-1086.

Mani, S., Tabil, L.G., Sokhansanj, S. (2004) Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 27, 339-352.

Martínez R., (2008). Influencia del riego sobre el rendimiento en cultivo de tres especies del genero *Thymus*. Estudio de la variabilidad intraespecífica. Memoria de Título de Doctor en Biología. Murcia, España, Universidad de Murcia, Departamento de Biología Vegetal. 371 p.

Mazza, G. y Cacace, J.E. (2007) Extraction of phytochemicals, US Patent, Pub. N°: US 2007/0014912 A1.

Morales, R., *The history, botany and taxonomy of the genus Thymus*. Ed. Stahl-Biskup, E. y Saez, F., Taylor and Francis Inc., 2002, Nueva York, EEUU.

Nguefack, J., Lekagne Dongmo, J.B., Dakole, C. D., Leth, V., Vismer, H.F, Torp, J., Guemdjom, E. F. N., Mbeffo, M., Tamgue, O., Fotio, D., Amvam Zollo, P. H, y

Nkengkack, A. E. (2009). Food preservative potential of essential oils and fractions from *Cymbopogon citratus*, *Ocimum gratissimum* and *Thymus vulgaris* against mycotoxigenic fungi. *International Journal of Food Microbiology*, 131(2-3), 151-156.

Rezzoug, S.A., Boutekedjiret, C., Allaf, K., (2005) Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 71, 9-17.

Saddi, M., Sanna, A., Cottiglia, F., Chisu, L., Casu, L., Bonsignore, L. y De Logu, A. (2007). Antiherpesvirus activity of *Artemisa arborescens* essential oil and inhibition of lateral diffusion in Vero cells. *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*.

Silva, W.J., Dória, G.A.A., Maia, R.T., Nunes, R.S., Carvalho, G.A., Blank, A.F., Alves, P.B., Marcal, R.M. y Cavalcanti, S.C.H. (2008) Effects of essential oils on *Aedes aegypti* larvae: Alternatives to environmentally safe insecticides. *Bioresource Technology*, 99, 3251-3255.

Sinnott, R.K., Coulson, J.M., Richardson, J.F., Chemical Engineering Design, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, Oxford, Inglaterra. 1038p

Stahl-Biskup, E., Essential oil chemistry of the genus *Thymus* – a global view. Ed. Stahl-Biskup, E. y Saez, F., Taylor and Francis Inc., 2002, Nueva York, EEUU.

Tampieri, M. P., Galuppi R., Carelle, M. S., Macchioni, F., Cioni, P. L. y Morelli, I. (2003). Effect of Selected Essential Oils and Pure Compounds on *Saprolegnia parasitica*. *Pharmaceutical Biology*, 41(8), 584-591.

Thompson, J.D., Population structure and spatial dynamics of genetic polymorphism in thyme. Ed. Stahl-Biskup, E. y Saez, F., Taylor and Francis Inc., 2002, Nueva York, EEUU.

Toraño, P.B., Extracción de Aceites Esenciales en *Thymus vulgaris*. L, Proyecto de Título, Universidad Politécnica de Madrid, 2009.

Torras, J., Grau, M.D., López, J.F. y de las Heras, F.J.C. (2007) Analysis of essential oils from chemotypes of *Thymus vulgaris* in Catalonia. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 2327-2333.

Utee, A., Slump, S.A., Steging, G. y Smid, E.J. (2000) Antimicrobial activity of carvacrol towards *Bacillus cereus* on rice. *Journal of Food Protection*, 63(5), 620-624.

Van Roon, A., Parsons J.R., Govers, H.A.J. (2002) Gas chromatographic determination of vapour pressure and related thermodynamic properties of monoterpenes and biogenically related compounds. *Journal of Chromatography A*. 955, 105-115.

Veldhuisen, E.J.A., Tjeerdsma-van Bokhoven, J.L.M., Zweijter, C., Burt, S.A. y Haagsman, H.P. (2006) Structural Requirements for the Antimicrobial Activity of Carvacrol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1874-1879.

Venskutonis, P.R., Thyme – processing of raw plant material. Ed. Stahl-Biskup, E. y Saez, F., Taylor and Francis Inc., 2002, Nueva York, EEUU.

Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernandez-Lopez, J., Pérez-Álvarez, J. A., (2008) Antibacterial activity of different essential oils obtained from spices widely used in Mediterranean diet. *International Journal of Food Science and Technology*. 43, 526-531.

Yang, D., Michel, L., Chaumont, JP. y Millet-Clerc, J., (1999) Use of caryophyllene oxide as antifungal agent in an *in vitro* experimental model of onychomycosis. *Mycopathologia*, 148, 79-82.

ANEXOS

ANEXO A: ELEMENTOS COLUMNA DE HIDRODESTILACIÓN CONTINUA

Los elementos que componen la Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC) implementada en este trabajo de investigación se detallan a continuación,

Rehervidor

- Estanque de acero inoxidable de un volumen de aproximadamente 50 L.
- Entrada de alimentación superior con conexión para manguera de 1/4".
- Cuatro calefactores eléctricos de 40 Ω cada uno, de los cuales se encuentran tres de ellos conectados en paralelo, es decir, se cuenta con una resistencia equivalente de 13,3 Ω la cual nos entrega a máximo voltaje, 220 V, una potencia de 3630 W. Esta potencia es regulable mediante computador variando de 0 a 100 el valor de la potencia nominal. La curva calibrada experimentalmente para definir la potencia deseada se presenta en la Figura A.1.
- Sensor de temperatura Sitrans T3K PA Pt100.
- Sensor de presión relativa Vegabar 52 de 0 a 100 mbar en el fondo del rehervidor para estimar el volumen de suspensión contenido en él.
- Agitador tipo hélice accionado mediante un motor de 0,18 kW, el cual puede ser regulado mediante un variador de frecuencia instalado para dichos efectos.

