

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA, INGENIERÍA PETROQUÍMICA,
INGENIERÍA AMBIENTAL E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



PROYECTO DE GRADO

ESTUDIO BÁSICO PARA LA REFINACIÓN
DEL ACEITE ESENCIAL DE ANÍS

PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR: DANIEL RODRIGO LOAYZA ARANDA

TUTORES: ING. JORGE VÁSQUEZ

PH.D YONNY FLORES

LA PAZ - BOLIVIA

2020



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

Dedicado...

*A mi madre, por brindarme su gran amor,
confianza y apoyo incondicional en los buenos y
malos momentos, por sus consejos y por llenarme
de expectativas y metas, pero sobre todo por existir.*

Agradecimientos:

A Dios, por guiar mis pasos y permitirme cumplir objetivos y metas como ésta.

A mi madre Blanca Aranda Marquez, por la paciencia, el apoyo incondicional y la motivación para seguir adelante, siendo día a día una mejor persona.

A mis abuelos Aida Marquez y Carlos Aranda, por el cariño y apoyo incondicional que siempre me demostraron.

A mis tutores Ing. Jorge Vásquez y Ph.D Yenny Flores, por su valioso tiempo, orientación y por brindarme sus conocimientos para lograr este proyecto, gracias por confiar en mi persona.

A los docentes de la Facultad de Ingeniería, por los conocimientos inculcados a lo largo de toda la carrera universitaria.

A mis amigos por compartir momentos inolvidables y divertidos durante todo este tiempo.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma me mostraron su apoyo y colaboración, para que la realización de este proyecto fuese posible.

RESUMEN

En el presente proyecto de grado, se estudió los procesos de extracción del aceite de Anís verde (*Pimpinella anisum*) por los métodos de extracción por inmersión e hidrodestilación, tomando como muestras, semillas provenientes del municipio de Aiquile del departamento de Cochabamba.

Mediante el uso del programa Desing Expert 11.0, se logró identificar las variables que influyen en los procesos de hidrodestilación y extracción con solvente. Para ambos procesos de extracción se seleccionó un diseño factorial 2^3 con 16 pruebas experimentales para cada proceso.

Se determinó que las mejores condiciones de operación para la extracción por inmersión son: volumen de alcohol etílico 225 [ml] (96 G.L.) con una masa de anís de 25 [g], tiempo de extracción 120 [min] y temperatura de extracción 75 [°C], manteniendo constantes el tamaño de partícula de 0,6 [mm] y agitación de 200 [rpm], obteniendo un rendimiento de 12,796 %. Para la extracción por hidrodestilación se identificó que las mejores condiciones del proceso son: volumen de agua destilada 1000 [ml] con una masa de anís de 100 [g], tiempo de extracción 180 [min] y temperatura de extracción 89 [°C], manteniendo constantes el tamaño de partícula de 0,7 [mm] y agitación de 250 [rpm], obteniendo un rendimiento de 3,564 %.

Asimismo, se determinaron las propiedades fisicoquímicas del aceite crudo y refinado, tales como la densidad relativa, índice de refracción y punto de fusión; así también, por cromatografía se identificó un alto contenido de trans-anetol de 91,61%; siendo éste el principal componente del aceite de anís crudo.

Finalmente, para mejorar la calidad del aceite crudo de anís, se sometió a una refinación física a través de una destilación fraccionada a presión reducida, obteniendo un producto libre de impurezas y garantizando su estabilidad.

ABSTRACT

In this degree project, the extraction processes of green Anise oil (*Pimpinella anisum*) were studied by means of extraction by immersion and hydrodistillation, taking as samples, seeds from the municipality of Aiquile in the department of Cochabamba.

By using the Desing Expert 11.0 program, it was possible to identify the variables that influence the hydrodistillation and solvent extraction processes. For both extraction processes, a 2³ factorial design was selected with 16 experimental tests for each process.

It was determined that the best operating conditions for extraction by immersion are: volume of ethyl alcohol 225 [ml] (96 GL) with an anise mass of 25 [g], extraction time 120 [min] and extraction temperature 75 [° C], keeping constant the particle size of 0.6 [mm] and stirring of 200 [rpm], obtaining a yield of 12.796%. For the extraction by hydrodistillation, it was identified that the best conditions of the process are: volume of distilled water 1000 [ml] with an anise mass of 100 [g], extraction time 180 [min] and extraction temperature 89 [° C], keeping constant the particle size of 0.7 [mm] and stirring of 250 [rpm], obtaining a yield of 3.564%.

Likewise, the physicochemical properties of crude and refined oil were determined, such as the relative density and refractive index and melting point; likewise, by chromatography a high content of trans-anethole of 91.61% was identified; This being the main component of crude anise oil.

Finally, to improve the quality of the crude anise oil, it was subjected to physical refining through a fractional distillation at reduced pressure, obtaining a product free of impurities and guaranteeing its stability.

INDICE

1.	INTRODUCCION.....	1
1.1	ANTECEDENTES.....	1
1.2	DIAGNOSTICO DEL PROBLEMA.....	1
1.3	OBJETIVOS.....	2
1.3.1	Objetivo general.....	2
1.3.2	Objetivos específicos.....	2
1.4	JUSTIFICACION:.....	2
1.4.1	Punto de vista académico.....	2
1.4.2	Punto de vista social.....	2
1.4.3	Punto de vista económico.....	2
1.4.4	Punto de vista ambiental.....	2
2.	MARCO TEORICO.....	3
2.1	LO ESCRITO SOBRE EL TEMA.....	3
2.2	ACEITE ESENCIAL.....	3
2.3	PROCESOS ADECUADOS PARA SEMILLAS OLEAGINOSAS.....	4
2.3.1	Preparación y acondicionamiento de las semillas antes de la extracción de aceite.....	4
2.4	PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES NATURALES.....	4
2.4.1	Extracción con solventes volátiles.....	4
2.4.2	Extracción convencional.....	5
2.4.3	Hidrodestilación.....	5
2.5	REFINACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL.....	6
2.5.1	Destilación al vacío.....	6
2.6	Conservación y condiciones de almacenaje.....	6
2.7	ANÍS (<i>Pimpinella anisum</i>).....	7
2.7.1	Descripción.....	7
2.7.2	Cultivo.....	7
2.7.3	Propiedades y uso medicinal.....	10
2.7.4	Taxonomía.....	10
2.7.5	Principios activos.....	11
2.8	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	12
2.8.1	Análisis de varianza.....	13

2.8.2	Verificación de los supuestos del modelo.....	13
2.8.3	Significancia de los efectos	14
2.8.4	Diseño factorial	14
2.8.5	Optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta	14
3.	METODOLOGIA	16
3.1	TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA	16
3.1.1	Triturado y Tamizado	16
3.2	CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA.....	17
3.2.1	Variedad de la semilla	17
3.2.2	Determinación de las propiedades físicas	17
3.3	EXTRACCIÓN Y REFINACION.....	20
3.3.1	Extracción por hidrodestilación	20
3.3.2	Extracción por inmersión	22
3.3.3	Refinación del aceite esencial de anís crudo	25
3.4	DETERMINACION DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	27
3.4.1	Extracción.....	27
3.5	CARACTERIZACION DEL ACEITE DE ANÍS.....	28
3.5.1	Parámetros fisicoquímicos del aceite	28
3.5.2	Determinación de propiedades físicas.....	29
4.	CALCULOS Y RESULTADOS	31
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LA SEMILLA DE ANÍS	31
4.1.1	Forma y color de la semilla de anís.....	31
4.1.2	Determinación de las propiedades físicas	31
4.1.3	Contenido de aceite de la semilla de anís.....	32
4.2	DETERMINACION DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO EXTRACCION POR INMERSION CON SOLVENTE	32
4.2.1	Pruebas preliminares	32
4.2.2	Identificación de las variables para el diseño experimental.....	37
4.2.3	Diseño experimental.....	37
4.2.4	Cromatografía en placa fina.....	48
4.3	DETERMINACION DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO EXTRACCION POR HIDRODESTILACION	49

4.3.1	Pruebas preliminares	49
4.3.2	Identificación de las variables para el diseño experimental.....	53
4.3.3	Diseño experimental.....	53
4.4	Refinación del aceite esencial crudo de anís por destilación fraccionada a presión reducida 64	
4.5	CARACTERIZACION DEL ACEITE CRUDO Y ACEITE REFINADO DE ANÍS	65
4.5.1	Información organoléptica.....	65
4.5.2	Información físico-química.....	66
4.5.3	Composición química (Principios activos).....	67
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	70
5.1	CONCLUSIONES.....	70
5.2	RECOMENDACIONES.....	71
6.	BIBLIOGRAFIA.....	72
	ANEXOS	73

ANEXOS

Anexo 1	Ingenio Azucarero Guabirá S.A. productor solvente etanol	74
Anexo 2	Caracterización del aceite de anís.....	75
Anexo 3	Informe Cromatograma GC del AE crudo	77
Anexo 4	Informe Cromatograma GC del AE refinado	78

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico 1	Anís verde (<i>Pimpinella anisum</i>)	7
Gráfico 2	Ubicación Geográfica Aiquile	8
Gráfico 3	AIQUILE, SUPERFICIE SEGÚN USO DE LA TIERRA, CENSO AGROPECUARIO 2013	9
Gráfico 4	SUPERFICIE PRODUCCIÓN Y RENDIMIENTO DE ANÍS, CAMPAÑA INVIERNO-2012 Y VERANO 2012-2013, SEGÚN DEPARTAMENTO Y MUNICIPIO, CENSO AGROPECUARIO 2013 (INE 2018).....	9
Gráfico 5	Anís Verde	11
Gráfico 6	Estructura química 3D Trans-anetol.....	12
Gráfico 7	Estructura química 2D Trans-anetol.....	12
Gráfico 8	Proceso de reducción y selección de tamaños de partícula de semilla de anís.....	16
Gráfico 9	Semilla de Anís Verde triturado y sin triturar.....	17
Gráfico 10	Diagrama determinación del porcentaje de humedad	18

Gráfico 11 Diagrama determinación del contenido del aceite de la semilla	19
Gráfico 12 Sistema de extracción por hidrodestilación	20
Gráfico 13 Diagrama Extracción por hidrodestilación	21
Gráfico 14 Sistema de extracción por inmersión	22
Gráfico 15 Rotavapor	23
Gráfico 16 Diagrama extracción por inmersión	24
Gráfico 17 Refinación - Destilación fraccionada a presión reducida	25
Gráfico 18 Diagrama refinación del aceite crudo de anís	26
Gráfico 19 Diagrama determinación de la densidad relativa	29
Gráfico 20 Diagrama determinación del índice de refracción	29
Gráfico 21 Diagrama determinación del punto de fusión	30
Gráfico 22 Muestra semilla de Anís Verde.....	31
Gráfico 23 η vs N° de malla de la serie ASTM.....	33
Gráfico 24 η vs Tiempo de extracción	34
Gráfico 25 η vs relación S:L (Etanol)	35
Gráfico 26 η vs Temperatura de extracción	36
Gráfico 27 η vs Agitación	36
Gráfico 28 Matriz de diseño en factores.....	39
Gráfico 29 Efectos de media normal (GRÁFICA DE DANIEL).....	40
Gráfico 30 Diagrama de Pareto de Efectos	41
Gráfico 31 Análisis del ANOVA.....	42
Gráfico 32 Coeficientes de determinación	42
Gráfico 33 Ecuación de modelo ajustado	43
Gráfico 34 Probabilidad normal de residuos	43
Gráfico 35 Predichos vs residuos (Varianza constante).....	44
Gráfico 36 Residuos vs. Orden de corrida (Independencia)	44
Gráfico 37 Grafico de contornos.....	45
Gráfico 38 Gráfica de superficie de respuesta en 3D	46
Gráfico 39 Mejores condiciones de operación de las variables del proceso.....	47
Gráfico 40 Cromatograma en placa fina	48
Gráfico 41 η vs N° de malla de la serie ASTM.....	49
Gráfico 42 η vs Tiempo de extracción	50
Gráfico 43 η vs Relación S:L (Agua).....	51
Gráfico 44 η vs Temperatura de extracción	52
Gráfico 45 η vs Agitación	52
Gráfico 46 Matriz de diseño en factores.....	55
Gráfico 47 Efectos de media normal (GRÁFICA DE DANIEL).....	56
Gráfico 48 Diagrama de Pareto de efectos	57
Gráfico 49 Análisis del ANOVA.....	58
Gráfico 50 Coeficientes de determinación	58
Gráfico 51 Ecuación del modelo ajustado	59

Gráfico 52 Gráfica de probabilidad normal	59
Gráfico 53 Residuos vs. Predichos (VARIANZA CONSTANTE)	60
Gráfico 54 Residuos vs. Orden de corrida (INDEPENDENCIA)	60
Gráfico 55 Gráfico de contornos.....	61
Gráfico 56 Gráfica de superficie de respuesta en 3D	62
Gráfico 57 Mejores condiciones de operación de las variables del proceso de hidrodestilación	63
Gráfico 58 Temperatura de ebullición vs Aceite %.....	65
Gráfico 59 Muestras de AE de anís a diferentes temperaturas.....	67
Gráfico 60 Cromatograma AE de anís crudo.....	68
Gráfico 61 Cromatograma AE de anís refinado	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Taxonomía del anís.....	10
Tabla 2 Mallas ASTM.....	16
Tabla 3 Parámetros físicos y químicos analizados	28
Tabla 4 Variables del diseño experimental	37
Tabla 5 Combinación de los factores para el diseño experimental en la extracción con solvente	38
Tabla 6 Datos de las pruebas experimentales para el rendimiento de extracción con solvente	39
Tabla 7 Mejores condiciones de operación para la extracción con Etanol.....	47
Tabla 8 Variables del diseño experimental	53
Tabla 9 Combinación de los factores para el diseño experimental en la extracción por hidrodestilación	54
Tabla 10 Datos de las pruebas experimentales para el rendimiento de extracción por hidrodestilación	55
Tabla 11 Mejores condiciones de operación para la extracción por hidrodestilación	63
Tabla 12 Temperaturas de ebullición de las fracciones liviana y pesada	64
Tabla 13 Información Organoléptica	65
Tabla 14 Densidad relativa.....	66
Tabla 15 Índice de refracción.....	66
Tabla 16 Temperatura de fusión.....	67
Tabla 17 Componentes del aceite esencial de Anís.....	67

SIMBOLOGIA

AE	Aceite extraído
HD	Hidrodestilación
ANOVA	Análisis de Varianza
DCC	Diseño de Composición Central
F	Grado de significancia (F = 0,05)
G.L.	Gay Lussac (%)
Ha	Hectáreas
IR	Índice de Refracción
Li	Límite inferior
Ls	Límite superior
m	masa de almendra, g
rpm	revoluciones por minuto
- p	Valor de la probabilidad
pf	Punto de fusión
pe	Punto de ebullición
t	tiempo de extracción, min
Tp	Tamaño de partícula, mm
UV	Luz ultravioleta
nm	nanómetros

1. INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES

Bolivia, es un país donde existen varios tipos de clima, lo cual hace que posea una diversidad de recursos naturales que están siendo rápidamente alterados debido a factores físicos, demográficos y económicos.

Lo anteriormente expuesto ha provocado que parte de la población se dedique a la agricultura, sin embargo, no se ha sabido aprovechar de la mejor manera ya que la gran mayoría de los productos que actualmente se cultivan, son los llamados tradicionales, generando un incremento de la oferta en el mercado, lo que provoca que los precios de estos productos disminuyan, tomando en cuenta que estos productos se exportan hacia otros países para su posterior procesamiento, las empresas exportadoras logran conseguir dichos productos a muy bajo precio, logrando aumentar sus ganancias y disminuyendo los ingresos para los agricultores nacionales.

El anís se puede cultivar predominantemente en la región del oriente del país ofreciendo a la población de esta región una opción más en materia de cultivos. Actualmente el anís se utiliza como expectorante, aperitiva, tónica, sedante, galactógena, carminativa, estomacal, obtención de aceite esencial y como aromatizante.¹

1.2 DIAGNOSTICO DEL PROBLEMA

De acuerdo a un informe del Viceministro de Ciencia y Tecnología (Terceros, P. Quelca, B. & Solares, m. (2007). Plantas medicinales en Bolivia. La Paz, Viceministro de Ciencia y Tecnología) elaborado colectivamente con la Organización de las Naciones Unidas, se sitúa al anís como una planta con mercado y estudios suficientes para avalar su potencial como un producto de uso industrial farmacéutico.

En Bolivia se tiene una producción estimada de 388,18 Toneladas por año de anís, siendo Cochabamba la productora del 78,58% (305.03 Toneladas por año) los municipios más importantes donde se produce esta semilla son: Aiquile y Omereque.²

El problema es que una gran parte de las plantas medicinales producidas en Bolivia terminan en mercados locales sin ningún tratamiento industrial adecuado que permita darles un mayor valor agregado. El presente estudio propone una alternativa tecnológica para el anís, de tal forma que se pueda aprovechar este recurso agrícola mediante la extracción de su aceite esencial, un producto que concentra los principios activos. La industria farmacéutica en Bolivia tiene una demanda de aceites esenciales que son ofertados internamente o incluso en el exterior, además con el presente proyecto se pretende demostrar que sería adecuado el fortalecimiento del cultivo e industrialización del anís creando así mayores fuentes de trabajo para los bolivianos.

¹ Rodas Ceballos, Melisa Alejandra. (2012). *Análisis de parámetros microbiológicos y fisicoquímicos de un aceite esencial de Romero obtenido por medio de la destilación por arrastre de vapor.* (Tesis). Campus Central. Guatemala

² Instituto Nacional de Estadística (INE) CENSO AGROPECUARIO 2013

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 *Objetivo general*

- Establecer los parámetros del proceso de refinación para mejorar la calidad del aceite esencial de anís

1.3.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar la materia prima y productos para identificar el potencial de industrialización de la semilla de anís
- Proponer la extracción por inmersión como método de extracción
- Proponer la refinación del aceite esencial de anís

1.4 JUSTIFICACION:

1.4.1 *Punto de vista académico*

Es necesario poner en práctica los conocimientos adquiridos durante nuestra formación académica en las diferentes asignaturas de la carrera de Ingeniería Química, como ser los conceptos de transferencia de calor, transferencia de masa, caracterización del producto, etc.

1.4.2 *Punto de vista social*

Proporcionar datos a nivel laboratorio que podrían ser usados si los productores de anís pudieran incrementar mayor cantidad de sus cosechas para producir aceite esencial de anís se beneficiarían tales regiones, ya que dicho aceite tiene mayor valor agregado.

1.4.3 *Punto de vista económico*

El presente proyecto pretende proporcionar la investigación inicial para darle consideración a todo aceite esencial ya que tiene un valor agregado considerablemente alto, por lo tanto, su obtención y producción beneficia económicamente a la sociedad.

1.4.4 *Punto de vista ambiental*

Los procesos de obtención de aceites esenciales, son usados desde la antigüedad hasta nuestros días, han demostrado su cualidad de ser amigables con el medio ambiente: gracias al mínimo impacto generado; contribuir a cerrar el ciclo de producción-consumo de materias primas renovables en nuestro planeta. Además, al requerir materias vegetales renovables, contribuye al desarrollo sostenible de zonas con un nivel menor de industrialización y de una gran biodiversidad. Es así, que estos recursos renovables representan oportunidades para impulsar el desarrollo económico, enmarcado dentro de la sostenibilidad y equidad social.

2. MARCO TEORICO

2.1 LO ESCRITO SOBRE EL TEMA³

Guenther (1948), publicó sus textos sobre Aceites Esenciales, los cuales son un tratado sobre la producción, composición química, aplicaciones y análisis de estos productos. Realizó un estudio completo de varios aceites esenciales de todo el mundo y su libro es uno de los más importantes en este tema.

Cisneros (1988), en su trabajo de graduación Extracción industrial del aceite de citronela, en el cual concluye que la Extracción por arrastre de vapor es el mejor método a utilizar con un consumo de vapor de 15 lt vap/min a presiones entre 70 y 80 psi. Recomienda metalizar de aluminio el tanque de Extracción para producir aceite de calidad.

Pineda (2005), en su trabajo de graduación Comparación del rendimiento y caracterización del aceite esencial crudo de Citronella, variando el tamaño de muestra y el contenido de humedad, aplicando el método de extracción por arrastre con vapor a nivel laboratorio concluye que no existe diferencia significativa en el rendimiento del aceite esencial crudo de citronella, cuando ha sido extraído de muestras con diferentes contenidos de humedad.

