

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Los aceites esenciales son mezclas complejas de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas aromáticas. Se encuentran tanto en las hojas, tallos, flores como en los frutos y corteza. Son volátiles e insolubles en agua.

La clasificación general separa a los aceites esenciales en dos grupos: agrios, que son extraídos de cítricos como la naranja y el limón; y no agrios, que comprende al resto de los aceites, como ser de jazmín, menta y molle.

De manera general se puede decir que los aceites esenciales son antisépticos pero cada uno tiene propiedades específicas como ser analgésicos, expectorantes o diuréticos, entre otras. Por tanto tienen valor comercial y se usan en diferentes ramas de la industria: perfumes, jabones, alimentos, cosméticos, insecticidas, fármacos, etc.

Según datos de Veritrade L.T.D., el mercado mundial de aceites esenciales tiene una tendencia creciente. En la siguiente tabla se muestran datos económicos sobre las exportaciones e importaciones de aceites esenciales de las regiones y países más importantes del rubro. En ella se observa que el principal productor y exportador de aceites esenciales de nuestra región sudamericana es Perú, el cual tiene al aceite esencial de molle en el segundo lugar de sus exportaciones de esencias.

Tabla I-1: Exportaciones e importaciones de aceites esenciales

Año	Región	Producto	Exportaciones (\$us)	Importaciones (\$us)
2006	Mundial / EE.UU., India, Francia, Reino Unido, Brasil, Alemania*, Japón*	Aceites esenciales	1993 millones	2149 millones
	Sudamérica	Aceites esenciales	111 millones	-----
2007	Perú	Aceites esenciales	12 millones	-----
		Aceite de molle	25 000	-----

*Sólo importadores

Fuentes: Ministerio de Economía del Salvador. 2008. *Ficha de Producto de El Salvador hacia el Mercado de la U.E. Aceites Esenciales.*
Llanos K.S., 2012. *Extracción y Caracterización del Aceite Esencial de Molle (Schinus Molle L.)*

En Bolivia, el trabajo de extracción de aceites esenciales empieza el año 1979 en el Centro Tecnológico Agroindustrial de la ciudad de Cochabamba, con la extracción de aceite de menta y eucalipto. En 1991 comienza la producción de aceite esencial de semillas de molle y hacia finales de la década de los 90 el CTA había procesado más de 5 toneladas de semillas. En la actualidad tiene un convenio confidencial con una casa perfumista de Francia y se estima que exporta de 400 a 500 kg de dicho aceite por año (Los Tiempos, 2007).

Por su parte, el año 2007, el Centro Educativo Integral Cochabamba instala en sus ambientes una pequeña planta y laboratorio de extracción, producción y venta de aceite esencial de semillas de molle. Esta planta obtiene 4 litros de aceite por cada 100 Kg de semillas, con un costo de producción de 26 \$us/L. El valor comercial en el mercado internacional supera los 105 \$us/L y es demandado por las empresas perfumeras Robertet y Arkopharma de Francia (Los Tiempos, 2007).

En cuanto a la fabricación de productos derivados del aceite esencial de molle, en Bolivia, la empresa LANAGO produce pomadas de uso tópico para aliviar dolores de huesos, musculares, reumatismo, artritis; para combatir hongos y sabañones de los pies; para aplicación en caso de luxaciones, golpes o torceduras.

Así también, la Industria Química Boliviana INQUIBOL produce hace 8 años la pomada Capsaidol, cuya fórmula fue desarrollada en el CTA. Este producto contiene principios activos de plantas como el locoto, eucalipto y aceite esencial de molle

En Bolivia el departamento que aprovecha el molle es Cochabamba. De acuerdo a un estudio de mercado realizado en ese departamento por los Ingenieros M. Cuadros y O. Nogales, las exportaciones de este aceite tienen una tendencia creciente de tipo exponencial que va desde una cantidad de 535 Kg en el año 2005 hasta 600 Kg el año 2009. Además, en dicho estudio se concluye que existe una demanda internacional insatisfecha de aceite esencial de molle de aproximadamente 32 000 Kg por año, misma que constituye una oportunidad para ser aprovechada. (Journal Boliviano de Ciencias, 2010)

En el departamento de Tarija existen importantes recursos naturales como el molle para la extracción de sustancias aromáticas. Sin embargo, aún no existen industrias de extracción de aceites esenciales, menos empresas que fabriquen y comercialicen productos derivados de los mismos.

1.2 Justificación

El Molle es una especie que crece muy bien en el Valle de Tarija y otras regiones del departamento, con una distribución de plantas importante. Su aprovechamiento hasta ahora es básicamente ornamental con un mínimo de aplicaciones en medicina tradicional; sin embargo, el mismo tiene propiedades expectorantes, desinfectantes, antisépticas, antiinflamatorias e insecticidas, entre otras, las cuales lo convierten en una especie interesante para ser investigada.

Al tener disponible este recurso natural y conociendo que existe un mercado creciente de aceites esenciales, con una demanda insatisfecha de 32000 Kg de aceite esencial de molle por año, se concibe la idea de la presente investigación sobre la extracción y caracterización de aceite esencial de semillas de molle en Tarija.

Se considera que este trabajo tiene diferentes impactos:

En el ámbito socio-económico, la extracción de aceite esencial de semillas de molle da valor agregado a este recurso natural, ya que el costo de un quintal de semillas es de sólo 50 Bs, mientras que el producto tiene un precio de 105 \$us/L en el mercado internacional. Además, se genera ingresos económicos a las personas que proveen la materia prima, mejorando su calidad de vida sin interferir de manera considerable en el desarrollo de sus otras actividades.

En el ámbito tecnológico-industrial, proporciona la materia prima para futuros proyectos de industrias que aprovechen las propiedades del aceite esencial en campos como el farmacéutico (pomadas, ungüentos, etc.), productos agroquímicos (insecticidas), perfumería y otros. Para tal fin, se garantiza la conservación de las propiedades del aceite de manera que el producto llegue a los futuros consumidores sin perder sus cualidades.

1.3 Objetivos

Los objetivos de la presente investigación son los que se detallan a continuación.

1.3.1 Objetivo General

- Realizar la extracción y caracterización de aceite esencial de semillas de molle en Tarija.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar la materia prima: semillas de molle.
- Evaluar la influencia de la granulometría de las semillas y los intervalos de tiempo de extracción sobre el rendimiento del aceite esencial.
- Obtención del aceite esencial de semillas de molle en Tarija.
- Caracterizar el aceite esencial de semillas de molle obtenido en Tarija e identificar sus componentes.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades de los Aceites Esenciales

2.1.1 Definición

Son mezclas de componentes volátiles, producto del metabolismo secundario de las plantas; en su composición química entran hidrocarburos del grupo de los terpenos, junto con compuestos oxigenados de bajo peso molecular (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos), que son los que les dan a los aceites esenciales el aroma que los caracteriza. (Aquino E., 2012).

En su gran mayoría son de olor agradable, aunque existen algunos de olor relativamente desagradable como por ejemplo los componentes que forman parte de la fracción aromática del ajo y la cebolla, los cuales contienen compuestos azufrados. (Albarracín G. y Gallo S., 2003)

2.1.2 Composición química

La composición química de los aceites esenciales es muy compleja, los metabolitos secundarios volátiles se pueden clasificar con base en los grupos funcionales que contienen sus moléculas, según se muestra en la Tabla II-1.

Tabla II-1: Composición química del aceite esencial con base en los grupos funcionales de moléculas constituyentes.

Grupo funcional	Naturaleza química	Ejemplo
Hidrocarburos	Terpénicos Aromáticos Sesquiterpénicos Monoterpénicos	Limoneno, α -terpineno Cumeno, p-cimeno Trans- β -cariofileno Citral
Aldehídos	Alifáticos Aromáticos Monoterpénicos	Nonanal, octanal Cinamaldehído Geraniol, citronelol
Alcoholes	Alifáticos Sesquiterpénicos Aromáticos	3-decanol Espatulanol, cedrol Alcohol bencílico
Fenoles	Aromáticos	Timol, carvacrol

Fuente: Díaz, 2007. *Estudio comparativo de la composición química y evaluación de la actividad antioxidante del aceite esencial de Aloysia triphylla cultivada en 3 regiones de Colombia.*

Respecto a la formación y evolución de los aceites esenciales en las plantas es necesario tener en cuenta algunos aspectos externos, que pueden afectar la composición química de las esencias de manera cualitativa y cuantitativa, entre ellos, se pueden destacar los siguientes: condiciones geobotánicas (clima, altitud, tipo de suelo, pluviosidad), labores culturales (uso de fertilizantes, abonos y pesticidas), parte y estado de desarrollo fenológico de la planta, época de recolección, modo de almacenamiento y manejo del material vegetal (fresco, seco, fermentado, tratamiento postcosecha), modo de obtención del aceite (destilación o expresión). (Aquino E., 2012).

2.1.3 Clasificación

Los aceites esenciales se agrupan de acuerdo a diferentes criterios: consistencia, origen y naturaleza química de los componentes mayoritarios.

2.1.3.1 Consistencia

Según su consistencia los aceites esenciales se clasifican en esencias fluidas, bálsamos y oleorresinas. Las esencias fluidas son líquidos volátiles a temperatura ambiente. Los bálsamos son más espesos, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización, por ejemplo el bálsamo de copaiba. Las oleorresinas tienen el aroma de las plantas en forma concentrada y son típicamente líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas (caucho, chicle, oleorresina de paprika).

2.1.3.2 Origen

Pueden ser de origen natural, artificial o sintético. Los naturales se obtienen directamente de la planta y no sufren modificaciones físicas ni químicas posteriores, debido a su rendimiento tan bajo son muy costosas. Los artificiales se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con uno o varios de sus componentes, por ejemplo la mezcla de esencias de rosa, geranio y jazmín enriquecida con linalol o la esencia de anís enriquecida con anetol. Los aceites esenciales sintéticos como su nombre lo indica son los producidos por la combinación de sus componentes los cuales, la mayoría de las veces, se producen por procesos de síntesis química. Estos son más económicos y por lo tanto son mucho más utilizados como aromatizantes y saborizantes (esencias de vainilla, limón, frutilla, etc.).

2.1.3.3 Componentes mayoritarios

Desde el punto de vista químico y a pesar de su complejidad, los aceites esenciales se pueden clasificar de acuerdo con los componentes mayoritarios como:

- **Monoterpénicos:** por ejemplo los que contienen la hierbabuena, la albahaca y la salvia.
- **Sesquiterpénicos:** como los de copaiba y pino.

Los monoterpenos y sesquiterpenos son terpenos de 10 y 15 átomos derivados biosintéticamente de geranilpirofosfato (GPP) y farnesilpirofosfato (FPP) respectivamente.

- **Fenilpropanoides** como los de clavo, canela y anís.

Los fenilpropanos son sustancias naturales ampliamente distribuidas en los vegetales caracterizadas por un anillo aromático unido a una cadena de 3 carbonos y derivados biosintéticamente del ácido shikímico.

Aunque esta clasificación es muy general resulta útil para estudiar algunos aspectos fitoquímicos de dichos compuestos, sin embargo existen clasificaciones más complejas que tienen en cuenta otros aspectos químicos. (Albarracín G. y Gallo S., 2003)

2.1.4 Distribución y estado natural

Se puede encontrar aceites esenciales en diferentes partes de la planta: en las hojas (ajenojo, albahaca, eucalipto, hierbabuena, menta, romero, etc.), en las raíces (cúrcuma, jengibre, sándalo, valeriana, etc.), en el pericarpio del fruto (cítricos como limón, mandarina, naranja, etc.), en las semillas (anís, comino, etc.), en el tallo (canela, etc.), en las flores (lavanda, manzanilla, piretro, tomillo, rosa, etc.) y en los frutos (nuez moscada, perejil, pimienta, etc.). (Albarracín G. y Gallo S., 2003)

2.1.5 Propiedades

Los aceites esenciales se caracterizan por su olor pronunciado y penetrante, generalmente agradable. Tienen sabor cáustico, acre e irritante y a veces aromático, dulce y delicado. Son sustancias de aspecto oleoso poco solubles o insolubles en el agua, solubles en alcohol absoluto, en el sulfuro de carbono, en éter de petróleo, en tetracloruro de carbono y demás solventes orgánicos, son volátiles y en su mayoría líquidos a la temperatura ambiente.

Si los aceites esenciales se dejan en contacto con el aire, se oxidan, solidifican y resinifican, perdiendo su olor característico, al igual que se alteran fácilmente bajo la acción de la luz, volviéndose amarillos y oscuros, modificándose asimismo su perfume. La acción del aire sobre estas sustancias, se debe a la transformación de los terpenos, razón por la cual se trata de eliminarlos por distintos procedimientos, obteniéndose entonces las esencias desterpenadas cuya solubilidad e inalterabilidad es mucho más grande.

Los aceites esenciales refractan la luz polarizada, propiedad que se usa para su control de pureza, pues tienen por ello un índice de refracción característico. También presentan un poder rotatorio característico, en razón de que poseen en su composición numerosos productos ópticamente activos. (Albarracín G. y Gallo S., 2003)

2.1.6 Aplicaciones

El tipo de aceite esencial y su calidad, determinan en qué producto final será incorporado un aceite. Los aceites esenciales son ampliamente utilizados como materia prima en diferentes tipos de industria, cosmética, alimenticia, bebidas, textil, etc., mientras que otras industrias pueden usar productos aislados de esencias, como es el caso de la industria farmacéutica. En la siguiente tabla se proporciona una visión

general de las aplicaciones de los aceites esenciales en las diferentes ramas de la industria.

Tabla II-2: Industrias que usan productos aromáticos naturales y aceites esenciales

Industrias	Aplicaciones
Alimenticia	Salsas, condimentos, bebidas refrescantes, alimentos procesados y enlatados.
Cosmética	Perfumes, dentífricos, cremas, lociones.
Licorera	Aperitivos y saborizantes.
Farmacéutica	Veterinaria, antisépticos, analgésicos, aromaterapia y homeopatía.
Uso doméstico	Desodorantes, desinfectantes del ambiente y jabones.
Agroquímica	Bioinsecticidas y aleloquímicos.
Textil	Elaboración de enmascaradores de olores y tratamiento con mordientes después del teñido.
Petroquímica y minería	Utiliza esencias o terpenos derivados de ellas como vehículos flotantes y lubricantes.
Pinturas	Enmascaradores de olores, disolvente biodegradable.
Química fina	Precursores químicos, por ejemplo citral, safrol, trementina.

Fuente: Díaz, 2007. *Estudio comparativo de la composición química y evaluación de la actividad antioxidante del aceite esencial de Aloysia triphylla cultivada en 3 regiones de Colombia.*

2.2 Materia Prima: Semillas de la especie *Schinus Molle L.*

La especie *Schinus Molle L.*, pertenece a la familia Anacardiaceae y es originaria de la región andina de Sudamérica. Vive en alturas desde 0 hasta 3600 mts sobre el nivel del mar. Se trata de un árbol termófilo, pues puede crecer en sitios muy áridos y erosionados, con climas calurosos.

Se usa para reforestación y recuperación de terrenos degradados. Proporciona sombra y refugio para la vida silvestre y para el ganado. Se acostumbra su uso ornamental, a la orilla de caminos, en calles, plazuelas y jardines.

Figura 2-1: Árbol de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

En medicina tradicional se usa su resina, corteza, hojas y fruto en infusión, cocimiento, polvos y emplastos; como antiinflamatorio, antirreumático, depurativo, astringente, catártico, hemostático, y vermífugo. (Llanos K. S., 2012)

Este árbol contiene compuestos bioactivos como taninos, alcaloides, flavonoides, saponinas, esteroides y terpenos que se aprovechan en diversas industrias:

- Farmacéutica: para tratar enfermedades de las vías respiratorias, como expectorante, desinfectante y en el tratamiento de artritis, reumatismo y/o artrosis.
- Cosmética: como antiséptico aromático en los champús para caspa, dentífricos, jabones, ambientadores, etc.
- Química: como insecticida, fungicida, repelente de insectos y parásitos

El molle es una especie polígama dioica, existen árboles con flores masculinas que no producen frutos y otros con flores hermafroditas que sí los producen. En el departamento de Tarija la planta florece en los meses de agosto a diciembre.

Los frutos aparecen en los meses de otoño e invierno. Son pequeñas drupas globosas colgantes, de 4 a 7 mm de diámetro, agrupadas en racimos. Poseen un exocarpio delgado de color rosado-rojizo y un mesocarpio de sabor dulce. Dentro de los mencionados frutos se encuentra una semilla dura y picante.

La semilla se obtiene a partir del fruto de molle quitando la cascarilla. La misma es de color café, tiene textura rugosa, forma redondeada y su tamaño varía entre los 3 y 5 mm de diámetro (Botanical Online España, 2013).

Estudios de Perú indican que los frutos son de color rosáceo y marrón bermejo con un diámetro de 3,6 a 4,7 mm, mientras que las semillas son de color marrón o mostaza con un diámetro de 2,9 mm. (Llanos K.S.,2012)

A continuación, en la figura 2-2, se muestran los frutos de molle de Tarija y su semilla:

Figura 2-2: Frutos y Semilla del árbol de Molle de Tarija



Fuente: Elaboración propia, 2013

La composición en base húmeda de los frutos de molle, según estudios realizados en Cochabamba, se presenta a continuación en la tabla II-3:

Tabla II-3: Composición en base húmeda de los frutos de molle

Compuesto	% p/p
Pectina	2,2
Ácido Péptico	3,8
Azúcares	15,0
Fibrina	5,0
Leñoso	43,9
Almidón	2,85
Aceite esencial	15,0
Ceniza	10,2
Agua	2,05

Fuente: Sahonero R., 1986. *Estudio químico del Schinus Molle L. y sus aplicaciones potenciales.*

2.3 Proceso de extracción de aceite esencial de semillas de molle.

2.3.1 Métodos de Extracción de Aceites Esenciales

Dado que los aceites esenciales son mezclas formadas por muchas sustancias distintas, el método utilizado en su obtención puede influir en su composición causando la variación del perfil aromático del aceite esencial. De ahí la importancia de elegir un método adecuado al producto que se desea obtener.

A continuación se describen de manera sintética los métodos de obtención de aceites esenciales.

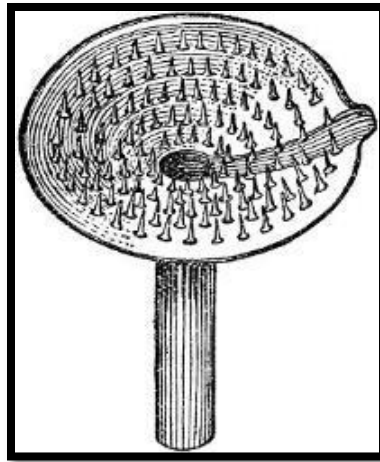
2.3.1.1 Prensado-Raspado

Esta técnica se aplica a los cítricos, prensando o raspando su corteza, donde se encuentra el aceite esencial de estos frutos. (Ortuño M., 2006)

El método de la esponja consiste en exprimir manualmente las cáscaras con una esponja hasta que se empapa de aceite, luego se exprime esta esponja liberando el aceite esencial.

Otros métodos corresponden a raspado como el de *stilette* o *ecuëlle*, (figura 2-4) donde la fruta se pone a girar en un torno y con un estilete se raspa solo la corteza, permanentemente cae un rocío de agua que arrastra los detritos y el aceite esencial liberado. La mezcla detritos-agua-aceite se centrifuga a 5000 rpm durante 40 minutos y el aceite esencial recuperado se enfría a 3°C durante 4 horas para solidificar ceras y grasas superficiales. El aceite esencial se guarda en recipientes oscuros a 12°C.

Figura 2-3: Ecuélle



Fuente: Página web, 2013. Disponible en:
www.sabelotodo.org

2.3.1.2 Enfloración en frío

Es una técnica antigua de extracción de aceites esenciales basado en la propiedad de las grasas para absorber sustancias aromáticas. Se usa para flores con bajo contenido en aceite o con componentes termosensibles.

La grasa empleada es una mezcla de sebo purificado y manteca de cerdo a la cual se añaden estabilizantes y coagulantes. Se forman capas de grasa sobre placas de vidrio y encima se colocan las flores por un período de 48 horas, tras el cual se renueva la carga. Posteriormente se realiza una extracción con alcohol a la grasa saturada de aceite esencial.

Este método es muy laborioso y requiere de mucha mano de obra. (Ortuño M., 2006)

En la figura 2-4 se muestra un bastidor de madera y vidrio usado en la enfloración que contiene la capa de grasas y las flores de las cuales se extraerá el aceite.

Figura 2-4: Bastidor para enfloración



Fuente: Página web, 2013. Disponible en: www.plantswap.net

2.3.1.3 Extracción con grasa en caliente

Se emplea grasa que contiene sebo purificado y manteca de cerdo, se mezcla con las flores que contienen el aceite esencial y se mantiene a 80°C por 2 horas. La grasa saturada de aceite se trata de la misma forma que en la enfloración en frío. (Ortuño M., 2006)

2.3.1.4 Extracción con disolventes orgánicos

El material vegetal es puesto en contacto con solventes orgánicos como hexano, éter y diclorometano, entre otros, los cuales extraen el aceite esencial. La materia previamente debe ser molida o picada para permitir mayor área de contacto entre el sólido y el solvente. Debe existir agitación para lograr mayor eficiencia en la operación. Posteriormente se realiza una destilación para recuperar el solvente.

Es la principal alternativa a la destilación, aplicándose en los aceites más sensibles al calor. Su inconveniente, además del mayor costo del equipo en relación a la destilación, radica en el empleo de disolventes tóxicos que son peligrosos e

inflamables en su manejo y que pueden dejar trazas en el producto, alterando el aroma del aceite esencial. (Ortuño M., 2006)

2.3.1.5 Extracción con dióxido de carbono en condiciones supercríticas

La extracción con dióxido de carbono supercrítico combina los mejores aspectos de la destilación con vapor de agua y la extracción con solventes derivados del petróleo. Cuando el CO₂ es puesto bajo presiones elevadas de por lo menos 72,9 atm y temperaturas tan bajas como 31,1°C, se convierte en un fluido supercrítico con las propiedades de permeación de un gas pero con las propiedades de solvatación de un líquido.

En consecuencia este proceso extrae una gama más amplia de compuestos aromáticos volátiles que no se ven afectados por el calor ni interactúan químicamente con el CO₂ inerte. Luego de sumergir la materia vegetal en el gas licuado, este se devuelve a condiciones de presión atmosférica retornando a su estado gaseoso. (The Scents Works, 2010)

Esta técnica es de desarrollo reciente. Tiene la ventaja de no alterar la composición del aceite esencial ni dejar ningún resto de disolvente, sin embargo los costos del equipo y operación son elevados debido al empleo de altas presiones y equipos herméticos para el trabajo con gases. (Ortuño M., 2006)

2.3.1.6 Destilación

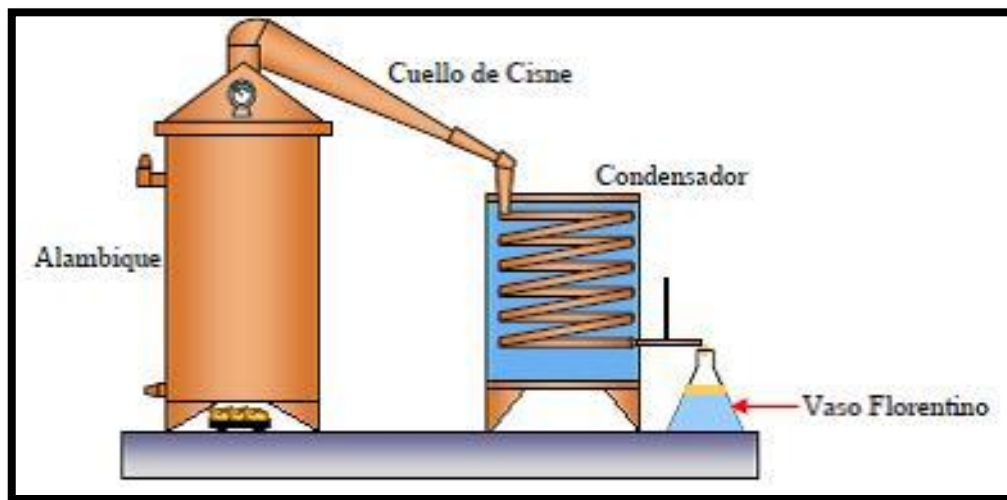
La Destilación es el proceso más usado a nivel industrial para la extracción de aceites esenciales, permite procesar grandes cantidades de material vegetal y obtener buenos rendimientos.