- Descarga inferior del agotado regulable mediante una válvula de bola de 1'' de diámetro con actuador neumático de simple efecto.
- Empaquetadura de teflón para impedir fugas entre el hervidor y la tapa.

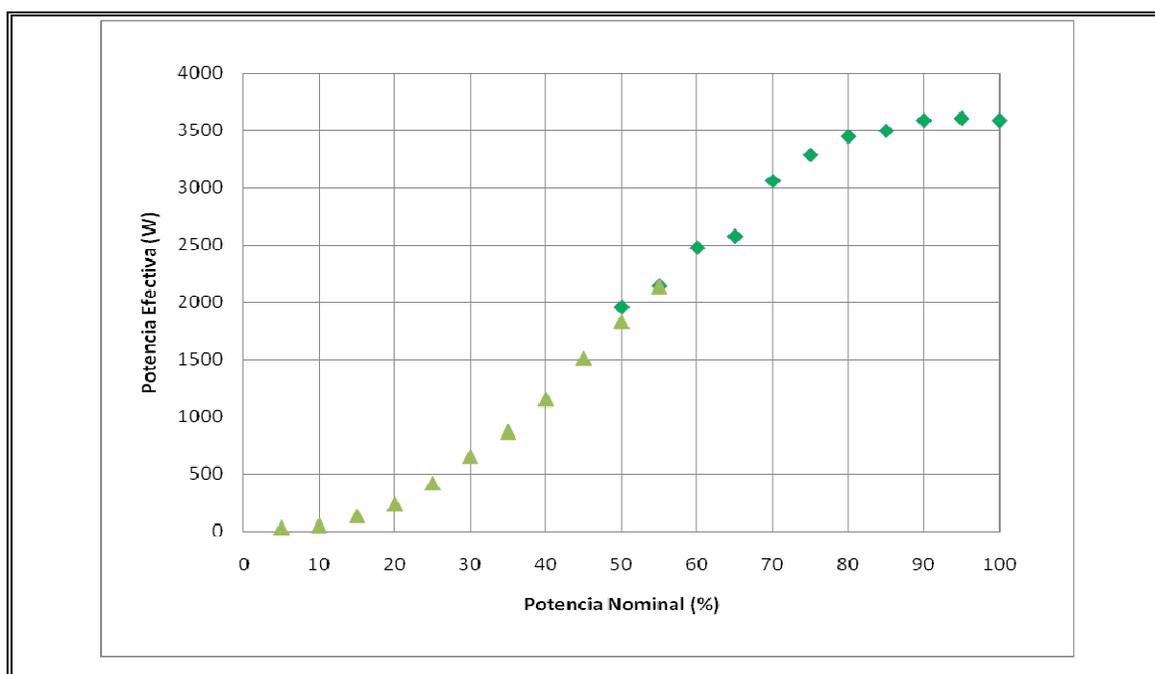


Figura A.1: Calibración Potencia Calefacción CHDC

Columna de Rectificación

- Cilindro de acero inoxidable de 1 m de altura y 8 cm de diámetro interno.
- Tapa de retención con un 35% de su superficie perforada la cual permite rellenar la columna con anillos Raschig o cualquier otro tipo de relleno micro estructurado.

- La columna cuenta con cuatro sensores de temperatura Sitrans T3K PA Pt100 ubicados a distintas alturas.

Condensador Parcial

- Estructura cilíndrica que cuenta con un serpentín de cobre interno que utiliza como refrigerante agua proveniente de la red.
- Válvula solenoide marca Burkert G1/8" que permitirá regular su flujo de refrigerante y un sensor de temperatura RTD tipo Pt100 para su temperatura de entrada.

Condensador total

Condensador cilíndrico de acero inoxidable que cuenta con dos serpentines de cobre, uno interno y en contacto directo con el producto y otro externo que refrigera las paredes de la estructura, ambos alimentados con agua red.

Bomba de alimentación

Bomba peristáltica Millipore modelo XX80 002 30 con cabezal Easy Load.

Decantador

A la salida del condensador total se encuentra un decantador de vidrio que nos permite realizar una primera separación entre el aceite esencial y el hidrosoluble obtenido.

Estanque de alimentación

Estanque de acero inoxidable de 80 L de capacidad, fondo bombeado, descarga inferior y soporte para instalación de agitador mecánico de turbina.

Compresor

Compresor de aire para el accionamiento de la válvula de purga.

Aislación

El equipo completo se encuentra aislado térmicamente mediante Aeroflex®.

Software y Hardware

El equipo cuenta con un *notebook* marca HP en el cual se encuentra instalado el software que permite el control automático y el monitoreo en línea de los sensores instalados.

Evolución de las variables

En la Figura A.2 se observa la evolución durante la quinta experiencia del nivel al interior del hervidor y los momentos en que se acciona la válvula de purga que permite su control.