Ramírez (2008), en su trabajo de graduación Extracción por arrastre de vapor y análisis de propiedades antioxidantes del aceite esencial de romero concluye que la Extracción por arrastre de vapor, es una buena técnica para la obtención de aceites esenciales, ya que no afecta las propiedades del aceite obtenido.

2.2 ACEITE ESENCIAL

Un aceite esencial es un aceite volátil que se obtiene por medio de la Extracción por vapor de la planta. Los aceites esenciales son los compuestos odoríferos de las mismas y se pueden aislar, se volatilizan con vapor, pero son poco solubles en agua; se evaporan a diferentes velocidades bajo presión atmosférica ordinaria y a una temperatura ambiente promedio de 24 °C.⁴

Los aceites esenciales se encuentran en las flores, hojas, raíces, frutos, semillas y en la corteza de los vegetales. Los aceites se forman en las partes verdes (que contienen clorofila) de la planta y cuando crece la planta éstos son transportados a los brotes en flor.³

Los aceites esenciales poseen las propiedades características de ser volátiles y de origen vegetal. La mayoría son insolubles en agua y solubles en medio no polar, también pueden tener una alta solubilidad en éter y alcohol. Dependiendo de su estructura química los aceites esenciales se pueden clasificar en 6 clases: cetonas, alcoholes, ésteres, lactonas, aldehídos y óxidos. Poseen normalmente una densidad menor a la del agua, refractan la luz polarizada y normalmente su índice de refracción es elevado.³

³ Guenther, E. (1948). The Essential Oils [Los Aceites Esenciales]. Vol. I, IV. Estados Unidos: Ed. D. Van Nostrand Company Inc.

⁴Alejandra, R. C. (2012). Analisis de parametros microbiologicos y fisicoquimicos de un aceite esencial de romero obtenido por medio de la destilacion por arrastre de vapor. Guatemala.

2.3 PROCESOS ADECUADOS PARA SEMILLAS OLEAGINOSAS⁵

Las semillas oleaginosas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- De bajo contenido en aceite (menos de 20%)
- De alto contenido de aceite (más de 20%)

Normalmente estas semillas se procesan según dos esquemas de trabajo diferentes. Las semillas de bajo contenido en aceite se tratan según el siguiente esquema:

- Trituración
- Extracción

2.3.1 Preparación y acondicionamiento de las semillas antes de la extracción de aceite

El pretratamiento de las semillas oleaginosas que deben ser sometidas al proceso de extracción de aceite es un factor esencial para obtener un alto rendimiento en aceite sin dañar las características físico-químicas y organolépticas del mismo.

2.3.1.1 Trituración

Se ha demostrado que la extracción del aceite de una semilla oleaginosa, bien sea por el sistema de presión como por solvente, se realiza mucho más rápidamente cuando la semilla se somete a una trituración previa o una laminación.

2.4 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES NATURALES

Se puede obtener aceite esencial por medio de los siguientes métodos:

- Extracción con solventes volátiles
- Extracción convencional

2.4.1 Extracción con solventes volátiles⁶

La extracción sólido-líquido por solventes es uno de los métodos más eficaces en la obtención de aceite y el que ofrece mejores ventajas sobre todo en aquellas semillas con bajos contenidos de aceite.

Se pueden distinguir dos procesos de extracción por solvente:

- Extracción por inmersión
- Extracción por percolación

⁵ Bernandini, E. (1981). Tecnología de aceites y grasas. Barcelona: Alhambra S.A.

⁶ Guenther, E. (1948). The Essential Oils [Los Aceites Esenciales]. Vol. I, IV. Estados Unidos: Ed. D. Van Nostrand Company Inc.

2.4.1.1 Extracción por inmersión

El principio en el que se basa este método de extracción es muy sencillo: la materia prima seca, molida y reducida, se pone en contacto con un disolvente adecuado. Ese disolvente disuelve el aceite separándolo en la llamada “miscela” de la que posteriormente una vez separado el residuo extraído, se obtiene el aceite puro por evaporación del disolvente. El disolvente evaporado se condensa y vuelve a aprovecharse. En este proceso la semilla va inmersa completamente en el solvente, incluso si este está en movimiento dejándola en maceración el tiempo que sea necesario para que la parte soluble se disuelva y deje agotada por la materia que contenía. En el proceso por inmersión, al encontrarse la semilla inmersa en el solvente la velocidad de recambio del solvente sobre la superficie de las partículas es necesariamente lenta.

2.4.2 Extracción convencional⁷

2.4.2.1 destilación al vapor

La destilación al vapor es uno de los métodos antiguos y oficiales aprobados para el aislamiento de AE de materiales vegetales. Los materiales vegetales cargados en el alambique se someten al vapor sin maceración en agua. El vapor inyectado atraviesa las plantas desde la base del alambique hasta la cima. El vapor cargado de aceites esenciales fluye a través de una columna de “cuello de cisne” y luego se condensa antes de decantarlo y recolectarlo en un matraz florentino. Los AE que son más ligeros o más pesados que el agua, forman dos fases inmiscibles y se pueden separar fácilmente. El principio de esta técnica es que la presión de vapor combinada es igual a la presión ambiental a aproximadamente 100 ° C, de modo que los componentes volátiles con puntos de ebullición que oscilan entre 150 y 300 ° C se pueden evaporar a una temperatura cercana a la del agua.

2.4.3 Hidrodestilación

La hidrodestilación (HD) es una variante de la destilación al vapor, recomendada por la Farmacopea francesa para la extracción de AE de especias secas y el control de calidad de los AE en el laboratorio. En lugar de la entrada de vapor, los materiales vegetales en HD se sumergen directamente en agua. Esta mezcla sólido-líquido se calienta luego hasta que hierva a presión atmosférica en un alambique, donde el calor permite la liberación de moléculas olorosas en las células vegetales. Estos compuestos aromáticos volátiles y el agua forman una mezcla azeotrópica, que pueden evaporarse juntos a la misma presión y luego condensarse y separarse en un matraz florentino debido a su inmiscibilidad y diferencia de densidad.

Es uno de los procesos de separación de más fácil montaje a nivel industrial, ya que la cantidad de equipos necesarios es menor en comparación a la destilación con arrastre de vapor.⁸

Ventajas:

- Fácil montaje a comparación de la destilación con arrastre con vapor

⁷ Essential Oils as Reagents in Green Chemistry, Ying Li · Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Farid Chemat

⁸ Guenther, E. (1948). The Essential Oils [Los Aceites Esenciales]. Vol. I, IV. Estados Unidos: Ed. D. Van Nostrand Company Inc.

- Fácil manejo de sustancias con tamaño de partícula pequeño, como, por ejemplo, pulverizados.

Desventajas:

- Es una operación más lenta que la destilación con arrastre de vapor.

2.5 REFINACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL⁹

Para poder llegar a mercados que son exigentes con la calidad del aceite esencial, como por ejemplo empresas farmacéuticas que requieren niveles altos de concentración, por lo que es necesario refinar el aceite esencial de anís crudo, para mejorar la calidad del producto y ofrecerlo con un valor agregado mayor y adecuado a lo que requiere el mercado.

Una mejor y uniforme calidad del aceite esencial permite también una mejor conservación y utilización posterior por lo que se somete al aceite esencial a una serie de procesos para otorgarle la calidad que requiere.

2.5.1 Destilación al vacío

Debido a que durante el fraccionamiento de aceites esenciales debe evitarse la elevación de la temperatura hasta valores muy altos, la operación se efectúa necesariamente a bajas presiones. En columnas que funcionan en estas condiciones, la caída de presión se transforma en un parámetro importante ya que puede su valor ser significativo frente al de la presión de trabajo. La caída de presión y la retención de líquidos son en general menores, disminuyendo el riesgo descomposición de los compuestos térmicamente sensibles.

Dado que la destilación es un proceso físico de separación que utiliza el potencial o diferencia de los puntos de ebullición, termino equivalente a la diferencia de presiones de vapor y a la diferencia de concentraciones entre fases, la destilación sería más fácil cuanto mayor sea esta diferencia.

2.6 Conservación y condiciones de almacenaje

Las consecuencias de una conservación inadecuada son numerosas, por ejemplo, fotoisomerización, fotociclación, oxidación, peroxidación y descomposición de alcoholes y cetonas, isomerización térmica, hidrólisis y transesterificación.

La degradación puede cambiar las propiedades y potencialmente comprometer la seguridad del aceite esencial. A fin de evitar dicha degradación, hay que almacenar los aceites esenciales en un contenedor limpio y seco, de aluminio cristalizado, acero inoxidable o vidrio tintado anti actínico, y que esté casi completamente lleno y sellado herméticamente. El espacio de aire en el contenedor puede llenarse con nitrógeno u otro gas inerte. Las instrucciones de almacenaje deberán indicar que hay que almacenar el contenedor lejos de fuentes de calor y luz.

⁹ Purificación de aceites esenciales y aislamiento de compuestos. Eduardo Zambrana, M. Y Nelson Hinojosa S.

2.7 ANÍS (*Pimpinella anisum*)

2.7.1 Descripción¹⁰

Es una hierba anual de la familia de las umbelíferas. Posee un tallo cilíndrico y recto, y hojas redondeadas que presentan tres folios a medida que se acercan a la parte alta de la planta. Las flores son blancas, compuestas y delicadamente perfumadas. El fruto es ovoide, de color gris verdoso, y se recubre de pelusa. Las semillas son oleaginosas y de sabor dulce. Se utilizan en licorería, perfumería repostería y para preparados medicinales.

Gráfico 1 Anís verde (*Pimpinella anisum*)



Fuente: Stefan Berger and Dieter Sicker. Isolation and Structure Elucidation of Natural Products

2.7.2 Cultivo

Se siembra en primavera, en tierra suelta y leve. Prefiere clima caluroso y seco, y no resiste el frío intenso ni el exceso de humedad. La germinación puede tardar hasta un mes. Se cosecha cuatro meses después cuando las semillas han llegado a la maduración. Para obtenerlas, es necesario secar los frutos al sol y pelarlos de inmediato. Conviene guardarlas en recipientes herméticos de vidrio, colocados en lugares secos y oscuros.¹¹

¹⁰ Herboristería, Plantas Medicinales-Enciclopedia de Plantas Medicinales- Chevallier

¹¹ Itzik, A. M. (s.f.). Las plantas curativas. Buenos Aires - Rep. Argentina: Cultura librera americana S.A.

2.7.2.1 *Ámbito geográfico*

Gráfico 2 Ubicación Geográfica



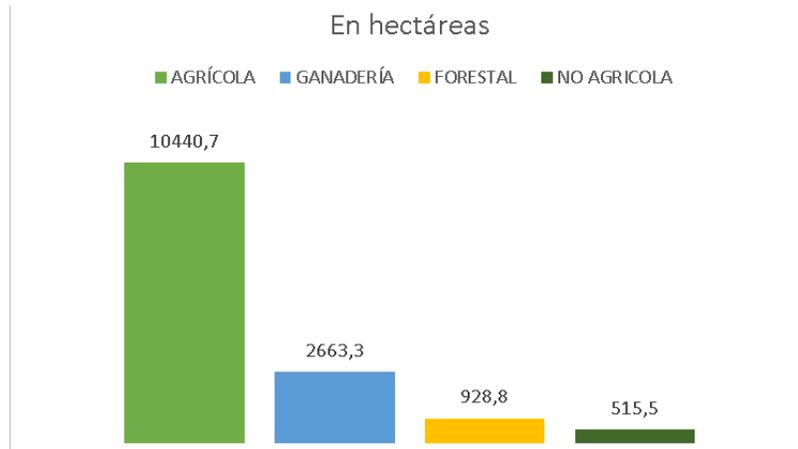
Fuente: Google Maps - Aiquile, Cochabamba, Bolivia

El municipio de Aiquile conocido como la Capital del Charango, tiene como principal actividad la producción agrícola, de acuerdo con el Censo Agropecuario 2013, esta información fue difundida por el Instituto Nacional de Estadística, ubicada en el Cono Sur del departamento a 217 kilómetros de la ciudad de Cochabamba.

La superficie de uso de la tierra agrícola en Aiquile alcanza a 10.440,7 hectáreas, mientras que 2.663,3 hectáreas se destinan a la ganadería, 928,8 hectáreas al uso forestal y 515,5 hectáreas no se utilizan para actividades agrícolas.¹²

¹² INIAF (Instituto Nacional de Innovación Agropecuaria y Forestal) 2018

Gráfico 3 AIQUILE, SUPERFICIE SEGÚN USO DE LA TIERRA, CENSO AGROPECUARIO 2013



Fuente: Instituto nacional de estadística 2013

Aiquele que forma parte de la provincia Campero, es el primer municipio con mayor producción de anís.

Gráfico 4 SUPERFICIE PRODUCCIÓN Y RENDIMIENTO DE ANÍS, CAMPAÑA INVIERNO-2012 Y VERANO 2012-2013, SEGÚN DEPARTAMENTO Y MUNICIPIO, CENSO AGROPECUARIO 2013 (INE 2018)

DEPARTAMENTO	MUNICIPIO	CULTIVO	CENSO 2013		
			SUPEFICIE (Ha.)	PRODUCCIÓN (qq)	RENDIMIENTO
BOLIVIA			510.325	8557.76	
Chuquisaca	Azurduy	Anís	3.7	59.5	740
	Incahuasi	Anís	3.55	42.5	551
	Mojocoya	Anís	5.81	46	364
	Presto	Anís	2.1	25	548
	San Lucas	Anís	1.24	13	482
Cochabamba	Aiquele	Anís	109.32	1317.375	554
	Mizque	Anís	23.715	256.385	497
	Omereque	Anís	213.28	4560	983
	Pasorapa	Anís	16.5	232	647
	Totora	Anís	37.96	359	435
Santa Cruz	Comarapa	Anís	5.5	101	845
	Moro Moro	Anís	3.9	35	413
	Saipina	Anís	79.25	1439	835
	Vallegrande	Anís	4.5	72	736

Fuente: Instituto nacional de estadística 2013

La fábrica y oficinas del Ingenio Azucarero Guabirá S.A. se encuentran en el mismo departamento de Cochabamba, a 196 km siendo un recorrido de 3h 39min aproximadamente, como se detalla en el Anexo 1. Facilitando la adquisición del etanol, siendo este uno de solventes requeridos del presente proyecto.

Sin olvidar que otro de los productos también requeridos a partir de la semilla de anís es el alcohol de anís, por su dulce sabor y agradable aroma.

2.7.3 Propiedades y uso medicinal¹³

Se afirma que el anís verde tiene propiedades expectorantes, antiespasmódicas, carminativas y parasiticidas, entre otras. Tradicionalmente, se ha usado para tratar el catarro bronquial, la tos ferina, la tos espasmódica y el cólico flatulento, y se ha usado de forma tópica en el tratamiento de la pediculosis y la sarna. Su uso más específico es para tratar la bronquitis, la traqueítis con tos persistente y como adyuvante aromático para la prevención del cólico después de usos catárticos. También es utilizado como remedio para limpiar los riñones, debido a su efecto como diurético, aumentando la producción de orina, lo que favorece la expulsión de las toxinas y metales pesados que se filtran mediante el trabajo de este órgano. En Bolivia, la infusión de la planta se usa como carminativo, contra la indigestión, cólicos y dolores de estómago. La infusión en leche, es un poderoso sudorífico, como también galactogogo. La infusión de las hojas tiene propiedades oxióticas.

2.7.4 Taxonomía

Sinónimos:

Anisum officinarum Moench, *Anisum vulgare* Gaertn, *Anís*, *matalahuga*, *matalahúva*, *simiente dulce*.¹⁴

Nombres comunes:

Bolivia: *Anís del monte*, *anís Silvestre*, *anís cimarrón*, *anisillo*, *anís verde*, *anís*, *pamapa anís*(aymará-quechua), *K'itha anís* (aymará y quechua).¹⁵

Tabla 1 Taxonomía del anís

Clasificación científica	
Reino:	Plantae
División:	Magnoliophyta
Clase:	Magnoliopsida
Orden:	Apiales
Familia:	Apiaceae
Subfamilia:	Apioideae
Género:	Pimpinella
Especie:	P. anisum
Nombre binomial	
Pimpinella anisum	

Fuente: Barnes, J., Anderson, L., & Phillipson, J. (n.d.). *Plantas medicinales*. Barcelona: Pharma.

¹³ Mahabir P. Gupta, P. D. (s.f.). En 270 plantas medicinales iberoamericanas (pág. 163). Panamá: Convenio Andres Bello.

¹⁴ Barnes, J., Anderson, L., & Phillipson, J. (n.d.). *Plantas medicinales*. Barcelona: Pharma.

¹⁵ Mahabir P. Gupta, P. D. (n.d.). In 270 plantas medicinales iberoamericanas (p. 163). Panamá: Convenio Andres Bello.

2.7.5 Principios activos

Los frutos maduros y secos poseen un aroma especial, sabor cálido, azucarado y picante. Contienen: azúcares, goma, aceite fijo, oxalato de calcio, sustancias proteicas, ácido málico y un principio activo denominado colina, así como un aceite esencial.

Aceites esenciales: 2,6 %. Los principales componentes son trans-anetol y en cantidades más pequeñas estragol (metil cavirol)

El anís verde o su destilado por su alto valor proteico se ha usado como agente estrogénico. Tiene la reputación de aumentar la secreción láctica, de estimular la menstruación, de facilitar el parto, de aliviar los síntomas del climaterio masculino y de aumentar la libido.¹⁶El polvo de anís, que se obtiene triturando las semillas, combate el insomnio.¹⁷

Gráfico 5 Anís Verde



Fuente: Elaboración propia

2.7.5.1 *Trans-anetol*¹⁸

Nombres sinónimos:

(E) -1-metoxi-4- (1E) -1-propen-1-ilbenceno, (E) -anetol, 1-metoxi-4 - [(1E) -1-propenil] benceno, 1-metoxi-4-trans-propenil-benceno.

Propiedades físicas:

- Cristales incoloros, pf 22 ° C

¹⁶Barnes, J., Anderson, L., & Phillipson, J. (n.d.). Plantas medicinales. Barcelona: Pharma.

¹⁷Itzik, A. M. (s.f.). Las plantas curativas. Buenos Aires - Rep. Argentina: Cultura libreria americana S.A.

¹⁸ Stefan Berger and Dieter Sicker. Classics in Spectroscopy. Isolation and Structure Elucidation of Natural Products

- Por encima de p_f : líquido incoloro, p_e 234 ° C

Gráfico 6 Estructura química 3D Trans-anetol

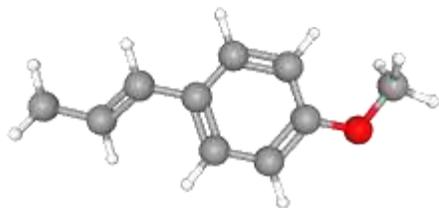
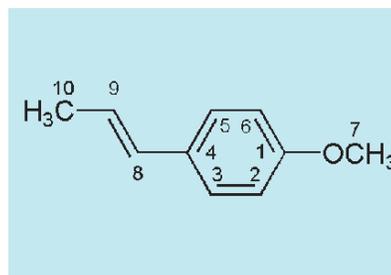


Gráfico 7 Estructura química 2D Trans-anetol



Fuente: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Fuente: Stefan Berger and Dieter Sicker. *Classics in Spectroscopy. Isolation and Structure Elucidation of Natural Products*

El anetol (exacto: trans-anetol) es un éter aromático no saturado con un sabor muy aromático presente en varias plantas como el anís, el anís estrellado y el hinojo. La constitución correcta del anetol se describió ya en 1877. Los compuestos como el anetol, debido a su sabor aromático, son responsables de la denominación de una clase de ciertos carbociclos como compuestos aromáticos.

El anetol no solo es aromático en su sabor, sino que además tiene un sabor claramente dulce. Los experimentos de dilución demostraron que es 13 veces más dulce que el azúcar. Por estas dos razones, la percepción del anetol es agradable en la lengua. Solo en grandes cantidades, claramente superiores a las absorbidas por alimentos o bebidas, es ligeramente tóxico (espasmolítico) e irritante.

2.8 DISEÑO EXPERIMENTAL ¹⁹

El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso para plantear el experimento de la forma que se recaben datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos que llevan a conclusiones válidas y objetivas.

El enfoque estadístico del diseño experimental es necesario si se quieren sacar conclusiones significativas de los datos.

Cuando el problema incluye datos que están sujetos a errores experimentales, la metodología estadística es el único enfoque objetivo de análisis. Por lo tanto, cualquier problema experimental incluye dos aspectos: el diseño experimental y el análisis estadístico de los datos.

La experimentación es una herramienta importante para la resolución de problemas y la generación de conocimientos, mediante el método experimental se logra obtener información objetiva acerca de un proceso o fenómeno con la cual después es posible predecirlo y controlarlo.