El alambique es el componente principal del equipo de destilación, en él se coloca el material vegetal y se lleva a cabo el proceso de destilación. La mezcla líquida, agua y

aceite esencial, que fluye del condensador, se colecta en un recipiente conocido como vaso Florentino en donde el aceite esencial se separa por decantación.

La destilación se realiza en tres métodos: destilación con agua o Hidrodestilación, destilación con agua y vapor, y destilación por arrastre con vapor. El esquema de un equipo básico para la obtención de aceites esenciales por destilación se observa en la Figura 2-5.

Figura 2-5: Equipo de extracción de aceites esenciales



Fuente: Márquez D., 2011. *Evaluación del rendimiento en la obtención del Aceite “piper auritum kunth” mediante la Hidrodestilación asistida por microondas.*

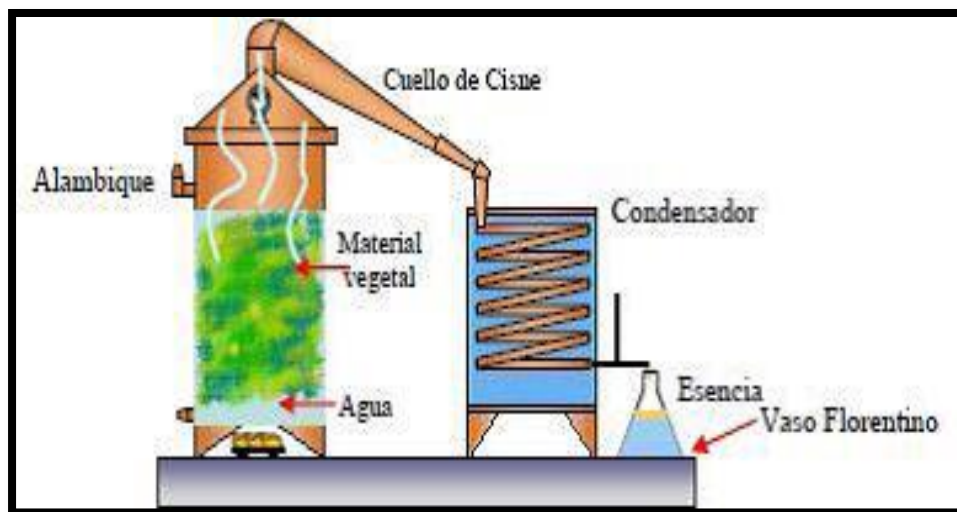
2.3.1.6.1 Hidrodestilación

Es el proceso de destilación en el que se usa vapor saturado y la materia prima está en íntimo contacto con el agua generadora del vapor.

Conforme el vapor entra en contacto con el lecho, la materia prima se calienta y va liberando el aceite esencial contenido y éste, a su vez, debido a su alta volatilidad se va evaporando. Al ser soluble en el vapor circundante, es “arrastrado” corriente arriba hacia el tope del hidrodestilador. La mezcla, vapor saturado y aceite esencial, fluye hacia un condensador, mediante un “cuello de cisne” o prolongación curvada del conducto de salida del hidrodestilador. En el condensador, la mezcla es condensada y

enfriada, hasta la temperatura ambiental. A la salida del condensador, se obtiene una emulsión líquida inestable que se recibe en el vaso florentino. Este último está lleno de agua fría al inicio de la operación y el aceite esencial se va acumulando, debido a su casi inmiscibilidad en el agua y a la diferencia de densidad y viscosidad con el agua. Posee un ramal lateral, por el cual, el agua es desplazada para favorecer la acumulación del aceite.

Figura 2-6: Proceso de hidrodestilación



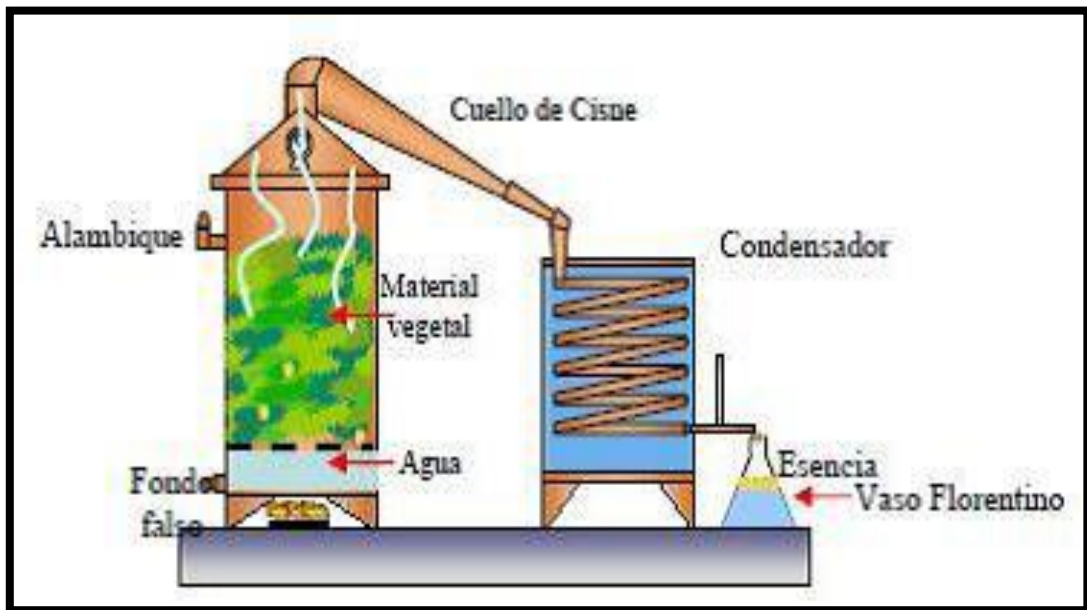
Fuente: Márquez D., 2011. *Evaluación del rendimiento en la obtención del Aceite "piper auritum kunth" mediante la Hidrodestilación asistida por microondas.*

2.3.1.6.2 Destilación con agua y vapor

Es un método mejorado, donde el material vegetal se coloca sobre una malla que sirve como un fondo falso y no permite el contacto directo con el agua.

Una vez iniciado el proceso, el agua dentro del alambique se lleva hasta ebullición y el vapor generado *in situ* pasa a través del material vegetal. Consecuentemente, se evita que el material vegetal se queme ya que la cámara de agua lo protege del calentamiento directo. Es importante que el vapor de agua generado pase a través de la carga uniformemente para garantizar la extracción completa de la esencia.

Figura 2-7: Proceso de destilación agua-vapor

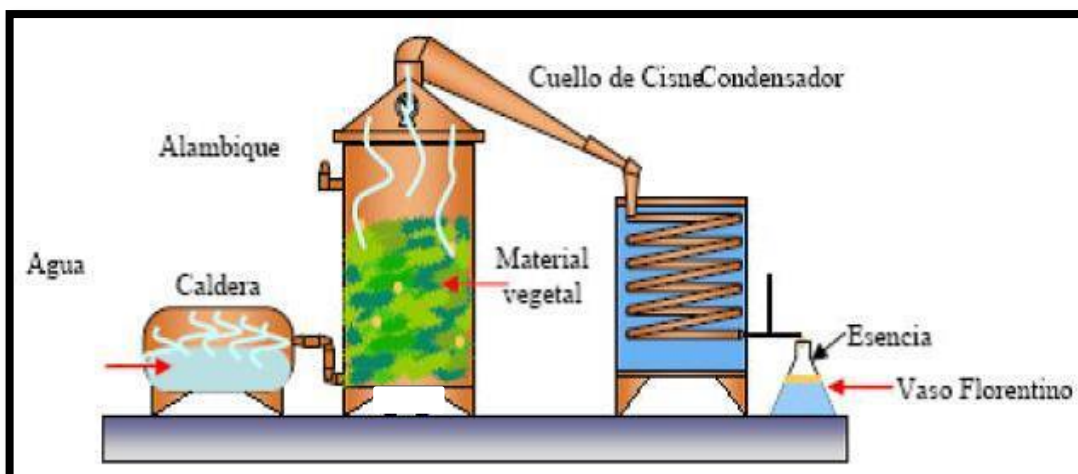


Fuente: Márquez D., 2011. *Evaluación del rendimiento en la obtención del Aceite "piper auritum kunth" mediante la Hidrodestilación asistida por microondas.*

2.3.1.6.3 Destilación por arrastre con vapor

Cuando se usa vapor saturado generado en un caldero externo a la torre de destilación el proceso se denomina "destilación por arrastre de vapor".

Figura 2-8: Proceso de destilación por arrastre con vapor



Fuente: Márquez D., 2011. *Evaluación del rendimiento en la obtención del Aceite "piper auritum kunth" mediante la Hidrodestilación asistida por microondas.*

A continuación se resumen las ventajas y desventajas de los 3 métodos de destilación.

Tabla II-4: Ventajas y desventajas de los métodos de destilación

Método	Ventajas	Desventajas
Hidrodestilación	<p>Configuración simple y económica.</p> <p>Método ampliamente utilizado en extracción de aceites esenciales.</p>	<p>El sobrecalentamiento puede quemar el material vegetal, produciendo un aceite de baja calidad.</p> <p>Solubilidad parcial de los compuestos más polares.</p>
Destilación con agua-vapor	<p>La muestra no es calentada directamente.</p> <p>Tiempos de extracción medios.</p>	<p>Riesgo de la extracción incompleta.</p> <p>El tiempo de la extracción está limitado por el volumen de agua utilizado.</p>

	Configuración simple y económica.	
Destilación por arrastre con vapor	Obtención del aceite puro. Tiempos de extracción más cortos.	Las temperaturas altas pueden causar hidrólisis de los ésteres y la polimerización de terpenos presentes en los aceites esenciales. Necesita infraestructura más costosa.

Fuente: Márquez D., 2011. *Evaluación del rendimiento en la obtención del Aceite "piper auritum kunth" mediante la Hidrodestilación asistida por microondas.*

Se considera como método más conveniente a la Destilación con agua-vapor. Este método evita el sobrecalentamiento de la materia vegetal, la hidrólisis de ésteres y la polimerización de los terpenos. El equipo necesario es simple y el problema de la limitación del tiempo de extracción se resuelve realizando pruebas previas para determinar el volumen de agua necesario para terminar la extracción.

Sin embargo existe el riesgo de una extracción incompleta si el vapor no fluye uniformemente a través del lecho de materia vegetal, lo que llegaría a reflejarse en los resultados del rendimiento.

2.3.2 Selección del método para la extracción de Aceite Esencial de Semillas de Molle.

Se elabora una matriz de decisión para elegir el proceso más conveniente.

Tabla II-5: Selección del método de extracción de aceite esencial de semillas de molle

<u>Necesidades</u>		<u>Alternativas de Procesos de Extracción</u>												
		A	B	C	D			E			F			
Obligatorias	• Aplicable a la semilla de molle	NO	NO	NO	SI			SI			SI			
	• Rangos de P y T accesibles				si	10	300	No	0	0	si	10	300	
	• Costo				alto	2	50	muy alto	0	0	medio	4	100	
	• Calidad de aceite obtenido				buena	6	150	muy buena	8	200	buena	6	150	
	• Toxicidad de solventes				si	0	0	No	10	200	no	10	200	
TOTAL							500				400			670

A: Prensado-raspado

B: Enfloración en frío

C: Extracción con grasa en caliente

D: Extracción con disolventes orgánicos

E: Extracción con dióxido de carbono en condiciones supercríticas

F: Destilación

Fuente: Elaboración propia, 2013

Los rangos de los valores empleados en la matriz de decisión de la tabla II-5 son los siguientes:

- Rangos de P y T accesibles: No son accesibles → 0
Si son accesibles → 10
- Costo: Muy alto → 0
Alto → 2
Medio → 4
Bajo → 6
Muy bajo → 8
Sin costo → 10
- Calidad de aceite obtenido: Pésima → 0
Mala → 2
Regular → 4
Buena → 6
Muy buena → 8
Excelente → 10
- Toxicidad de los solventes: Si son tóxicos → 0
No son tóxicos → 10

Según estos parámetros y los resultados de la matriz de decisión, el método más conveniente para extraer el aceite esencial de semillas de molle es la destilación, debido a que el equipo necesario opera en rangos de P y T accesibles, el costo de inversión es menor a los otros métodos, no presenta riesgos de toxicidad al usar solamente agua, y la calidad del aceite obtenido es buena.

2.3.3 Etapas del proceso de extracción de aceite esencial de semillas de molle por destilación con agua-vapor.

El proceso consta de las siguientes etapas:

- **Recolección de frutos:** Se cosechan los frutos de árboles de molle.
- **Selección de frutos maduros:** Se eligen solamente los frutos de color rojizo, con un pericarpio delgado, aspectos que corroboran su madurez. Cualquier otro material diferente como hojas, tallos, insectos y racimos infestados con plagas se deshecha.
- **Secado a la sombra:** Los frutos clasificados se dejan secar por un período de 4 semanas, bajo sombra, para evitar que la exposición constante a los rayos solares produzca la modificación de los aceites contenidos.
- **Eliminación de cascarilla:** Los frutos maduros y secos se pelan mecánicamente por frotamiento y las cáscaras se separan de las semillas por tamizado.
- **Trituración de semillas:** Se realiza en un molino para obtener un tamaño de partícula adecuado para la extracción.
- **Carga de semillas trituradas a la torre.**
- **Destilación con agua-vapor**

(Carballo S.C., 1999)

2.4 Producto: Aceite esencial de semillas de molle

2.4.1 Características

El aceite esencial extraído de las semillas es un líquido oleoso de color ligeramente amarillo, con olor fuerte y penetrante a pimienta y un sabor picante. (Llanos K.S., 2012)

Figura 2-9: Aceite esencial de semillas de molle



Fuente: Página web, 2013. Disponible en:
www.Inkanatural.com

2.4.2 Propiedades físicas

Las propiedades comúnmente estudiadas son rendimiento, densidad relativa e índice de refracción, ya que son indicadores que permiten identificar al aceite y fomentar la aplicación de esta especie aromática, además de contribuir al proceso de normalización, el ajuste de la producción y la valorización del aceite. En la tabla siguiente se observan las propiedades físicas más importantes de los aceites esenciales de molle obtenidos de ejemplares de Perú, Argentina, Bolivia, Brasil, Ecuador y Costa Rica.

Tabla II-6: Propiedades físicas del aceite esencial de S. Molle L., registradas en varios países.

País	Parte de la planta	Rendimiento (%)	Índice de refracción 20°C	Densidad (gr/cm ³) 20°C
Argentina	Frutos	2,6	1,4750 a 1,4850	0,8500 a 0,9000
Bolivia	Frutos maduros	5,6	1,4780	0,8449
	Frutos verdes	1,1	1,4780	0,8548
	Hojas y ramas	0,5	1,4900	0,8531
Brasil	Hojas secas	1 a 2	-----	-----
Costa Rica	Hojas secas	0,8	-----	-----
Ecuador	Frutos maduros secos	3,3 a 5,6	1,4741 a 1,4788	0,8292 a 0,8390
Perú	Hojas	1,8	1,4951 a 1,5032	-----
	Frutos	5,15	1,4951 a 1,4980	-----

Fuente: Llanos K.S., 2012. *Extracción y Caracterización del Aceite Esencial de Molle (Schinus Molle L.)*

En Bolivia, según estudios realizados en la ciudad de Cochabamba, se registraron las siguientes propiedades para el aceite esencial de semillas de molle.

Tabla II-7: Propiedades fisicoquímicas del aceite esencial de semillas de molle

Propiedad	Valor
Densidad relativa (20°C)	0,8342
Índice de refracción (20°C)	1,4799
Rotación específica	47,5°
Solubilidad en etanol	1:4 (V/V)

Fuente: Carballo S.C., 1999. *Estudio de la separación de los componentes mayoritarios del aceite esencial de molle por destilación a presión reducida.*

2.4.3 Composición química

La composición Química del aceite esencial de molle es compleja y varía de acuerdo a la parte de la planta de la cual se extrae, a las condiciones climáticas, al tratamiento post cosecha, además de los métodos de extracción empleados.

Se encontró que el aceite esencial de los frutos presentaba como componentes predominantes a los compuestos α - y β -felandreno, β -espatuleno, D-limoneno, mirceno, silvestreno, α - y β -pineno, perillaldehído, carvacrol, canfeno, o-etil-fenol, p-cimeno y p-cimol. (Llanos K. S., 2012)

Algunos de los primeros trabajos identificaron al carvacrol como uno de los componentes volátiles principales del aceite esencial, aunque en trabajos modernos sólo se encontraron vestigios.

Los datos son bastante dispersos y no es posible encasillar la composición volátil del aceite esencial de molle; no existe una composición única o general, pero si, en base a las referencias, se puede enunciar los constituyentes volátiles más comunes. A continuación se presenta la composición química del aceite extraído de las semillas de molle por Carballo en la ciudad de Cochabamba.

Tabla II-8: Composición química promedio del aceite esencial de semillas de molle

Compuesto	% de abundancia
α – pineno	4,7
Sabineno	0,3
β - pineno	4,2
Mirceno	23
α – felandreno	25
p- cineno	2,3
Limoneno	11
β – felandreno	10
Otros	19,5

Fuente: Carballo S.C., 1999. *Estudio de la separación de los componentes mayoritarios del aceite esencial de molle por destilación a presión reducida.*

2.4.4 Actividad Biológica

Diversos ensayos realizados han demostrado las propiedades antibacterianas y antifúngicas del aceite esencial de molle, y ratificaron con un amplio espectro algunas de las propiedades anti-infecciosas de los preparados de esta especie, que han sido empleados en países sudamericanos como Brasil y Perú.

En 1996, se patentó un medicamento cuya base es el aceite esencial de molle, este producto se utiliza para el tratamiento de infecciones por *Pseudomonas Aeruginosa* y *Staphylococcus Aureus* en humanos y animales. También, en 1997, se concedió una patente para un medicamento similar, de tipo antiséptico, de aplicación local en heridas abiertas.

Se registró una alta actividad cicatrizante del aceite esencial en pomada y teniendo como base vaselina sólida en heridas infectadas del ganado vacuno. Así también, los experimentos llevados a cabo en ratones corroboraron este poder cicatrizante frente a la pododermatitis y mastitis subclínicas.

Datos más recientes informan su actividad insecticida. En Bahía Blanca, Argentina, el aceite esencial de los frutos produjo un efecto antialimentario fuerte del 62% sobre el gorgojo del arroz (*Sitophilus oryzae*. L.). En Santa Fe, Argentina, el aceite esencial ejerció un mayor efecto mortal sobre el ácaro *Varroa destructor*, que ataca los colmenares de abejas produciendo varroasis, en comparación al efecto producido por dos productos sintéticos. (Llanos K. S., 2012)

2.4.5 Aplicaciones

El aceite esencial de molle no presenta mayores aplicaciones en la industria de alimentos, sino como producto terapéutico en el rubro de la medicina alternativa. Su comprobada bioactividad propone diversas aplicaciones en la industria agroalimentaria, principalmente como producto de control fúngico, insecticida orgánico y en el tratamiento dermatológico del ganado vacuno.

En Bolivia, la empresa LANAGO produce pomadas en base a aceite de molle de uso tópico para aliviar dolores de huesos, musculares, reumatismo, artritis; para combatir hongos y sabañones de los pies; para aplicación en caso de luxaciones, golpes o torceduras.

INQUIBOL Industria Química Boliviana produce hace 8 años la pomada Capsaidol, cuya fórmula fue desarrollada en el CTA. Este producto contiene principios activos de plantas como el locoto, eucalipto y aceite esencial de molle (Los Tiempos, 2007).

2.5 Purificación de Aceites Esenciales

2.5.1 Deshidratación

El agua residual presente en el aceite esencial puede ser eliminada por congelación o mediante el uso de químicos higroscópicos como el sulfato de sodio anhidro (Aquino E., 2012).

2.5.2 Desterpenación

La desterpenación requiere un proceso especial. Se pueden aplicar dos métodos, ya sea la eliminación de terpenos, sesquiterpenos y parafinas por destilación fraccionada a presión reducida, o la extracción de los compuestos oxigenados más solubles (principales portadores del olor), con alcohol diluido u otros disolventes.

Por otra parte, los métodos analíticos instrumentales son ampliamente utilizados para determinar la composición química de diversos materiales fragantes, entre ellos los aceites esenciales. Estos métodos comprenden técnicas de separación como cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y técnicas acopladas como GC-MS (Aquino E., 2012).

2.6 Rendimiento

El contenido porcentual de aceite esencial de molle depende de factores intrínsecos, como ser el estado de desarrollo fenológico de la especie y la parte de la planta estudiada; y a factores de naturaleza extrínseca como las condiciones climáticas y tratamiento de post cosecha, además de los métodos y condiciones de extracción usados. Existen pequeñas variaciones entre los resultados obtenidos por diferentes autores en el rendimiento de aceite esencial de molle, estos se reflejan en la tabla II-9.

Tabla II-9: Contenido porcentual de aceite esencial en *S. Molle* L. (Registrado por varios autores)

Autor y lugar de estudio	Parte de la planta	Contenido de aceite esencial (%)
Kramer (1957)* Universidad de Nevada, EE.UU.	Hojas	Hasta 2%
Dikshit et al. (1986) Instituto Central de Plantas Medicinales y Aromáticas, India.	Hojas frescas Hojas secas	Hasta 0,8% Hasta 2%
Zeng Yueqin (2006) Universidad de Valencia, España.	Frutos Hojas	De 3 a 5% De 0,2 a 1%
Figmay S.R.L. Argentina.	Frutos secos	De 5 a 7%
Sistema Nacional de Información Forestal de México (2010).	Frutos Hojas	Hasta 5% Hasta 2%
Vituro et al. (2010) Proyecto CYTED IV.20, Pontificia Universidad Católica Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.	Hojas secas Frutos frescos Frutos secos	De 1 a 3,04 % De 2,6 a 5,6% De 5,3 a 5,6 %

Fuente: Llanos K. S., 2012. *Extracción y Caracterización del Aceite Esencial de Molle (Schinus Molle L.)*

2.6.1 Efecto de la aplicación de pre-tratamiento (molienda) a la materia prima sobre el rendimiento del aceite esencial de molle.