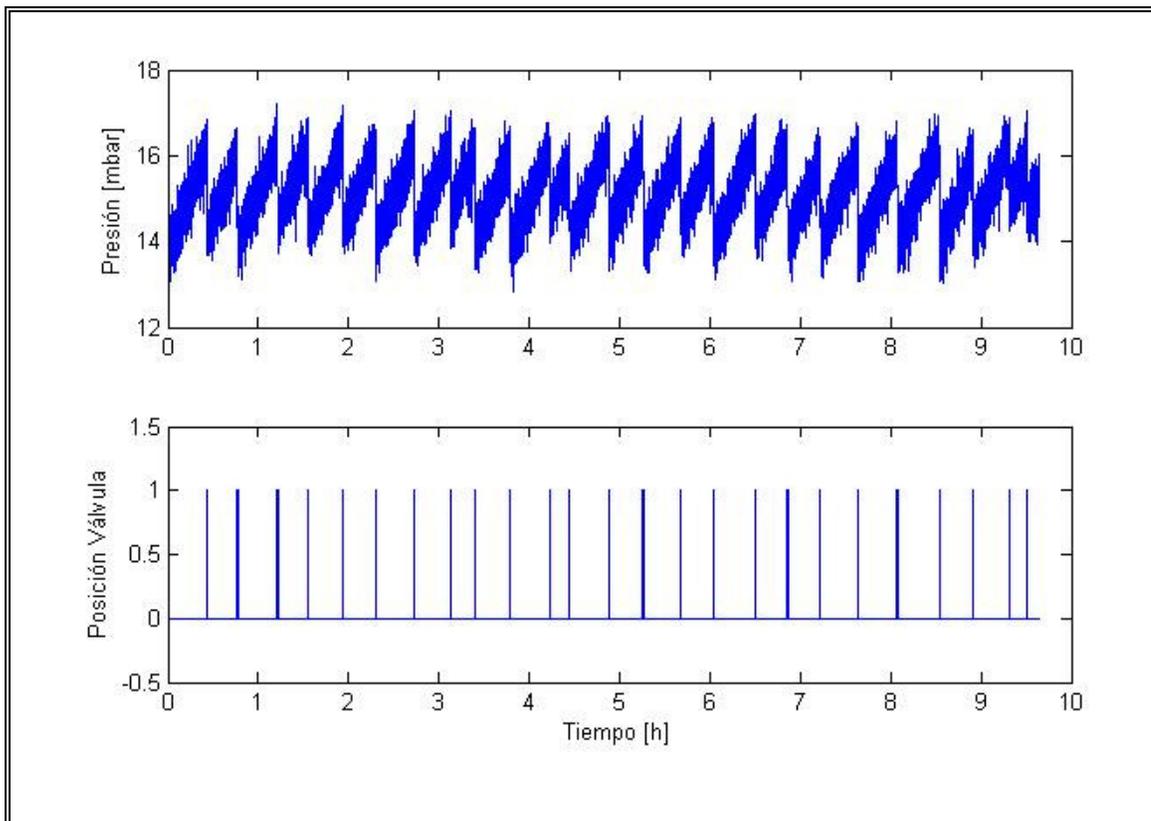


Figura A.2: Control de Nivel en el hervidor de la CHDC

Es posible comprobar que el nivel dentro del hervidor se mantiene acotado y si bien cae por bajo la cota de los 14 mbar impuesta para el control este valor rápidamente se restablece a valores dentro del rango deseado.

En la Figura A.3 se observa la evolución de la temperatura del hervidor durante la quinta experiencia realizada, en ella se observa una gran estabilidad de esta variable a excepción de un corto periodo de anomalía al inicio de la experiencia.

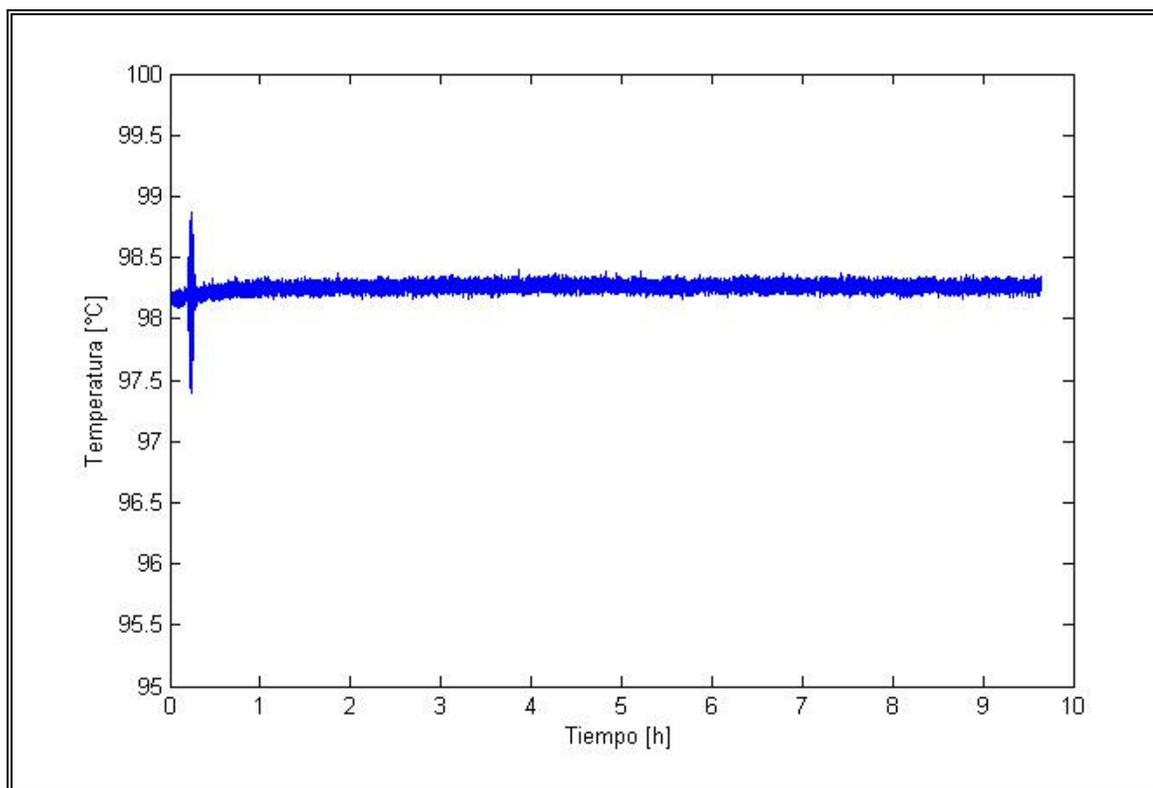


Figura A.3: Evolución de la temperatura en el hervidor

ANEXO B: ELEMENTOS COLUMNA DE CONOS ROTATORIOS

Los elementos que componen la Columna de Conos Rotatorios (CCR) implementada en este trabajo de investigación se detallan a continuación,

Calderín

Para la generación de vapor el equipo cuenta con un calderín eléctrico cuyo flujo de vapor entregado se puede regular mediante una válvula de aguja ubicada a la salida. Este flujo se puede verificar al final de cada experiencia en base al consumo de agua. En la figura B.1 se presenta la curva de calibración para este flujo en kg/h en relación al ángulo de apertura de la válvula antes mencionada. Adicionalmente se cuenta con un sensor de temperatura RTD a la salida del vapor.