¹⁹ Gutiérrez Pulido, H. & de la Vara, R., (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. 2da. Edición. México: McGraw – Hill.

El diseño experimental permite optimizar la información generada, en relación a los objetivos planteados. Consiste en planear un conjunto de pruebas experimentales, de tal manera que los datos generados puedan analizarse estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas acerca del fenómeno o proceso.

2.8.1 Análisis de varianza

El análisis de varianza (ANOVA) es la técnica central en el análisis de datos experimentales. La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento.

El valor $-p = P(F > F_0)$, es el factor de análisis para determinar la significancia de los efectos estudiados, toda la información necesaria para calcular el estadístico F_0 hasta llegar al valor $-p$ se escribe en la llamada tabla de análisis de varianza (ANOVA), donde el valor $-p$ debe ser menor a $\alpha = 0,05$ para un nivel de significancia dentro del proceso, es decir el valor $-p < \alpha = 0,05$.

2.8.2 Verificación de los supuestos del modelo²⁰

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditada a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos son: normalidad, varianza constante (igual varianza de los tratamientos) e independencia. Esto es, la respuesta (Y) se debe distribuir de manera normal, con la misma varianza en cada tratamiento y las mediciones deben ser independientes.

2.8.2.1 Normalidad

Un procedimiento gráfico para verificar el cumplimiento del supuesto de normalidad de los residuos consiste en graficar los residuos en papel o en la gráfica de probabilidad normal que se incluye casi en todos los paquetes estadísticos. Esta gráfica del tipo X-Y tiene las escalas de tal manera que, si los residuos siguen una distribución normal, al graficarlos tienden a quedar alineados en una línea recta; por lo tanto, si claramente no se alinean se concluye que el supuesto de normalidad no es correcto.

2.8.2.2 Varianza constante

Una forma de verificar el supuesto de varianza constante (o que los tratamientos tienen la misma varianza) es graficando los predichos contra los residuos. Si los puntos en esta gráfica se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal (sin ningún patrón claro y contundente), entonces es señal de que se cumple el supuesto de que los tratamientos tienen igual varianza. Por el contrario, si se distribuyen con algún patrón claro y contundente, como por ejemplo una forma de “corneta o embudo”, entonces es señal de que no se está cumpliendo el supuesto de varianza constante. Un claro embudo en los residuales indicará que el error de pronóstico del modelo tiene una relación directa (positiva o negativa) con la magnitud del pronóstico (predicho).

²⁰ Gutiérrez Pulido, H. & de la Vara, R., (2008). Análisis y diseño de experimentos. 2da. Edición. México: McGraw – Hill.

2.8.2.3 Independencia

La suposición de independencia en los residuos puede verificarse si se grafica el orden en que se colectó un dato contra el residuo correspondiente. De esta manera, si al graficar en el eje horizontal el tiempo (orden de corrida) y en el eje vertical los residuos, se detecta una tendencia o patrón no aleatorio claramente definido, esto es evidencia de que existe una correlación entre los errores y, por lo tanto, el supuesto de independencia no se cumple. Si el comportamiento de los puntos es aleatorio dentro de una banda horizontal, el supuesto se está cumpliendo.

2.8.3 Significancia de los efectos²¹

2.8.3.1 Gráfico de efectos en papel normal (Gráfica de Daniel)

Los efectos se grafican en papel probabilístico normal, los que no son significativos tenderán a formar una línea recta, mientras que los efectos activos aparecerán alejados de la línea de normalidad. Cuando se tienen efectos positivos y negativos es mejor utilizar el papel probabilístico medio normal (half normal), para tener una mejor perspectiva de cuáles efectos se alinean y cuáles no.

2.8.3.2 Diagrama de Pareto de efectos

El diagrama de Pareto para los efectos representa una manera práctica de ver cuáles efectos son los más grandes en cuanto a su magnitud. El Pareto representa de manera descriptiva la realidad observada de los efectos, pero sin considerar supuestos distribucionales. En la gráfica de efectos en papel de probabilidad normal (gráfico de Daniel) es más difícil apreciar la importancia relativa de los efectos, pero es mejor que el Pareto para señalar cuáles efectos son activos. Por ello, lo mejor es utilizar ambas gráficas para decidir cuáles efectos mandar al error. Con el Pareto y el gráfico de Daniel muchas veces se logran detectar claramente los efectos significativos, y una vez que se construya el error, el ANOVA sólo confirmará lo que ya se ha encontrado con estos gráficos.

2.8.4 Diseño factorial

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores.

En general, la familia de diseños factoriales 2^k consiste en k factores, todos con dos niveles de prueba; y la familia de diseños factoriales 3^k consiste en k factores cada uno con tres niveles de prueba. Es claro que, si los k factores no tienen la misma cantidad de niveles, debe escribirse el producto de manera explícita.

2.8.5 Optimización de procesos con metodología de superficie de respuesta²²

La metodología de superficies de respuesta (MSR), es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés (variable

²¹ Gutiérrez Pulido, H. & de la Vara, R., (2008). Análisis y diseño de experimentos. 2da. Edición. McGraw-Hill. México.

²² Montgomery, D., (2004). Diseño y análisis de experimentos. (2da. edición). Limusa Wiley. México.

dependiente) recibe la influencia de diversos factores (variables independientes) y donde el objetivo es optimizar esta respuesta.

Los diseños de superficie de respuesta presentan algunas propiedades deseables que son:

- Generar una distribución satisfactoria de los puntos experimentales sobre la región experimental.
- El diseño debe requerir un número mínimo de corridas experimentales.
- Debe permitir que otros diseños de orden mayor se construyan a partir de él.
- El experimento debe permitir la detección de la falta de ajuste.
- Proporcionar un estimador puro de la varianza del error, lo cual se logra con repeticiones al menos en el punto central.
- Ortogonalidad y rotabilidad, estas aumentan la eficiencia de los diseños, facilitando la interpretación de los parámetros estimados en el modelo y de la superficie de respuesta.



3. METODOLOGIA

3.1 TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

3.1.1 Triturado y Tamizado

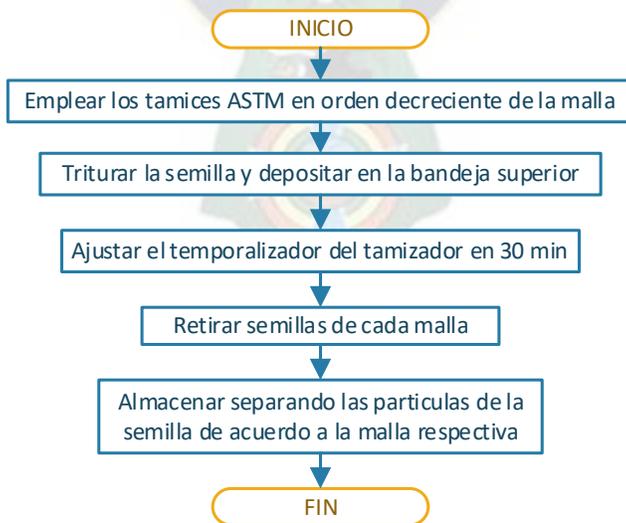
Las semillas se someten a una reducción de tamaño para aumentar la superficie de contacto y facilitar la extracción. El procedimiento se realiza triturando de forma mecánica (con ayuda de una licuadora) para evitar pérdidas de aceite, el producto obtenido del triturado se tamiza haciendo pasar por mallas del tipo ASTM para obtener diferentes tamaños de partícula.

Tabla 2 Mallas ASTM

N° de malla	Apertura (mm)
4	4,750
6	3,350
8	2,360
12	1,700
16	1,180
20	0,850
25	0,710
30	0,600
35	0,500

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 8 Proceso de reducción y selección de tamaños de partícula de semilla de anís



Fuente: Elaboración propia

3.2 CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

Respecto a la variedad de la semilla, se determinarán propiedades físicas como la humedad y el contenido de aceite de la semilla de anís.

3.2.1 Variedad de la semilla

La variedad de la semilla de anís a emplearse será *Pimpinella anisum* que se produce en el municipio de Aiquile del departamento de Cochabamba.

Gráfico 9 Semilla de Anís Verde triturado y sin triturar



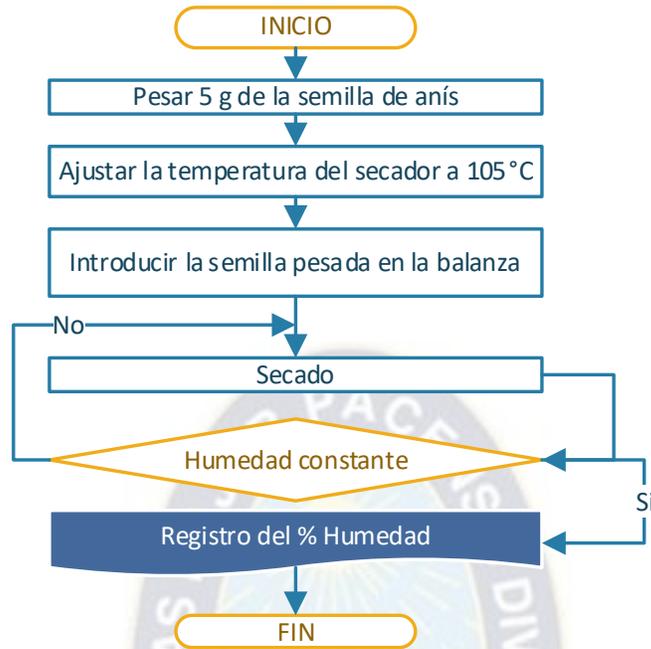
Fuente: Elaboración propia

3.2.2 Determinación de las propiedades físicas

3.2.2.1 Determinación del porcentaje de humedad

Este método se aplica a grasas y aceites:

Gráfico 10 Diagrama determinación del porcentaje de humedad



Fuente: Elaboración propia²³

La humedad se determina mediante el método de secado, utilizando la balanza de precisión, como se detalla en el diagrama de proceso previo.

Se calcula el porcentaje de humedad de acuerdo a:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_i - m_f}{m_m} * 100\%$$

Dónde:

mi: Masa de la muestra + masa de la bandeja antes del secado

mf: Masa de la muestra + masa de la bandeja después del secado

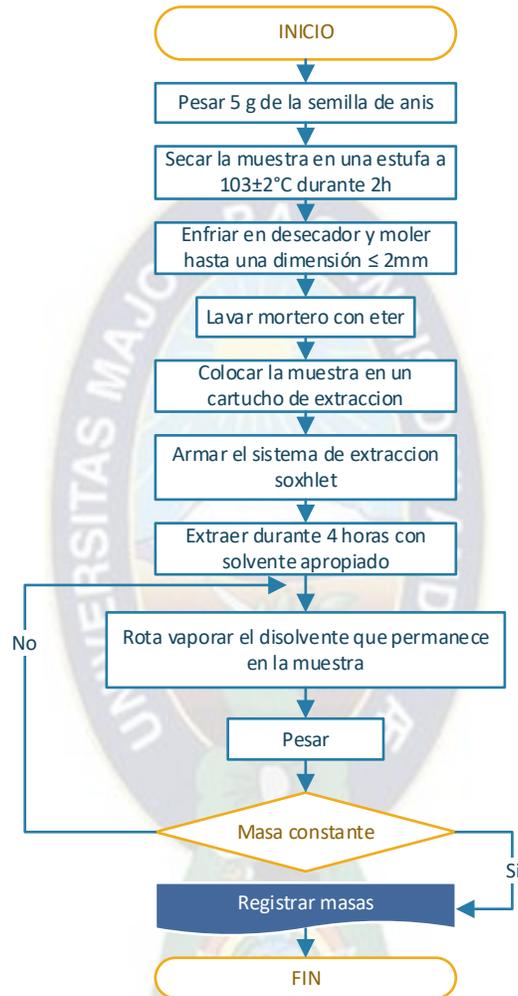
mm: Masa de la muestra

²³ IBNORCA. NORMA BOLIVIANA NB 34010.

3.2.2.2 Contenido del aceite de la semilla

Consiste en extraer el aceite o materia grasa contenida en las semillas oleaginosas libres de impurezas, utilizando éter de petróleo como solvente o hexano.

Gráfico 11 Diagrama determinación del contenido del aceite de la semilla



Fuente: Elaboración propia ²⁴

El contenido de aceite se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido del Aceite en \%} = \frac{m_1}{m_2} * 100\%$$

Donde:

m_1 : masa del contenido de aceite encontrado (g)

m_2 : masa de la muestra analizada (g)

²⁴ IBNORCA. NORMA BOLIVIANA NB 278

3.3 EXTRACCIÓN Y REFINACION

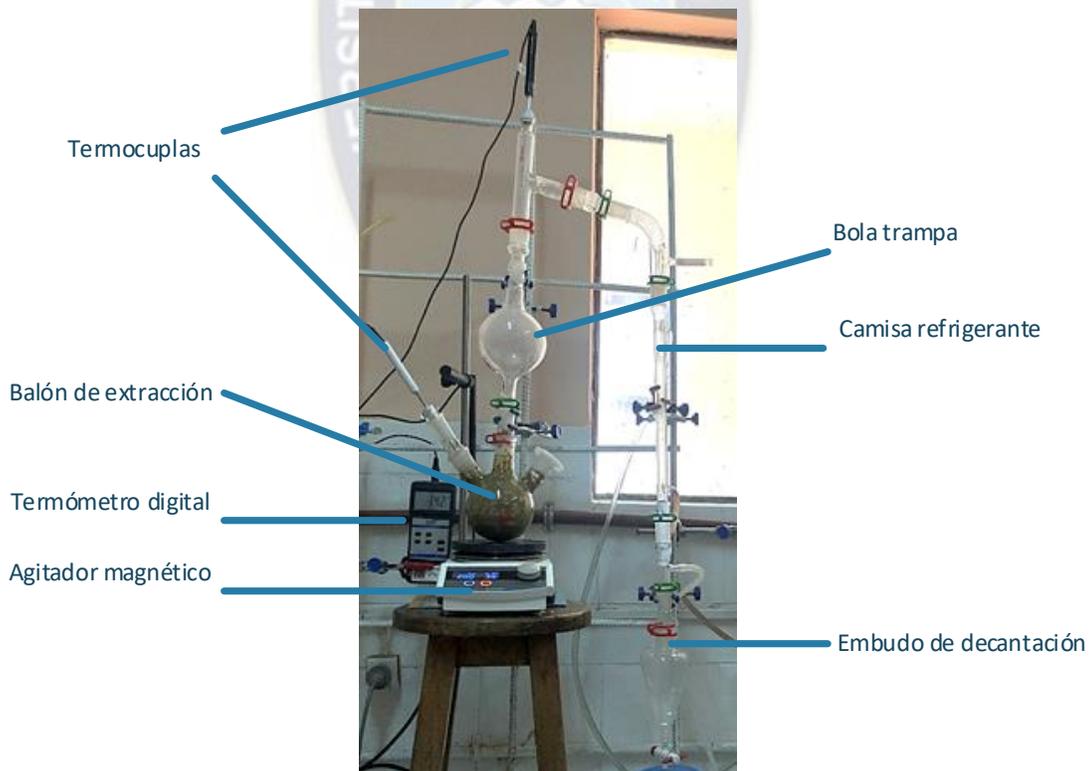
3.3.1 Extracción por hidrodestilación

Las semillas de anís se someten a extracción por hidrodestilación. El procedimiento consiste en colocar la muestra de semilla de anís tamizado previamente pesado en el interior del balón de extracción, se añade agua destilada para que la muestra quede completamente inmersa. Se calienta el sistema hasta mantener la temperatura de extracción constante y se aplica agitación durante todo el proceso, utilizando el agitador magnético con parrilla calefactora compuesta por dos controladores, el lado izquierdo controla la velocidad de rotación del agitador, mientras que el lado derecho controla la temperatura de calentamiento de la parrilla.

A medida que el vapor arrastra partículas del aceite esencial, se condensa en la camisa refrigerante acumulándose en un embudo de decantación.

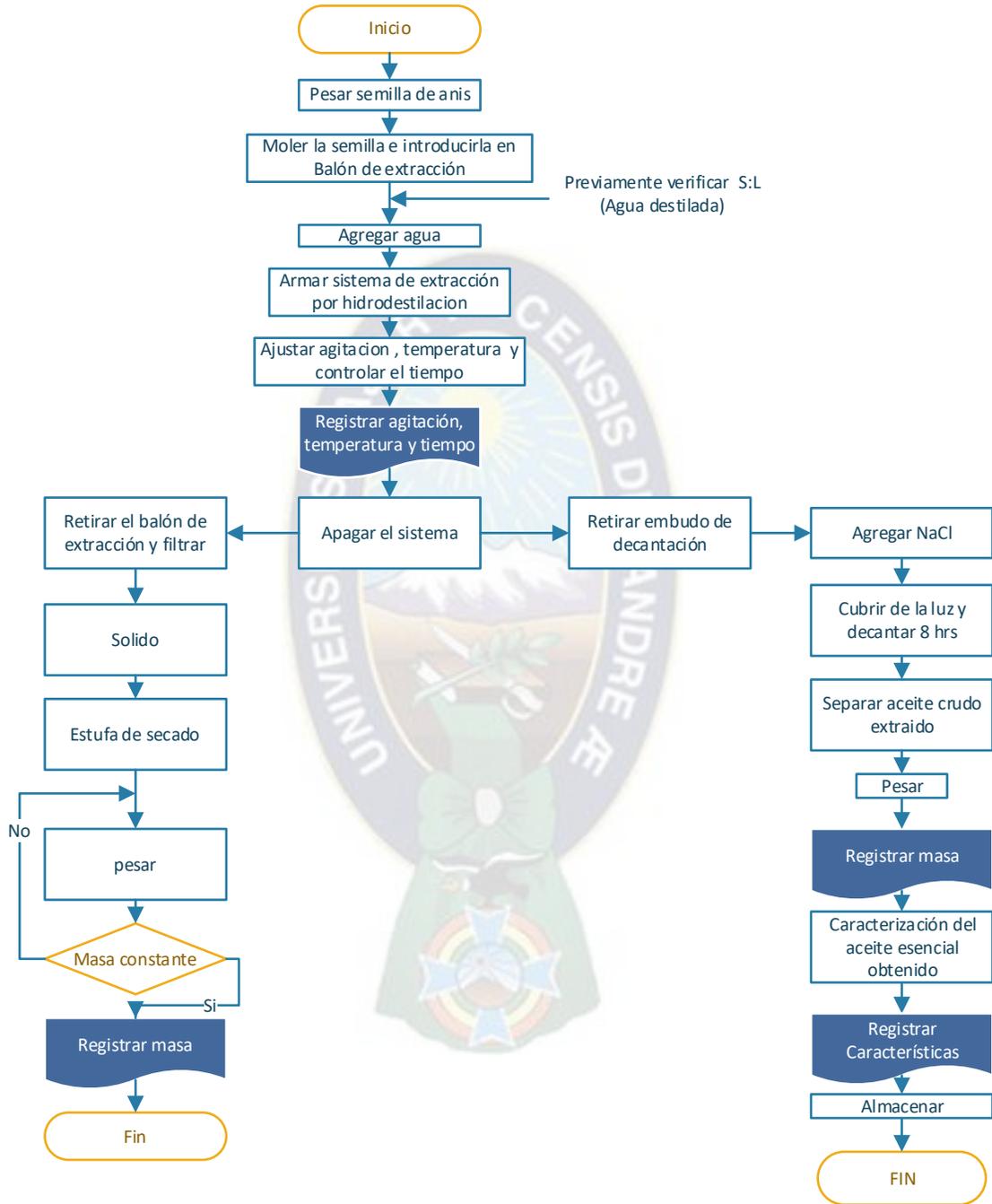
En el Gráfico 12 se muestra el sistema de extracción por hidrodestilación detallando las partes que la componen.