De acuerdo a Sahonero R. (1986), el pre-tratamiento de molienda facilita la extracción por el área mayor para el contacto íntimo entre las fases vapor-sólido, facilitando la transferencia de masa. Esto se manifiesta en un aumento de los rendimientos. El pre-tratamiento de los frutos maduros eleva el rendimiento en 395,5 veces.

La comparación de rendimientos se muestra en la tabla II-10.

Tabla II-10: Comparación de los rendimientos de las destilaciones extractivas con y sin pre-tratamiento del material vegetal.

Material vegetal	Rendimiento (a) con pre-tratamiento (%)	Rendimiento (b) sin pre-tratamiento (%)	a/b
Hojas, ramas	0,48	0,23	2,09
Frutos maduros	2,65	$6,7 \times 10^{-3}$	395,5

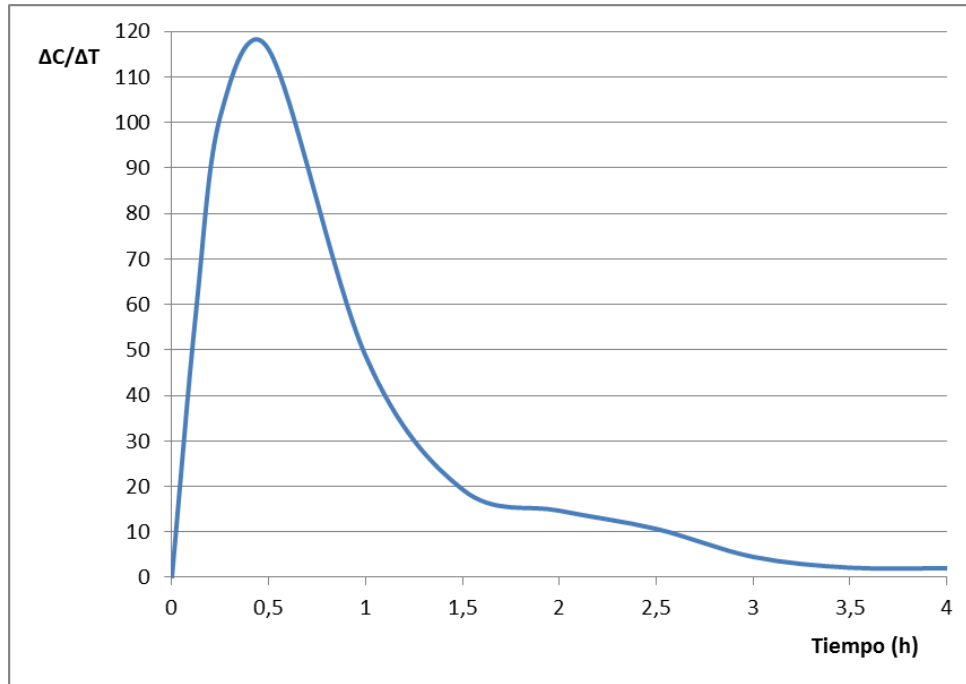
Fuente: Sahonero R., 1986. *Estudio químico del Schinus Molle L. y sus aplicaciones potenciales.*

2.6.2 Curvas de tiempo de extracción

En estudios realizados se determina el periodo de mayor velocidad en la extracción del aceite esencial de molle midiendo los volúmenes extraídos a diferentes intervalos de tiempo. Estas cantidades se computan en forma de porcentajes con relación a la cantidad total de aceite extraído. Además se calcula la relación entre el incremento de las cantidades extraídas por incremento de tiempo. (Sahonero R, 1986)

Los resultados obtenidos se reflejan en las siguientes gráficas:

Figura 2-10: Variación de la cantidad de aceite extraído con relación al incremento de tiempo en función del tiempo de extracción

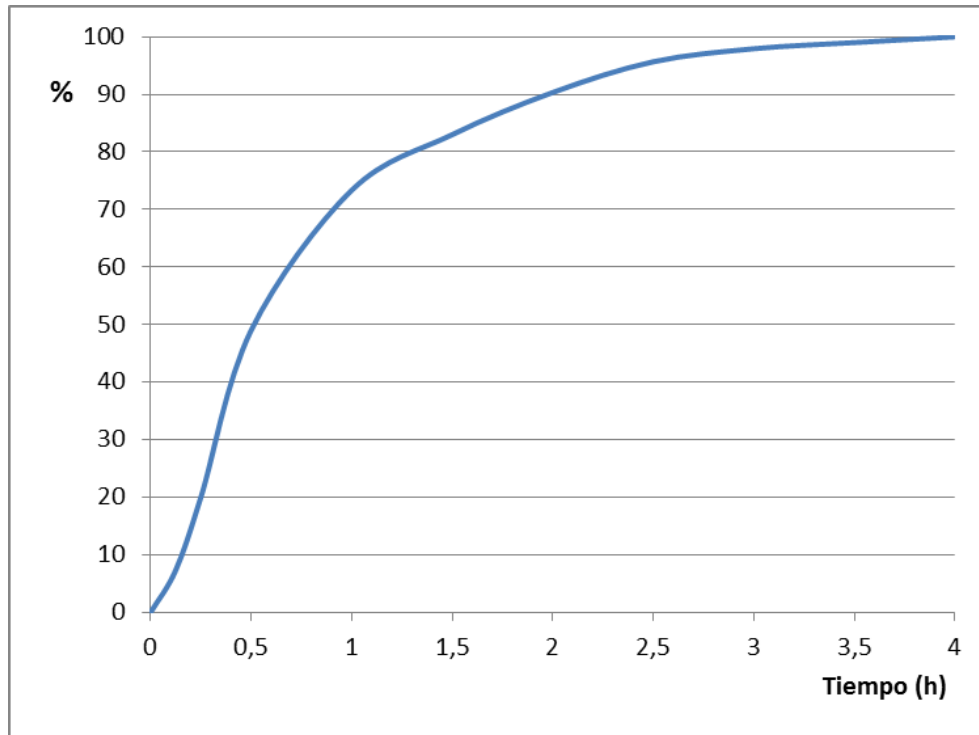


ΔC = Incremento de las cantidades de aceite extraído

ΔT = Incremento de tiempo

Fuente: Sahonero R., 1986. *Estudio químico del Schinus Molle L. y sus aplicaciones potenciales*

Figura 2-11: Variación del rendimiento de aceite esencial en función del tiempo de extracción



Fuente: Sahonero R., 1986. *Estudio químico del Schinus Molle L. y sus Aplicaciones potenciales.*

Existe un tiempo muerto de extracción de 7,5 minutos que corresponde al tiempo transcurrido desde la aparición de los primeros vapores hasta la obtención del primer destilado.

En la figura 2-11 se observa que la extracción del aceite esencial es sumamente rápida durante la primera media hora, después de una hora se logra extraer más del 80% del aceite.

En la figura 2-10 se observa que la mayor velocidad de extracción o el mayor incremento de aceite extraído por incremento de tiempo está en los 30 minutos iniciales.

De los dos gráficos anteriores se interpreta que el mayor porcentaje de aceite está extraído alrededor de las 2 horas y 30 minutos. (Sahonero R., 1986)

2.7 Control de calidad de los aceites esenciales

Dentro de todos los niveles de la cadena productiva de aceites esenciales, el primer control que se realiza, es el de los parámetros organolépticos. Esta prueba se realiza para saber si el aceite esencial presenta adulteración, por ejemplo la dilución, aunque en otros casos, el comprador puede exigir un análisis químico con el fin de saber la proporción en la cual se encuentran sus componentes principales o exigirle a la empresa certificaciones ISO (Díaz O., 2007).

En la Tabla II-11 se observan los parámetros que más se utilizan para el control de calidad del aceite esencial.

Tabla II-11: Parámetros utilizados para el control de calidad de aceites esenciales

Características Organolépticas	Olor Color
Determinaciones Físicas	Densidad Miscibilidad en etanol Índice de refracción Poder rotatorio
Índices Químicos	Índice de acidez Índice de fenoles Índice de éster Determinación de aldehídos y cetonas
Características Cromatográficas	Cuantificación de los componentes principales Cromatografía de gases (GC-MS, GC)
Características Espectroscópicas	Ultravioleta Infrarrojo

Fuente: Díaz O., 2007. *Estudio comparativo de la composición química y evaluación de la actividad antioxidante del aceite esencial de Aloysia triphylla cultivada en 3 regiones de Colombia*

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Caracterización de la materia prima: Semillas de molle.

La materia prima necesaria para la obtención del aceite esencial son las semillas de molle. Estas se obtienen de los frutos de molle maduros, secos y pelados.

La recolección de los frutos se realiza en la provincia Cercado de Tarija y se observa que existen árboles de molle de diferentes características en el tronco y en la forma de distribución de sus ramas y hojas. Algunos árboles presentan un tronco delgado muy leñoso, ramas dispersas y hojas escasas, a diferencia de otros ejemplares que tienen un tronco grueso, poco leñoso y abundantes ramas y hojas que caen como cortina. Los frutos fueron recolectados de estos árboles al azar, sin elegir una subespecie de molle en particular, ya que la presente investigación estudia el rendimiento de aceite que tienen las semillas de molle de Tarija, y existiendo subvariedades de molle en la zona se ve por conveniente incluir a todas.

Se realiza la descripción física de los frutos recolectados y sus semillas pero se determinan los porcentajes de humedad y cenizas únicamente de las semillas por constituir solo estas la materia prima para la obtención del aceite esencial.

Los resultados obtenidos se comparan con datos de bibliografía sobre frutos y semillas de otros lugares del mundo, verificando que no existen diferencias significativas entre los mismos.

3.1.1 Descripción física de frutos y semillas de molle

Los frutos maduros de molle cosechados de varios árboles de la provincia Cercado de Tarija y sus semillas, las mismas que se usan como materia prima en las extracciones de aceite esencial, se muestran en la figura 3-1.

Figura 3-1: Materia prima – Frutos y semillas de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

Las características consideradas en la descripción física tanto de frutos como de semillas son la forma, textura, color, tamaño y olor. Los procedimientos empleados y valores obtenidos se muestran a continuación.

- **Forma:** se realiza una inspección visual de los frutos y semillas y se determina su forma. Se observa que ambos tienen forma redondeada.
- **Textura:** se agarra un fruto y una semilla y mediante el contacto directo con la piel se determina su textura. El fruto es suave y liso, mientras que la semilla es rugosa y áspera.
- **Color:** por simple inspección visual se determina el color de los frutos, rosado, y el de las semillas, café, observándose diferentes tonalidades de estos colores. Los

frutos varían de un color rosado claro hasta un fucsia, y las semillas son la mayoría café oscuro pero se encuentran algunas de color mostaza o café claro. Esta variación en los colores evidencia que la materia vegetal fue recogida de diferentes árboles y posibles subespecies del molle.

- **Tamaño:** se toma una muestra al azar de 10 frutos y 10 semillas de molle y con la ayuda de un Vernier se mide el diámetro de cada uno de ellos, para luego calcular el diámetro promedio. El resultado para los frutos es 4,2 mm y las semillas son más pequeñas, 3,4 mm de diámetro. No se observan diferencias significativas entre el tamaño de un fruto o semilla y otros, aunque proceden de diferentes árboles de molle.
- **Olor:** se acerca un puñado de frutos a la nariz y se siente un ligero aroma picante, que es el aroma característico del molle. Se hace lo mismo con un puñado de semillas enteras, que no presentan casi ningún olor. Por último se acerca a la nariz un puñado de semillas molidas sintiéndose una gran diferencia con respecto a las semillas enteras, el olor es penetrante, fuerte y picante. Esto denota la presencia del aceite esencial dentro de la semilla.

Todos estos resultados se muestran resumidos en la tabla IV-1 del capítulo IV: Resultados y Discusión, donde se realiza la comparación con datos bibliográficos.

3.1.2 Determinación del porcentaje de humedad de las semillas de molle

El procedimiento para determinar el contenido de humedad en las semillas de molle está basado en el método de desecación de la FAO aplicable a la mayoría de los alimentos, el cual indica que se debe secar la muestra en estufa a la temperatura de $105 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta alcanzar peso constante.

En el Laboratorio de Operaciones Unitarias LOU de la Carrera de Ingeniería Química se cuenta con el analizador infrarrojo SARTORIUS MA 100, el mismo que se usa para determinar el contenido de humedad de las semillas de molle.

El procedimiento para determinar el contenido de humedad es el siguiente:

- Pesar 5 gr de semillas trituradas gruesamente en la balanza del analizador.
- Programar el equipo a 105 °C.
- Iniciar el proceso de secado anotando la variación de la humedad con el tiempo hasta llegar a peso constante.
- Registro del resultado final de porcentaje de humedad.

Al cabo de 35 min el peso se mantiene constante y el porcentaje de humedad no varía, siendo el resultado final 10,29% de humedad en la muestra. En el capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión se muestra la curva de porcentaje de humedad evaporada vs. tiempo de secado construida con los datos obtenidos del analizador durante el proceso de secado.

Figura 3-2: Analizador infrarrojo SARTORIUS MA 100



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.1.3 Determinación del porcentaje de cenizas de las semillas de molle

Para determinar la cantidad de materia inorgánica o cenizas contenida en las semillas de molle se aplica el método para plantas forrajeras del Centro de Análisis Investigación y Desarrollo CEANID, cuya técnica se presenta en el anexo 1.

El análisis se realiza en laboratorio del CEANID, empleando materiales y equipos de dicho centro los cuales se nombran a continuación:

- Material básico de laboratorio
- Crisoles de porcelana
- Desecador
- Mufla con control de temperatura hasta 1200 °C
- Balanza analítica

El procedimiento a seguir para determinar el porcentaje de cenizas:

- Lavar los crisoles con HCL (1: 1) para eliminar todas las impurezas, calcinar en la mufla a 550°C por 30 minutos, enfriar y pesar (W1).
- Pesar con precisión en el crisol tarado una cantidad de muestra equivalente a 5 gr (W2).
- Llevar a la mufla y calcinar a una temperatura de 500 – 550 °C.
- Incinerar hasta que las cenizas adquieran un color blanco o grisáceo. Enfriar y sacar con pinzas al desecador donde se mantiene por 45 minutos y luego pesar (W3).

Los cálculos del porcentaje de cenizas se realizan usando la ecuación 3.1.1

Ecuación 3.1.1

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{W_3 - W_1}{W_2} * 100$$

Donde:

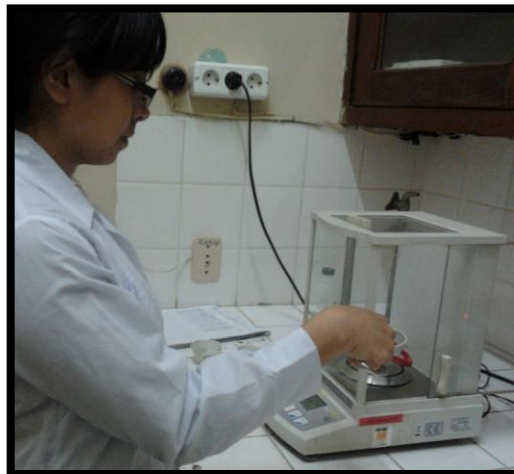
W_1 = peso de crisol vacío

W_2 = masa de la muestra

W_3 = peso de crisol con residuo

Las imágenes siguientes muestran partes del procedimiento dentro del laboratorio del CEANID:

Figura 3-3: Pesaje de crisoles y muestra



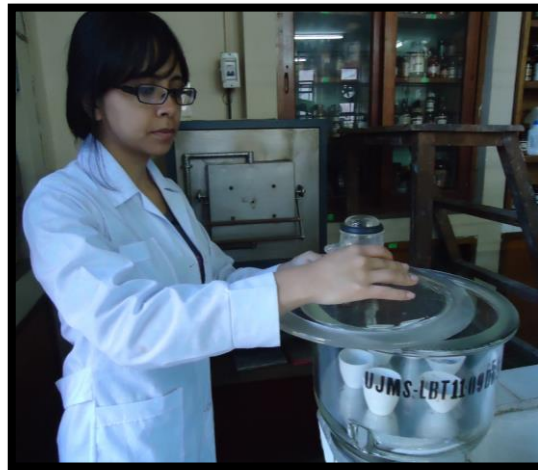
Fuente: Elaboración propia, 2013

Figura 3-4: Calcinación en crisoles dentro de la mufla



Fuente: Elaboración propia, 2013

Figura 3-5: Enfriamiento en desecador



Fuente: Elaboración propia, 2013

Figura 3-6: Cenizas obtenidas



Fuente: Elaboración propia, 2013

Se observa que las cenizas obtenidas son de color blanco, no presentan oscuros lo que significa que la calcinación fue completa.

3.2 Evaluación de la influencia de la granulometría de las semillas y los intervalos de tiempo de extracción sobre el rendimiento del aceite esencial.

3.2.1 Diseño experimental

El diseño experimental planteado para la presente investigación es un diseño del tipo 3^2 , es decir, consta de dos factores con tres niveles cada uno de ellos y se evalúa su influencia sobre una variable respuesta. Se repite la experiencia dos veces para validar los resultados.

3.2.1.1 Factores

- Granulometría de la materia prima de alimentación (G)

Como se mencionó anteriormente, las semillas de molle son la materia prima para la obtención del aceite esencial. Este factor se refiere al uso de diferentes tamaños de partículas de materia prima, desde semillas enteras hasta semillas trituradas finamente, para evaluar como varía el rendimiento del aceite obtenido con cada uno de ellos.

- Intervalos de tiempo de extracción (T)

La curva de extracción para un aceite esencial relaciona el volumen de aceite obtenido con el tiempo de extracción. Este factor se refiere a la división de dicha curva en intervalos iguales y sucesivos, de manera que se pueda observar la variación del rendimiento del aceite en cada uno de ellos.

3.2.1.2 Niveles

3.2.1.2.1 Determinación de los niveles del factor Granulometría

Para determinar los tres niveles del factor G se realiza un análisis granulométrico por tamizado de las semillas de molle enteras para ver su tamaño y poder fijar los otros dos tamaños a los cuales serán reducidas por molienda.

Para el análisis granulométrico se emplean 100 g. de semillas de molle enteras y se hace uso de un tamiz vibratorio, un juego de tamices norma española de 5; 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,063 mm y una bandeja de recepción.

El procedimiento es el siguiente:

- Pesar cada tamiz y la bandeja de recepción vacíos.
- Pesar 100 g. de semillas enteras.
- Cargar la muestra al tamiz superior y colocar la tapa asegurándola.
- Encender el tamiz vibratorio ajustando la velocidad a 30 rpm durante 10 minutos.
- Al término de dicho tiempo separar los tamices y pesar, registrando los datos obtenidos.

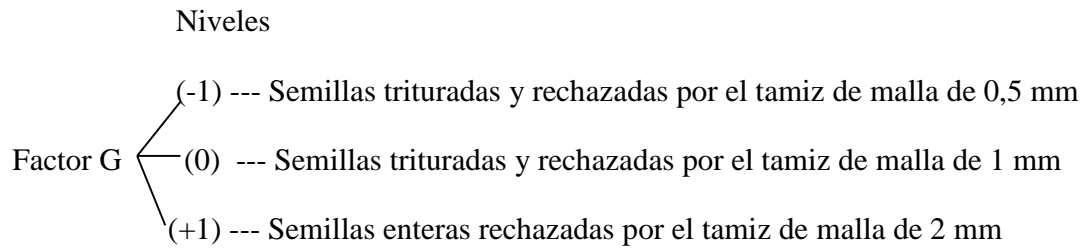
El molino que se emplea para la molienda de las semillas es un molino de discos para granos y cereales. Dependiendo de la posición de ajuste de sus discos se puede conseguir diferentes tamaños de partículas del producto triturado. Es así que se realiza el análisis granulométrico para cada uno de los productos obtenidos con cuatro posiciones de ajuste distintas, con el fin de encontrar la posición que proporcione el mayor rendimiento para el tamaño de 1 mm y para el tamaño de 0,5 mm evitando el desperdicio de materia prima.

Empezar el análisis con la posición 1, siendo esta la menos ajustada y continuar hasta la posición 4.

El procedimiento es el siguiente:

- Ajustar el molino a la posición determinada.
- Pesar 100 g. de semillas de molle enteras.
- Moler las semillas
- Tamizar y registrar los resultados.

En el capítulo IV correspondiente a los Resultados y Discusión se presentan los análisis granulométricos realizados con las semillas enteras y trituradas en base a los cuales se establece que los tres niveles del factor G son:



3.2.1.2.2 Determinación de los niveles del factor Intervalos de tiempo de extracción

Para la determinación de los niveles primeramente se realiza la curva de extracción Volumen de aceite Vs. Tiempo para el aceite esencial de semillas de molle.

El tiempo empleado, desde el encendido de la hornalla hasta que finaliza la extracción, se divide en tres etapas:

- Primera etapa – acondicionamiento del equipo: se refiere al tiempo de calentamiento del agua hasta su punto de ebullición cuando aparecen los primeros vapores.
- Segunda etapa – tiempo muerto: desde la aparición de los primeros vapores hasta que sale la primera gota de aceite.
- Tercera etapa – extracción: se refiere al tiempo que transcurre desde la obtención de la primera gota de aceite esencial hasta el agotamiento de las semillas, momento en el cual finaliza la extracción.

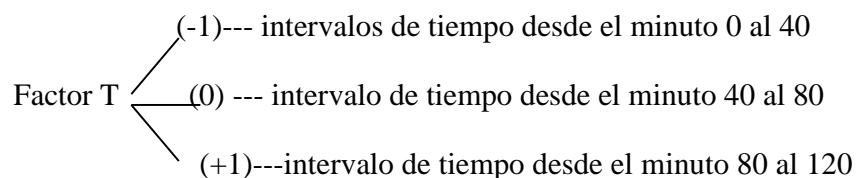
Si bien es cierto que existe un tiempo muerto, en el caso del presente estudio es difícil determinarlo con exactitud ya que no se cuenta con un vaso florentino que facilite observar la aparición de la primera gota de aceite. Por lo tanto, se consideran sólo dos

etapas, la primera para el acondicionamiento del equipo y la segunda que incluye el tiempo muerto y la extracción.

Para la obtención de los datos de la curva de extracción se toma en cuenta la segunda etapa. El procedimiento es el siguiente:

- Armar y preparar el equipo destilador.
- Cargar 600 gr de semillas trituradas gruesamente, sin ser seleccionadas por tamaño, y encender el equipo dando inicio a la primera etapa.
- Registrar la hora de aparición de los primeros vapores, considerándose tal como el minuto cero.
- medir el volumen de aceite extraído cada 30 minutos.
- De manera visual determinar el tiempo de agotamiento de las semillas, es decir cuando ya no se extrae cantidades significativas de aceite, dando por finalizada la extracción.

En el capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión se muestra y analiza la curva de extracción y de acuerdo a lo observado se establece que los niveles del factor T son los siguientes.



3.2.1.3 Variable respuesta

La variable respuesta a evaluar es el rendimiento del aceite esencial de semillas de molle (R), expresado como volumen de aceite esencial extraído por 100 g. de semillas en cada extracción.

3.2.1.4 Número de combinaciones

El número de combinaciones de los factores es igual a 9 por ser un diseño factorial 3^2 . Se realizan dos repeticiones de toda la experiencia, por lo tanto el total de ensayos a realizar es 18. A continuación se muestra el diseño experimental planteado.