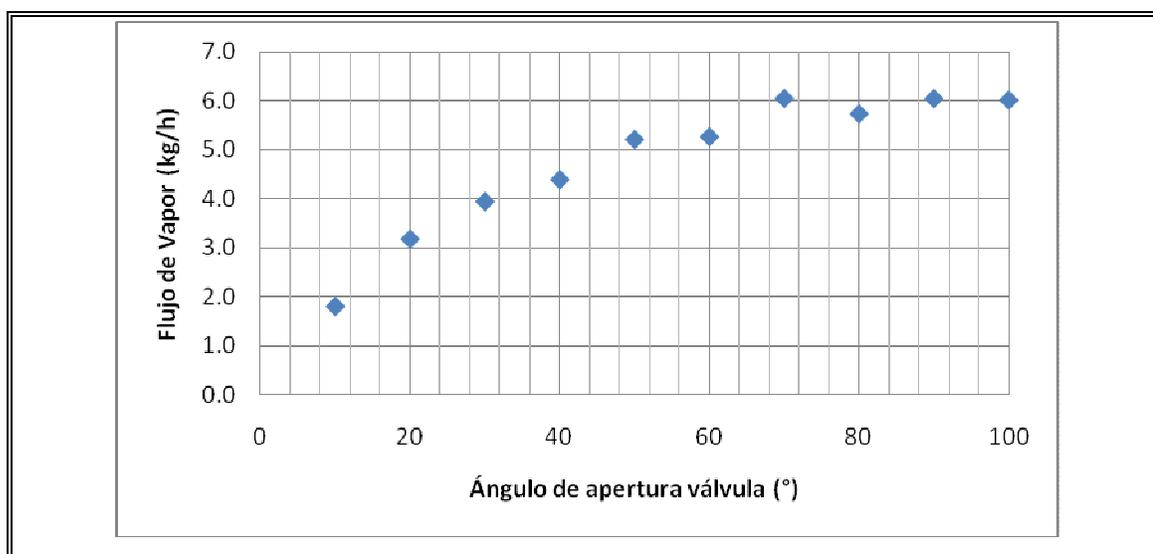


Figura B.1: Calibración Flujo de Vapor CCR

Columna

La columna es de acero inoxidable, posee un alto de 1.47 m y un volumen de 18 L, está compuesta por 40 platos fijos, 40 platos rotatorios y un dispersor de flujo en su zona media

Su rotación es accionada mediante un motor de 1.5 kW y regulada mediante una caja reductora mecánica, pudiendo variar entre las 185 y las 990 RPM.

Condensador total

Condensador de acero inoxidable de tubos y carcasa vertical de 60 cm de alto y 144 mm de diámetro.

Bomba de alimentación

Bomba peristáltica Millipore modelo XX80 002 30 con cabezal Easy Load.

Decantador

A la salida del condensador total se encuentra un decantador de vidrio que nos permite realizar una primera separación entre el aceite esencial y el hidrosoluble obtenido.

Estanque de alimentación

Estanque de acero inoxidable de 30 L de capacidad con agitador mecánico de tipo turbina y un baño termostatado con una resistencia eléctrica de 2.1 kW.

Aislación

El equipo completo se encuentra aislado térmicamente mediante Aeroflex®.

ANEXO C: PROCESO DE MOLIENDA

De forma de poder alimentar el tomillo en forma de suspensión es necesario reducir su granulometría mediante un proceso de molienda. El proceso utilizado en este estudio considera 7 etapas de molienda. La primera utiliza un molino de cuchillos de tamaño mediano (Figura C.1) para la molienda gruesa, o pre-picado del material y luego 6 etapas de molienda fina en una picadora doméstica (Figura C.2) de forma de alcanzar la granulometría deseada ($< 355 \mu\text{m}$).