Gráfico 12 Sistema de extracción por hidrodestilación



Fuente: Elaboración propia

Gráfico 13 Diagrama Extracción por hidrodestilación



Fuente: Elaboración propia

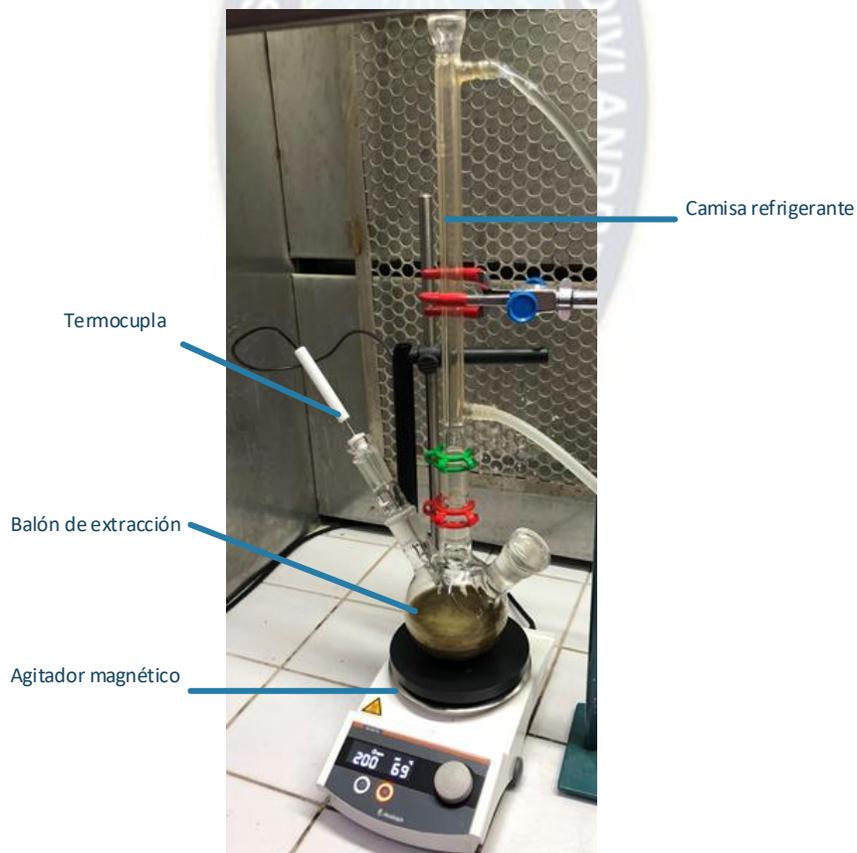
3.3.2 Extracción por inmersión

Como otra alternativa de extracción de aceite esencial, las semillas de anís se someten a una extracción por inmersión utilizando como solvente etanol. El procedimiento consiste en colocar la muestra de semilla de anís tamizado previamente pesado en el interior del balón de extracción, se añade el solvente para que la muestra quede completamente inmersa. Se calienta el sistema hasta mantener la temperatura de extracción constante y se aplica agitación durante todo el proceso, utilizando el agitador magnético con parrilla calefactora compuesta por dos controladores: velocidad de rotación de la agitación y temperatura de calentamiento de la parrilla.

Transcurrido el período de extracción, la solución se lleva a una filtración en caliente separando el extracto (aceite más solvente) de la parte sólida se pesa para cuantificar la masa de solución retenida y el extracto se lleva a rota vaporación para obtener el peso del aceite extraído.

En el gráfico 14 se muestra el sistema de extracción por inmersión detallando las partes que la componen.

Gráfico 14 Sistema de extracción por inmersión



Fuente: Elaboración propia

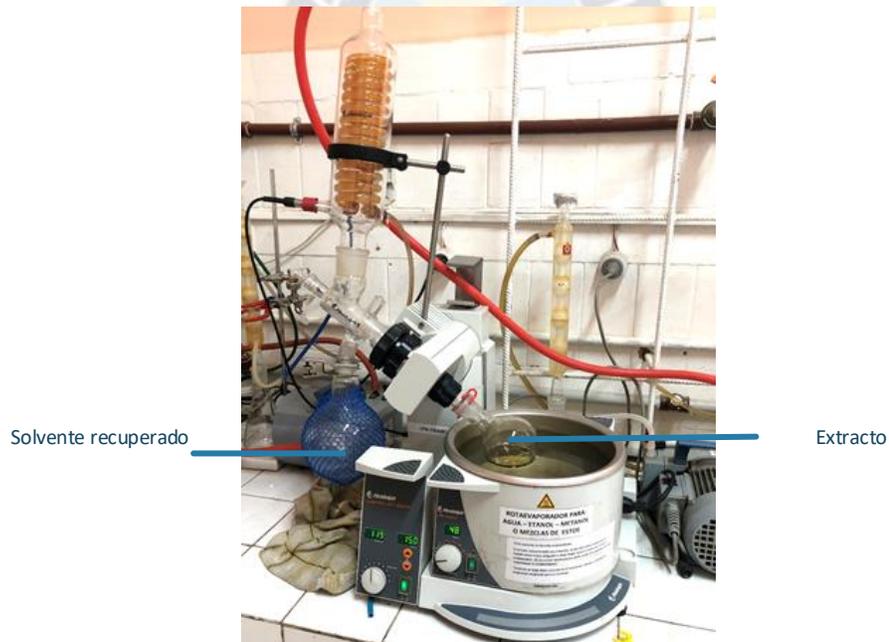
En este sistema se lleva a cabo reflujo, donde a medida que se procede a la calefacción del balón, la temperatura aumenta evaporando parte del solvente. Los vapores del mismo ascienden por el cuello del balón hasta el refrigerante, donde se condensa volviendo de nuevo al sistema. Esto establece que la muestra de semilla de anís posee reflujo continuo de solvente que mantiene el volumen del proceso constante.

3.3.2.1 Recuperación del solvente

Posteriormente a una filtración, se coloca el extracto en el equipo de rota vaporación, donde se recupera el solvente quedando en el balón el aceite extraído.

El Gráfico 15 muestra el sistema de destilación que se utiliza para recuperar el etanol y obtener el aceite extraído por inmersión.

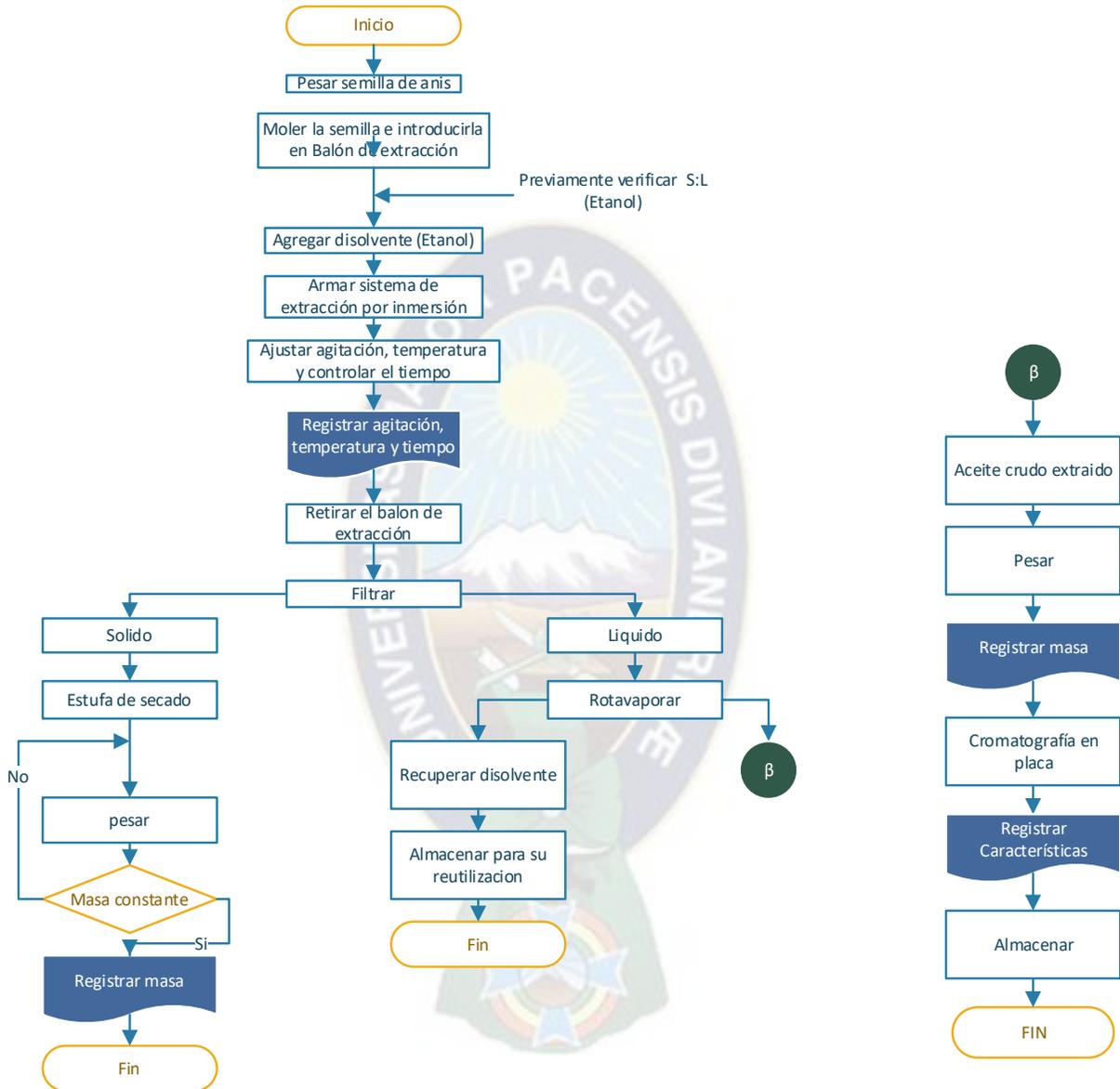
Gráfico 15 Rotavapor



Fuente: Fuente: Elaboración propia

El proceso que se realizara para la extracción por inmersión se encuentra detallado en el siguiente diagrama de flujo:

Gráfico 16 Diagrama extracción por inmersión



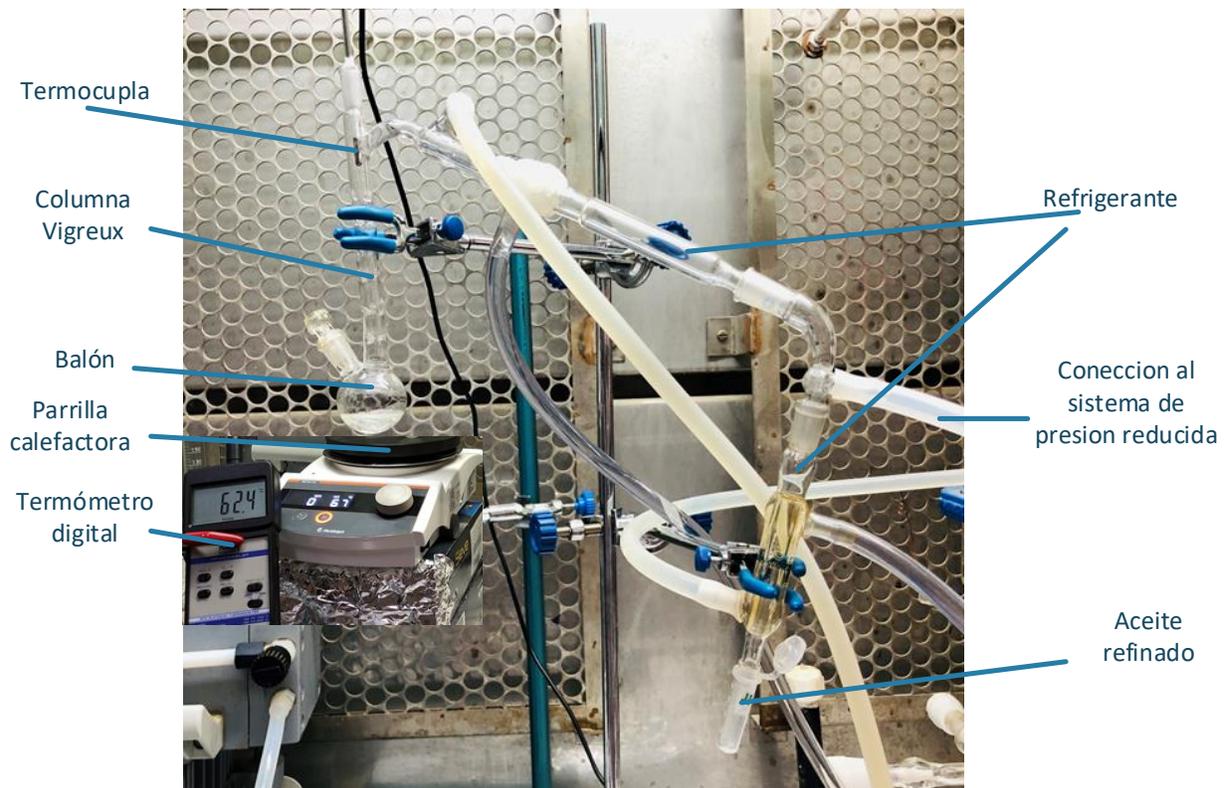
Fuente: Elaboración propia

3.3.3 Refinación del aceite esencial de anís crudo

El propósito de las diferentes operaciones de procesos de refinación es de eliminar estas impurezas indeseables hasta el grado deseado con el menor efecto perjudicial sobre la calidad final del aceite y pérdidas mínimas de producto. Los procesos de refinación incluyen distintas operaciones.

Para la refinación del aceite esencial de anís, el Gráfico 17 muestra el sistema de destilación fraccionada a presión reducida que se utiliza para obtener el aceite refinado.

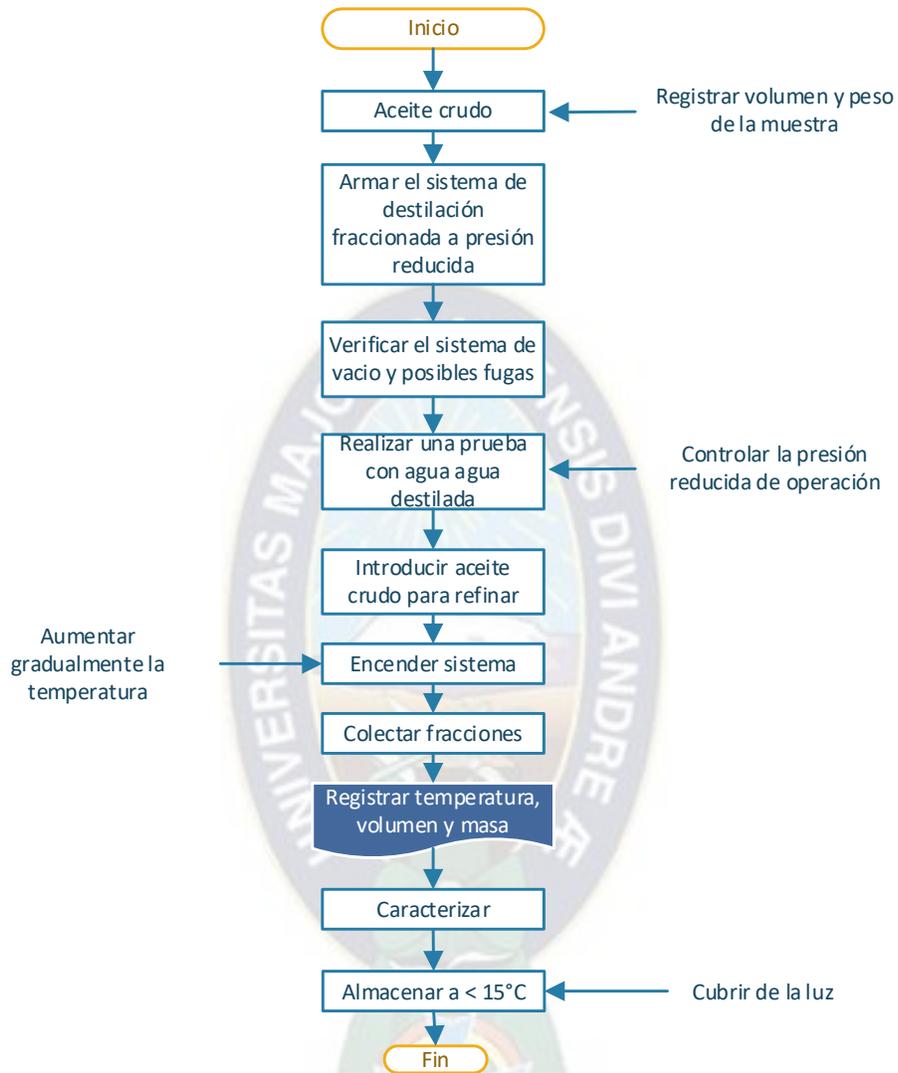
Gráfico 17 Refinación - Destilación fraccionada a presión reducida



Fuente: Elaboración propia

El proceso de refinación del aceite crudo se encuentra detallado en el siguiente diagrama de flujo:

Gráfico 18 Diagrama refinación del aceite crudo de anís



Fuente: Elaboración propia

3.4 DETERMINACION DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Para la extracción del aceite de anís se estudian a las variables de operación que tienen mayor influencia en el rendimiento del proceso, con el objetivo de aumentar la cantidad de aceite extraído.

3.4.1 Extracción

3.4.1.1 Variables independientes

Las variables independientes para los procesos de extracción por inmersión e hidrodestilación son:

- Tamaño de partícula de la semilla de anís
- Relación Sólido / Líquido
- Tiempo de extracción
- Temperatura de extracción
- Agitación

Se debe tomar en cuenta que la relación (Sólido)/(Líquido) es la relación de la (masa de semilla de anís)/(solución). Y que la temperatura de extracción no debe sobrepasar el punto de ebullición de la solución.

Se realizan pruebas preliminares para determinar dos aspectos:

- La influencia o no de las variables del proceso.
- Los rangos de trabajo de cada una de las variables para el diseño experimental.

3.4.1.2 Variable dependiente

Rendimiento de la extracción de aceite

La cantidad de aceite expresada en porcentaje se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento \%} = \frac{\text{masa balón con aceite} - \text{masa balón}}{\text{masa de la muestra}} * 100\%$$

3.4.1.3 Diseño experimental

Utilizando el Software Desing Expert 11.0 se identifican las variables que tienen mayor influencia a través del diseño experimental.

Para la evaluación del rendimiento de extracción se selecciona el diseño factorial para analizar los efectos significativos de los diferentes factores estudiados durante el proceso de extracción por inmersión. La estructura del diseño factorial tiene como modelo 2^k , donde el 2 representa dos niveles de prueba, uno alto y uno bajo y k representa el número de factores presentes en el proceso.

3.5 CARACTERIZACION DEL ACEITE DE ANÍS

3.5.1 *Parámetros fisicoquímicos del aceite*

La caracterización del aceite de anís se realiza de acuerdo a la metodología de las normas bolivianas descritas en el Anexo 2.

Los parámetros físicos y químicos analizados se muestran en la Tabla, además se citan sus respectivas normas.