Tabla III-1: Diseño factorial para la extracción de aceite esencial de semillas de molle

N° ensayo	G	T	N° ensayo	G	T
1	-1	-1	10	-1	-1
2	-1	0	11	-1	0
3	-1	1	12	-1	1
4	0	-1	13	0	-1
5	0	0	14	0	0
6	0	1	15	0	1
7	1	-1	16	1	-1
8	1	0	17	1	0
9	1	1	18	1	1

Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3 Obtención del aceite esencial de semillas de molle en condiciones controladas de operación.

Una vez determinados todos los niveles de los factores G y T, se procede a la extracción del aceite esencial de acuerdo al diseño experimental planteado.

3.3.1 Etapas del proceso

Las etapas del proceso de extracción de aceite esencial de semillas de molle se presentan en el diagrama de flujo de la figura 3-7, y se describe cada una de ellas desde la cosecha de los frutos hasta el almacenamiento del aceite. Esta última etapa es muy importante para conservar las propiedades del producto y asegurar que el aceite llegue inalterable a los consumidores.

Así también se describe el tratamiento y uso que se le da a la materia vegetal que queda como residuo luego de la extracción del aceite esencial.

Figura 3-7: Diagrama de flujo. Extracción del aceite esencial de semillas de molle por el método de destilación agua-vapor.



Fuente: Elaboración Propia, 2013

3.3.1.1 Recolección de frutos

Los frutos maduros se cosechan al azar de varios árboles de molle de la provincia Cercado del Departamento de Tarija en los meses de Julio y Agosto. Anteriormente, en el punto 3.1 que trata de la caracterización de la materia prima, se explica que se incluye en la cosecha los frutos de diferentes subespecies de molle que existen en la provincia, y de acuerdo a los resultados que se presentan en la tabla IV-1 del capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión se verifica que las características de frutos y semillas no varían significativamente de un lugar a otro, por lo tanto es válido el método de recolección al azar que se emplea.

Figura 3-8: Cosecha de frutos de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.2 Selección de frutos maduros

Se realiza la selección de los frutos de color rojizo con un pericarpio delgado, aspectos que corroboran su madurez, descartando cualquier otro material como hojas, tallos y frutos infestados con plagas. Se usan tijeras para separar los frutos de sus tallos.

Figura 3-9: Selección de frutos maduros



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.3 Secado a la sombra

La etapa de secado de los frutos seleccionados se realiza a condiciones ambiente de presión y temperatura, durante 4 semanas en el mes de Septiembre.

Los frutos maduros se esparcen sobre láminas de poliestireno expandido – en Bolivia comúnmente denominado tergotpol- y se ubican bajo sombra, para evitar que la exposición a los rayos solares produzca la modificación de los aceites contenidos.

Figura 3-10: Secado de frutos maduros bajo sombra



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.4 Eliminación de cascarilla

Posteriormente a la etapa de secado, se pelan manualmente los frutos por frotamiento y se separa la cascarilla por medio de un tamiz manual, obteniendo las semillas de molle.

Figura 3-11: Pelado manual de los frutos secos por frotamiento



Fuente: Elaboración propia, 2013

Figura 3-12: Semillas de molle y cascarilla



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.5 Molienda

Las semillas se trituran en un molino manual para granos, como se observa en la figura 3-13. El ajuste de los discos del molino varía de acuerdo al tamaño de partícula triturada que se desea obtener. Los tamaños de semillas de molle trituradas requeridos para la extracción del aceite esencial, según el diseño factorial, son 1 mm y 0,5 mm. Las posiciones de ajuste de los discos apropiadas para obtener dichos tamaños con un alto rendimiento se determinan en pruebas previas, realizando el análisis granulométrico para semillas trituradas a diferentes posiciones, optando por la posición 3 que proporciona un rendimiento de 56,2 % para el tamaño de 1 mm, y por la posición 4 que proporciona un rendimiento de 41,1 % para el tamaño de 0,5 mm. Estos análisis granulométricos se detallan en el capítulo IV: Resultados y Discusión.

Figura 3-13: Molino de granos y semillas de molle trituradas



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.6 Tamizado

La etapa posterior a la molienda de las semillas es el tamizado. Se realiza con el fin de separar el tamaño de partícula requerido para la extracción de los otros tamaños existentes en el producto triturado.

Para tal efecto se emplea un tamiz vibratorio, un juego de tamices norma española de 5; 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,063 mm y una bandeja de recepción.

Figura 3-14: Tamiz vibratorio y juego de tamices



Fuente: Elaboración propia, 2013

El procedimiento para cada tamizado se describe a continuación:

- Pesar 400 g. de semillas trituradas.
- Cargar la muestra al tamiz superior y colocar la tapa asegurándola.
- Encender el tamiz vibratorio ajustando la velocidad a 30 rpm durante 10 minutos.

- Al término de dicho tiempo separar los tamices y seleccionar el que contenga el tamaño de partícula requerido para la extracción.
- Repetir el procedimiento hasta completar la cantidad de semillas trituradas, de tamaño 1 mm o 0,5 mm según sea el caso, necesaria para cargar a los canastos del equipo de destilación y proceder a la extracción.

3.3.1.7 Destilación con agua-vapor

3.3.1.7.1 Equipo de destilación

El método seleccionado para la obtención del aceite esencial de semillas de molle es la destilación con agua-vapor. Para tal efecto se hace uso de la cámara de extracción existente en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la carrera de Ingeniería Química, la cual se muestra en la figura 3-15 junto a sus 3 canastillos interiores.

Figura 3-15: Cámara de extracción del LOU con sus tres canastillos interiores



Fuente: Elaboración propia, 2013

La cámara está hecha en acero inoxidable y los canastillos en hierro galvanizado.

Al realizar la prueba de funcionamiento del equipo se observa que la cámara de acero inoxidable pierde calor por sus paredes dificultando el manejo con las manos por su temperatura elevada. Por otro lado, la tapa se asegura al cuerpo de la cámara por medio de cuatro tuercas y sus respectivos pernos, sistema que resulta incómodo de manejar cuando el equipo está caliente.

Por estos motivos se ve por conveniente forrar la cámara con una capa de lana de vidrio como material aislante para evitar la pérdida de calor hacia el ambiente y recubrir con una capa de calamina aluminizada. También se realizan modificaciones a la tapa colocando cuatro seguros a presión en lugar de las cuatro tuercas para que se pueda abrir y cerrar fácilmente.

En cuanto a los canastillos se realizan otros de igual tamaño en acero inoxidable, con orificios en su base para el paso del vapor. La cámara modificada y los nuevos canastillos se muestran a continuación en la figura 3-16.

Figura 3-16: Cámara de extracción modificada y canastillos de acero inoxidable



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.7.2 Condiciones de operación del equipo

El equipo destilador opera bajo las siguientes condiciones, las cuales se aplican para todos los ensayos.

➤ Temperatura

La torre de destilación trabaja con vapor de agua generado en su interior. Durante toda la etapa de extracción la temperatura del vapor se mantiene constante y se registra con los termómetros conectados a la cámara de extracción. La temperatura registrada en todos los ensayos es de 93°C.

➤ Presión

El equipo de destilación trabaja a la presión atmosférica, ya que el sistema se encuentra abierto a la atmósfera.

➤ Masa de semillas cargada a los canastillos

Los canastillos dentro de la cámara de extracción son tres. Se ve por conveniente llenarlos con las semillas hasta un nivel medio debido a que en el método de extracción agua-vapor existe el riesgo de extracción incompleta del aceite si el vapor no pasa uniformemente a través de la materia vegetal.

Se observa que al aumentar la carga dentro del canastillo las semillas se van apelmazando y se forma una masa más compacta lo que dificultaría el paso del vapor y produciría un reflujo interno alterando el rendimiento del aceite.

Ahora bien, si se carga poca cantidad de semillas a los canastillos el volumen de aceite obtenido también es poco y la medición se hace complicada con los instrumentos disponibles en el laboratorio.

Por lo tanto se llena cada canastillo hasta un nivel medio con 200 gr de semillas y se las esparce uniformemente sin comprimir las. En total se cargan 600 gr de semillas a la cámara de extracción.

➤ Capacidad de enfriamiento del condensador

En principio el condensador toma el agua fría de un grifo mediante una manguera y descarga el agua caliente por otra. La temperatura del agua del grifo es de 22°C, lo que no es suficiente para condensar los vapores que salen de la cámara de extracción a 93°C, pues se siente un olor muy fuerte del aceite esencial que escapa hacia el ambiente. Por lo tanto se busca la manera de reducir la temperatura del agua de enfriamiento teniendo en cuenta que no llegue a valores muy bajos ya que podría producirse un choque térmico en el material del condensador produciéndose su rotura o resquebrajamiento.

En el Laboratorio de Operaciones Unitarias se cuenta con un equipo para baño maría, pero en el caso del presente ensayo se le da un uso diferente, pues se emplea para enfriar y no calentar el agua. Se colocan 3 L. de agua del grifo en dicho equipo, y se conectan ambas mangueras del condensador de forma que una lleve el agua fría hacia este y el otro descargue el agua caliente nuevamente en el equipo de baño maría. Para enfriar el agua se conecta el equipo refrigerador al equipo de baño maría y además se adiciona hielo en cantidades suficientes para garantizar una temperatura correcta durante todo el tiempo de extracción, aproximadamente se usan 4 bolsas de hielo.

Con estas modificaciones se logra una temperatura del agua de enfriamiento de 11°C, con lo que el olor disminuye significando una disminución de aceite esencial que se evapora hacia el ambiente.

➤ Potencia de la hornalla de calefacción

La potencia de la hornalla de calefacción influye directamente sobre el flujo de vapor generado dentro de la cámara de extracción y este a su vez influye sobre el rendimiento del aceite esencial. Para determinar el nivel de potencia más adecuado se realizan tres pruebas con el equipo de extracción completo y cargado de semillas trituradas gruesamente, usando tres niveles de potencia: bajo, medio y alto.

Se observa que el rendimiento del aceite decrece en los niveles de potencia bajo y alto. Esto se debe a que el flujo de vapor aumenta a medida que se eleva la potencia y en el nivel más alto, si bien es capaz de arrastrar con mayor eficiencia el aceite esencial aumentando el rendimiento, se ha tropezado con el problema de que se llega al límite de la capacidad de enfriamiento del condensador y el rendimiento vuelve a descender, pues aumentan las pérdidas de los volátiles.

Por este motivo, al no tener mayor capacidad en el condensador se elige el nivel de potencia medio que genera un flujo de vapor dentro de la capacidad de enfriamiento del condensador.

El nivel de potencia debe mantenerse constante en todos los ensayos y durante todo el tiempo de extracción para evitar alteraciones en los resultados del rendimiento.

➤ Masa de agua cargada al equipo

La cantidad de agua necesaria para realizar las extracciones se determina con una prueba en blanco, es decir sin usar semillas y usando la potencia media determinada para la hornalla. Se carga un volumen inicial de 5 litros a la cámara y al término del tiempo máximo de extracción, 2 horas, se mide el volumen que queda en la misma, 3 litros. Por lo tanto la cantidad necesaria para completar una extracción de 2 horas es de 2 litros aproximadamente, pero se añaden dos litros más para alcanzar un nivel

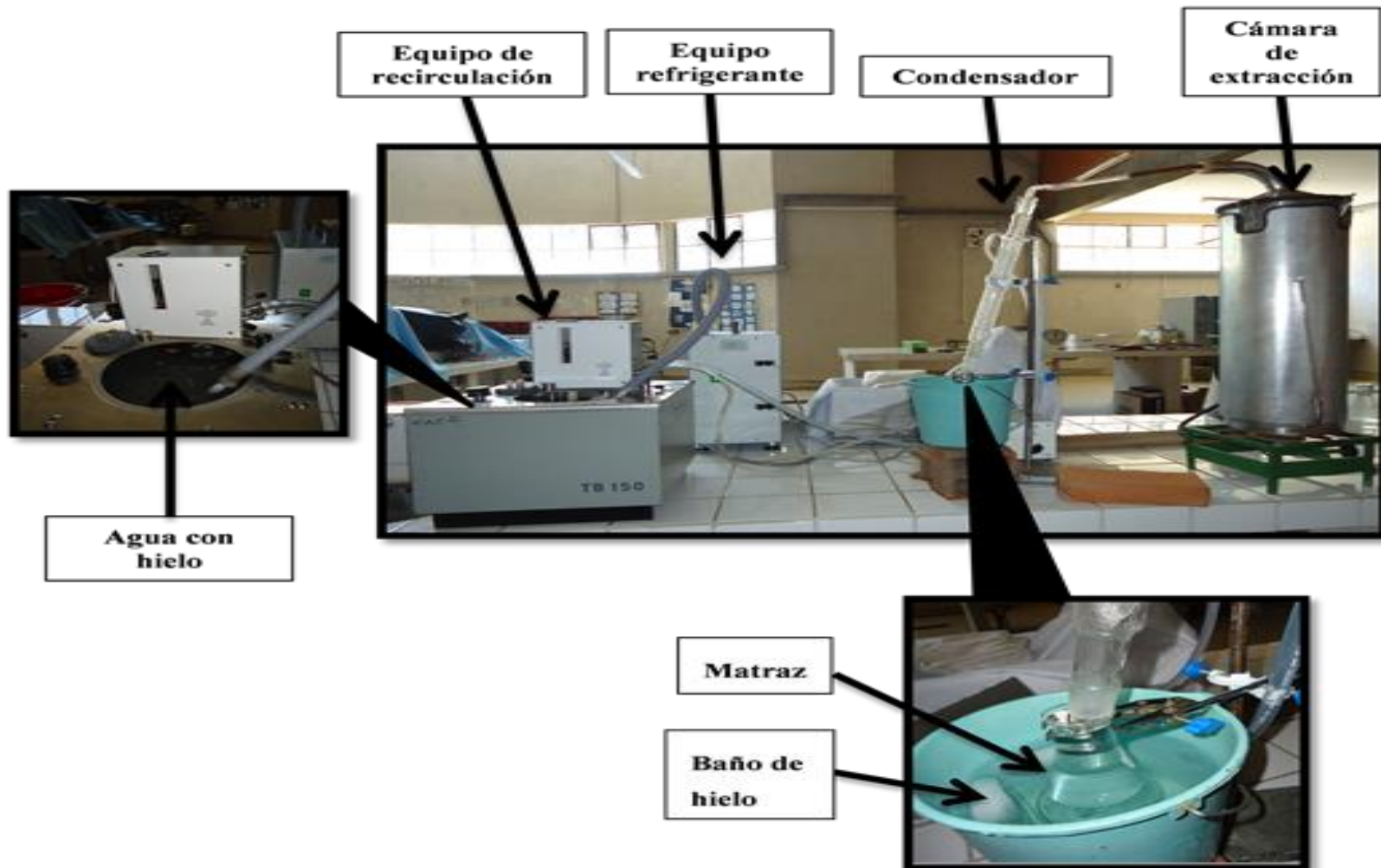
visible en el controlador del nivel de agua y así evitar inconvenientes. Se usan 4 litros de agua para cada una de las extracciones.

3.3.1.7.3 Proceso de destilación

Fijadas las condiciones de operación del equipo, se inicia la destilación. El procedimiento es el siguiente:

- Armar el equipo de destilación como se muestra en la figura 3-17.
- Llenar la cámara con 4 litros de agua.
- Pesar los tres canastillos vacíos registrando los resultados.
- En cada canastillo cargar 200 g. de semillas trituradas y seleccionadas según el tamaño requerido.
- Introducir los canastillos cargados en la cámara de extracción y cerrar la tapa.
- Encender la hornilla al nivel de potencia medio para iniciar el calentamiento del agua dentro de la cámara de extracción, registrando la hora de encendido. Controlar el aumento de la temperatura del agua con el termómetro inferior y registrar la hora cuando llega al punto de ebullición, que significa el fin de la etapa de acondicionamiento y el inicio de la etapa de extracción.
- Durante la etapa de extracción el vapor asciende por la cámara pasando a través de las semillas trituradas y arrastra el aceite esencial.

Figura 3-17: Equipo de destilación



3.3.1.8 Condensación

Uno de los factores del diseño experimental planteado es el intervalo de tiempo de extracción. Se fijaron tres niveles de cuarenta minutos cada uno hasta terminar la extracción al cabo de dos horas

En la etapa de condensación, la mezcla de vapores de agua y aceite esencial que sale de la cámara de extracción ingresa al condensador y por intercambio de calor con una corriente de agua fría pasa a la fase líquida. La mezcla líquida de agua y aceite esencial se recoge a la salida del condensador en matraces diferentes que corresponden a cada intervalo de tiempo de extracción.

El condensador está conectado al equipo de recirculación que contiene agua fría por medio de dos mangueras. La primera lleva el agua fría hasta el condensador y la segunda devuelve el agua a mayor temperatura al equipo de recirculación, donde será enfriada nuevamente usando el equipo de refrigeración y adicionando hielo en cantidades necesarias.

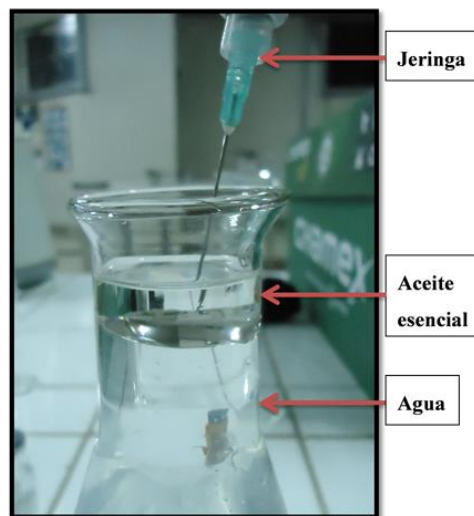
El equipo de recirculación, el equipo refrigerante y el condensador se muestran en la figura 3-17.

3.3.1.9 Separación de fases y cálculo del rendimiento

La casi inmiscibilidad del aceite esencial en el agua y las diferencias de densidad entre ambos producen la separación de fases, acumulándose el aceite en la capa superior. El matraz donde se recibe la mezcla líquida agua-aceite se sumerge en un baño de hielo como se observa en la figura 3-17, con el fin de ayudar a la separación de las fases.

La capa de aceite esencial se extrae con una jeringa plástica de 5 ml, midiendo su volumen para calcular el rendimiento, como se muestra en la figuras 3-18 y 3-19. Luego se guarda en frascos limpios pequeños hasta la etapa de purificación.

Figura 3-18: Separación del aceite esencial



Fuente: Elaboración propia, 2013

Figura 3-19: Medición del volumen de aceite esencial para el cálculo del rendimiento



Fuente: Elaboración propia, 2013

Los rendimientos obtenidos en cada ensayo de acuerdo al diseño factorial planteado se presentan en la tabla IV-11 del capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión.

3.3.1.10 Purificación del aceite esencial

Si bien se separa el aceite del agua usando cuidadosamente una jeringa, aún pueden quedar gotas minúsculas de agua. Para la determinación de propiedades fisicoquímicas y análisis cromatográfico es de mucha importancia tener un aceite puro, por este motivo es necesario purificar el aceite mediante la congelación del agua o usando químicos higroscópicos que funcionan como desecantes.

El sulfato de sodio anhidro Na_2SO_4 es una sal inorgánica cristalina e inodora, con buena solubilidad en el agua pero mala solubilidad en sustancias orgánicas, por lo tanto es usado como desecante en el laboratorio y la industria química. Tiene apariencia de polvo como se muestra en la figura siguiente.

Figura 3-20: Sulfato de sodio anhidro

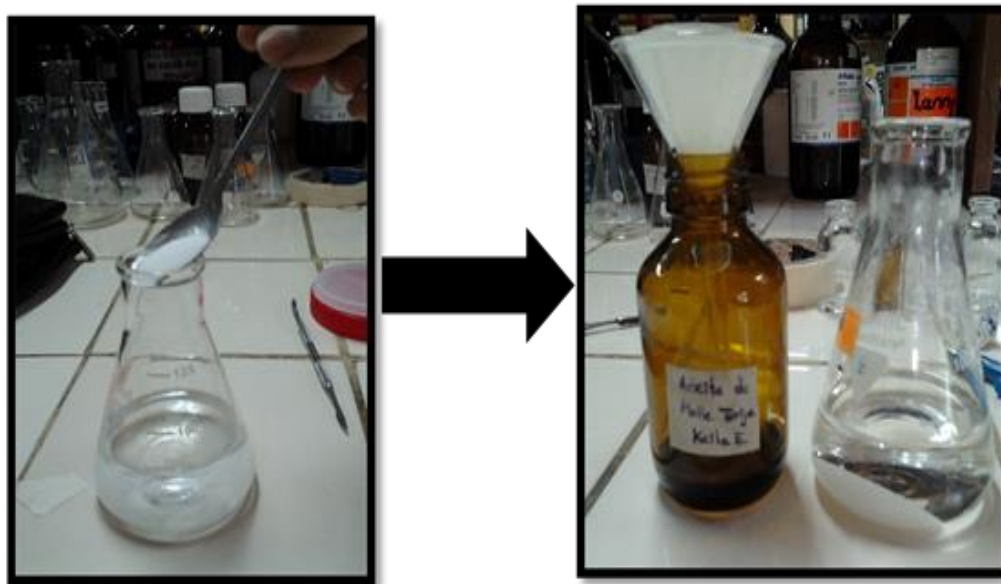


Fuente: Elaboración propia, 2013

Para purificar el aceite esencial de semillas de molle obtenido en todas las extracciones, se añade Na_2SO_4 al aceite en un matraz limpio y se agita con una varilla de vidrio. Se observa la formación de piedras de sulfato de sodio decahidratado $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Debe añadirse más sulfato de sodio hasta llegar a la saturación, momento en el que se observa polvo suelto dentro del aceite. Se deja reposar durante media hora para que los sólidos se depositen en la parte inferior del matraz.

Posteriormente se filtra el aceite usando un embudo de vidrio pequeño y papel filtro.

Figura 3-21: Purificación del aceite esencial de semillas de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.1.11 Almacenamiento y conservación

Los aceites esenciales son muy volátiles y frágiles, por lo que son necesarios ciertos cuidados para preservarlos y mantenerlos inalterados. Estos cuidados se detallan a

continuación y deben ser aplicados con cualquier aceite esencial, independientemente del método utilizado para su extracción.

- Colocar en frasco de vidrio, nunca de plástico ya que puede dañar al aceite con tóxicos químicos. El vidrio debe ser oscuro (ámbar) para evitar que la luz altere el aceite.
- Cerrar el frasco herméticamente con una tapa rosca, a presión o un corcho para que el aceite no se evapore ni entre en contacto con el aire que puede modificar sus propiedades.
- Almacenar en lugar fresco y oscuro, ya que los aceites esenciales son inflamables y sensibles a la luz.
- Etiquetar con el respectivo nombre y fecha.

Un aceite así almacenado puede almacenarse en buenas condiciones hasta 6 meses, garantizando a los consumidores la conservación de sus propiedades.

En la siguiente imagen se muestra el aceite esencial de semillas de molle de Tarija almacenado según las indicaciones anteriores, en un frasco de vidrio color ámbar con tapa rosca y etiquetado.