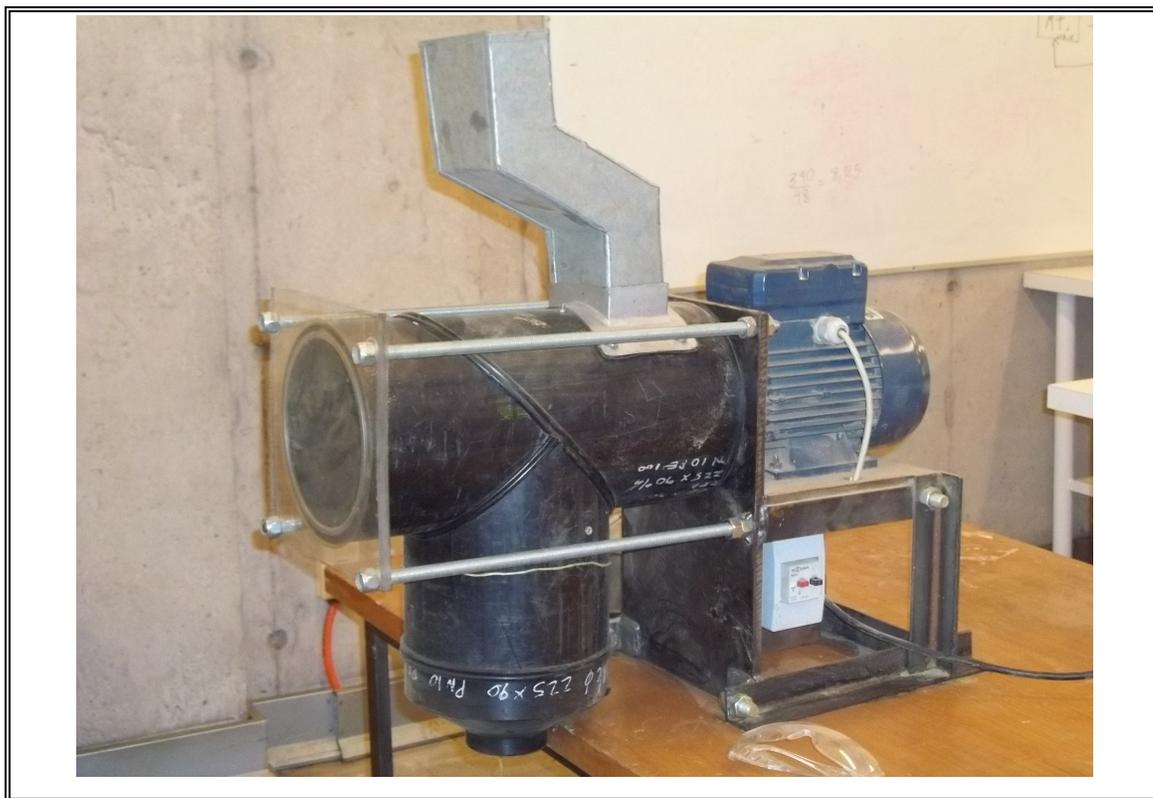


Figura C.1: Molino para pre-picado del material



Figura C.2: Moledora doméstica

Entre cada etapa de la molienda y la siguiente el material es tamizado y en base a su tamaño es almacenado, recirculado o descartado, para esto se usan 3 tamices de distintos tamaños: 1.18 mm, 710 μm y 355 μm . Luego las fracciones que son separadas en cada tamizado son:

1. 355 μm > M
2. 710 μm > M > 355 μm
3. 1.18 mm > M > 710 μm
4. M > 1.18 mm

El flujo de material en el proceso de molienda se detalla en la Figura C.3. En este se puede apreciar que luego de las etapas 1 y 2 de molienda final existen descartes del material de mayor tamaño, este descarte permite eliminar una fracción importante de las ramas logrando así concentrar el producto en hoja y por ende en aceite esencial.

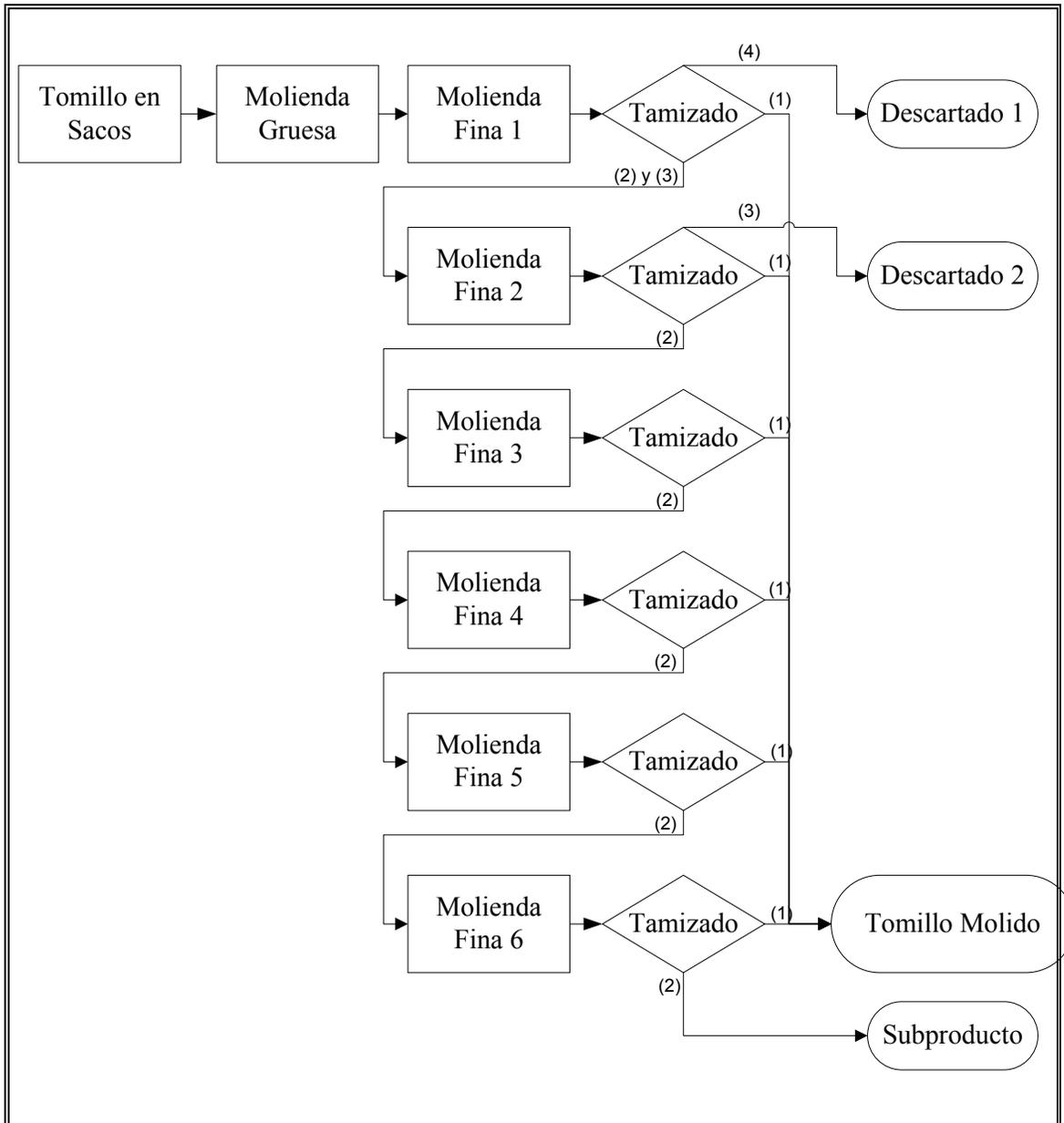


Figura C.3: Diagrama proceso de molienda

El rendimiento de molienda siguiendo este procedimiento, entendido como la razón entre la masa tomillo molido y la masa inicial de tomillo en los sacos, fluctúa entre un 50 y 60%.