Tabla 3 Parámetros físicos y químicos analizados

ANÁLISIS	MÉTODO	NORMA EMPLEADA
Densidad Relativa	Aceites y grasas – Determinación de la densidad relativa a 20°C	NB 34021:2007 (IBNORCA)
Índice de Refracción	Aceites y grasas – Determinación del índice de refracción	NB 34003:2006 (IBNORCA)
Punto de Fusión	Aceites y grasas – Determinación del punto de fusión	NB 34027:2004 (IBNORCA)

Fuente: Elaboración propia

3.5.2 *Determinación de propiedades físicas*

3.5.2.1 *Densidad relativa*

Gráfico 19 Diagrama determinación de la densidad relativa

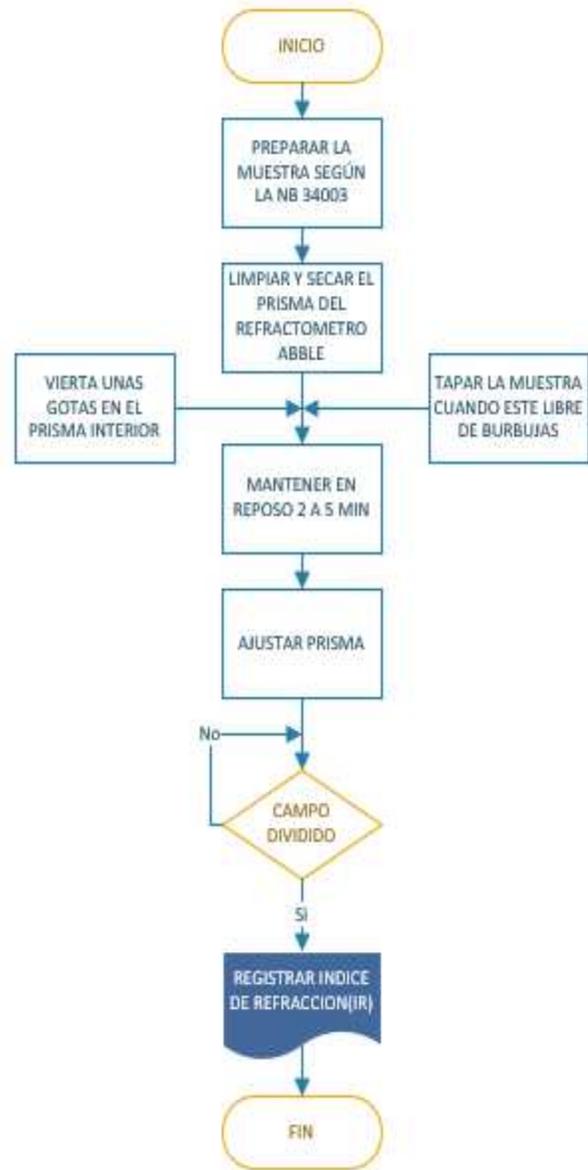


Fuente: Elaboración propia (NB 34021:2007)

Con los datos registrados calculamos la densidad

3.5.2.2 *Índice de refracción*

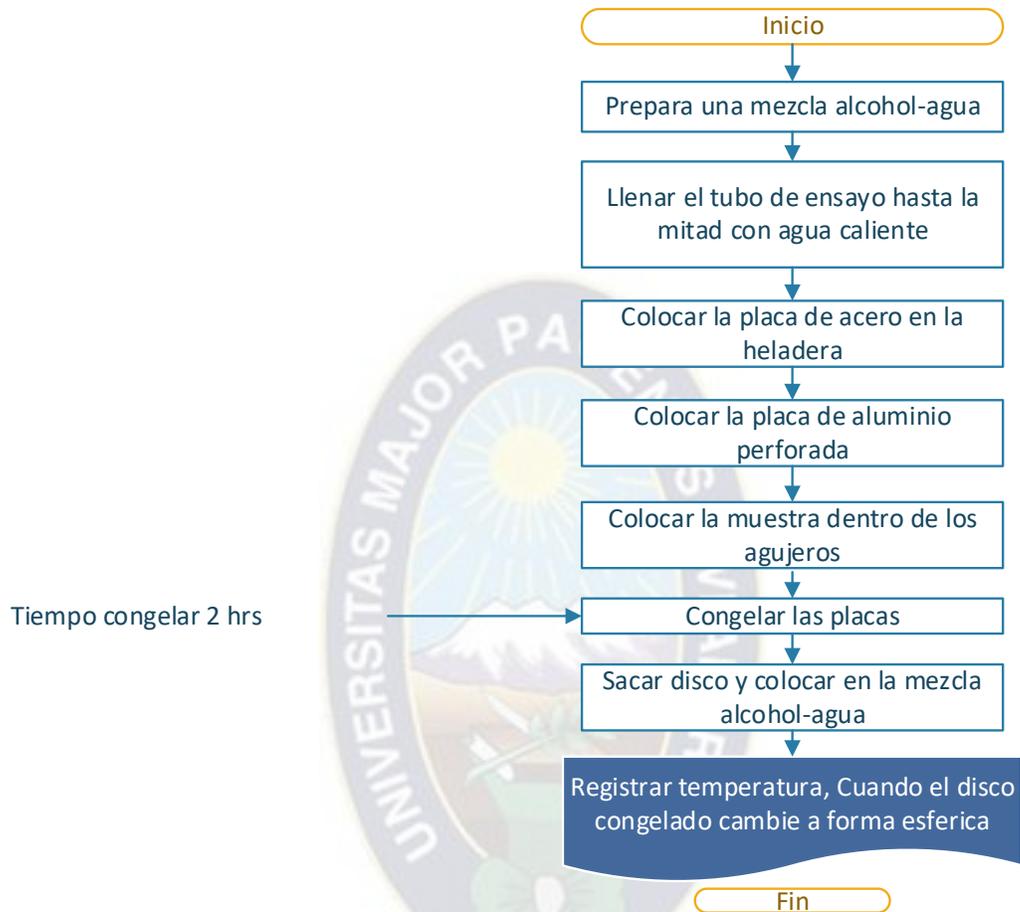
Gráfico 20 Diagrama determinación del índice de refracción



Fuente: Elaboración propia (NB 34003:2006)

3.5.2.3 Punto de fusión

Gráfico 21 Diagrama determinación del punto de fusión



Fuente: Elaboración propia (NB 34027:2004)

4. CALCULOS Y RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA SEMILLA DE ANÍS

4.1.1 Forma y color de la semilla de anís

La semilla de anís botánicamente pertenece a la familia Apiaceae del género Pimpinella tiene como característica específica el color verde en distintas tonalidades. En cuanto a su forma es ligeramente alargada de unos 3-5 mm de largo y 1-2,5 mm de ancho.

Gráfico 22 Muestra semilla de Anís Verde



Fuente: Elaboración propia

4.1.2 Determinación de las propiedades físicas

4.1.2.1 Determinación del porcentaje de humedad de la semilla

La determinación del porcentaje de humedad se realiza con la balanza de precisión, sometiendo una muestra de semilla no mayor de 5 g a una temperatura de 105°C durante 8 hrs.

La fórmula que permite calcular el porcentaje de humedad es la siguiente:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_i - m_f}{m_m} * 100\%$$

Dónde:

mi: Masa de la muestra antes del secado

mf: Masa de la muestra después del secado

mm: Masa de la muestra

Entonces la humedad es:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{4,99 - 4,95}{4,99} * 100\%$$

$$\% \text{ Humedad} = 0,80 \%$$

4.1.3 Contenido de aceite de la semilla de anís

La prueba se realizó con hexano ya que era el solvente más adecuado para la extracción del aceite de anís.

Para esto se usó la ecuación:

$$\text{Contenido del Aceite en } \% = \frac{m_1}{m_2} * 100\%$$

$$\text{Contenido del Aceite en } \% = \frac{m_2 - m_f}{m_2} * 100\%$$

Donde:

m_1 : masa del contenido de aceite encontrado (g)

m_f : masa final después de la extracción (g)

m_2 : masa de la muestra analizada (g)

$$\text{Contenido del Aceite en } \% = \frac{24,90 - 21,08}{24,90} * 100\%$$

$$\text{Contenido del Aceite en } \% = 15,34\%$$

4.2 DETERMINACION DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO EXTRACCION POR INMERSION CON SOLVENTE

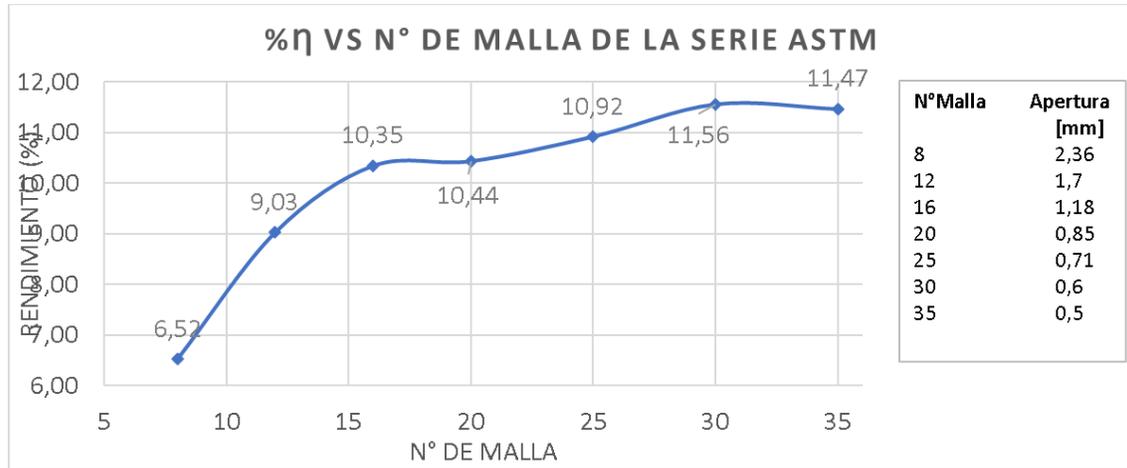
4.2.1 Pruebas preliminares

De acuerdo al sistema de extracción por inmersión empleado, se consideran 4 variables que influyen en el proceso, estas son:

- Tamaño de partícula
- Relación Sólido / Líquido
- Tiempo de extracción
- Temperatura de extracción
- Agitación

4.2.1.1 Tamaño de partícula

Gráfico 23 % η vs N° de malla de la serie ASTM



Fuente: Elaboración propia

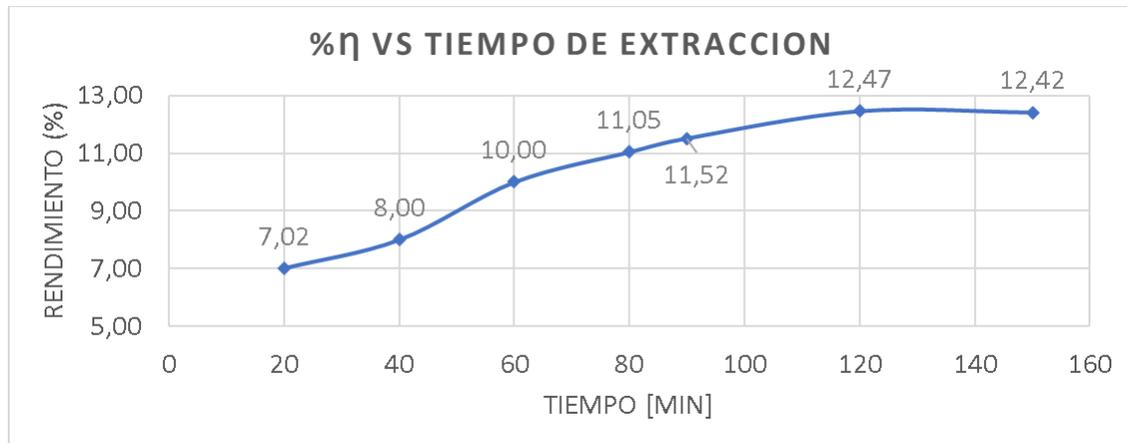
En la gráfica 23 se muestran un comportamiento referente al tamaño de partícula que pasa a través de las mallas empleadas, tomando una masa de 25 g de anís como base para cada extracción.

En la gráfica se observa una variación irregular del rendimiento, empieza con un valor menor de 6,52 % (2,36 mm) por tener menor superficie de contacto, y va ascendiendo hasta un máximo de 11,56 % (0,6 mm), a medida que reduce el tamaño de la partícula, también disminuye el rendimiento llegando a 11,47 % (0,5 mm).

Por lo tanto, los valores significativos del tamaño de partícula que pasa a través de las mallas respecto al rendimiento obtenido se encuentran entre un máximo de 0,6 mm (11,56 %) y un mínimo de 2,36 mm (6,52 %); observando que tamaños de partículas superiores tienden a reducir el rendimiento y tamaños inferiores contienen partículas demasiado finas que no favorecen al proceso.

4.2.1.2 Pruebas preliminares para el tiempo de extracción

Gráfico 24 % η vs Tiempo de extracción



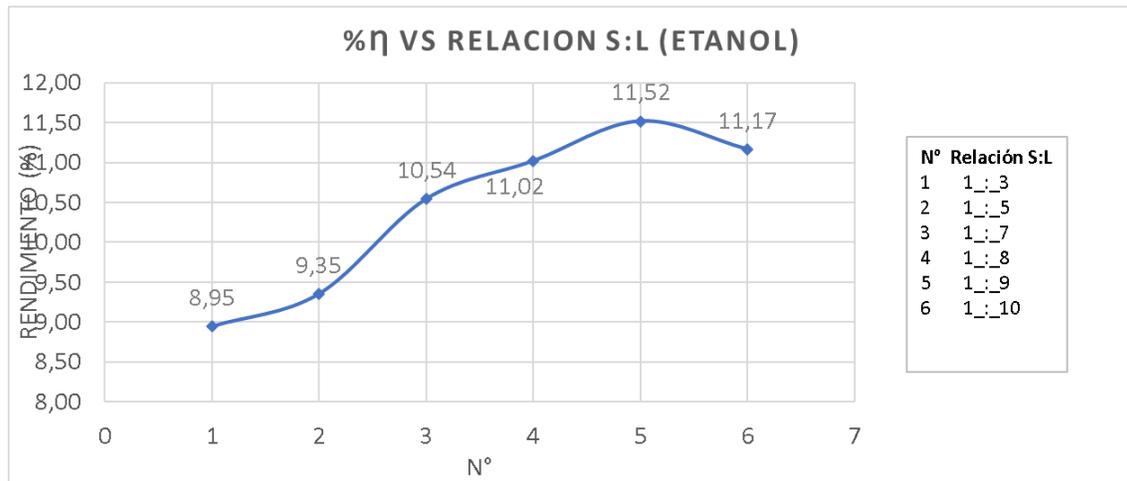
Fuente: Elaboración propia

La gráfica 24 muestra una tendencia ascendente en el rendimiento de extracción, los valores significativos se encuentran entre 7,02 % (20 min) y 12,47 % (120 min), se observa que, a partir de este punto, el rendimiento no presenta mayor variación en su valor.

Por consiguiente, los valores máximos y mínimos del tiempo de extracción que se consideran son 20 min y 120 min respectivamente, ya que a tiempos menores no se logra extraer una cantidad significativa de aceite y a tiempos más largos, la muestra queda relativamente agotado de aceite por lo que el rendimiento de extracción tiende a mantenerse constante.

4.2.1.3 Pruebas preliminares para la relación sólido / líquido

Gráfico 25 % η vs relación S:L (Etanol)



Fuente: Elaboración propia

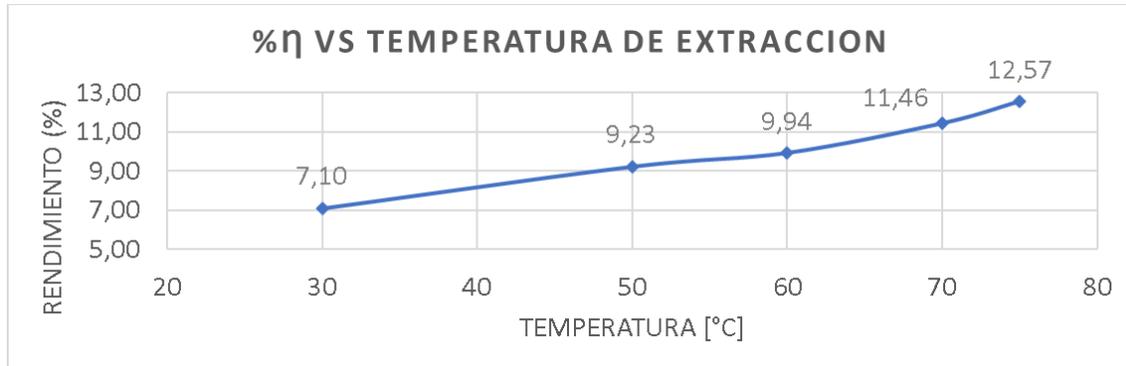
Las pruebas realizadas tienen por finalidad observar la influencia sobre el proceso de extracción con solvente etanol respecto a la variación de la relación S/L, los datos obtenidos se muestran en la gráfica.

En la gráfica 25, se observa valores significativos del incremento del rendimiento desde un valor de 8,95 % (relación 1:3) hasta un máximo de 11,52 % (relación 1:9) y a partir de este punto, el rendimiento disminuye o se mantiene relativamente constante para las demás relaciones S/L analizadas.

Observando que relaciones menores tienden a reducir el rendimiento debido a la saturación del sistema por el exceso de muestra introducida que no permite una extracción completa y relaciones mayores de S/L presentan valores relativamente constantes, es decir que el volumen de agua utilizado es el necesario para bajar el contenido de aceite de la muestra analizada.

4.2.1.4 Pruebas preliminares para la temperatura de extracción

Gráfico 26 % η vs Temperatura de extracción



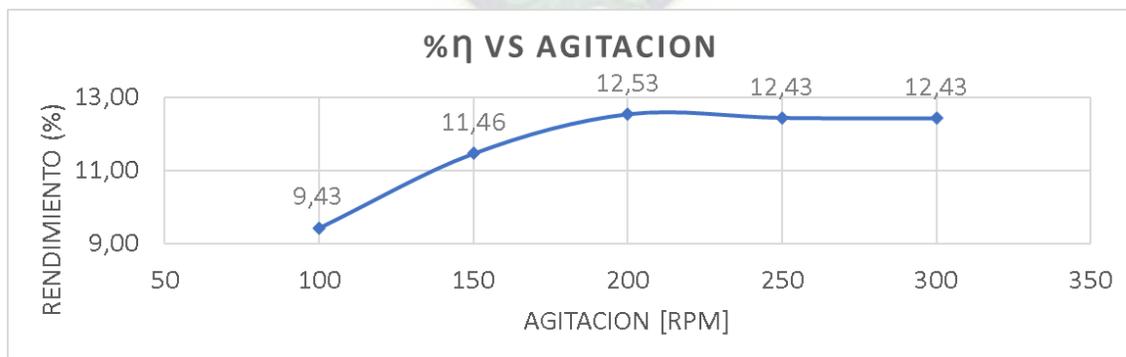
Fuente: Elaboración propia

La gráfica 26 demuestra la influencia que tiene la temperatura del etanol respecto al rendimiento de extracción, donde se observa el incremento en su valor de 7,10 % (30°C) hasta un máximo de 12,57 % (75°C).

Entonces, de acuerdo a los rendimientos obtenidos al variar la temperatura de extracción, se tiene como máximo 75°C y mínimo 30°C, es decir que temperaturas menores el etanol disminuye la solubilidad, por lo tanto, disminuye el rendimiento de extracción; pero si sobrepasa la temperatura de 75°C, disminuye el volumen del alcohol desfavoreciendo el proceso de extracción.

4.2.1.5 Pruebas preliminares para la agitación

Gráfico 27 % η vs Agitación



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a los resultados obtenidos y a la gráfica 27, se observa que, a mayor agitación, el rendimiento incrementa de 9,43 % (100 rpm) a 12,53 % (200 rpm), ya que la agitación favorece la transferencia de masa en la interface sólido-líquido, además que evita la sedimentación y apelmazamiento de las partículas

sólidas. Pero a partir de este punto, el valor tiende a reducir a 12,43 % (300 rpm) debido a que la agitación presenta revoluciones bruscas que no favorecen la extracción.

De tal manera, la agitación para las pruebas experimentales es de 200 rpm, el cual se mantiene constante.

4.2.2 Identificación de las variables para el diseño experimental

De acuerdo a las pruebas preliminares realizadas, los niveles máximos y mínimos de las variables que se identifican en la extracción con agua se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Variables del diseño experimental

VARIABLES INDEPENDIENTES	UNIDADES	FACTOR	NIVEL MINIMO	NIVEL MAXIMO
RELACION SOLIDO:LIQUIDO	g/ml	A	1 : 3	1 : 9
TIEMPO DE EXTRACCION	min	B	20	120
TEMPERATURA DE EXTRACCION	°C	C	30	75
VARIABLES QUE PERMANECEN CONSTANTES			UNIDADES	VALOR
Tamaño de partícula			mm	0,6
Agitación			rpm	200

Fuente: Elaboración propia

Por lo tanto, para la extracción con solvente se consideran 3 variables que influyen en el proceso, relación S/L, tiempo de extracción y temperatura de extracción; observando que se mantienen constantes la agitación (200 rpm) debido a los resultados obtenidos y el tamaño de partícula (0,6 mm) que se determina en la extracción por prensado.

4.2.3 Diseño experimental

4.2.3.1 Diseño Factorial 2^k con puntos centrales

Se identifican 3 factores: Relación S/L, tiempo y temperatura de extracción, es decir, el valor de k es 3 y el diseño factorial resulta: $2^k = 2^3 = 8$ pruebas y cada uno con replica para un total de 16 pruebas experimentales.

La Tabla 5 muestra las diferentes combinaciones de los factores para el diseño experimental.

Tabla 5 Combinación de los factores para el diseño experimental en la extracción con solvente

N°	A:Relación S:L [g/ml]	B: Tiempo [min]	C: Temperatura [°C]
1	1 : 3	20	30
2	1 : 3	20	30
3	1 : 9	20	30
4	1 : 9	20	30
5	1 : 3	120	30
6	1 : 3	120	30
7	1 : 9	120	30
8	1 : 9	120	30
9	1 : 3	20	75
10	1 : 3	20	75
11	1 : 9	20	75
12	1 : 9	20	75
13	1 : 3	120	75
14	1 : 3	120	75
15	1 : 9	120	75
16	1 : 9	120	75

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a las combinaciones planteadas de los factores, se realizan las pruebas experimentales para determinar la cantidad de aceite extraído y obtener el rendimiento del proceso de extracción con agua, tal como se detalla en la Tabla 6.