Figura 3-22: Almacenamiento del aceite esencial de semillas de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.3.2 Tratamiento del residuo: semillas de molle agotadas

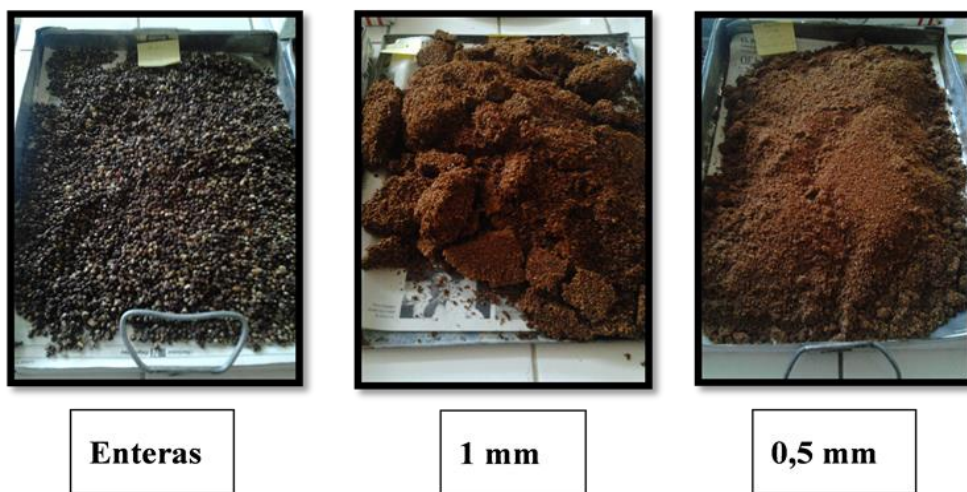
Al finalizar la extracción del aceite esencial se obtiene como materia de residuo semillas de molle agotadas en contenido de aceite esencial pero con un contenido de humedad mayor al inicial debido a la condensación de una parte del vapor de agua dentro de la cámara de extracción.

Una vez apagada la hornilla debe esperarse un tiempo prudencial al enfriamiento del equipo de destilación, se procede a retirar los canastillos con el residuo y se pesan registrando los resultados con el fin de calcular la cantidad de agua condensada, que corresponde a la diferencia de peso entre los canastillos con residuo húmedo y los canastillos con la carga inicial.

El residuo húmedo se extiende sobre papel periódico en bandejas de metal y se deja secar para darle un uso como abono natural.

En la imagen siguiente se muestran los residuos separados por tamaño, es decir las semillas enteras, las semillas trituradas de 1 mm y las semillas trituradas de 0,5 mm.

Figura 3-23: Residuo – Semillas de molle agotadas



Fuente: Elaboración propia, 2013

Al vaciar el residuo de los canastillos se observa lo siguiente:

- Las semillas enteras a pesar de estar mojadas siguen sueltas sin aglutinarse.
- Las semillas trituradas de 1 mm forman varios terrones pequeños y medianos que se deshacen al tocarlos, lo que significa que no están muy compactados. La mayoría de las semillas siguen sueltas.
- Las semillas trituradas de 0,5 mm se agrupan formando terrones grandes muy compactos que se pueden agarrar con las manos y no se deshacen. También quedan semillas sueltas como tierra pero la mayoría está formando la masa compacta.

Estas observaciones son de importancia pues el hecho de que existan terrones muy compactos de semillas en el residuo influye durante la extracción, dificultando el paso del vapor a través de la masa compactada y generando mayor reflujo. Esto altera el rendimiento del aceite, por cuanto cantidades importantes del mismo vuelven al fondo del equipo de destilación.

En la tabla IV-12 del capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión, se detallan las cantidades de agua que fueron retenidas por las semillas de diferentes tamaños. Una mayor cantidad de agua retenida significa un mayor reflujo interno que puede estar relacionado con una disminución del rendimiento.

3.4 Caracterización del aceite esencial de semillas de molle obtenido en Tarija e identificación de sus componentes.

3.4.1 Características organolépticas

Una vez obtenido el aceite esencial de semillas de molle se procede a analizar sus características organolépticas, las cuales son el color, olor y sabor.

- Color: Por simple observación se registra el color del aceite, el cual es amarillo muy pálido.
- Olor: Se acerca el frasco que contiene el aceite a la nariz para percibir el olor, este es un olor a pimienta penetrante y muy fuerte.
- Sabor: Se sacan del frasco unas gotas de aceite con la ayuda de una varilla de vidrio y se toca levemente con un dedo para luego acercar a la punta de la lengua. El sabor que se percibe es muy picante, como al morder un grano de pimienta.

En el capítulo IV correspondiente a Resultados y Discusión se comparan estos resultados con los datos de bibliografía sobre aceite obtenido en otros lugares.

3.4.2 Características fisicoquímicas

La medición de los parámetros: densidad relativa, índice de refracción y rotación óptica se realiza en los laboratorios N° 1 y N° 2 del Centro Tecnológico Agroindustrial CTA de la Universidad Mayor de San Simón en la ciudad de Cochabamba, siguiendo los procedimientos establecidos por este centro.

3.4.2.1 Densidad relativa

Para la determinación de la densidad relativa del aceite obtenido se usa el picnómetro de vidrio de la figura 3-24. El procedimiento es el siguiente:

- Verificar el estado del picnómetro. Debe estar completamente limpio y seco.
- Enfriar el picnómetro vacío hasta 20°C. Una vez alcanzada esta temperatura pesar en una balanza analítica, usando cuatro decimales, cuidando siempre que esté limpio y seco. Realizar esta operación tres veces registrando los pesos.
- Llenar el picnómetro con agua destilada y filtrada, y enfriar hasta 20°C. A esta temperatura pesar en la balanza analítica, repitiendo tres veces.
- Secar completamente el picnómetro con la ayuda de una secadora de cabello. Luego llenar con el aceite de semillas de molle y se enfría hasta 20°C cuidando que no existan burbujas de aire dentro del picnómetro. Pesar en la balanza tres veces.

Con los datos obtenidos calcular la densidad usando la ecuación 3.4.1. El resultado final es el promedio de las tres densidades obtenidas.

$$\rho_r = \frac{\rho_{aceite}}{\rho_{agua}} = \frac{\frac{m_{aceite}}{v}}{\frac{m_{agua}}{v}} = \frac{m_{picnómetro\ con\ aceite} - m_{picnómetro\ vacío}}{m_{picnómetro\ con\ agua} - m_{picnómetro\ vacío}} \quad (\text{Ec. 3-1})$$

Figura 3-24: Picnómetro de vidrio con termómetro



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.4.2.2 Índice de refracción

Para la medición del índice de refracción se usa un refractómetro de ABBE como el de la figura 3-25. El procedimiento es el siguiente:

- Limpiar el prisma del equipo con agua destilada.
- Colocar unas gotas de agua destilada en el prisma y calibrar el equipo.
- Una vez calibrado, secar el agua y colocar gotas de aceite para realizar la medición.
- Realizar tres mediciones y el resultado final es el promedio de las mismas.

Figura 3-25: Refractómetro de ABBE



Fuente: www.kruess.com, 2013

3.4.2.3 Rotación óptica

Para medir la rotación óptica del aceite se usa el polarímetro de la figura 3-26. El procedimiento es el siguiente:

- Realizar la calibración con agua, llenando el tubo y secándolo perfectamente antes de introducirlo al equipo. Verificar que no existan fugas ni burbujas.
- Girar el ángulo de polarización hasta que se observa las dos zonas semi sombreadas con igual intensidad, entonces oprimir el botón azul (lo que corresponde a cero, cuyo ángulo de rotación pertenece al agua).
- Sacar el tubo, secar perfectamente y llenar con aceite. Girar el ángulo de polarización hasta observar las dos zonas con igual intensidad, entonces registrar el ángulo que aparece en la pantalla digital del equipo.
- Realizar el procedimiento con aceite tres veces, el resultado a reportar es el promedio de los mismos.

Figura 3-26: Polarímetro



Fuente: Elaboración propia, 2013

3.4.3 Análisis de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC/MS

Los análisis de GC/MS se realizan en el CTA con el fin de conocer cualitativa y cuantitativamente los principales componentes del aceite esencial de semillas de molle obtenido en Tarija.

En el anexo 2 se presenta la ficha de análisis GC/MS y el informe con los resultados de composición del aceite de semillas de molle de Tarija, en el cual se reportan 8 compuestos mayoritarios: α – pineno, α – felandreno, β – felandreno, β – Mirceno, Canfeno, Silvestreno, 1 metil, 2(metil) etil benceno y 6,6 dimetil-2 metilenbicyclo [3.1.1] heptano.

En la tabla IV-20 del capítulo IV: Resultados y Discusión se comparan estos resultados con los datos de composición del aceite esencial de semillas de molle obtenido por Carballo en Cochabamba.

3.5 Balance de materia y energía del proceso

Para cada una de las extracciones se registran en tablas los tiempos empleados, las condiciones de materia prima y residuo, las condiciones de las corrientes de proceso, y los volúmenes de los productos. Estos datos sirven para realizar el balance de materia y energía, sin embargo se usan solo aquellos que correspondan a la extracción que proporciona el mayor rendimiento en aceite esencial, con el fin de determinar las condiciones óptimas de proceso. De acuerdo a la tabla IV-11 del capítulo IV: Resultados y Discusión, el mejor rendimiento es de 23 ml que corresponde a la experiencia realizada con semillas trituradas de 1 mm en la segunda repetición. Entonces se usan todos los datos registrados para dicha experiencia, los cuales se muestran a continuación en la tabla III-2.

Tabla III-2: Datos de la extracción que presenta el mejor rendimiento

Condiciones de los equipos		
Rendimiento del molino manual	η_{molino}	89%
% de rechazo del tamiz vibratorio para partículas de 1 mm	η_{tamiz}	56,2%
Tiempos empleados en la extracción		
Tiempo de acondicionamiento		35 min
Tiempo de extracción		120 min

Condiciones de materia prima y residuo		
Masa de cascarilla		74,33 g
Tamaño de partícula		1 mm
Masa total de semillas cargada a la torre		600 g
Masa total residuo		659,7 g
Condiciones de las corrientes de proceso		
Masa de agua cargada a la torre	m	4000 g
Temperatura inicial agua en la torre	T_{inicial}	22 °C
Temperatura del vapor	T_{vapor}	93°C
Masa de agua condensada	$m_{\text{agua condensada}}$	1720 g
Temperatura del condensado	$T_{\text{condensado}}$	22°C
Volumen de aceite obtenido	V_{aceite}	23 ml
Densidad del aceite	ρ_{aceite}	0,8392 g/ml
Masa de aceite obtenido	m_{aceite}	19,3 g
Flujo másico de agua de refrigeración		18 g/s
Temperatura de entrada del agua de refrigeración	T_{entrada}	11°C
Temperatura de salida del agua de refrigeración	T_{salida}	17°C

Fuente: Elaboración propia, 2013

3.5.1 Balance de materia

El diagrama de flujo de la figura 3-27 muestra las corrientes del proceso y los equipos que intervienen en la extracción del aceite esencial y en la tabla III-3 se especifican los nombres de dichas corrientes.

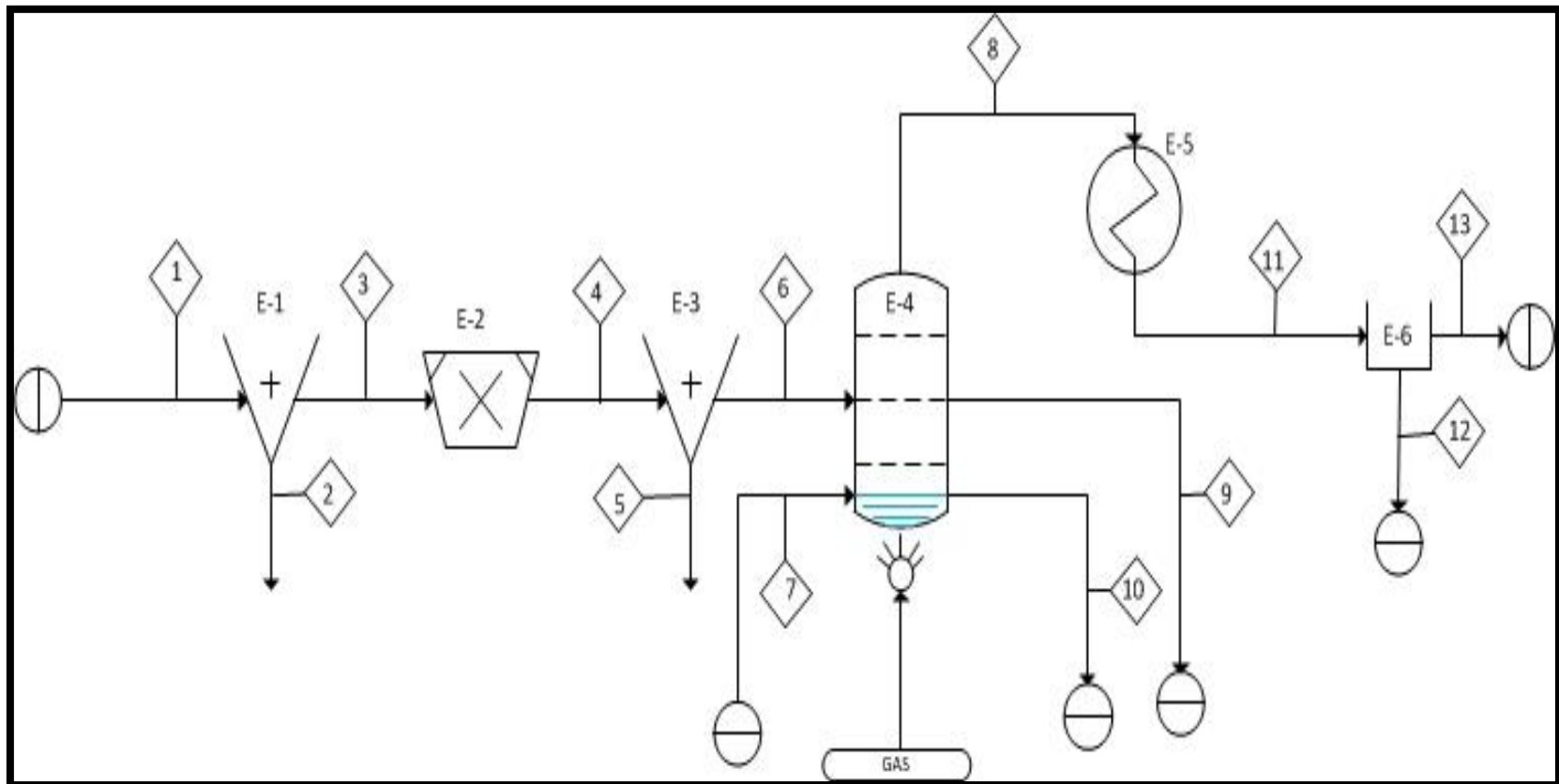
Tabla III-3: Corrientes de proceso

Corriente	Especificación	Corriente	Especificación
C ₁	Frutos maduros	C ₈	Mezcla de vapores
C ₂	Cascarilla	C ₉	Residuo
C ₃	Semillas enteras	C ₁₀	Descarga de agua
C ₄	Semillas trituradas	C ₁₁	Mezcla de condensados
C ₅	Semillas trituradas \neq 1 mm	C ₁₂	Agua condensada
C ₆	Semillas trituradas de 1 mm	C ₁₃	Aceite esencial
C ₇	Entrada de agua a la torre		

Fuente: Elaboración propia, 2013

No todos los valores de las corrientes son conocidos, por lo que es necesario realizar varios cálculos para completar el balance de materia, los mismos se presentan en el capítulo IV correspondiente a Resultados y Discusión.

Figura 3-27: Diagrama de flujo de equipos del proceso de extracción de aceite esencial de semillas de molle



E-1 Tamiz manual E-2 Molino manual E-3 Tamiz vibratorio E-4 Torre de destilación E-5 Condensador E-6 Matraz separador

Fuente: Elaboración propia, 2013

3.5.2 Balance de energía en la torre de destilación

Dentro de la torre de destilación se producen dos fenómenos, el calentamiento del agua hasta la temperatura de ebullición y la generación de vapor. Para realizar estas operaciones se necesitan el calor sensible Q_1 y el calor latente Q_2 respectivamente, siendo la suma de estos el calor total requerido dentro de la torre para extraer el aceite esencial, Q_t . En los cálculos se desprecian las pérdidas de calor hacia el exterior.

De la tabla III-2 se obtienen los datos necesarios para calcular Q_1 pero no se conoce el valor del calor latente de vaporización del agua a 93°C , $\lambda_{\text{vaporización}}$, necesario para calcular Q_2 . Entonces se calcula primero la potencia de la hornalla a gas dividiendo el calor sensible Q_1 entre el tiempo de acondicionamiento registrado en la tabla III-2.

Como la potencia de la hornalla es la misma en la etapa de calentamiento del agua y en la de generación de vapor, se puede calcular el calor latente Q_2 multiplicando esta potencia por el tiempo de extracción obtenido de la tabla III-2.

Del balance de materia se tiene el dato de la masa de vapor generado dentro de la cámara de extracción, m_{vapor} , y dividiendo el Q_2 entre esta masa se encuentra el valor de $\lambda_{\text{vaporización}}$ a 93°C .

Todos estos cálculos se presentan en el capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión.

3.5.3 Balance de energía en el condensador

En el condensador se da un fenómeno de transferencia de calor: el calor cedido por el vapor al condensarse es recibido por el agua de refrigeración elevando su temperatura.

Los dos calores Q_{cedido} y Q_{ganado} se calculan obteniendo los datos necesarios de la tabla III-2 y del balance de materia. Los resultados son diferentes, el calor cedido

tiene un valor más alto que el calor ganado lo que significa que no todo el calor que resulta de la condensación del vapor es absorbido por el agua de enfriamiento. Por lo tanto se procede a calcular el porcentaje de transferencia de calor en el condensador para saber qué porcentaje del calor cedido es transferido al agua de enfriamiento.

Todos estos cálculos se detallan en el capítulo IV correspondiente a Resultados y Discusión.

3.5.4 Cantidad de combustible utilizado

Para proporcionar el calor necesario para la extracción del aceite esencial se emplea una hornalla a gas natural de tamaño mediano. Según el Manual de Anafes LONGVIE, una hornalla a gas mediana tiene una potencia máxima de 1505 Kcal/hr. Sin embargo, como se explica en el punto 3.3.1.7.2 Condiciones de operación del equipo, se ve por conveniente que la hornalla funcione a una potencia media para no sobrepasar la capacidad de enfriamiento del condensador.

Por lo tanto se tienen dos potencias para la hornalla, la potencia nominal de 1505 Kcal/hr y la potencia real calculada en el balance de energía en la torre de destilación igual a 487,136 Kcal/hr.

Para calcular el volumen de gas natural usado en la extracción se emplea la potencia real de la hornalla, el tiempo total del proceso de extracción y el poder calorífico del gas natural.

Este cálculo se muestra en el capítulo IV que corresponde a Resultados y Discusión.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Características de la materia prima: semillas de molle

4.1.1 Características físicas

En la tabla IV-1 se presentan los resultados de la caracterización física de los frutos y semillas de molle de Tarija, comparando con datos de bibliografía de otras partes del mundo.

Tabla IV-1: Características físicas de frutos y semillas de molle

Característica física	Tarija		Perú (Llanos K.S.)		España (Botanical Online)	
	Frutos	Semillas	Frutos	Semillas	Frutos	Semillas
Forma	Redonda	Redonda	Redonda	Redonda	Redonda	Redonda
Tamaño* Diámetro en mm	4,2	3,4	4,7	2,9	4-7	3-5
Textura	Lisa	Rugosa	Liso	Rugoso	Liso	Rugoso
Color	Rosado	Café	Rosáceo	café	Rojizo	Café
Olor	Suave y picante	Penetrante y picante	----	----	----	----

* Valores promedio

Fuente: Elaboración propia, 2013

Como se puede observar en la tabla tanto la forma, textura como el color de los frutos y semillas de Tarija coinciden con los datos de España y Perú. El tamaño promedio apenas varía con el de los frutos y semillas de Perú y se encuentra dentro de los rangos registrados para frutos y semillas de España. Esto significa que no existe una diferencia significativa entre las características físicas de los frutos y semillas de molle de diferentes lugares del mundo, aún menos entre los frutos y semillas de la provincia Cercado de Tarija, por lo que se confirma que el método de recolección al azar que se empleó y la inclusión de las subespecies de molle son válidas.

4.1.2 Contenido de humedad y cenizas

El analizador infrarrojo SARTORIUS MA 100 usado para determinar la cantidad de humedad de las semillas de molle ofrece la posibilidad de registrar la variación del porcentaje de humedad evaporada con el tiempo gracias a su pantalla digital donde se puede visualizar la información. La temperatura de secado es $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ y la muestra es de 5 g. En la tabla siguiente se presentan los datos registrados.

Tabla IV-2: Datos de variación del porcentaje de humedad evaporada con el tiempo

Tiempo (min)	% H	Tiempo (min)	% H	Tiempo (min)	% H
2	4,44	16	9,04	30	10,06
4	6,03	18	9,25	32	10,15
6	6,90	20	9,43	34	10,24
8	7,61	22	9,60	34,5	10,26
10	8,10	24	9,72	35	10,29
12	8,48	26	9,85	35,5	10,29
14	8,80	28	9,96	35,8	10,29

Fuente: Elaboración propia, 2013

Como se observa en la tabla IV-2, a partir de los 35 minutos el porcentaje de humedad evaporada se mantiene constante por lo tanto se detiene el proceso de secado y se anotan los siguientes resultados que aparecen en la pantalla del equipo.

Tabla IV-3: Resultados del análisis de humedad

% Humedad	10,29 %
% Peso seco	89,71 %
Pérdida de peso	0,527 g
Residuo	4,473 g

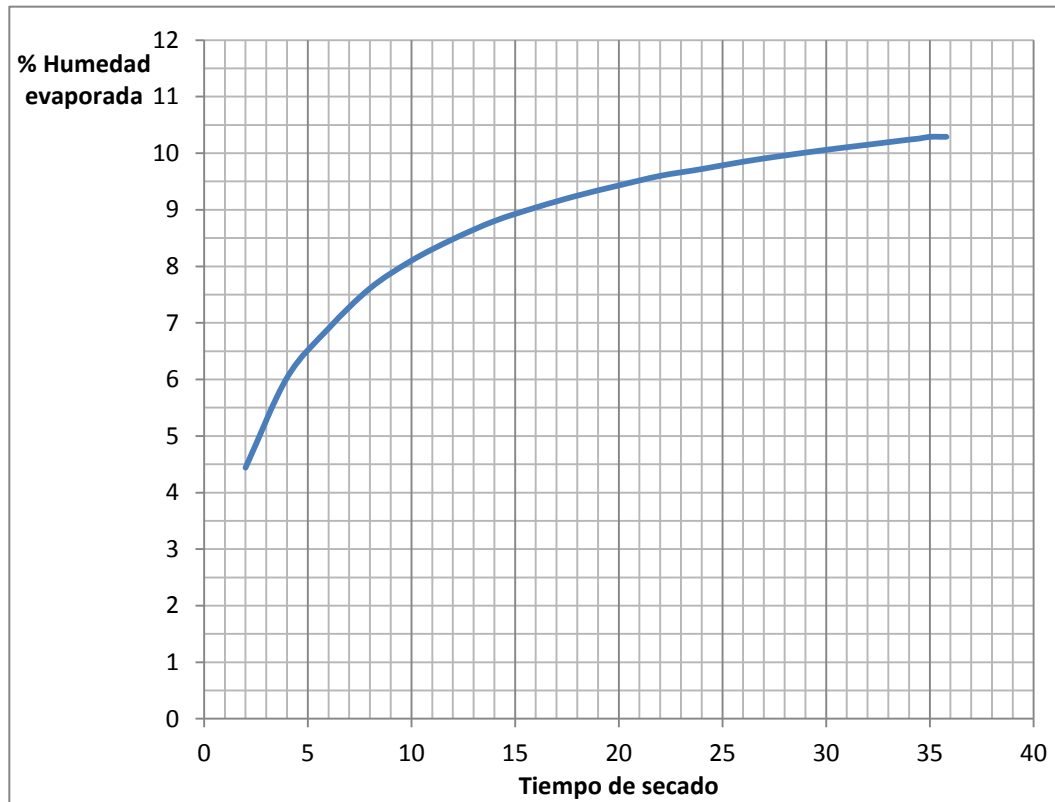
Fuente: Elaboración propia, 2013

De acuerdo a estos resultados, el porcentaje de humedad de 10,29 % equivale a los 0,527 g de pérdida de peso en la muestra. Esto quiere decir que la muestra fue perdiendo peso a lo largo del proceso de secado a medida que se evaporaba el agua que contenía, hasta que en el minuto 35 se detiene la evaporación y la pérdida de peso y los valores se vuelven constantes.