ANEXO D: HUMEDAD

La humedad del tomillo utilizado se determina por medio de una balanza infraroja. Cada medición se realizó en triplicado y con una masa de aproximadamente 2 g en cada ensayo. La balanza se reguló para que su temperatura nunca superase los 60 °C de forma de evitar el quemado de la muestra.

Los valores de humedad encontrados para cada set de material utilizado en el presente estudio se presentan en la Tabla D.1.

Tabla D.1: Humedad del Tomillo

Set de Tomillo		Humedad (%)
CHDC	A	7.14 ± 0.34
	B	7.00 ± 0.17
	C	7.12 ± 0.42
	D	6.34 ± 0.12
CCR	E	6.78 ± 0.33
	F	7.26 ± 0.05
	G	8.10 ± 0.30
	H	7.73 ± 0.26
Experiencia Comparativas	Sin Moler	9.00 ± 0.23
	Molido	7.89 ± 0.10

**ANEXO E: RESULTADOS EXPERIMENTALES EXPERIENCIAS
COMPARATIVAS**

Tabla E.1: Condiciones y resultados experimentos comparativos

<u>CHDC</u>	
Tomillo Molido	2 kg
Humedad	7.89 %
Tomillo entero equivalente seco	3.29 kg ss
Tiempo experimental	9.67 h
Fracción Másica Tomillo	
Alimentación	2 %
Tiempo de residencia	3.16 h
Razón de arrastre	8.3 %
Aceite extraído	3.88 g
Tasa de procesamiento	0.34 kg ss/h
Tasa extracción	0.40 g/h
Rendimiento	1.18 g/kg ss
<u>CCR</u>	
Tomillo Molido	4 kg
Humedad	7.89 %
Tomillo entero equivalente seco	6.58 kg ss
Tiempo experimental	2.67 h
Fracción Másica Tomillo	
Alimentación	5 %
Flujo de alimentación	30 kg/h
Razón de arrastre	4.5 %
Aceite extraído	23.71 g
Tasa de procesamiento	2.46 kg ss/h
Tasa extracción	8.88 g/h
Rendimiento	3.60 g/kg ss

Tabla E.1: Condiciones y resultados experimentos comparativos

(Cont.)

<u>SD</u>	
Tomillo entero	1.012 kg
Humedad	9 %
Tomillo entero seco	0.921 kg ss
Tiempo experimental	5.5 h
Aceite extraído	2.19 g
Tasa de procesamiento	0.17 kg ss/h
Tasa extracción	0.40 g/h
Rendimiento	2.38 g/kg ss

ANEXO F: CONSUMO DE ENERGÍA UNITARIO

En este anexo se presentan los cálculos para la estimación de consumo de energía por gramo (unidad) de aceite esencial de tomillo extraído para cada uno de los tres procesos analizados: Columna de Hidrodestilación Continua, Columna de Conos Rotatorios y Arrastre por vapor. Para esto se utilizan las condiciones experimentales y resultados obtenidos durante las experiencias comparativas.

Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC)

Para la estimación del consumo de energía de este equipo se consideran tres fuentes principales de este: Molienda, agitación, bombeo y calefacción.

Molienda:

Dada la no existencia de datos específicos para la molienda a estala industrial de tomillo, para la estimación del costo de molienda esta se supuso similar al consumo en la molienda de trigo, proceso que alcanza una granulometría comparable a la utilizada en este estudio. Es así como utilizando el promedio de consumo de específico de molienda reportado por (Mani et al, 2004 y Bitra et al, 2009) se obtiene que para moler 3.57 kg de tomillo que con el 56% de rendimiento son los 2 kg de producto final utilizados en este experimento se necesita una energía de:

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = \text{Consumo}_{\text{ específico}} * \text{masa}_{\text{ tomillo}}$$

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = 0.04314 [\text{kWh} / \text{kg}] * 3.57 [\text{kg}]$$

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = 0.15 [\text{kWh}]$$

Agitación

Para el cálculo de la energía necesaria para la agitación de la suspensión dentro del hervidor se consideró que el motor de 180 W funcionó durante las 9.67 h que duró el experimento.

$$Energía_Agitación = Potencia_motor * tiempo$$

$$Energía_Agitación = 0.18[kW] * 9.67[h]$$

$$Energía_Agitación = 1.74[kWh]$$

Bombeo

Para el cálculo de la energía de bombeo se utilizó como referencia la posición del regulador de potencia de la bomba empleada el cual se podía regular de 0-10 con una potencia máxima de 143W. La bomba funcionó durante las 9.67 h que duró el experimento.

$$Energía_Bombeo = Potencia_MAX_bomba * \frac{Reg_Pot}{10} * tiempo$$

$$Energía_Bombeo = 0.143[kW] * \frac{0.66}{10} * 9.67[h]$$

$$Energía_Bombeo = 0.09[kWh]$$

Calefacción

Para el cálculo de la energía necesaria para la calefacción del hervidor se tomó el hecho de que durante toda la experiencia (9.67 h) se calentó con una potencia de 1600 W.

$$Energía_Calefacción = Potencia_calefacción * tiempo$$

$$Energía_Calefacción = 1.6[kW] * 9.67[h]$$

$$Energía_Calefacción = 15.47[kWh]$$

Luego, el consumo total de energía fue de 17.46 kWh con lo cual se obtuvieron 3.88g de aceite esencial por lo que el consumo de energía unitario fue de:

$$CEU = \frac{17.46[kWh]}{3.88[g]} = 4.50 \frac{[kWh]}{g}$$

Columna de Conos Rotatorios (CCR)

Para la estimación del consumo de energía de este equipo se consideran cuatro fuentes principales de este: Molienda, rotación del eje, precalentamiento suspensión, bombeo y generación de vapor.