Tabla 6 Datos de las pruebas experimentales para el rendimiento de extracción con solvente

N°	A:Relación S:L [g/ml]	B: Tiempo [min]	C: Temperatura [°C]	Rendimiento [%]
1	1 : 3	20	30	6,32
2	1 : 3	20	30	6,46
3	1 : 9	20	30	8,79
4	1 : 9	20	30	8,66
5	1 : 3	120	30	7,20
6	1 : 3	120	30	7,01
7	1 : 9	120	30	11,71
8	1 : 9	120	30	11,78
9	1 : 3	20	75	7,63
10	1 : 3	20	75	7,50
11	1 : 9	20	75	9,92
12	1 : 9	20	75	10,20
13	1 : 3	120	75	8,11
14	1 : 3	120	75	8,12
15	1 : 9	120	75	12,87
16	1 : 9	120	75	12,75

Fuente: Elaboración propia

Los datos de las variables independientes en factores codificados y la variable respuesta se introducen al Software Desing Expert 11.0 obteniendo la matriz de diseño que se muestra en la Gráfica 28.

Gráfico 28 Matriz de diseño en factores

Std	Run	Factor 1 A:Relacion Solid... g/ml	Factor 2 B:Tiempo min	Factor 3 C:Temperatura °C	Response 1 Rendimiento %
1	13	3	20	30	6,32
2	4	3	20	30	6,46
3	9	9	20	30	8,79
4	11	9	20	30	8,66
5	15	3	120	30	7,2
6	5	3	120	30	7,01
7	6	9	120	30	11,71
8	10	9	120	30	11,78
9	16	3	20	75	7,63
10	7	3	20	75	7,5
11	8	9	20	75	9,92
12	3	9	20	75	10,2
13	1	3	120	75	8,11
14	14	3	120	75	8,12
15	12	9	120	75	12,87
16	2	9	120	75	12,75

Fuente: Design – Expert® Software

4.2.3.2 Análisis de varianza del rendimiento de extracción

El análisis de varianza permite ver qué factores son significativos, es decir la influencia de las variables sobre el proceso de extracción. Se evalúan los efectos de los factores y sus interacciones, mediante las gráficas de Daniel y Pareto.

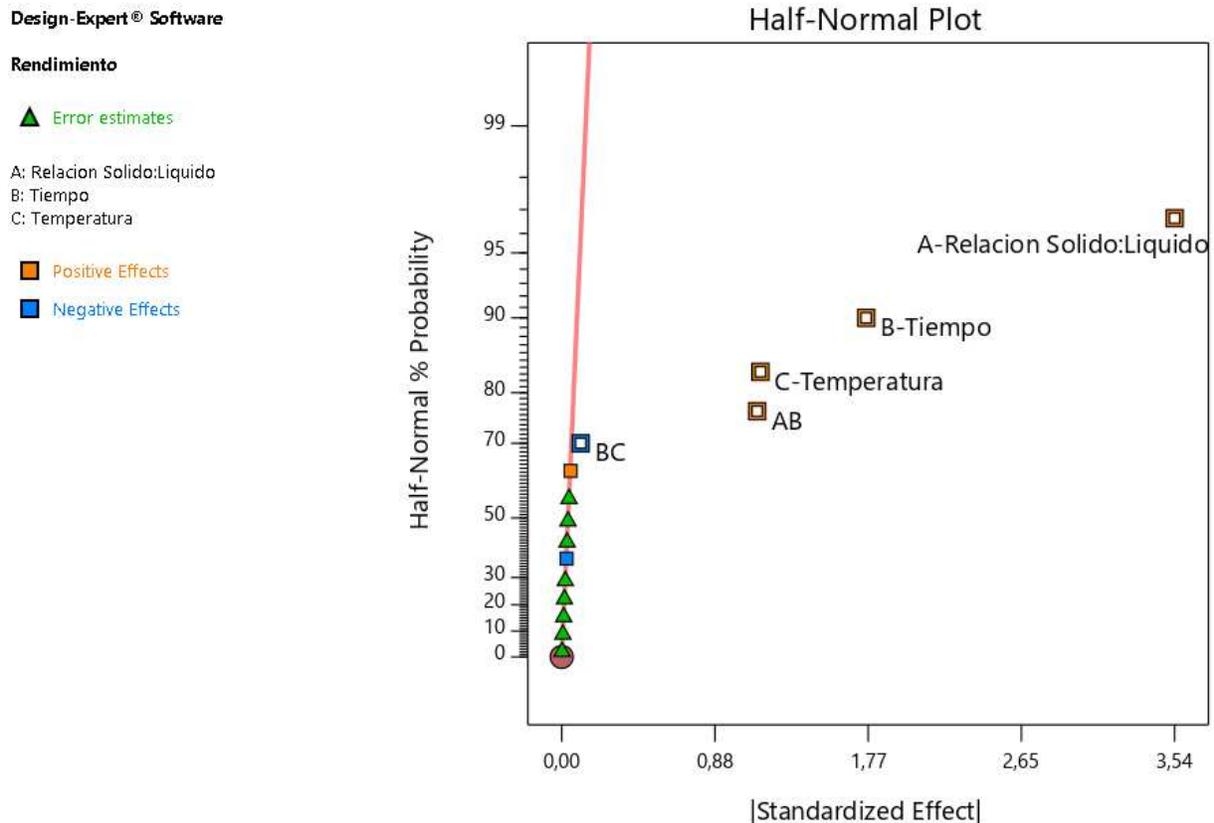
4.2.3.2.1 Análisis de Gráfico de Efectos

a) Gráfico de efectos de media normal (Gráfica de Daniel)

Esta gráfica permite analizar cuáles efectos son significativos, entre más se aleje un punto de la línea recta, más importante es el efecto.

En la Gráfica 29 se observa que los efectos A (relación Solido:Liquido), B (tiempo de extracción), C (temperatura de extracción) y el efecto AB permanecen alejados de la línea de normalidad, demostrando así la significancia que presentan en el modelo del diseño.

Gráfico 29 Efectos de media normal (GRÁFICA DE DANIEL)



Fuente: Design – Expert® Software

b) Diagrama de Pareto de efectos

El diagrama de Pareto que se detalla en la Gráfica 30, se observa a cuatro barras más grandes que corresponden a los efectos A (relación S:L), B (tiempo de extracción), C (temperatura de extracción) y el efecto AB, que indican que son efectos significativos en el proceso, comprobando que son los mismos efectos de la gráfica de Daniel.

Gráfico 30 Diagrama de Pareto de Efectos

Design-Expert® Software

Rendimiento

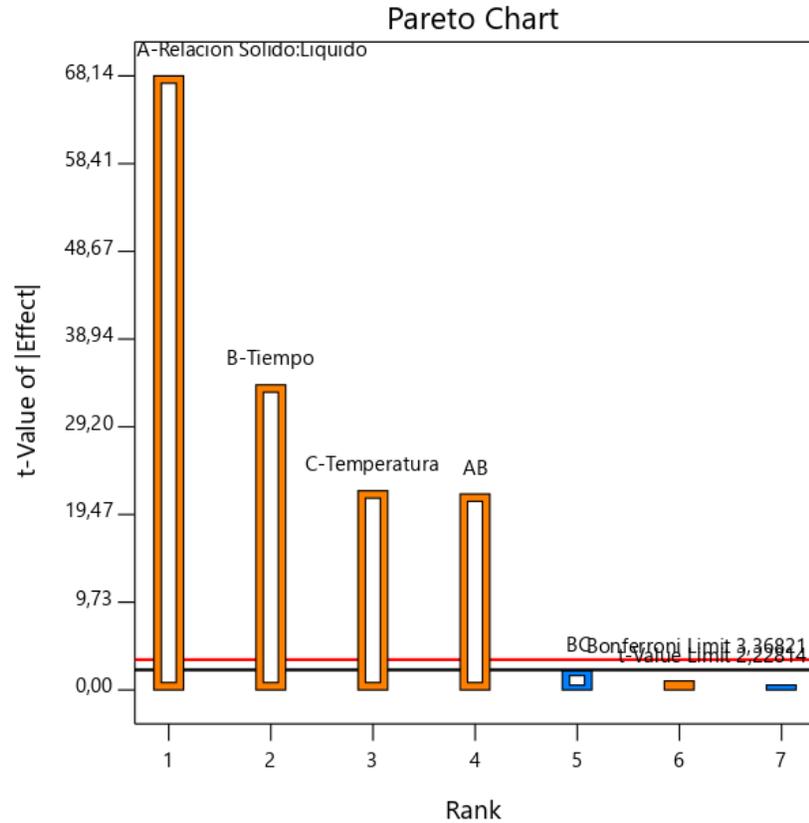
A: Relacion Solido:Liquido

B: Tiempo

C: Temperatura

Positive Effects

Negative Effects



Fuente: Design – Expert® Software

4.2.3.2.2 Análisis del ANOVA

Gráfico 31 Análisis del ANOVA

ANOVA for selected factorial model						
Response 1: Rendimiento						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	72,91	5	14,58	1350,68	< 0.0001	significant
A-Relacion Solido:Liquido	50,16	1	50,16	4646,22	< 0.0001	
B-Tiempo	12,37	1	12,37	1146,03	< 0.0001	
C-Temperatura	5,26	1	5,26	486,79	< 0.0001	
AB	5,07	1	5,07	469,96	< 0.0001	
BC	0,0473	1	0,0473	4,38	0,0628	
Residual	0,1080	10	0,0108			
Lack of Fit	0,0143	2	0,0072	0,6113	0,5662	not significant
Pure Error	0,0936	8	0,0117			
Cor Total	73,02	15				

Fuente: Design – Expert® Software

Los valores de p inferiores a 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso, A, B, C, AB son términos de modelo significativos. Los valores superiores a 0,1000 indican que los términos del modelo no son significativos.

Los valores de los coeficientes de determinación R^2 , R^2 ajustado y R^2 Predicción que se muestran en el Gráfico 32 indican el buen ajuste del modelo a los datos.

Gráfico 32 Coeficientes de determinación

Fit Statistics				
Std. Dev.	0,1039		R²	0,9985
Mean	9,06		Adjusted R²	0,9978
C.V. %	1,15		Predicted R²	0,9962

Fuente: Design – Expert® Software

El Gráfico 33 muestra la ecuación del modelo ajustado en términos de los factores actuales que intervienen en el diseño. Por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\%Rendimiento = 4,35383 - 0,327417 * SL - 0,002400 * t + 0,028856 * T + 0,003754 * SL * t - 0,000048 * t * T$$

Gráfico 33 Ecuación de modelo ajustado

Final Equation in Terms of Actual Factors	
Rendimiento	=
+4,35383	
+0,327417	* Relacion Solido:Liquido
-0,002400	* Tiempo
+0,028856	* Temperatura
+0,003754	* Relacion Solido:Liquido * Tiempo
-0,000048	* Tiempo * Temperatura

Fuente: Design – Expert® Software

4.2.3.2.3 Verificación de supuestos

En el Gráfico 34 se observa la gráfica de probabilidad normal respecto a los residuos, los puntos experimentales se ajustan adecuadamente a la línea recta cumpliendo el supuesto de normalidad.

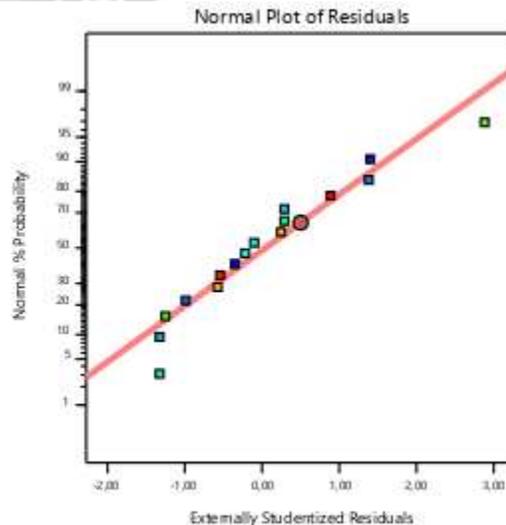
Gráfico 34 Probabilidad normal de residuos

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

6,32  12,87



Fuente: Design – Expert® Software

De igual manera, en la Gráfico 35, se grafica los predichos contra los residuos, el cual tiene una distribución aleatoria en la banda horizontal (no forma una “corneta o embudo”), por lo que cumple el supuesto de varianza constante.

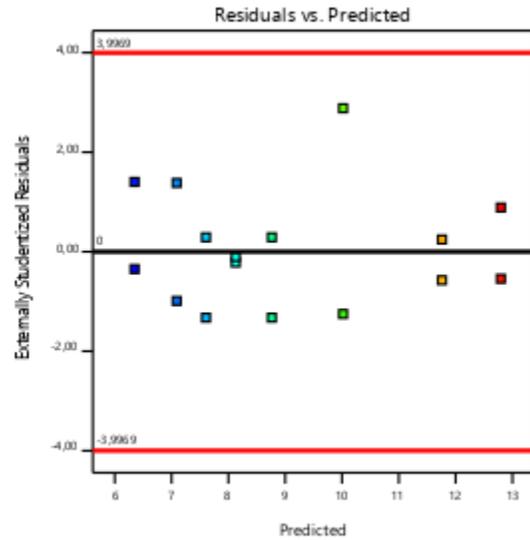
Gráfico 35 Predichos vs residuos (Varianza constante)

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

6,32  12,87



Fuente: Design – Expert® Software

En el Gráfico 36 se aprecia el orden de corrida contra los residuos, presentando una aleatoriedad en la banda horizontal tal como el supuesto lo indica, por esta razón, el supuesto de independencia se cumple.

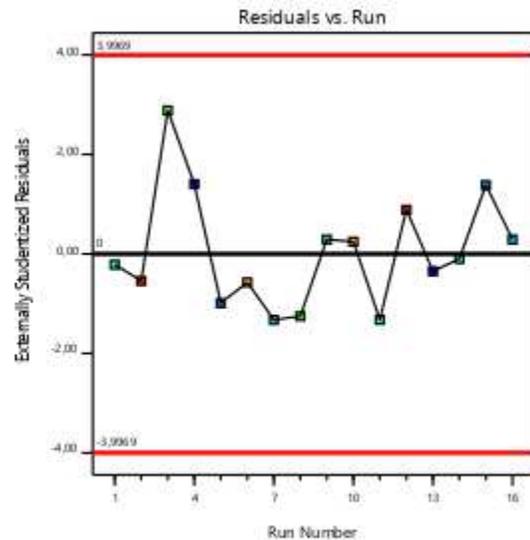
Gráfico 36 Residuos vs. Orden de corrida (Independencia)

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

6,32  12,87



Fuente: Design – Expert® Software

4.2.3.2.4 Análisis de la Superficie de Respuesta

El gráfico de contornos (Gráfico 37) muestra el incremento en el rendimiento del proceso de extracción con agua, el cual presenta curvas con tendencia ascendente hasta llegar al modelo óptimo.

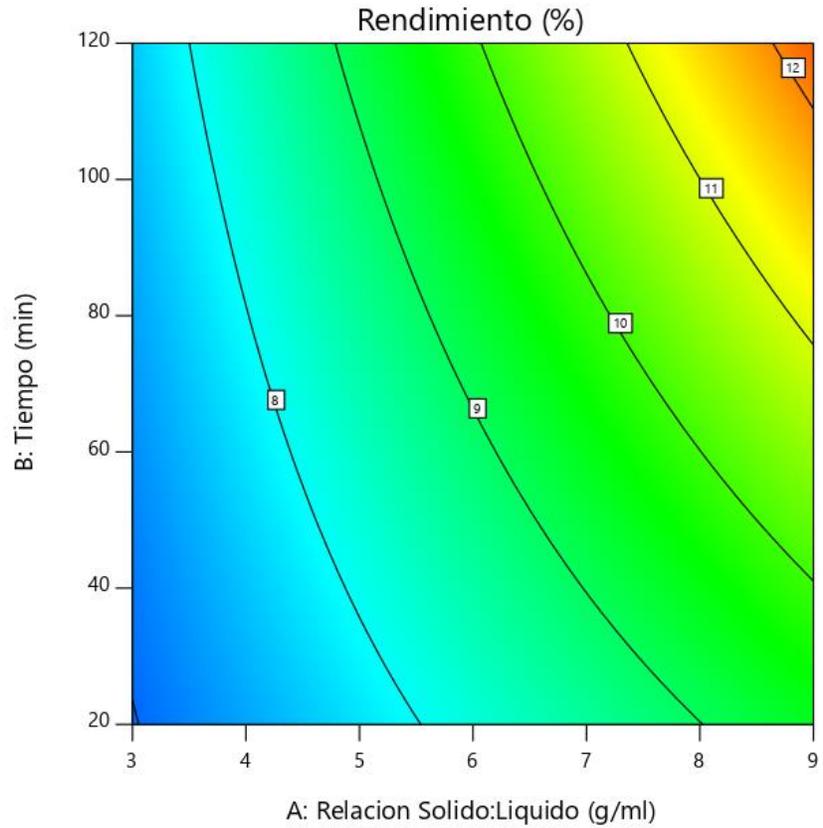
Gráfico 37 Grafico de contornos

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Rendimiento (%)
6,32 12,87

X1 = A: Relacion Solido:Liquido
X2 = B: Tiempo

Actual Factor
C: Temperatura = 52,5



Fuente: Design – Expert® Software



Asimismo, se determina la gráfica en 3D (Gráfico 38), donde el eje x está representado por la relación S:L, el eje y por el tiempo de extracción y el eje z por el rendimiento del proceso, se observa que la superficie de respuesta presenta un notorio extremo el cual tiende a llegar al modelo óptimo en relación a las variables del proceso.

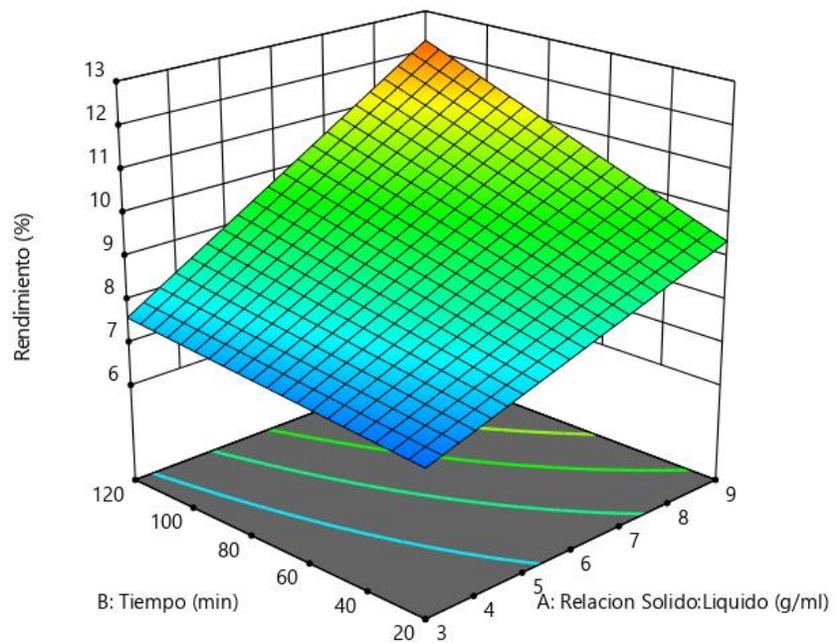
Gráfico 38 Gráfica de superficie de respuesta en 3D

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Rendimiento (%)
6,32  12,87

X1 = A: Relacion Solido:Liquido
X2 = B: Tiempo

Actual Factor
C: Temperatura = 52,5



Fuente: Design – Expert® Software

4.2.3.2.5 Mejores condiciones del proceso por inmersión

El programa determina las mejores condiciones de operación de las variables del proceso, donde los valores óptimos para el rendimiento (variable respuesta) se encuentran dentro del rango determinado, el rendimiento predicho por el programa es de 12,796 % y comparando con el valor experimental de 12,87 % (variación del 7,4 %), estos porcentajes indican el buen ajuste del modelo para el proceso de extracción con inmersión. Los valores se presentan en el Gráfico 39.

Gráfico 39 Mejores condiciones de operación de las variables del proceso

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Relacion Solido:Liquido	is in range	3	9	1	1	3
B:Tiempo	is in range	20	120	1	1	3
C:Temperatura	is in range	30	75	1	1	3
Rendimiento	maximize	6,32	12,87	1	1	3

Solutions

53 Solutions found

Number	Relacion Solido:Liquido	Tiempo	Temperatura	Rendimiento	Desirability	
1	9,000	120,000	75,000	12,796	0,989	Selected

Fuente: Design – Expert® Software

Por lo tanto, las mejores condiciones de operación se muestran en la Tabla 7, manteniendo constantes los valores de: masa de anís molido de 25 g, tamaño de partícula de 0,6 mm y agitación de 200 rpm.