Por su parte, el porcentaje de peso seco de 89,71% equivale a los 4,473 g de residuo, refiriéndose con estos términos a la cantidad de muestra que queda después de evaporar toda el agua que contenía.

Con los datos de la tabla IV-2 se construye la curva de porcentaje de humedad evaporada vs tiempo de secado que se presenta a continuación.

Figura 4-1: Curva de porcentaje de humedad evaporada vs tiempo de secado



Fuente: Elaboración propia, 2013

En la curva se observa que a los 2 minutos de iniciado el proceso de secado el porcentaje de humedad que se evapora de la muestra es igual a 4,44%, equivalente a 0,222 g de pérdida de peso en la muestra.

El secado continúa y desde el minuto 30 se puede ver en la figura que la pendiente de la curva disminuye, volviéndose una línea recta a partir del minuto 35, donde se registra el resultado final de 10,29% de humedad equivalente a 0,527 g de pérdida de peso en la muestra.

Los resultados finales de los análisis de humedad y cenizas de las semillas de molle de Tarija se comparan con datos de Cochabamba en la siguiente tabla.

Tabla IV-4: Porcentajes de humedad y cenizas de semillas de molle

Tarija		Cochabamba (Sahonero R.,1986)	
Factor	Porcentaje	Factor	Porcentaje
Humedad	10,29%	Humedad	2,05%
Cenizas	4,56%	Cenizas	10,2%

Fuente: Elaboración propia, 2013

De la tabla se observa que los porcentajes de humedad y cenizas de las semillas de Tarija varían respecto a los de las semillas de Cochabamba.

Con relación a la humedad los valores pueden variar dependiendo de las condiciones y tiempo de secado que se emplee. En este estudio se secaron las semillas por 4 semanas a temperatura ambiente bajo sombra en el mes de septiembre, y la diferencia con el dato de Sahonero puede deberse a que las condiciones de secado fueron diferentes, en otra época del año con diferencias de temperatura y humedad del ambiente y el hecho mismo de que el estudio fue realizado en un lugar diferente a Tarija.

Respecto a la cantidad de cenizas, el porcentaje obtenido para las semillas de Tarija es menor a las de Cochabamba lo que significa un menor contenido de materia inorgánica. Esto podría deberse a la diferente composición de los suelos donde se encuentran los árboles de molle, que pueden contener mayor o menor cantidad de sales minerales como carbonatos y fosfatos de sodio y calcio, lo que afectaría a la cantidad de materia inorgánica presente en las semillas.

4.2 Influencia de la granulometría de las semillas y los intervalos de tiempo de extracción sobre el rendimiento del aceite esencial.

4.2.1 Niveles del factor Granulometría

Los resultados del análisis granulométrico realizado con 100 g. de semillas de molle enteras se muestran en la siguiente tabla.

Tabla IV-5: Análisis granulométrico de semillas de molle enteras

N° de malla (mm)	Peso de malla vacía (g)	Peso de malla con muestra (g)	Peso de muestra (g)	Porcentaje (%)
5	493	493,25	0,25	0,25
4	455,5	464,25	8,75	8,75
2	434,5	525,5	91	91
1	433,3	433,3	0	0
0,5	443,3	443,3	0	0
0,25	417	417	0	0
0,063	388,7	388,7	0	0
Bandeja	464	464	0	0

Fuente: Elaboración propia, 2013

De la tabla IV-5 se observa que el 0,25 % de las semillas es rechazado por el tamiz de malla de 5 mm, el 8,75 % de las semillas es rechazado por el tamiz de malla de 4 mm y el 91 % de la muestra es rechazado por el tamiz de malla de 2 mm, significando una mayoría de semillas de tamaño mayor a 2 mm pero menor a 4 mm.

De acuerdo a este resultado, se eligen los niveles para el factor G, pretendiendo reducir el tamaño de las semillas a la mitad en cada nivel. El nivel +1 es la semilla entera rechazada por el tamiz de malla de 2 mm, el nivel 0 es la semilla triturada y rechazada por el tamiz de malla de 1 mm y el nivel -1 es la semilla triturada y rechazada por el tamiz de malla de 0,5 mm.

4.2.2 Posiciones óptimas de ajuste de los discos del molino para la trituración de las semillas de molle.

Los resultados de los análisis granulométricos de los productos triturados con las 4 posiciones de ajuste del molino son los siguientes:

Tabla IV-6: Análisis granulométrico – posición 1 de ajuste del molino

N° de malla (mm)	Peso de malla vacía (g)	Peso de malla con muestra (g)	Peso de muestra (g)	Porcentaje (%)
5	493	493,2	0,2	0,2
4	455,5	462,5	7	7
2	434,5	501,4	66,9	66,9
1	433,3	457	23,7	23,7
0,5	443,3	445,4	2,1	2,1
0,25	417	417	0	0
0,063	388,7	388,7	0	0
Bandeja	464	464	0	0

Fuente: Elaboración propia, 2013

Tabla IV-7: Análisis granulométrico – posición 2 de ajuste del molino

N° de malla (mm)	Peso de malla vacía (g)	Peso de malla con muestra (g)	Peso de muestra (g)	Porcentaje (%)
5	493	493,2	0,2	0,2
4	455,5	461,7	6,2	6,2
2	434,5	494,1	59,6	59,6
1	433,3	463,8	30,5	30,5
0,5	443,3	446,6	3,3	3,3
0,25	417	417	0	0
0,063	388,7	388,7	0	0
Bandeja	464	464	0	0

Fuente: Elaboración propia, 2013

Tabla IV-8: Análisis granulométrico – posición 3 de ajuste del molino

N° de malla (mm)	Peso de malla vacía (g)	Peso de malla con muestra (g)	Peso de muestra (g)	Porcentaje (%)
5	493	493	0	0
4	455,5	456,8	1,3	1,3
2	434,5	464,9	30,4	30,4
1	433,3	489,5	56,2	56,2
0,5	443,3	454,9	11,6	11,6
0,25	417	417,3	0,3	0,3
0,063	388,7	388,7	0	0
Bandeja	464	464	0	0

Fuente: Elaboración propia, 2013

Tabla VI-9: Análisis granulométrico – posición 4 de ajuste del molino

N° de malla (mm)	Peso de malla vacía (g)	Peso de malla con muestra (g)	Peso de muestra (g)	Porcentaje (%)
5	493	493	0	0
4	455,5	456,3	0,8	0,8
2	434,5	457,6	23,1	23,1
1	433,3	464,6	31,3	31,3
0,5	443,3	484,4	41,1	41,1
0,25	417	420,5	3,5	3,5
0,063	388,7	388,7	0	0
Bandeja	464	464	0	0

Fuente: Elaboración propia, 2013

Analizando los resultados de las tablas se encuentra que el mejor rendimiento para semillas de 1 mm se obtiene con la posición 3, la cual proporciona un rendimiento de 56,2%. Para semillas de 0,5 mm el mejor rendimiento se obtiene con la posición 4, la cual proporciona un rendimiento de 41,1 %.

4.2.3 Niveles del factor intervalos de tiempo de extracción

Los datos obtenidos para realizar la curva de extracción del aceite esencial de semillas de molle se presentan en la siguiente tabla.

Tabla IV-10: Datos obtenidos para la curva de extracción del aceite esencial de semillas de molle

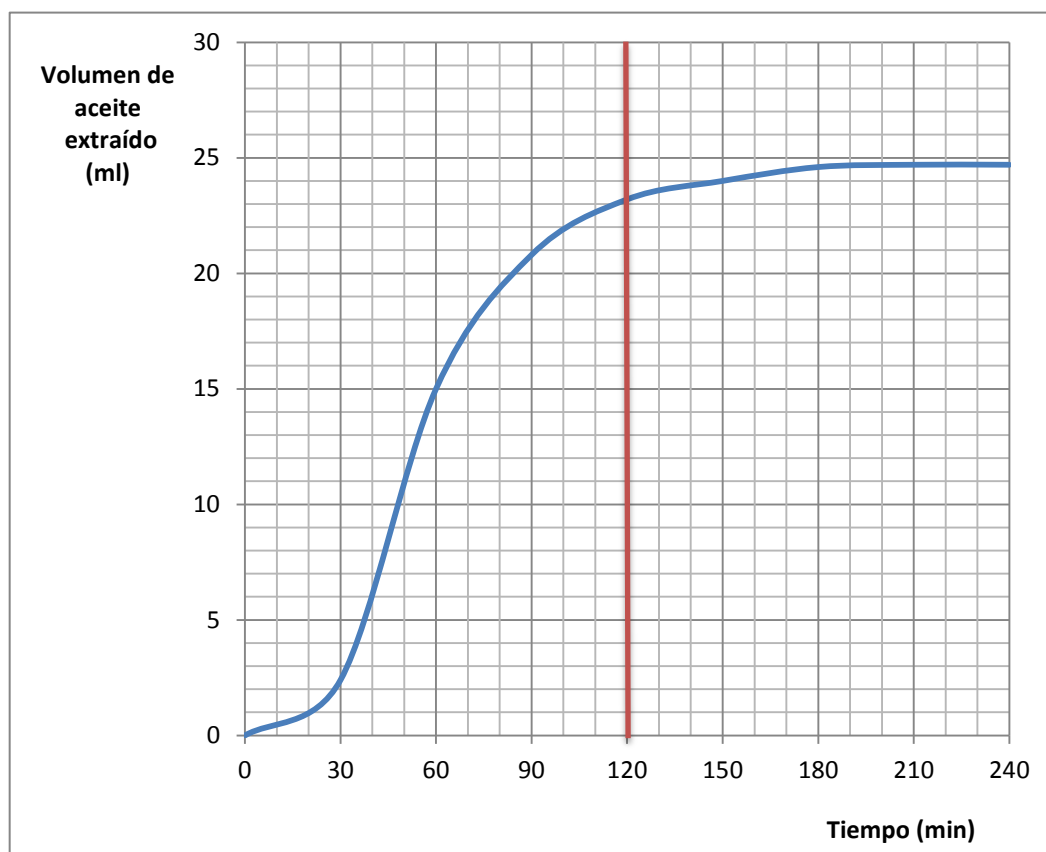
Tiempo (min)	Volumen de aceite extraído por intervalo de 30 minutos (ml)	Volumen de aceite acumulado (ml)
0	0	0
30	2,4	2,4
60	12,6	15
90	5,8	20,8
120	2,4	23,2
150	0,8	24
180	0,6	24,6
210	0,1	24,7
240	0	24,7

Fuente: Elaboración propia, 2013

El volumen total de aceite obtenido es 24,7 ml al cabo de 4 horas de extracción. Transcurrido este tiempo, no se observa aumento del volumen de aceite en el matraz de recolección lo que significa el agotamiento de las semillas, dando por finalizado el proceso.

Con los datos de la tabla anterior se construye la curva de extracción de la figura 4-2.

Figura 4-2: Curva de extracción de aceite esencial de semillas de molle



Fuente: Elaboración propia, 2013

De la curva de extracción se anota lo siguiente:

La extracción del aceite es rápida hasta el minuto 60 donde se extraen 15 ml de aceite esencial equivalentes al 60,7% del total extraído. En la hora siguiente se extraen 8,2 ml más de aceite, lo que equivale al 33,2 % del total. Durante las dos horas siguientes hasta finalizar la extracción, se obtienen tan solo 1,5 ml más de aceite que significa el 6 % del total.

Se realiza un corte en la curva de extracción en el minuto 120, a partir del cual la pendiente va disminuyendo hasta volverse una recta en el minuto 210, lo que

significa que el rendimiento va disminuyendo hasta que se agotan las semillas y ya no se extrae más aceite.

Según estas observaciones, a partir de los 120 minutos de extracción no es recomendable realizar el gasto energético, que por supuesto implica un costo económico, para que funcione el equipo de destilación por 2 horas adicionales, ya que solo se extrae 1,5 ml de aceite lo cual no cubriría los costos para este tiempo adicional de extracción.

Por este motivo, se recomienda realizar la extracción hasta alcanzar los 120 minutos, para lo cual se fijan los tres niveles del factor T, dividiendo este tiempo en 3 intervalos de 40 minutos cada uno.

4.2.4 Rendimiento del aceite esencial de semillas de molle en Tarija

Los resultados de las extracciones según el diseño experimental planteado se registran en la siguiente tabla.

Tabla IV-11: Rendimientos de aceite esencial obtenidos en cada ensayo

N° de ensayo	G	T	Rendimiento (por 600 g de semillas)	Rendimiento (por 100 g de semillas) R	Rendimiento en 2 horas de extracción (por 600 g de semillas)	Rendimiento en 2 horas de extracción (por 100 g de semillas)
Primera repetición						
1	0,5 mm	Minuto 0-40	1,5 ml	0,250 ml	5,8 ml	0,967 ml
2		Minuto 40-80	3,4 ml	0,567 ml		
3		Minuto 80-120	0,9 ml	0,150 ml		
4	1 mm	Minuto 0-40	5,1 ml	0,850 ml	20,3 ml	3,383 ml
5		Minuto 40-80	12,3 ml	2,050 ml		
6		Minuto 80-120	2,9 ml	0,483 ml		
7	Entera	Minuto 0-40	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
8		Minuto 40-80	0 ml	0 ml		
9		Minuto 80-120	0 ml	0 ml		

Segunda repetición						
10	0,5 mm	Minuto 0-40	2,4 ml	0,400 ml	9 ml	1,5 ml
11		Minuto 40-80	5,2 ml	0,867 ml		
12		Minuto 80-120	1,4 ml	0,233 ml		
13	1 mm	Minuto 0-40	6 ml	1 ml	23 ml	3,833 ml
14		Minuto 40-80	13,5 ml	2,250 ml		
15		Minuto 80-120	3,5 ml	0,583 ml		
16	Entera	Minuto 0-40	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
17		Minuto 40-80	0 ml	0 ml		
18		Minuto 80-120	0 ml	0 ml		

Fuente: Elaboración propia, 2013

En la tabla se observan cuatro rendimientos:

- El primero se refiere al volumen de aceite extraído de los 600 g. de semillas cargadas a la torre.

- El segundo rendimiento se calcula en base al primero, dividiendo entre 6 para obtener el volumen de aceite que se obtiene por cada 100 g. de semillas, que es la variable respuesta a evaluar R.
- El tercer rendimiento toma en cuenta el tiempo total de extracción de dos horas que incluye los tres intervalos de cuarenta minutos y es la suma de los volúmenes de aceite obtenidos en cada intervalo a partir de 600 g. de semillas. Este se calcula para determinar la experiencia que presente el mejor rendimiento total, de manera que al realizar el balance de materia y energía se empleen los datos registrados para la misma, con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso.
- El cuarto rendimiento se refiere al total del aceite obtenido en las dos horas de extracción por cada 100 gr. de semillas. Este se usa para calcular el porcentaje de rendimiento promedio de las semillas.

En cuanto a los resultados, cabe destacar la disminución del rendimiento al triturar las semillas a un tamaño de 0,5 mm. Según información bibliográfica la molienda favorece el incremento del rendimiento, ya que al romper las semillas hay un mayor área de contacto entre la superficie que contiene el aceite y el flujo de vapor que lo arrastra. Sin embargo en la experiencia realizada se puede ver que el rendimiento efectivamente aumenta cuando se muele las semillas a un tamaño de 1 mm, pero al triturar más hasta 0,5 mm el rendimiento desciende. Las causas de esta disminución se analizan más adelante en el punto 4.2.5 Análisis del residuo.

De acuerdo a los resultados de la tabla IV-11 los mejores rendimientos al cabo de 2 horas de extracción se obtienen con las semillas trituradas de 1 mm. Se calcula el rendimiento promedio de ambas repeticiones:

$$\bar{R} = \frac{3,383+3,833}{2} = 3,608 \text{ ml} \quad (\text{Ec. 4-1})$$

Entonces el porcentaje de rendimiento del aceite esencial de semillas de molle en 2 horas de extracción es 3,608 %.

Según bibliografía de otros lugares del mundo, tabla II-9, el porcentaje de rendimiento de aceite esencial para los frutos de molle varía de 3 a 5 %, registrándose hasta un 7 % en Argentina. Por lo tanto el rendimiento obtenido con semillas de Tarija se encuentra dentro de los rangos esperados.

4.2.5 Análisis del residuo

En el capítulo III correspondiente a la Parte Experimental, punto 3.3.2 Tratamiento del Residuo, se explica que al descargar los residuos de los tamaños de semilla 1 mm y 0,5 mm se observa la presencia de terrones o aglutinaciones que durante la extracción dificultarían el paso del vapor a través de la materia vegetal.

El residuo está húmedo, a diferencia de la carga inicial, debido a la condensación del vapor dentro de la cámara de extracción. La cantidad de agua condensada y retenida por el residuo está relacionada con el grado de compactación de los terrones que se formaron, ya que a mayor compactación se dificulta más el paso del vapor y se produce un mayor reflujo interno. Esto también se relaciona con el rendimiento del aceite esencial, pues mientras más se dificulte el paso del vapor a través de la carga de semillas hay menos arrastre del aceite y por lo tanto disminuye el rendimiento.

En la siguiente tabla se calcula la cantidad de agua retenida en el residuo de cada tamaño por canastillo, que es igual a la diferencia entre el peso de los canastillos con residuo húmedo y el peso de los canastillos con carga inicial.

Tabla IV-12: Cantidad de agua retenida en el residuo por tamaño

Tamaño de semilla	Peso canastillos vacíos Gr			Peso canastillos con carga inicial gr			Peso canastillos con residuo húmedo Gr			Agua retenida por canastillo gr			Agua retenida Total gr
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
0,5 mm	301,2	291,9	300,1	501,2	491,9	500,1	539,8	544,3	519,3	38,6	52,4	19,2	110,2
1 mm	301,5	292	300,3	501,5	492	500,3	520,3	521,5	511,7	18,8	29,5	11,4	59,7
Entera 2 mm	301,1	291,9	300	501,1	491,9	500	514,2	527,7	507,6	13,1	35,8	7,6	56,5

Fuente: Elaboración propia, 2013

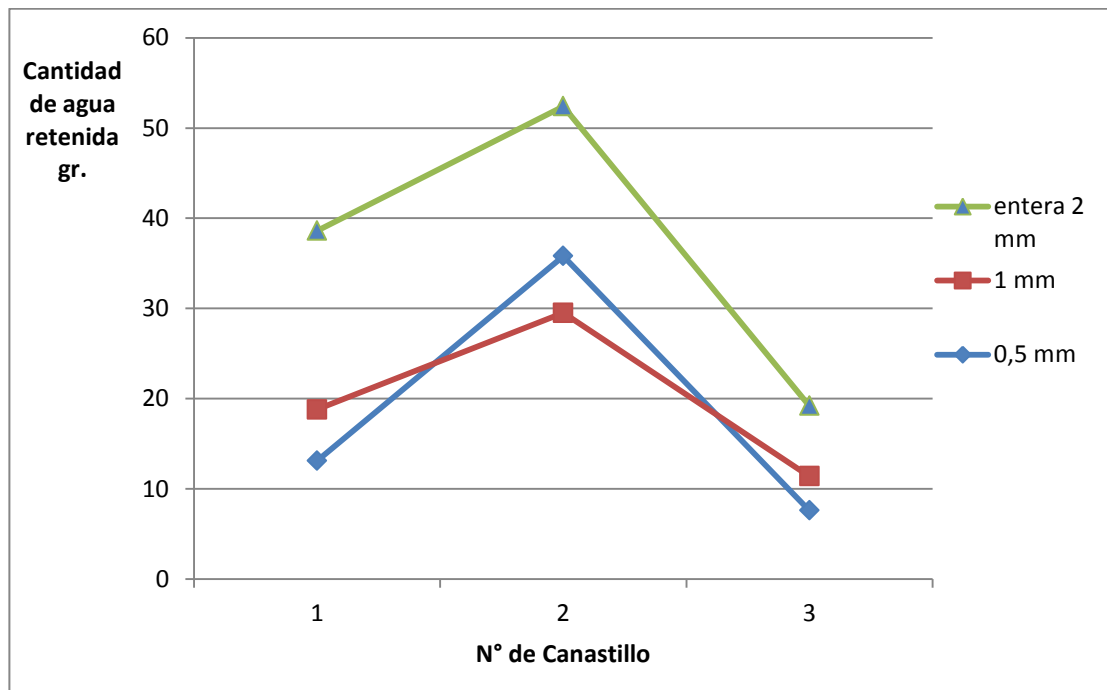
De la tabla se observa que el residuo que más agua retiene es el de semillas de 0,5 mm de tamaño. Este residuo, como se menciona en las observaciones del capítulo III, se encuentra formando terrones muy compactos lo que explica su mayor

contenido de agua por las razones arriba mencionadas y también coincide con la disminución del rendimiento, ya que al estar más compacta la masa de semillas impide el flujo del vapor que arrastra el aceite esencial.

Por su parte, se observa que el residuo de semillas de 1 mm retiene aproximadamente la mitad de agua que el residuo de 0,5 mm, porque si bien se encuentran terrones estos no son muy compactos y el vapor aún puede pasar arrastrando el aceite. Por último, el residuo de semillas enteras retiene menos cantidad de agua que los otros dos coincidiendo con la ausencia de aglomeraciones en el mismo.

Haciendo un análisis por canastillo, con los datos de la tabla IV-12 se construye la siguiente gráfica comparativa de las cantidades de agua retenidas.

Figura 4-3: Cantidades de agua retenidas por canastillo para cada tamaño de residuo



Fuente: Elaboración propia, 2013

En la gráfica se observa que en los tres casos, es decir el residuo de semilla entera, el de 1 mm y el de 0,5 mm, existe un mismo patrón de retención de agua en los canastillos. En el N° 1 se condensa y retiene una cantidad media de agua, en el N° 2 la cantidad es la más elevada de todas, y en el N° 3 la cantidad es la más baja. Esto puede explicarse de la siguiente manera. El primer canastillo está más cerca al agua hirviente que es la fuente de vapor, por lo que la presión del mismo lograría hacer que el vapor pase a través de la carga sin que se condense mucha cantidad de agua. En cambio, el segundo canastillo se encuentra más alejado de la superficie hirviente y el vapor que llega no tiene la presión suficiente para atravesar la carga entonces se condensa mayor cantidad de agua en ese nivel. Al tercer canastillo ya no llega todo el vapor que debería porque se fue condensando en los niveles más bajos y por eso la cantidad de agua condensada es la más baja.