Molienda:

La estimación del costo de molienda se realizó de forma análoga al caso de la CHDC. Así se obtiene que para moler 7.14 kg de tomillo que con el 56% de rendimiento son los 4 kg de producto final utilizados en este experimento se necesita una energía de:

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = \text{Consumo}_{\text{ específico}} * \text{masa}_{\text{ tomillo}}$$

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = 0.04314[kWh / kg] * 7.14[kg]$$

$$\text{Energía}_{\text{ molienda}} = 0.31[kWh]$$

Rotación del eje

Para el cálculo de la energía necesaria para la rotación del eje de la columna se consideró que el motor de 1.5 kW funcionó durante las 2.67 h que duró el experimento.

$$\text{Energía}_{\text{ Agitación}} = \text{Potencia}_{\text{ motor}} * \text{tiempo}$$

$$\text{Energía}_{\text{ Agitación}} = 1.5[kW] * 2.67[h]$$

$$\text{Energía}_{\text{ Agitación}} = 4.01[kWh]$$

Pre calentamiento suspensión

Para la estimación de la energía necesaria para el calentamiento se supuso que la suspensión al tener una baja cantidad de sólidos mantenía las propiedades termodinámicas del agua, el particular el c_p . Luego, para elevar la temperatura de los 80 kg de suspensión desde la temperatura ambiente (20°C aprox.) hasta los 50 °C con que eran alimentados se necesitan:

$$Energía_Pre\ calentamiento = Masa * c_p * \Delta T$$

$$Energía_Pre\ calentamiento = 80 [kg] * 4.186 [J / kg / ^\circ C] * (50 - 20) [^\circ C] * \left[\frac{1 [kWh]}{3600000 [J]} \right]$$

$$Energía_Pre\ calentamiento = 2.79 [kWh]$$

Bombeo

Para el cálculo de la energía de bombeo se utilizó como referencia la posición del regulador de potencia de la bomba empleada el cual se podía regular de 0-10 con una potencia máxima de 143W. La bomba funcionó durante las 2.67 h que duró el experimento.

$$Energía_Bombeo = Potencia_MAX_bomba * \frac{Reg_Pot}{10} * tiempo$$

$$Energía_Bombeo = 0.143 [kW] * \frac{2}{10} * 2.67 [h]$$

$$Energía_Bombeo = 0.08 [kWh]$$

Generación de vapor

Para la estimación de la energía empleada en generación de vapor se consideró que en el experimento hubo un flujo de vapor promedio de 5.82 kg/h durante las 2.67 h que este duró. Luego, utilizando la energía de vaporización a 30 psig se obtiene la energía mínima necesaria.

$$\text{Energía}_V = \text{Flujo}_V * \text{tiempo} * \text{Entalpía}_V$$

$$\text{Energía}_V = 5.82[\text{kg} / \text{h}] * 2.67[\text{h}] * 2202[\text{kJ} / \text{kg}] * \left[\frac{1\text{kWh}}{3600\text{kJ}} \right]$$

$$\text{Energía}_V = 9.50[\text{kWh}]$$

Luego, el consumo total de energía fue de 16.69 kWh con lo cual se obtuvieron 23.61g de aceite esencial por lo que el consumo de energía unitario fue de:

$$CEU = \frac{16.69[\text{kWh}]}{23.61[\text{g}]} = 0.71 \frac{[\text{kWh}]}{\text{g}}$$

Arrastre por vapor (SD)

Para la estimación del consumo de energía de este equipo sólo se consideró la energía de calefacción del hervidor.

Calefacción

Para el cálculo de la energía necesaria para la calefacción del hervidor se tomó el hecho de que la experiencia se calentó con una potencia de 1200 W. Cabe notar que de las 5.5 hrs totales sólo se calentó durante 4.5 hrs y la hora restante fue empleada para la reposición del material vegetal dentro del equipo.

$$\text{Energía}_{\text{ Calefacción}} = \text{Potencia}_{\text{ calefacción}} * \text{tiempo}$$

$$\text{Energía}_{\text{ Calefacción}} = 1.2[\text{kW}] * 4.5[\text{h}]$$

$$\text{Energía}_{\text{ Calefacción}} = 5.40[\text{kWh}]$$

Luego, el consumo total de energía fue de 5.40 kWh con lo cual se obtuvieron 4.25 g de aceite esencial por lo que el consumo de energía unitario fue de:

$$CEU = \frac{5.40[\text{kWh}]}{4.25[\text{g}]} = 1.27 \frac{[\text{kWh}]}{\text{g}}$$

ANEXO G: CONSUMO DE ENERGÍA UNITARIO – CASO MOLIENDA TOTAL

En el presente anexo se presentan los cálculos para el consumo de energía unitario para el escenario en que se muele todo el material vegetal esta la granulometría necesaria para llevar a cabo el proceso de de extracción de aceite esencial de forma continua.

Se adoptará el supuesto que el rendimiento de extracción determinado en este estudio no se vería afectado al modificar el proceso de molienda.

Columna de Hidrodestilación Continua (CHDC)

Al igual que en el anexo anterior, para la estimación del consumo de energía de este equipo se consideran tres fuentes principales de este: Molienda, agitación, bombeo y calefacción.