Tabla 7 Mejores condiciones de operación para la extracción con Etanol

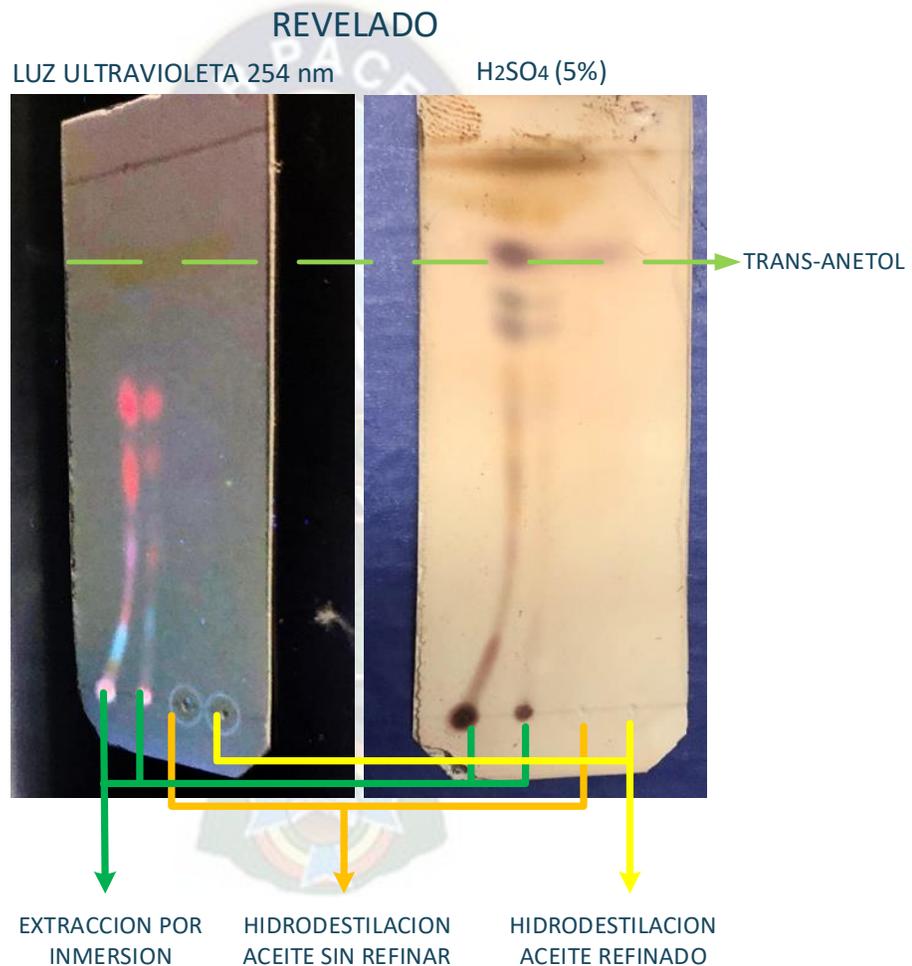
VARIABLES INDEPENDIENTES	UNIDADES	VALOR
RELACION SOLIDO:LIQUIDO	g/ml	1:9
TIEMPO DE EXTRACCION	min	120
TEMPERATURA DE EXTRACCION	°C	75
RENDIMIENTO	%	12,796

Fuente: Elaboración propia (Design – Expert® Software)

4.2.4 Cromatografía en placa fina

La cromatografía en placa fina, para las muestras de extracción por inmersión e hidrodestilación, se las realiza con los solventes: éter de petróleo (0,8 ml) y acetato de etilo (0,2ml). La mayor parte de las placas de cromatografía llevan un indicador fluorescente que permite la visualización de los compuestos a la luz ultravioleta (254nm). El indicador absorbe la luz UV y emite luz visible. Para la visualización (o revelado) del cromatograma de los compuestos que no absorben la luz, se empleó ácido sulfúrico (5%) como agente revelador, reaccionando con los productos absorbidos, proporcionando compuestos coloreados.

Gráfico 40 Cromatograma en placa fina



Fuente: Elaboración propia

Como se muestra en el Gráfico 40, se puede apreciar la existencia de muchos otros compuestos por medio de una extracción por inmersión a diferencia del método de hidrodestilación, lo cual descarta la posibilidad de una refinación para el método de inmersión y favorece a la refinación de la extracción de aceite esencial de anís por hidrodestilación.

4.3 DETERMINACION DE LAS VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO EXTRACCION POR HIDRODESTILACION

4.3.1 Pruebas preliminares

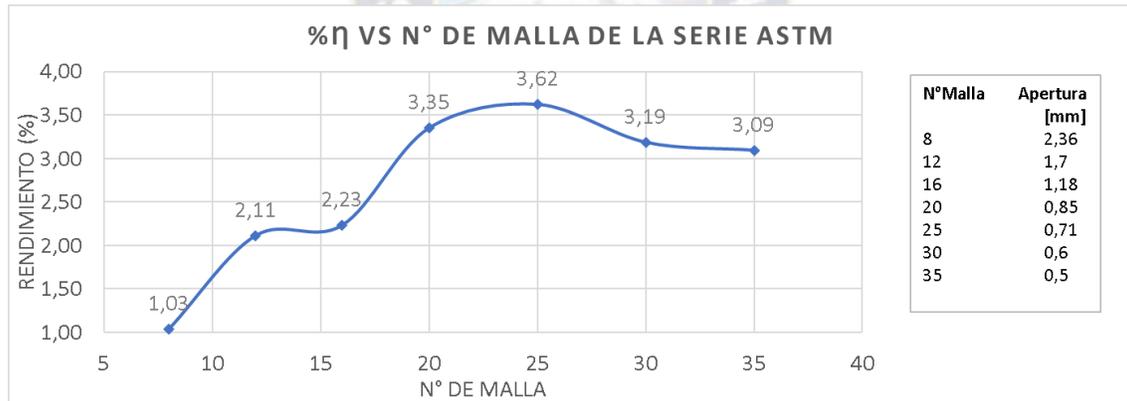
De acuerdo al sistema de extracción por hidrodestilación empleado, se consideran 4 variables que influyen en el proceso, estas son:

- Tamaño de partícula
- Relación Sólido / Líquido
- Tiempo de extracción
- Temperatura de extracción
- Agitación

4.3.1.1 Pruebas preliminares para el tamaño de partícula

En la gráfica 41 se muestran un comportamiento referente al tamaño de partícula que pasa a través de las mallas empleadas, tomando una masa de 100 g de anís como base para cada extracción.

Gráfico 41 % η vs N° de malla de la serie ASTM



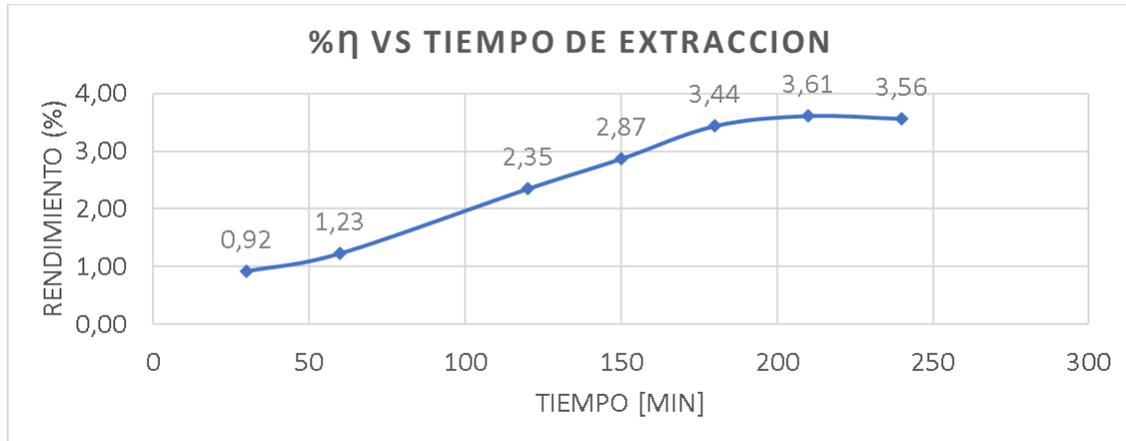
Fuente: Elaboración propia

En la gráfica 41 se observa una variación irregular del rendimiento, empieza con un valor menor de 1,03 % (2,36 mm) por tener menor superficie de contacto, y va ascendiendo hasta un máximo de 3,62 % (0,71 mm), a medida que reduce el tamaño de la partícula, también disminuye el rendimiento llegando a 3,09 % (0,5 mm).

Por lo tanto, los valores significativos del tamaño de partícula que pasa a través de las mallas respecto al rendimiento obtenido se encuentran entre un máximo de 0,71 mm (3,62 %) y un mínimo de 2,36 mm (1,03 %); observando que tamaños de partículas superiores tienden a reducir el rendimiento y tamaños inferiores contienen partículas demasiado finas que no favorecen al proceso.

4.3.1.2 Pruebas preliminares para el tiempo de extracción

Gráfico 42 % η vs Tiempo de extracción



Fuente: Elaboración propia

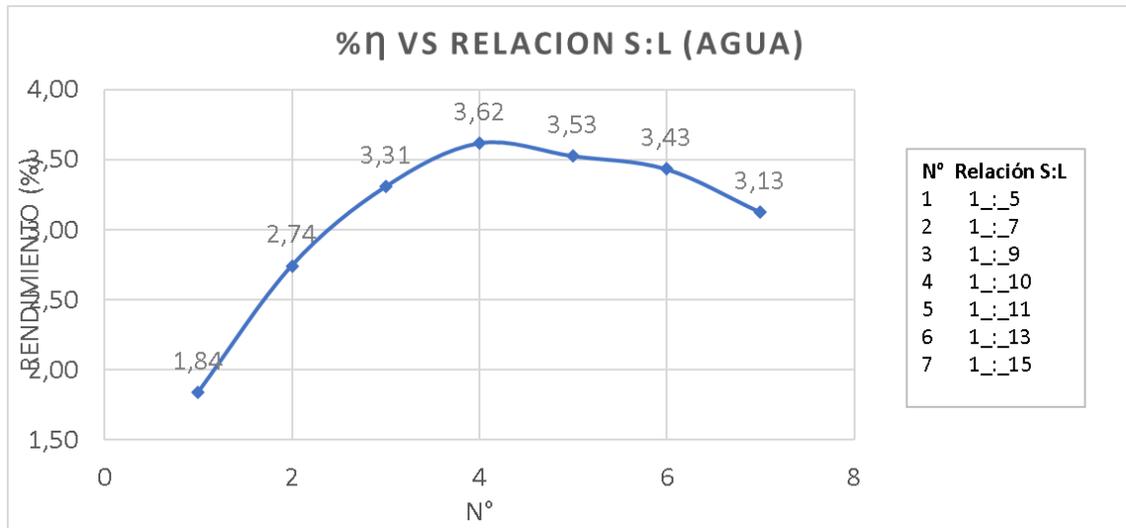
La gráfica 42 muestra una tendencia ascendente en el rendimiento de extracción, los valores significativos se encuentran entre 0,92 % (30 min) y 3,44 % (180 min), se observa que, a partir de este punto, el rendimiento no presenta mayor variación en su valor.

Por consiguiente, los valores máximos y mínimos del tiempo de extracción que se consideran son 30 min y 180 min respectivamente, ya que a tiempos menores no se logra extraer una cantidad significativa de aceite y a tiempos más largos, la muestra queda relativamente agotado de aceite por lo que el rendimiento de extracción tiende a mantenerse constante.

4.3.1.3 Pruebas preliminares para la relación sólido / líquido

Las pruebas realizadas tienen por finalidad observar la influencia sobre el proceso de extracción con agua destilada respecto a la variación de la relación S/L, los datos obtenidos se muestran en la gráfica 43.

Gráfico 43 % η vs Relación S:L (Agua)



Fuente: Elaboración propia

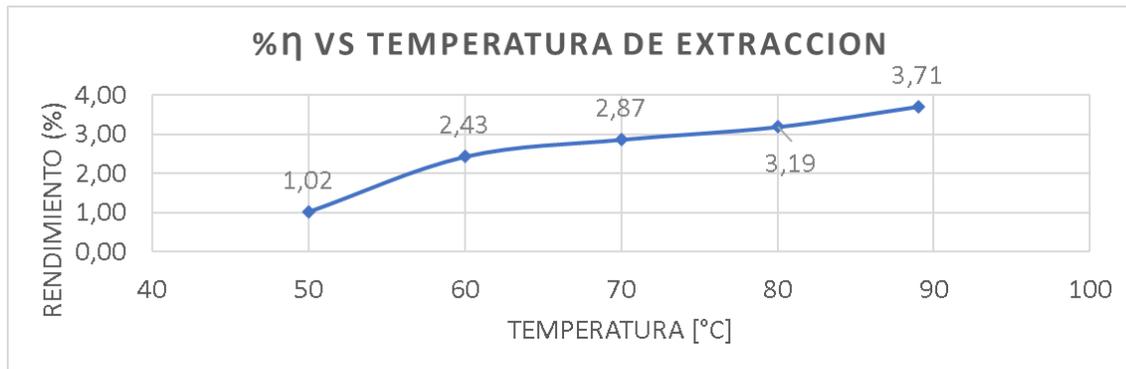
En la gráfica 43, se observa valores significativos del incremento del rendimiento desde un valor de 1,84 % (relación 1:5) hasta un máximo de 3,62 % (relación 1:10) y a partir de este punto, el rendimiento disminuye o se mantiene relativamente constante para las demás relaciones S/L analizadas.

Observando que relaciones menores tienden a reducir el rendimiento debido a la saturación del sistema por el exceso de muestra introducida que no permite una extracción completa y relaciones mayores de S/L presentan valores relativamente constantes, es decir que el volumen de agua utilizado es el necesario para bajar el contenido de aceite de la muestra analizada.

4.3.1.4 Pruebas preliminares para la temperatura de extracción

La grafica 44 demuestra la influencia que tiene la temperatura del agua respecto al rendimiento de extracción, donde se observa el incrementa en su valor de 1,0211 % (50°C) hasta un máximo de 3,7129 % (89°C).

Gráfico 44 % η vs Temperatura de extracción

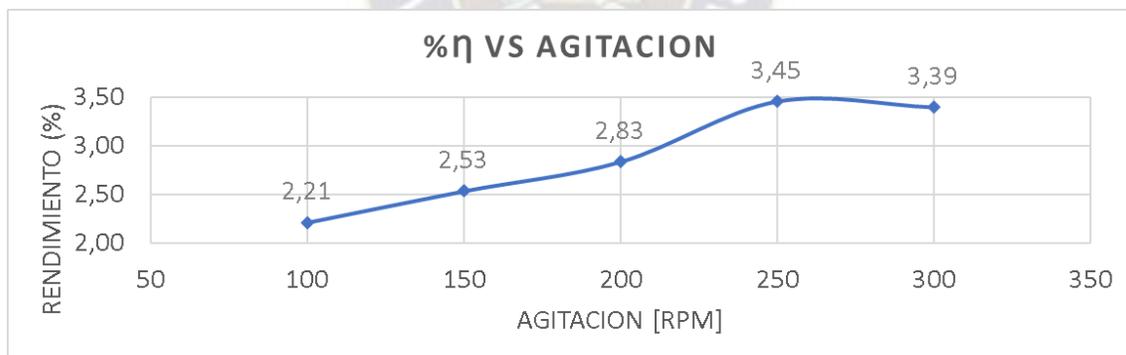


Fuente: Elaboración propia

Entonces, de acuerdo a los rendimientos obtenidos al variar la temperatura de extracción, se tiene como máximo 89°C y mínimo 50°C, es decir que temperaturas menores de agua no incrementa el flujo de vapor, por lo tanto, disminuye el rendimiento de extracción; pero si sobrepasa la temperatura de 89°C, el agua se sobrecalienta demasiado produciendo una degradación acelerada y una disminución del volumen que desfavorece el proceso de extracción.

4.3.1.5 Pruebas preliminares para la agitación

Gráfico 45 % η vs Agitación



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a los resultados obtenidos y a la gráfica 45, se observa que, a mayor agitación, el rendimiento incrementa de 2,21 % (100 rpm) a 3,45 % (250 rpm), ya que la agitación favorece la transferencia de masa en la interface sólido-líquido, además que evita la sedimentación y apelmazamiento de las partículas sólidas. Pero a partir de este punto, el valor tiende a reducir a 3,39 % (300 rpm) debido a que la agitación presenta revoluciones bruscas que no favorecen la extracción.

De tal manera, la agitación para las pruebas experimentales es de 250 rpm, el cual se mantiene constante.

4.3.2 Identificación de las variables para el diseño experimental

De acuerdo a las pruebas preliminares realizadas, los niveles máximos y mínimos de las variables que se identifican en la extracción con agua se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Variables del diseño experimental

VARIABLES INDEPENDIENTES	UNIDADES	FACTOR	NIVEL MINIMO	NIVEL MAXIMO
RELACION SOLIDO:LIQUIDO	g/ml	A	1_:_5	1_:_10
TIEMPO DE EXTRACCION	min	B	30	180
TEMPERATURA DE EXTRACCION	°C	C	50	89
VARIABLES QUE PERMANECEN CONSTANTES			UNIDADES	VALOR
Tamaño de partícula			mm	0,71
Agitación			rpm	250

Fuente: Elaboración propia

Por lo tanto, para la extracción por hidrodestilación se consideran 3 variables que influyen en el proceso, relación S/L, tiempo de extracción y temperatura de extracción; observando que se mantienen constantes la agitación (250 rpm) debido a los resultados obtenidos y el tamaño de partícula (0,71 mm) que se determina en la extracción por inmersión.

4.3.3 Diseño experimental

4.3.3.1 Diseño Factorial 2^k

Se identifican 3 factores: Relación S/L, tiempo y temperatura de extracción, es decir, el valor de k es 3 y el diseño factorial resulta: $2^k = 2^3 = 8$ pruebas y cada uno con replica para un total de 16 pruebas experimentales.

La Tabla 9 muestra las diferentes combinaciones de los factores para el diseño experimental.

Tabla 9 Combinación de los factores para el diseño experimental en la extracción por hidrodestilación

N°	A:Relación S:L [g/ml]	B: Tiempo [min]	C: Temperatura [°C]
1	1 : 5	30	50
2	1 : 5	30	50
3	1 : 10	30	50
4	1 : 10	30	50
5	1 : 5	180	50
6	1 : 5	180	50
7	1 : 10	180	50
8	1 : 10	180	50
9	1 : 5	30	89
10	1 : 5	30	89
11	1 : 10	30	89
12	1 : 10	30	89
13	1 : 5	180	89
14	1 : 5	180	89
15	1 : 10	180	89
16	1 : 10	180	89

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a las combinaciones planteadas de los factores, se realizan las pruebas experimentales para determinar la cantidad de aceite extraído y obtener el rendimiento del proceso de extracción con agua, tal como se detalla en la Tabla 10.

Tabla 10 Datos de las pruebas experimentales para el rendimiento de extracción por hidrodestilación

N°	A:Relación S:L [g/ml]	B: Tiempo [min]	C: Temperatura [°C]	Rendimiento [%]
1	1 : 5	30	50	1,75
2	1 : 5	30	50	1,75
3	1 : 10	30	50	2,50
4	1 : 10	30	50	2,40
5	1 : 5	180	50	1,99
6	1 : 5	180	50	1,94
7	1 : 10	180	50	3,23
8	1 : 10	180	50	3,26
9	1 : 5	30	89	2,10
10	1 : 5	30	89	2,15
11	1 : 10	30	89	2,83
12	1 : 10	30	89	2,74
13	1 : 5	180	89	2,27
14	1 : 5	180	89	2,24
15	1 : 10	180	89	3,54
16	1 : 10	180	89	3,57

Fuente: Elaboración propia

Los datos de las variables independientes en factores y la variable respuesta se introducen al Software Desing Expert 11.0 obteniendo la matriz de diseño que se muestra en el Gráfico 46.