4.2.6 Análisis estadístico del diseño experimental

El análisis de resultados se realiza utilizando el programa estadístico SPSS STATISTICS 17.0 (Statistical Package for the Social Sciences) para Windows.

Con el análisis de varianza ANOVA se determina la influencia de los factores granulometría e intervalo de tiempo de extracción y sus interacciones sobre la variable respuesta rendimiento. Los datos introducidos al programa SPSS de acuerdo al diseño experimental planteado se muestran en la siguiente tabla.

Tabla IV-13: Datos para el análisis de varianza

N° de ensayos	Factores		Respuesta
	Granulometría (G)	Intervalo de Tiempo (T)	Rendimiento (R)
1	-1	-1	0,250
2	-1	0	0,567
3	-1	1	0,150
4	0	-1	0,850
5	0	0	2,050
6	0	1	0,483
7	1	-1	0,000
8	1	0	0,000
9	1	1	0,000
10	-1	-1	0,400
11	-1	0	0,867
12	-1	1	0,233
13	0	-1	1,000
14	0	0	2,250
15	0	1	0,583
16	1	-1	0,000
17	1	0	0,000
18	1	1	0,000

Fuente: Elaboración propia, 2013

A continuación, en la Tabla IV-14 se muestran las variables del diseño experimental y el número de experiencias para cada variable registradas por el programa y realizadas en la parte experimental para un diseño 3^2 con dos repeticiones y un total de 18 experiencias.

Tabla IV-14: Factores inter-sujetos

		N
Tamaño	-1,00	6
	,00	6
	1,00	6
Tiempo	-1,00	6
	,00	6
	1,00	6

Fuente: SPSS 17.0

En la siguiente tabla se detalla el análisis de varianza aplicado, para probar la significancia estadística de cada factor sobre el rendimiento.

Tabla IV-15: Análisis de Varianza ANOVA

Variable dependiente: R					
Origen	Suma de cuadrados tipo III	Gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	7,628 ^a	8	,954	89,446	,000
Intersección	5,209	1	5,209	488,618	,000
G	4,484	2	2,242	210,303	,000
T	1,662	2	,831	77,974	,000
G.T	1,482	4	,370	34,753	,000
Error	,096	9	,011		
Total	12,933	18			
Total corregida	7,724	17			

a. R cuadrado = ,988 (R cuadrado corregida = ,977)

Fuente: SPSS 17.0

En el análisis de varianza, un nivel de significancia menor a 0.05 expresa que la variable o factor influye en la respuesta. En la tabla IV-15 los factores G y T y su interacción G.T tienen un valor de significancia igual a 0, por lo tanto son

significativos en el proceso de extracción con una confianza del 95 %.

Para encontrar el modelo matemático que mejor represente la experiencia realizada en esta investigación se toman en cuenta los factores e interacciones que sí influyen según resultados del análisis de varianza, y se introducen al programa SPSS.

Tabla IV-16: Variables introducidas/removidas

Modelo	Variables introducidas	Variables removidas	Método
1	G, G2, T2, G2.T2 ^a	.	Introducir
a. Todas las variables solicitadas introducidas.			

Fuente: SPSS 17.0

En consecuencia la tabla IV-17 muestra los coeficientes del modelo matemático que genera el programa SPSS 17.0.

Tabla IV-17: Coeficientes

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	T	Sig.	Intervalo de confianza de 95% para B		
	B	Error tip.	Beta			Límite inferior	Límite superior	
1	Constante	2,150	,125		17,169	,000	1,879	2,421
	G	-,206	,051	-,256	-4,021	,001	-,316	-,095
	T ²	-1,421	,153	-1,023	-9,265	,000	-1,752	-1,090
	G ² .T ²	1,192	,188	,904	6,344	,000	,786	1,597
	G ²	-1,791	,153	-1,289	-11,681	,000	-2,123	-1,460
a. Variable dependiente: R								

Fuente: SPSS 17.0

Por lo tanto el modelo matemático resultante es:

$$R = 2,159 - 0,206 G - 1,791 G^2 - 1,421 T^2 + 1,192 G^2T^2$$

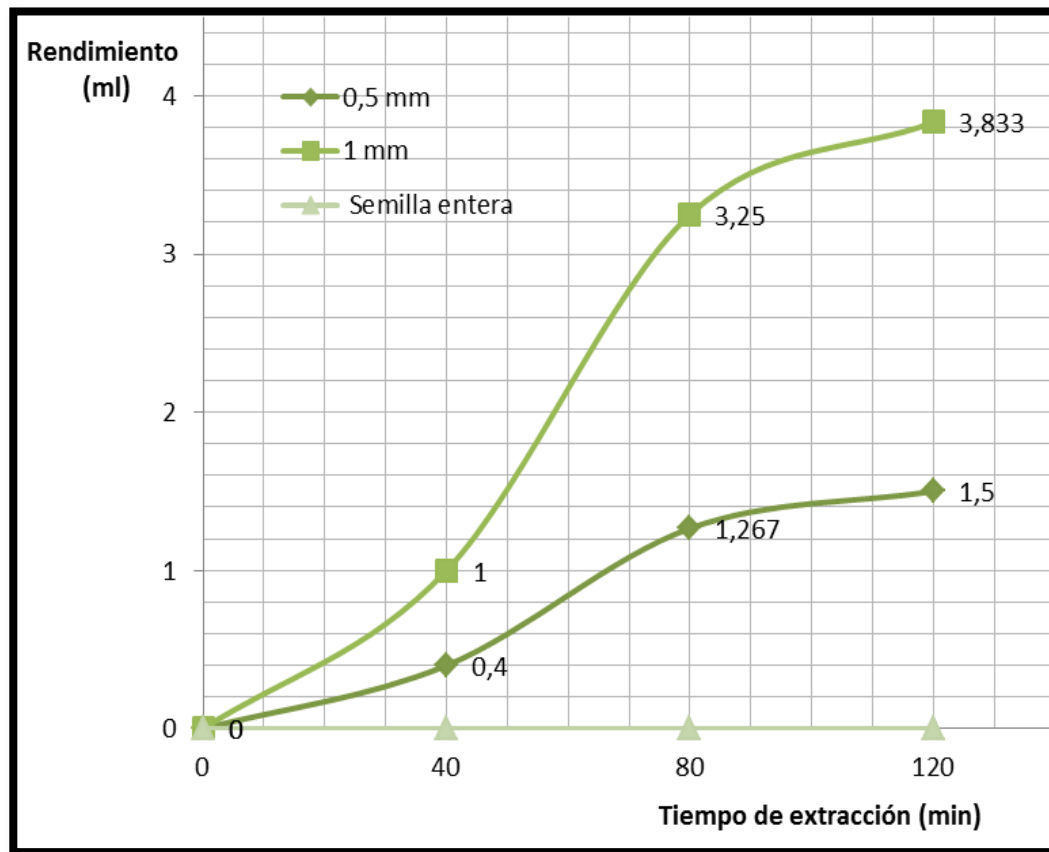
Esta ecuación relaciona específicamente los niveles de los factores G y T del diseño experimental planteado en esta investigación, de manera que la respuesta R sea representativa de los resultados obtenidos en la experiencia.

A continuación se analizan por separado los dos factores Granulometría e Intervalos de tiempo de extracción y su influencia sobre el rendimiento del aceite esencial.

4.2.7 Granulometría vs rendimiento

Los niveles del factor G son tres: 0,5 mm; 1 mm y semilla entera (2 mm). Con los resultados de rendimiento de la segunda repetición de la tabla IV-11, por ser esta la que tiene mejores rendimientos, se construye la gráfica de la figura 4-4 comparando las curvas de extracción de los tres tamaños de semillas.

Figura 4-4: Curvas de extracción



Fuente: Elaboración propia, 2013

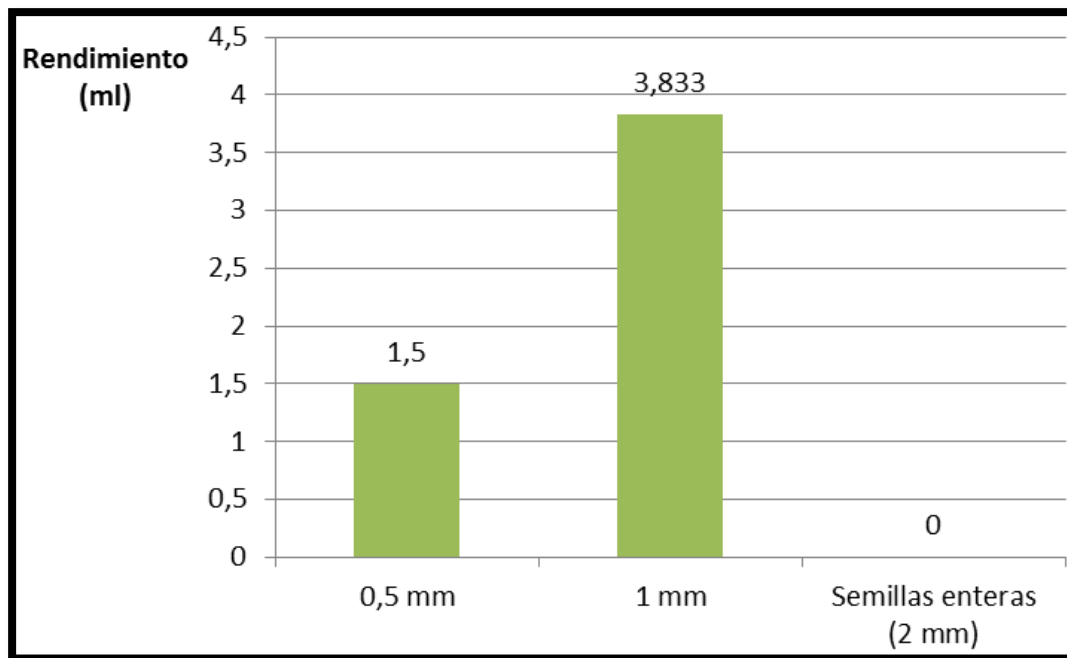
De la Figura 4-4 se observa que cuando se trabaja con semillas enteras para la extracción del aceite esencial, los resultados muestran un rendimiento cercano a 0 ml hasta finalizar las dos horas de extracción, pues las trazas de aceite que se tiene en el matraz de recolección no pudieron ser detectadas ni separadas por los instrumentos y materiales disponibles para tal efecto.

Se nota una gran diferencia en la altura de la curva de extracción de semillas de 1 mm respecto a la de semillas de 0,5 mm y se puede ver que la pendiente de la primera curva es más pronunciada que la de la segunda en cualquiera de los tres intervalos de tiempo, esto significa que cuando se trabaja con semillas trituradas de 1 mm se

obtiene mayores rendimientos que al usar semillas de 0,5 mm durante todo el tiempo de extracción.

En la figura 4-5 se comparan los rendimientos totales de cada tamaño de semilla.

Figura 4-5: Granulometría vs rendimiento - barras comparativas



Fuente: Elaboración propia, 2013

De la gráfica se observa que al cabo de dos horas de extracción se obtiene 3,833 ml de aceite esencial trabajando con las semillas de 1 mm, este rendimiento es 2,55 veces mayor que el rendimiento de semillas de 0,5 mm, con las cuales se obtiene tan solo 1,5 ml de aceite. Y como se explica anteriormente, las semillas enteras dan un rendimiento total cercano a 0 ml.

Es importante destacar que se esperaba que el rendimiento aumente a medida que el tamaño de semillas trituradas sea más pequeño, ya que de bibliografía se conoce que la trituración de la materia prima incrementa el rendimiento del aceite esencial debido

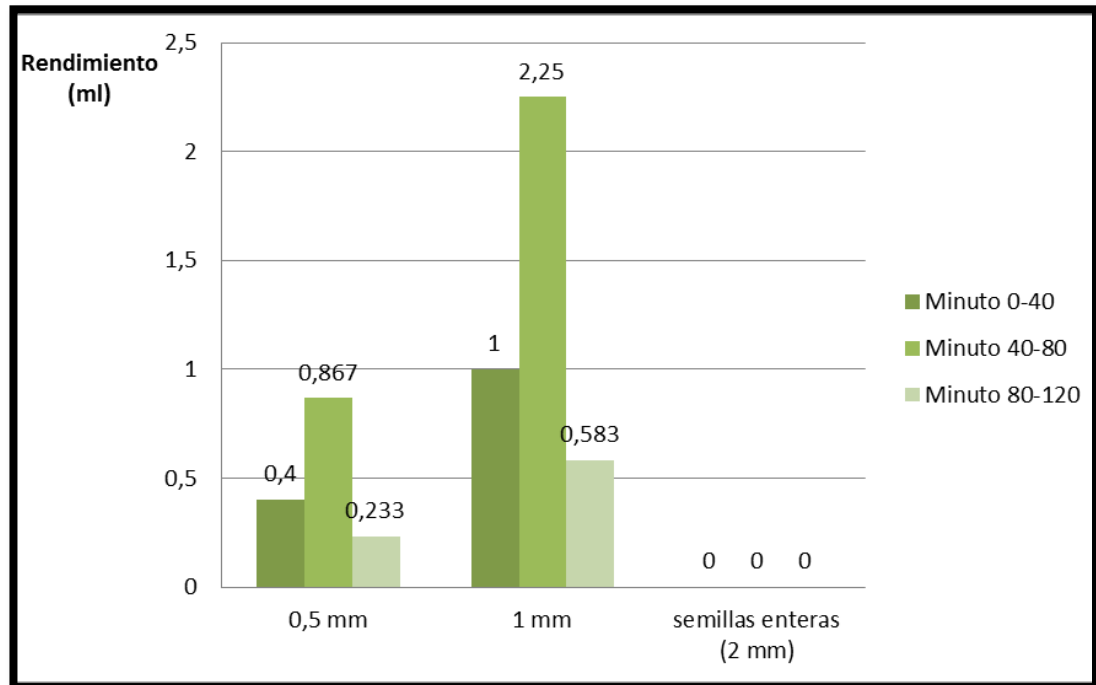
al aumento del área de contacto con el vapor (Sahonero R., 1986). Esto se cumple al relacionar el rendimiento de las semillas enteras, cercano a 0 ml, con el rendimiento de las semillas trituradas, que efectivamente es mayor. Sin embargo, la experiencia ofrece un resultado contrario a lo esperado al relacionar el rendimiento de semillas de 1 mm con el de semillas de 0,5 mm.

La explicación a este resultado está en el empaque de la carga dentro del canastillo. En el punto 4.2.5 Análisis del residuo, se encuentra que a medida que disminuye el tamaño de las semillas trituradas se forman terrones más compactos, es decir que el empaque aumenta, dificultando el flujo de vapor, produciendo mayor reflujo interno y disminuyendo la cantidad de aceite esencial obtenido. Por este motivo es que el rendimiento disminuye al trabajar con semillas trituradas de 0,5 mm.

4.2.8 Intervalos de tiempo de extracción vs rendimiento

Los niveles del factor T son tres intervalos de 40 minutos cada uno repartidos de la siguiente forma: el primer intervalo abarca los minutos 0 al 40, el segundo intervalo abarca los minutos 40 al 80 y el tercer intervalo abarca los minutos 80 al 120. Tomando en cuenta los resultados de rendimiento para cada uno de ellos de la segunda repetición de la tabla IV-11 se construye el siguiente gráfico comparativo de barras.

Figura 4-6: Intervalos de tiempo de extracción vs rendimiento - barras comparativas



Fuente: Elaboración propia, 2013

El gráfico muestra tres colores de barras diferentes, cada color representa un intervalo de tiempo. Las barras están ordenadas del primer intervalo al tercero y se agrupan según el tamaño de semilla. En la parte superior de cada barra se puede observar el rendimiento obtenido en ese intervalo de tiempo.

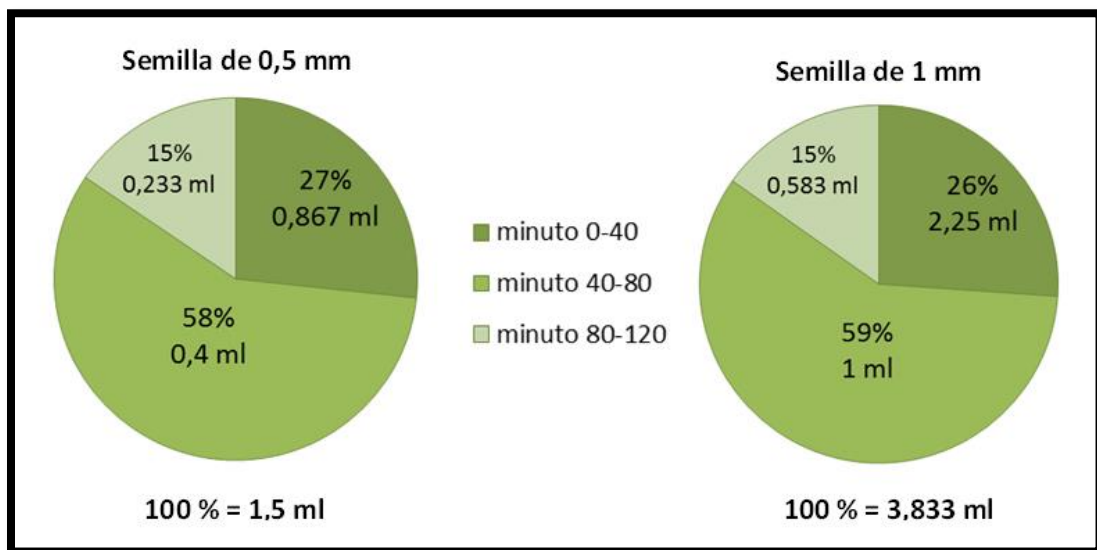
Se puede ver que cuando se emplean semillas enteras para extraer el aceite, los rendimientos son cercanos a 0 ml en los tres intervalos de tiempo. Si bien existen trazas de aceite sobre la superficie del agua en el matraz colector, estas no pudieron ser separadas ni cuantificadas con los instrumentos disponibles.

Comparando las barras de las semillas de 0,5 mm con las de 1 mm, se nota que en cualquiera de los tres intervalos el rendimiento es mayor al trabajar con las semillas de 1 mm. Se observa también una similitud entre los dos grupos de barras, en el primer intervalo de tiempo se puede ver que se obtiene un rendimiento medio, en el

segundo intervalo se nota que el rendimiento crece y es el más elevado de los tres y por último en el tercer intervalo se registra el rendimiento más bajo.

En la siguiente figura se presentan dos gráficos de torta, para cada tamaño de semilla triturada, los cuales representan el total del aceite obtenido en las dos horas de extracción y comparan los porcentajes que se obtienen en cada intervalo de tiempo.

Figura 4-7: Rendimiento de cada intervalo de tiempo – Gráficos de torta



Fuente: Elaboración propia, 2013

Del gráfico se anota lo siguiente:

Para ambos tamaños de semillas, el porcentaje que representa cada intervalo de tiempo sobre el total de aceite obtenido es similar. Se puede ver que en el primer intervalo que va desde el minuto 0 al 40 se obtiene un porcentaje del 26% y 27% respectivamente para ambos tamaños. En el segundo intervalo que abarca los minutos 40 al 80 se obtiene un porcentaje de 58% y 59% respectivamente. En el último intervalo de tiempo, que abarca los minutos 80 al 120 se obtiene un porcentaje de 15% para los dos tamaños.

Estos resultados muestran que hasta el minuto 80 se logra extraer alrededor del 85% del total del aceite esencial, lo que es compatible con información de bibliografía en la que se menciona que después de una hora se logra extraer más del 80% del aceite (Sahonero R., 1986), y a partir de ese momento las semillas están casi agotadas por lo que en el tercer intervalo se obtiene tan sólo el 15 % restante del aceite.

4.3 Características y principales componentes del aceite esencial obtenido

4.3.1 Características organolépticas

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos para el aceite de semillas de molle de Tarija con los datos de bibliografía sobre el color, olor y sabor del aceite.

Tabla IV-18: Características organolépticas del aceite esencial de semillas de molle

Característica	Aceite de Tarija	Aceite de Perú (Llanos K.S., 2012)
Color	Amarillo muy pálido	Ligeramente amarillo
Olor	A pimienta, penetrante y fuerte	A pimienta, penetrante y fuerte
Sabor	Picante	Picante

Fuente: Elaboración propia, 2013

En la tabla se observa que los resultados del color, olor y sabor del aceite obtenido con semillas de molle de Tarija son iguales a los datos reportados para el aceite obtenido en Perú. Esto demuestra que el aceite obtenido se encuentra dentro de los parámetros esperados.

4.3.2 Características fisicoquímicas

Los resultados de densidad relativa, índice de refracción y rotación óptica se presentan en la siguiente tabla, comparando con datos de bibliografía de aceites esenciales de frutos maduros de molle.

Tabla IV-19: Comparación de características del aceite esencial de semillas de molle

Característica	Aceite esencial obtenido en Tarija	Datos de bibliografía		
		Carballo S.C., 1999	Llanos K.S., 2012	
		Bolivia	Bolivia	Ecuador
Densidad relativa (20°C)	0,8392	0,8342	0,8449	0,8292 a 0,8390
Índice de refracción (20°C)	1,4712	1,4799	1,4780	1,4741 a 1,4788
Rotación óptica	51,9°	47,5°	----	----

Fuente: Elaboración propia, 2013

Analizando los resultados, la densidad relativa del aceite obtenido en Tarija es ligeramente mayor al dato reportado por Carballo y a los resultados de Ecuador, sin embargo es menor al dato reportado por Llanos para Bolivia. Por lo tanto se considera que el aceite se encuentra dentro de los rangos esperados de densidad.

El índice de refracción varía en el orden de las milésimas siendo menor al registrado en bibliografía. El resultado de rotación óptica es mayor en 4,4° al dato reportado por Carballo.

Según lo observado se considera que el aceite esencial de semillas de molle obtenido en Tarija se encuentra dentro de los parámetros aceptables para este tipo de aceite, pues los resultados no varían significativamente de los reportados en bibliografía.

4.3.3 Resultados del análisis de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC/MS

De bibliografía se conoce que la composición química del aceite de molle es compleja y los datos son dispersos, es decir que no existe una composición única o general.

El informe con los resultados del análisis GC/MS reporta 8 componentes mayoritarios para el aceite esencial de semillas de molle de Tarija. En la siguiente tabla se presentan estos componentes y se compara con la composición del aceite de semillas de molle obtenido por Carballo en Cochabamba.

Tabla IV-20: Composición del aceite de semillas de molle

Aceite de Tarija		Aceite de Cochabamba (Carballo S.C.,1999)	
Compuesto	% abundancia	Compuesto	% abundancia
α – pineno	5,69	α – pineno	4,7
α – felandreno	27,43	α – felandreno	25
β – felandreno	12,77	β – felandreno	10
β - Mirceno	15,12	Mirceno	23
Canfeno	1,44	Sabineno	0,3
Silvestreno	28,87	p- cineno	2,3
1 metil, 2(metil) etil benceno	7,54	Limoneno	11
6,6 dimetil-2- metilenciclo[3.1.1] heptano	1,13	β - pineno	4,2
		Otros	19,5
Total	100	Total	100

Fuente: Elaboración propia, 2013

De la tabla se observa que 4 compuestos están presentes en ambos aceites: el α – pineno, el α – felandreno y el β – felandreno con mayor % de abundancia en el aceite de semillas de Tarija; y el Mirceno que se encuentra en mayor cantidad en el aceite de Cochabamba.