Molienda:

Se mantienen las mismas consideraciones que en el anexo anterior y por ende el consumo de energía estimado en este concepto.

$$Energía_molienda = 0.15[kWh]$$

Agitación

Para el cálculo de la energía necesaria para la agitación de la suspensión dentro del hervidor en el anexo F se consideró que el motor de 180 W funcionó durante las 9.67 h

que duró el experimento, ahora bien, si se moliese todo el material se tendría que destilar un 79% más de material (1/0.56), aumentando proporcionalmente el tiempo necesario.

$$\text{Energía}_{\text{Agitación}} = \text{Potencia}_{\text{motor}} * \text{tiempo}_{\text{ajustado}}$$

$$\text{Energía}_{\text{Agitación}} = 0.18[\text{kW}] * \left(9.67[\text{h}] * \frac{1}{0.56}\right)$$

$$\text{Energía}_{\text{Agitación}} = 3.11[\text{kWh}]$$

Bombeo

Para el cálculo de la energía de bombeo se utilizó como referencia la posición del regulador de potencia de la bomba empleada el cual se podía regular de 0-10 con una potencia máxima de 143W. La bomba funcionó durante las 9.67 h que duró el experimento, ahora bien, si se moliese todo el material se tendría que destilar un 79% más de material (1/0.56), aumentando proporcionalmente el tiempo necesario.

$$\text{Energía}_{\text{Bombeo}} = \text{Potencia}_{\text{MAX}_{\text{bomba}}} * \frac{\text{Reg}_{\text{Pot}}}{10} * \text{tiempo}_{\text{ajustado}}$$

$$\text{Energía}_{\text{Bombeo}} = 0.143[\text{kW}] * \frac{0.66}{10} * \left(9.67 * \frac{1}{0.56}\right)[\text{h}]$$

$$\text{Energía}_{\text{Bombeo}} = 0.16[\text{kWh}]$$

Calefacción

Para el cálculo de la energía necesaria para la calefacción del hervidor se había tomado el hecho de que durante toda la experiencia (9.67 h) se calentó con una potencia de 1600 W. Luego, al igual que en el caso de la agitación el tiempo debe ser ajustado para tener en consideración que se muele todo el tomillo.

$$\text{Energía}_{\text{Calefacción}} = \text{Potencia}_{\text{calefacción}} * \text{tiempo}_{\text{ajustado}}$$

$$\text{Energía}_{\text{Calefacción}} = 1.6[\text{kW}] * \left(9.67[\text{h}] * \frac{1}{0.56}\right)$$

$$\text{Energía}_{\text{Calefacción}} = 27.63[\text{kWh}]$$

Luego, el consumo total de energía fue de 31.05 kWh con lo cual se obtuvieron 3.88g de aceite esencial por lo que el consumo de energía unitario fue de:

$$CEU = \frac{31.05[kWh]}{3.88[g]} = 8.00[kWh/g]$$

Columna de Conos Rotatorios (CCR)

Para la estimación del consumo de energía de este equipo se consideran cuatro fuentes principales de este: Molienda, rotación del eje, precalentamiento suspensión y generación de vapor.

Molienda:

La estimación del costo de molienda se realizó de forma análoga al caso de la CHDC. Y se mantiene con respecto al anexo anterior.

$$Energía_molienda = 0.31[kWh]$$

Rotación del eje

Para el cálculo de la energía necesaria para la rotación del eje de la columna se consideró que el motor de 1.5 kW funcionó durante las 2.67 h que duró el experimento y al igual que para la CHDC el tiempo de operación se ajusta para considerar el cambio en el proceso de molienda.

$$Energía_Agitación = Potencia_motor * tiempo$$

$$Energía_Agitación = 1.5[kW] * (2.67[h] * \frac{1}{0.56})$$

$$Energía_Agitación = 7.15[kWh]$$

Pre calentamiento suspensión

Se toman las mismas consideraciones que en el anexo anterior, pero ahora elevando la temperatura una mayor cantidad de suspensión:

$$Energía_Precaentamiento = Masa_ajustada * cp * \Delta T$$

$$Energía_Precaentamiento = \left(80[kg] * \frac{1}{0.56}\right) * 4.186[J / kg / ^\circ C] * (50 - 20)[^\circ C] * \left[\frac{1[kWh]}{3600000[J]}\right]$$

$$Energía_Precaentamiento = 4.98[kWh]$$

Bombeo

Para el cálculo de la energía de bombeo se utilizó como referencia la posición del regulador de potencia de la bomba empleada el cual se podía regular de 0-10 con una potencia máxima de 143W. La bomba funcionó durante las 2.67 h que duró el experimento.

$$Energía_Bombeo = Potencia_MAX_bomba * \frac{Reg_Pot}{10} * tiempo_ajustado$$

$$Energía_Bombeo = 0.143[kW] * \frac{2}{10} * \left(2.67 * \frac{1}{0.56}\right)[h]$$

$$Energía_Bombeo = 0.14[kWh]$$

Generación de vapor

En base al resultado del anexo anterior y ajustando el tiempo necesario para el proceso se obtiene:

$$Energía_Vapor = Flujo_Vapor * tiempo_ajustado * Entalpía_vaporización$$

$$Energía_Vapor = 5.82[kg / h] * \left(2.67[h] * \frac{1}{0.56}\right) * 2202[kJ / kg] * \left[\frac{1kWh}{3600kJ}\right]$$

$$Energía_Vapor = 9.50[kWh]$$

Luego, el consumo total de energía fue de 29.55 kWh con lo cual se obtuvieron 23.61g de aceite esencial por lo que el consumo de energía unitario fue de:

$$CEU = \frac{29.55[kWh]}{23.61[g]} = 1.25[kWh/g]$$