El compuesto que se encuentra en mayor cantidad dentro del aceite de Tarija es el Silvestreno, con un 28,87% de abundancia. El mismo no está reportado en la

composición del aceite de Cochabamba, pero sí se encuentra dentro de la lista de componentes característicos del aceite de molle al igual que el Canfeno (Llanos K.S., 2012).

Otra diferencia entre los aceites radica en la ausencia de Sabineno, p- cineno, Limoneno y β – pineno en el aceite esencial de Tarija, sin embargo este contiene dos compuestos, el 1 metil, 2(metil) etil benceno y el 6,6 dimetil-2-metilenbicyclo[3.1.1] heptano los cuales no figuran en la lista de compuestos predominantes del aceite de molle pero se encuentran con porcentajes de abundancia de 7,54% y 1,13% respectivamente en el aceite de Tarija.

Como se menciona anteriormente, la composición química del aceite esencial de molle es compleja y los resultados varían de acuerdo a la parte de la planta de la cual se extrae, a las condiciones climáticas, al tratamiento post cosecha, además de los métodos de extracción empleados, por lo tanto no se encontrará un aceite exactamente igual a otro.

4.4 Cálculos y resultados del balance de materia y energía

Los cálculos del balance de materia y energía se detallan a continuación.

El balance de materia se completa haciendo uso de los datos registrados en la tabla III-2 y de las ecuaciones necesarias para encontrar los valores de las corrientes que no se conocen.

Masa total de semillas cargadas a la torre = 600 g \rightarrow C_6

$$C_4 = \frac{C_6 * 100}{\eta_{tamiz}} \quad (\text{Ec. 4-2})$$

$$C_4 = \frac{600 \text{ g} * 100}{56,2}$$

$$C_4 = 1067,62 \text{ g}$$

$$C_5 = C_4 - C_6 \quad (\text{Ec. 4-3})$$

$$C_5 = 1067,62 \text{ g} - 600 \text{ g}$$

$$C_5 = 467,62 \text{ g}$$

$$C_3 = \frac{C_4 * 100}{\eta_{\text{molino}}} \quad (\text{Ec. 4-4})$$

$$C_3 = \frac{1067,62 \text{ g} * 100}{89}$$

$$C_3 = 1199,57 \text{ g}$$

$$\text{Masa de cascarilla} = 74,33 \text{ g} \rightarrow C_2$$

$$C_1 = C_3 + C_2 \quad (\text{Ec. 4-5})$$

$$C_1 = 1199,57 \text{ g} + 74,33 \text{ g}$$

$$C_1 = 1273,9 \text{ g}$$

$$\text{Masa de agua condensada} = 1720 \text{ g} \rightarrow C_{12}$$

$$\text{Masa de aceite obtenido} = 19,3 \text{ g} \rightarrow C_{13}$$

$$C_{11} = C_{12} + C_{13} \quad (\text{Ec. 4-6})$$

$$C_{11} = 1720 \text{ g} + 19,3 \text{ g}$$

$$C_{11} = 1739,3 \text{ g}$$

La masa que entra al condensador es igual a la que sale por lo tanto,

$$C_8 = C_{11} \quad (\text{Ec. 4-7})$$

$$C_8 = 1739,3 \text{ g}$$

Masa total del residuo = 659,7 g \rightarrow C₉

$$C_6 + C_7 = C_8 + C_9 + C_{10} \quad (\text{Ec. 4-8})$$

$$C_{10} = C_6 + C_7 - C_8 - C_9$$

$$C_{10} = 600 \text{ g} + 4000 \text{ g} - 1739,3 \text{ g} - 659,7 \text{ g}$$

$$C_{10} = 2201 \text{ g}$$

Se encontraron los valores de todas las corrientes, sin embargo es necesario calcular el dato de la masa de vapor, m_{vapor} , requerido para el balance de energía.

La cantidad de vapor generado es igual a la diferencia entre la masa de agua cargada a la torre, C₇, y el agua de descarga que queda después de la extracción, C₁₀.

$$m_{\text{vapor}} = C_7 - C_{10} \quad (\text{Ec. 4-9})$$

$$m_{\text{vapor}} = 4000 \text{ g} - 2201 \text{ g}$$

$$m_{\text{vapor}} = 1799 \text{ g}$$

Con este dato se calcula el flujo de vapor:

$$\text{Flujo}_{\text{vapor}} = \frac{m_{\text{vap}}}{t_{\text{extracción}}} \quad (\text{Ec. 4-10})$$

$$\text{Flujo}_{\text{vapor}} = \frac{1,799 \text{ Kg}}{7200 \text{ s}}$$

$$\text{Flujo}_{\text{vapor}} = 2,499 \times 10^{-4} \frac{\text{Kg}}{\text{s}}$$

Respecto al balance de energía en la torre de destilación, los cálculos son los siguientes:

Calor sensible para calentamiento del agua:

$$Q_1 = m * c_p * (T_{\text{vapor}} - T_{\text{inicial}}) \quad (\text{Ec. 4.11})$$

$$Q_1 = 4 \text{ Kg} * 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} * (93^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C})$$

$$Q_1 = 284 \text{ Kcal}$$

Potencia de la hornalla a gas:

$$P = \frac{Q_1}{t_{\text{acondicionamiento}}} \quad (\text{Ec. 4-12})$$

$$P = \frac{284 \text{ Kcal}}{0,583 \text{ hr}}$$

$$P = 487,136 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

Calor latente para la generación del vapor:

$$Q_2 = P * t_{\text{extracción}} \quad (\text{Ec. 4-13})$$

$$Q_2 = 487,136 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} * 2 \text{ hr}$$

$$Q_2 = 974,271 \text{ Kcal}$$

Calor total requerido para la extracción:

$$Q_{\text{Total}} = Q_1 + Q_2 \quad (\text{Ec. 4-14})$$

$$Q_{\text{Total}} = 284 \text{ Kcal} + 974,271 \text{ Kcal}$$

$$Q_{\text{Total}} = 1258,271 \text{ Kcal}$$

Calor latente de vaporización del agua a 93°C, λ vaporización:

$$\lambda_{\text{vaporización}} = \frac{Q_2}{m_{\text{vapor}}} \quad (\text{Ec. 4-15})$$

$$\lambda_{\text{vaporización}} = \frac{974,271 \text{ Kcal}}{1,799 \text{ Kg}}$$

$$\lambda_{\text{vaporización}} = 541,562 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Los cálculos del balance de energía en el condensador son:

Calor cedido por el vapor al condensarse:

$$Q_{\text{cedido}} = m_{\text{vapor}} * \lambda_{\text{vaporización}} + m_{\text{vapor}} * C_p * (T_{\text{condensado}} - T_{\text{vapor}}) \quad (\text{Ec. 4-16})$$

$$Q_{\text{cedido}} = 1,799 \text{ Kg} * 541,562 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} + 1,799 \text{ Kg} * 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} * (22^\circ\text{C} - 93^\circ\text{K})$$

$$Q_{\text{cedido}} = 846,541 \text{ Kcal}$$

Calor recibido por el agua de refrigeración:

$$Q_{\text{recibido}} = m_{\text{agua de ref}} * C_p * (T_{\text{salida}} - T_{\text{entrada}}) \quad (\text{Ec. 4-17})$$

$$Q_{\text{recibido}} = 129,6 \text{ Kg} * 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} * (17^\circ\text{C} - 11^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{recibido}} = 777,6 \text{ Kcal}$$

El porcentaje de transferencia de calor:

$$\% \text{ transferencia de calor} = \frac{Q_{\text{recibido}}}{Q_{\text{cedido}}} * 100 \quad (\text{Ec. 4-18})$$

$$\% \text{ transferencia de calor} = \frac{777,6 \text{ Kcal}}{846,541 \text{ Kcal}} * 100$$

$$\% \text{ transferencia de calor} = 91 \%$$

La cantidad de combustible utilizado en la extracción se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Potencia del calefactor } P = 487,136 \text{ Kcal/hr}$$

Poder calorífico del gas natural = 9300 Kcal/m³

Tiempo total de consumo de gas

$$T_{\text{total}} = T_{\text{acondicionamiento}} + T_{\text{extracción}} = 0,583 \text{ hr} + 2 \text{ hr} = 2,583 \text{ hr}$$

$$V_{\text{comb}} = \frac{P * T_{\text{total}}}{\text{Poder calorífico}} = \frac{487,136 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} * 2,583 \text{ hr}}{9300 \frac{\text{Kcal}}{\text{m}^3}} = 0,135 \text{ m}^3 \quad (\text{Ec. 4-19})$$

A continuación se presentan los resultados de manera resumida en las siguientes tablas.

Tabla IV-21: Resultados del balance de materia

Corriente	Masa (g)	Corriente	Masa (g)
C ₁ Frutos maduros	1273,9	C ₈ Mezcla de vapores	1739,3
C ₂ Cascarilla	74,3	C ₉ Residuo	659,7
C ₃ Semillas enteras	1199,57	C ₁₀ Descarga de agua	2201
C ₄ Semillas trituradas	1067,62	C ₁₁ Mezcla de condensados	1739,3
C ₅ Semillas trituradas ≠ 1 mm	467,62	C ₁₂ Agua condensada	1720

C₆ Semillas trituradas de 1 mm	600	C₁₃ Aceite esencial	19,3
C₇ Entrada de agua a la torre	4000	M _{vapor}	1799
		Flujo de vapor	2,499 x10 ⁻⁴ Kg/s

Fuente: Elaboración propia, 2013

Tabla IV-22: Resultados del balance de energía

Término	Valor
Calor sensible Q ₁	284 Kcal
Calor latente Q ₂	974,271 Kcal
Calor total Qt	1258,271 Kcal
Potencia de la hornalla P	487,136 Kcal/hr
Δ vaporización a 93 °C	541,562 Kcal/Kg
Calor cedido Q _{cedido}	846,541 Kcal
Calor recibido Q _{recibido}	777,6 Kcal
% de transferencia de calor	91 %
Volumen de combustible utilizado V _{comb}	0,135 m ³

Fuente: Elaboración propia, 2013

4.5 Análisis estimativo de costos de producción en condiciones de laboratorio

Partiendo de los resultados del balance de materia y energía del proceso de extracción del aceite esencial de semillas de molle realizado en esta investigación, se pretende calcular de manera estimativa el costo del producto final en Tarija. Para tal fin se calculan aproximadamente los gastos de producción en un mes, suponiendo que se realizan dos extracciones por día, 5 días a la semana, lo que equivale a 40 extracciones al mes.

Del balance de materia se conoce que para cada extracción se emplean 1,274 Kg de frutos maduros, a partir de los cuales se obtienen 0,019 Kg de aceite. Por lo tanto, al mes se emplea 50,96 Kg de frutos maduros y se obtienen 0,76 Kg de aceite, equivalentes a 0,90 L.

Se emplea el dato del precio de la materia prima en Cochabamba, donde los campesinos venden el quintal de semillas a 50 Bs, es decir aproximadamente 1 Bs/Kg. En Tarija no se comercializan las semillas por lo que no existe un precio establecido, y al ser este un cálculo estimativo es válido el uso del dato de Cochabamba.

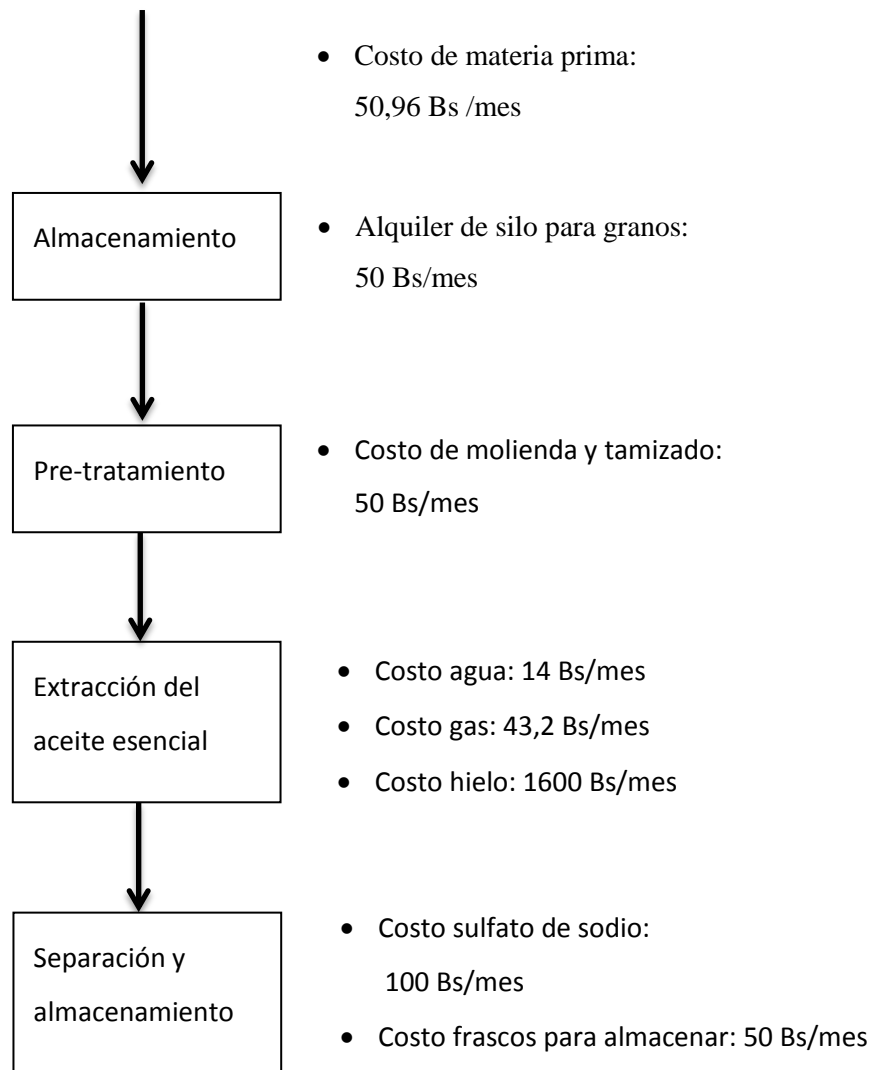
Así también, se supone un costo para cada fase de producción, tomando en cuenta las cantidades de agua y combustible que se usaron y sus correspondientes precios fijados por las empresas tarijeñas COSSALT LTDA y EMTAGAS. Para cada extracción se usan 7 L de agua, 0,135 m³ de gas natural y 4 bolsas de hielo. Entonces para las 40 extracciones del mes se emplean 280 L de agua (0,28 m³); 5,4 m³ de gas y 160 bolsas de hielo. Las tarifas son: cargo fijo de agua 13,9 Bs más 0,7 Bs/ m³ de agua usada, 8 Bs/ m³ de gas y 10 Bs cada bolsa de hielo.

Sumados todos los costos se multiplica el valor final del costo operativo por un factor de 1.5, esto con el fin de cubrir gastos de uso de ambientes, materiales, etc. Por último se supone un salario mensual para la persona que realiza las operaciones, el

cual es agregado al valor del costo operativo. De acuerdo a este resultado se calcula el precio del producto final, aceite esencial de semillas de molle, en Bs/L.

A continuación se muestran las fases de producción del aceite y los costos supuestos para cada una de ellas para producir 0,90 L de aceite a partir de 50,96 Kg de frutos maduros.

Figura 4-8: Costos estimados de producción



Fuente: Elaboración propia, 2014

De acuerdo a los precios estimados en la figura 4-8, el costo operativo para producir 0,90 L/mes de aceite esencial de semillas de molle es igual a 1958,16 Bs. Este costo multiplicado por el factor de 1,5 es igual a 2937,24 Bs. Se supone un salario básico de 1200 Bs para el operador, por lo que el costo total es de 4137,24 Bs procesando 50,96 Kg de frutos maduros y obteniendo 0,76 Kg o 0,90 L de aceite esencial al mes. Esto supone un precio de 4596,93 Bs/L de aceite esencial, una suma bastante elevada.

Según datos de producción de aceite esencial de molle en Cochabamba, se obtienen 500 Kg de aceite esencial por año, equivalente a 41,67 Kg por mes, es decir que se procesan 2790,8 Kg de frutos aproximadamente al mes, con un costo de 26 \$/L de aceite esencial.

La producción de la planta de Cochabamba es 54,8 veces mayor a la producción en las condiciones de laboratorio usadas en esta investigación. Se observa claramente una enorme diferencia en los costos de producción entre ambas, y esto se debe a la economía de escala, ya que a medida que crece la producción el costo por unidad de producto disminuye.

Suponiendo que la planta de producción en Tarija tiene la misma capacidad que la de Cochabamba, el costo de producción por litro de aceite sería mucho menor. Dividiendo los 4596,93 Bs/L del cálculo inicial entre 54,8 resulta un costo de 83,9 Bs/L de aceite esencial, sin embargo algunos costos tienen un comportamiento lineal, como el precio del gas, pero otros se mantienen constantes como el salario del operario, por lo cual el precio de 83,9 Bs/L de aceite es puramente estimativo para los fines y alcances de la presente investigación.

4.6 Costo de realización del estudio

A continuación se presenta una tabla con la información de los costos para la realización del presente estudio.

Tabla IV-23: Costos del Estudio

Ítem	Unidad	Precio unitario (Bs)	Cantidad	Costo total (Bs)	
1	Mejora del equipo	-----	-----	1200	
1	Investigación en Internet	horas	3	400	1200
2	Análisis de cromatografía	análisis	800 Bs	1	800
3	Envío de muestra a Cochabamba	envío	35	1	35
4	Impresión del trabajo	Hoja	0,50	1000	500
5	Anillados	Anillado	5	6	30
6	Empastados	Empastado	50	3	150
7	Material de Escritorio	Dotación	100	1	100
6	Transporte a Cochabamba	Pasaje	600	2	1200

7	Tiempo utilizado	Horas	50	800	40000
9	Otros	-----	-----	-----	500
	Total				45715

Fuente: Elaboración Propia, 2013

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo a los objetivos planteados inicialmente en esta investigación, se puede concluir lo siguiente:

- Los frutos de molle de Tarija tienen una forma redonda, un diámetro promedio de 4,2 mm, textura lisa, color rosado y un olor suave y picante. Las semillas tienen también forma redonda, un diámetro promedio de 3,4 mm, textura rugosa, color café y un olor penetrante y picante. Luego de comparar con bibliografía peruana y española se concluye que no existe una diferencia significativa entre las características físicas de frutos y semillas de molle de diferentes partes del mundo, aún menos entre los frutos y semillas recolectados de las sub variedades de molle presentes en la provincia Cercado de Tarija.

- Los porcentajes de humedad y cenizas de las semillas de molle de Tarija son 10,29% y 4,56% respectivamente. Estos resultados difieren de los datos reportados en bibliografía para semillas de Cochabamba, llevando a la conclusión de que el estado fenológico de la planta, las condiciones climáticas, el tratamiento y el manejo de las semillas causan variaciones en el contenido de humedad de las mismas, y es posible que la diferente composición en sales minerales del suelo donde se encuentran los árboles de molle afecte al contenido de cenizas de las semillas.

- El aceite esencial de semillas de molle de Tarija se extrae por el método de destilación agua – vapor. El equipo opera a la presión atmosférica y a 93°C, con una carga total de 600 g de semillas repartida en tres canastillos dentro de la cámara de extracción. Los vapores provenientes de la cámara se enfrían en el condensador con agua a 11°C. Se usa una potencia media de la hornalla a gas natural para no sobrepasar la capacidad de enfriamiento del condensador.

- El porcentaje de rendimiento del aceite esencial de semillas de molle de Tarija es 3,608 % por cada 100 gr de semillas empleadas en dos horas de extracción. De acuerdo a bibliografía, el rendimiento de este aceite esencial varía entre 3 a 5 %, por lo tanto el resultado obtenido se encuentra dentro del rango esperado.

- La extracción de aceite esencial empleando semillas enteras proporciona un rendimiento cercano a 0 ml por cada 100 g de semillas. Las semillas trituradas de 1mm tienen un rendimiento de 3,833 ml por cada 100 g y las de 0,5 mm un rendimiento de 1,5 ml por cada 100 g. De estos resultados se concluye que la molienda de las semillas incrementa el rendimiento por el aumento del área de contacto con el vapor, pero al trabajar con tamaños muy pequeños de semillas trituradas el rendimiento desciende debido al aumento del grado de empaque de la carga, lo que dificulta el flujo del vapor disminuyendo la cantidad de aceite extraído. El grado de empaque está influenciado también por la cantidad de masa en el canastillo, a mayor cantidad de semillas cargadas el grado de empaque es más alto.

- El tiempo de extracción de dos horas se divide en tres intervalos de 40 minutos cada uno. Para los dos tamaños de semillas trituradas los porcentajes de aceite obtenido en cada intervalo sobre el total de aceite extraído son casi iguales. En promedio, en el primer intervalo de tiempo se obtiene el 26,5 % del total de aceite extraído, en el segundo intervalo se extrae el 58,5 % del total de aceite y en el último se obtiene el restante 15 % del aceite. Este resultado concuerda con

información de bibliografía en la que se menciona que después de una hora se logra extraer más del 80% del aceite esencial de las semillas.

- El aceite obtenido tiene un color amarillo pálido, olor a pimienta y sabor picante, resultados que coinciden con bibliografía, por lo que se concluye que el aceite de Tarija cumple con las características propias del aceite de molle.
- La densidad relativa del aceite es 0,8392, el índice de refracción es 1,4712 y la rotación óptica 51,9°. Estos resultados no varían significativamente de los reportados en bibliografía por lo que se considera que el aceite de Tarija se encuentra dentro de los rangos aceptables.
- De acuerdo a los resultados del análisis GC/MS se encuentran 8 compuestos mayoritarios en el aceite obtenido: α – pineno, α – felandreno, β – felandreno, β – Mirceno, Canfeno, Silvestreno, 1 metil, 2(metil) etil benceno y 6,6 dimetil-2 metilenciclo [3.1.1] heptano. De los cuales los primeros seis compuestos están registrados en la lista de los componentes característicos del aceite esencial de molle. El Silvestreno presenta el mayor porcentaje de abundancia, un 28,87 %

5.2 Recomendaciones

- Evaluar, en futuros trabajos de investigación, la influencia de la variación de la cantidad de masa de semillas cargada a la cámara en el proceso de extracción del aceite esencial de molle, que en el presente trabajo se mantuvo constante.
- A futuras experiencias, variar el número de platos o canastillos dentro de la cámara de extracción para ver el efecto sobre el proceso de extracción.
- Usar un condensador más grande que permita variar la potencia de la hornalla de gas, y así poder evaluar la influencia del flujo de vapor sobre el rendimiento del aceite.
- Se considera importante realizar trabajos de investigación sobre el aprovechamiento y aplicación del aceite esencial de semillas de molle, teniendo como base este estudio, principalmente en la industria agroalimentaria como insecticida orgánico o producto de control fúngico, así como en la industria farmacéutica para la fabricación de pomadas.
- En la presente investigación se supuso de manera estimada un costo de producción de 4596,93 Bs/L de aceite esencial para las condiciones de laboratorio usadas, el cual es demasiado elevado respecto al costo de producción de Cochabamba de 26\$/L. Por lo tanto se recomienda realizar un estudio de pre-factibilidad, tomando en cuenta el escalamiento adecuado del proceso con el fin de reducir costos y lograr un precio del producto competitivo en el mercado.