Gráfico 46 Matriz de diseño en factores

Std	Run	Factor 1 A:Relacion Solid... g/ml	Factor 2 B:Tiempo min	Factor 3 C:Temperatura °C	Response 1 Rendimiento %
1	10	5	30	50	1,75
2	12	5	30	50	1,75
3	1	10	30	50	2,5
4	5	10	30	50	2,4
5	6	5	180	50	1,99
6	11	5	180	50	1,94
7	9	10	180	50	3,23
8	16	10	180	50	3,26
9	2	5	30	89	2,1
10	4	5	30	89	2,15
11	3	10	30	89	2,83
12	7	10	30	89	2,74
13	15	5	180	89	2,27
14	13	5	180	89	2,24
15	14	10	180	89	3,54
16	8	10	180	89	3,57

Fuente: Design – Expert® Software

4.3.3.2 Análisis de varianza del rendimiento de extracción

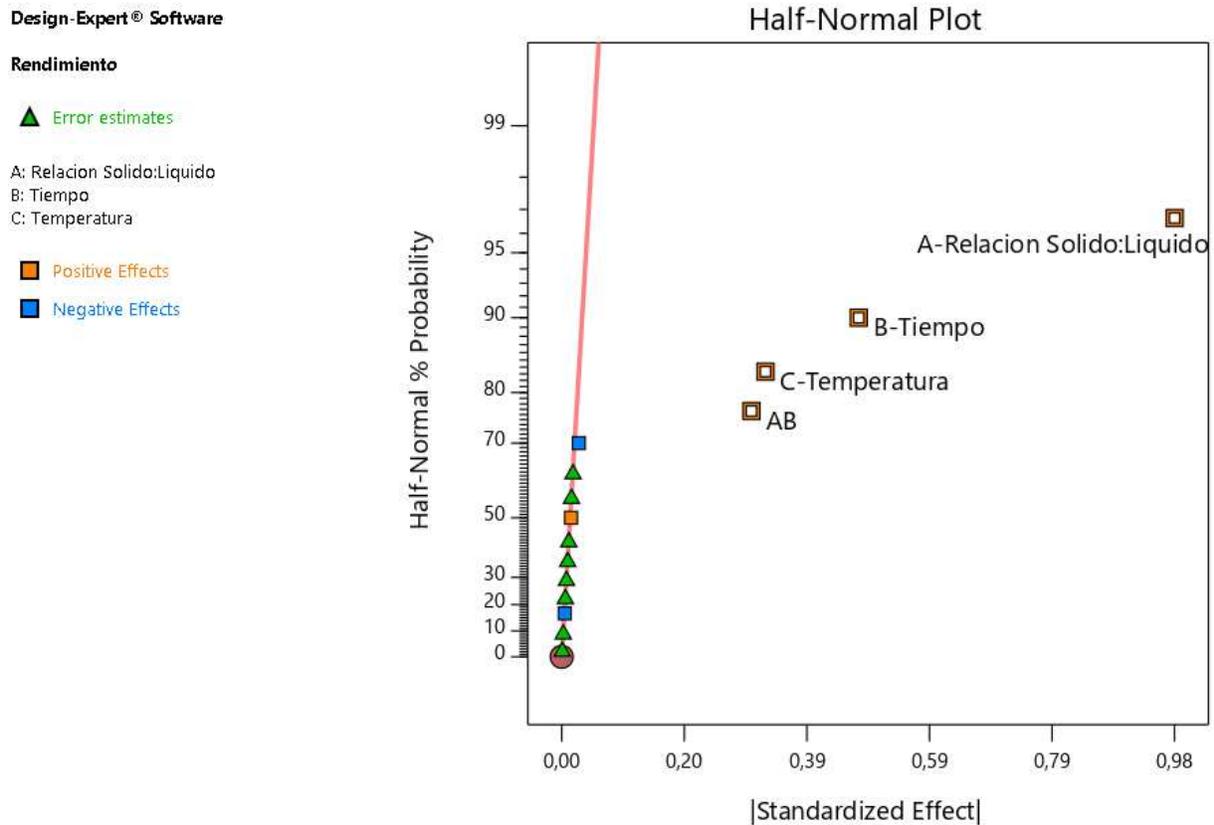
4.3.3.2.1 Análisis de Gráfico de Efectos

a) Gráfico de efectos de media normal (Gráfica de Daniel)

Esta gráfica se permite analizar cuáles efectos son significativos, entre más se aleje un punto de la línea recta, más importante es el efecto.

En el Gráfico 47 se observa que los efectos A (relación Solido:Líquido), B (tiempo de extracción), C (temperatura de extracción) y el efecto AB permanecen alejados de la línea de normalidad, demostrando así la significancia que presentan en el modelo del diseño.

Gráfico 47 Efectos de media normal (GRÁFICA DE DANIEL)



Fuente: Design – Expert® Software

b) Diagrama de Pareto de efectos

El diagrama de Pareto que se detalla en el Gráfico 48, se observa a cuatro barras más grandes que corresponden a los efectos A (relación S:L), B (tiempo de extracción), C (temperatura de extracción) y el efecto AB, que indican que son efectos significativos en el proceso, comprobando que son los mismos efectos de la gráfica de Daniel.

Gráfico 48 Diagrama de Pareto de efectos

Design-Expert® Software

Rendimiento

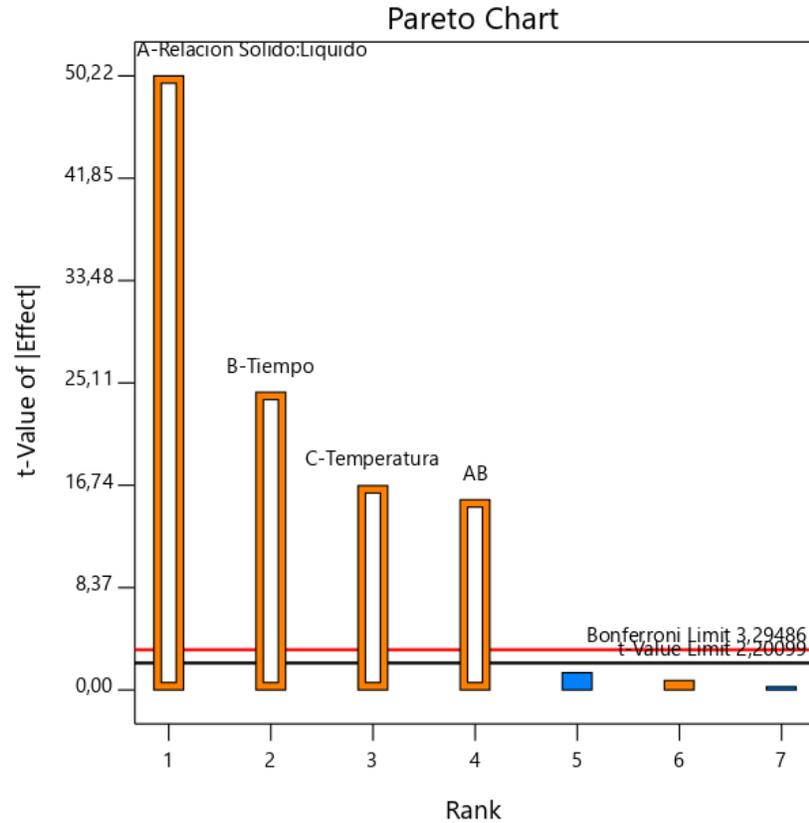
A: Relacion Solido:Liquido

B: Tiempo

C: Temperatura

Positive Effects

Negative Effects



Fuente: Design – Expert® Software

4.3.3.2.2 Análisis del ANOVA

Gráfico 49 Análisis del ANOVA

ANOVA for selected factorial model							
Response 1: Rendimiento							
	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	5,59	4	1,40	908,93	< 0.0001	significant
	A-Relacion Solido:Liquido	3,88	1	3,88	2522,30	< 0.0001	
	B-Tiempo	0,9120	1	0,9120	592,75	< 0.0001	
	C-Temperatura	0,4290	1	0,4290	278,83	< 0.0001	
	AB	0,3721	1	0,3721	241,84	< 0.0001	
	Residual	0,0169	11	0,0015			
	Lack of Fit	0,0040	3	0,0013	0,8320	0,5128	not significant
	Pure Error	0,0129	8	0,0016			
	Cor Total	5,61	15				

Fuente: Design – Expert® Software

Los valores de p inferiores a 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso, A, B, C, AB son términos de modelo significativos. Los valores superiores a 0,1000 indican que los términos del modelo no son significativos.

Los valores de los coeficientes de determinación R^2 , R^2 ajustado y R^2 Predicción que se muestran en el Gráfico 50 indican el buen ajuste del modelo a los datos.

Gráfico 50 Coeficientes de determinación

Fit Statistics			
Std. Dev.	0,0392	R²	0,9970
Mean	2,52	Adjusted R²	0,9959
C.V. %	1,56	Predicted R²	0,9936

Fuente: Design – Expert® Software

El Gráfico 51 muestra la ecuación del modelo ajustado en términos de los factores actuales que intervienen en el diseño. Por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\%Rendimiento = 0,761378 - 0,111600 * SL - 0,002917 * t + 0,008397 * T + 0,000813 * SL * t$$

Gráfico 51 Ecuación del modelo ajustado

Final Equation in Terms of Actual Factors	
Rendimiento	=
	+0,761378
	+0,111600 * Relacion Solido:Liquido
	-0,002917 * Tiempo
	+0,008397 * Temperatura
	+0,000813 * Relacion Solido:Liquido * Tiempo

Fuente: Design – Expert® Software

4.3.3.2.3 Verificación de supuestos

En el Gráfico 52 se observa la gráfica de probabilidad normal respecto a los residuos, los puntos experimentales se ajustan adecuadamente a la línea recta cumpliendo el supuesto de normalidad.

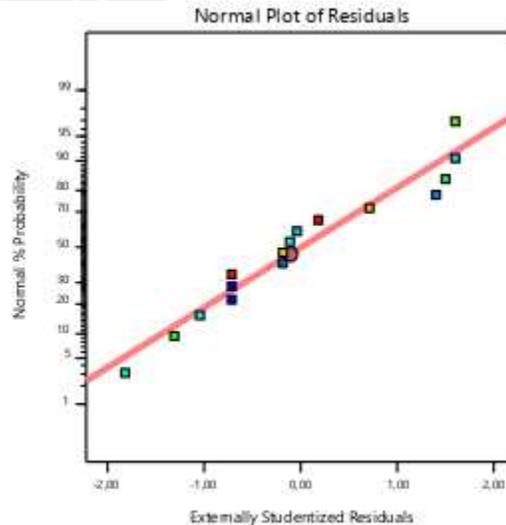
Gráfico 52 Gráfica de probabilidad normal

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

1,75  3,57



Fuente: Design – Expert® Software

De igual manera, en el Gráfico 53 se ilustra los predichos contra los residuos, el cual tiene una distribución aleatoria en la banda horizontal (no forma una “corneta o embudo”), por lo que cumple el supuesto de varianza constante.

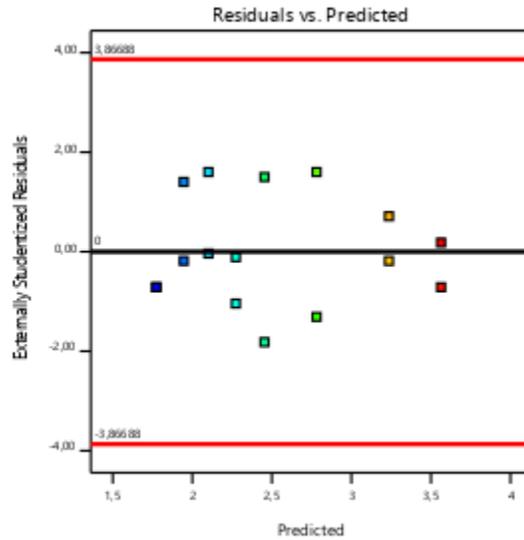
Gráfico 53 Residuos vs. Predichos (VARIANZA CONSTANTE)

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

1,75  3,57



Fuente: Design – Expert® Software

En el Gráfico 54 se aprecia el orden de corrida contra los residuos, presentando una aleatoriedad en la banda horizontal tal como el supuesto lo indica, por esta razón, el supuesto de independencia se cumple.

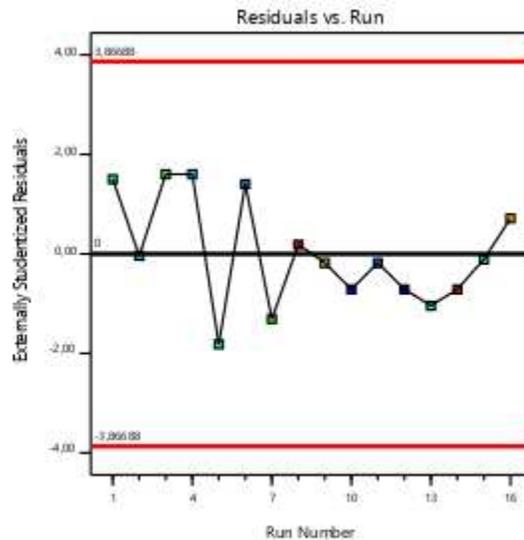
Gráfico 54 Residuos vs. Orden de corrida (INDEPENDENCIA)

Design-Expert® Software

Rendimiento

Color points by value of Rendimiento:

1,75  3,57



Fuente: Design – Expert® Software

4.3.3.2.4 Análisis de la Superficie de Respuesta

El gráfico de contornos (Gráfico 55) muestra el incremento en el rendimiento del proceso de extracción con agua, el cual presenta curvas con tendencia ascendente hasta llegar al modelo óptimo.

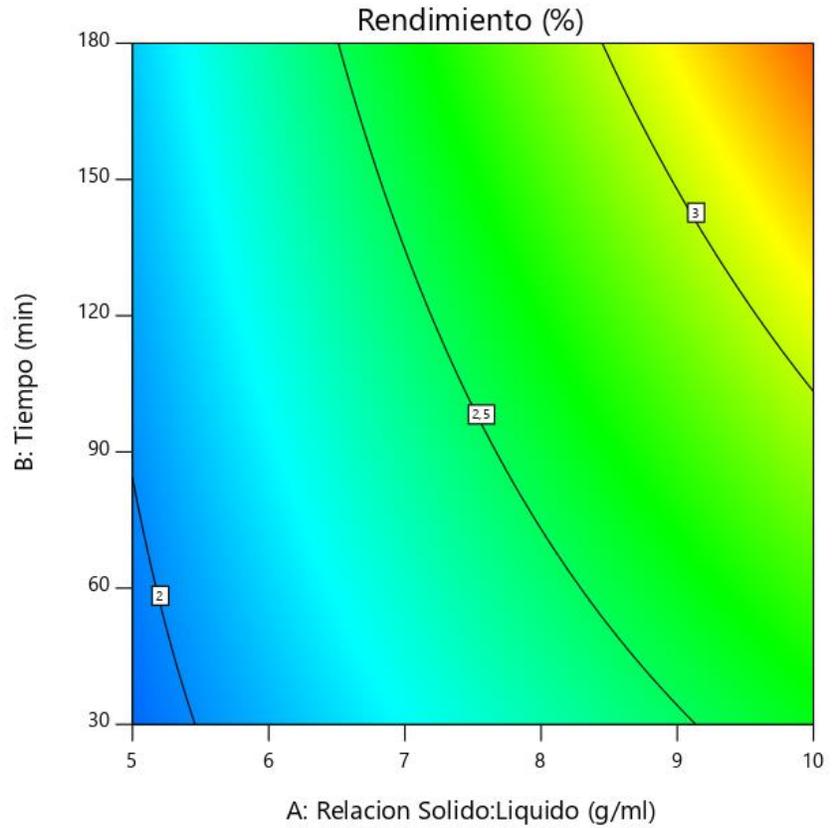
Gráfico 55 Gráfico de contornos

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Rendimiento (%)
1,75 3,57

X1 = A: Relacion Solido:Liquido
X2 = B: Tiempo

Actual Factor
C: Temperatura = 69,5



Fuente: Design – Expert® Software



Asimismo, se determina la gráfica en 3D (Gráfico 56), donde el eje x está representado por la relación S:L, el eje y por el tiempo de extracción y el eje z por el rendimiento del proceso, se observa que la superficie de respuesta presenta un notorio extremo el cual tiende a llegar al modelo óptimo en relación a las variables del proceso.

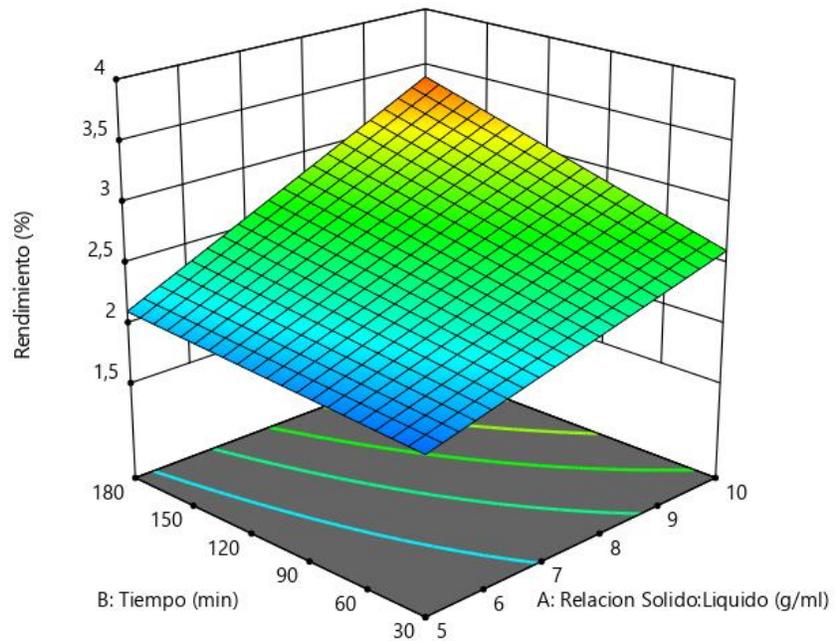
Gráfico 56 Gráfica de superficie de respuesta en 3D

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Rendimiento (%)
1,75 3,57

X1 = A: Relacion Solido:Liquido
X2 = B: Tiempo

Actual Factor
C: Temperatura = 69,5



Fuente: Design – Expert® Software

4.3.3.2.5 Mejores condiciones del proceso por hidrodestilación

El programa determina las mejores condiciones de operación de las variables del proceso, donde los valores óptimos para el rendimiento (variable respuesta) se encuentran dentro del rango determinado, el rendimiento predicho por el programa es de 3,564 % y comparando con el valor experimental de 3,57 % (variación del 0,6 %), estos porcentajes indican el buen ajuste del modelo para el proceso de extracción con agua. Los valores se presentan en el Gráfico 57.

Gráfico 57 Mejores condiciones de operación de las variables del proceso de hidrodestilación

Constraints							
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance	
A:Relacion Solido:Liquido	is in range	5	10	1	1	3	
B:Tiempo	is in range	30	180	1	1	3	
C:Temperatura	is in range	50	89	1	1	3	
Rendimiento	maximize	1,75	3,57	1	1	3	

Solutions							
Number	Relacion Solido:Liquido	Tiempo	Temperatura	Rendimiento	Desirability		
50 Solutions found							
1	10,000	180,000	89,000	3,564	0,997	Selected	

Fuente: Design – Expert® Software

Por lo tanto, las mejores condiciones de operación se muestran en la Tabla 11, manteniendo constantes los valores de: masa de anís molido de 100 g, tamaño de partícula de 0,7 mm y agitación de 250 rpm.

Tabla 11 Mejores condiciones de operación para la extracción por hidrodestilación

VARIABLES INDEPENDIENTES	UNIDADES	VALOR
RELACION SOLIDO:LIQUIDO	g/ml	1:10
TIEMPO DE EXTRACCION	min	180
TEMPERATURA DE EXTRACCION	°C	89
RENDIMIENTO	%	3,564

Fuente: Elaboración propia

4.4 Refinación del aceite esencial crudo de anís por destilación fraccionada a presión reducida

El fraccionamiento del aceite esencial de anís crudo se realizó mediante la rectificación del mismo en un equipo de destilación fraccionada a presión reducida. El montaje del sistema de destilación contaba con una columna Vigreux, un balón de cristal, un condensador, un colector de fracciones, una conexión a un sistema de presión reducida, una termocupla y una trampa para el sistema de vacío.

El proceso de fraccionamiento se realizó a diferentes presiones haciendo que varíen entre los 50,70 y 100 mmHg.

Ya que el aceite esencial de anís extraído por hidrodestilación tiene un mayor porcentaje de anetol en comparación a la extracción por inmersión, es el más favorable para una refinación mediante destilación fraccionada a presión reducida.

A pesar de que el aceite esencial de anís está compuesto por varias sustancias, en los ensayos se pudieron diferenciar 2 fracciones una liviana y otra pesada las cuales constituyeron el 20 y 80 % de la carga inicial respectivamente. Cada una de estas se caracterizaba por tener un punto de ebullición que se mantenía constante dentro de un rango de cantidad de aceite destilado, lo cual se puede ver en el Gráfico 57.

En la siguiente tabla 12 se muestra las temperaturas de ebullición de las fracciones liviana y pesada.

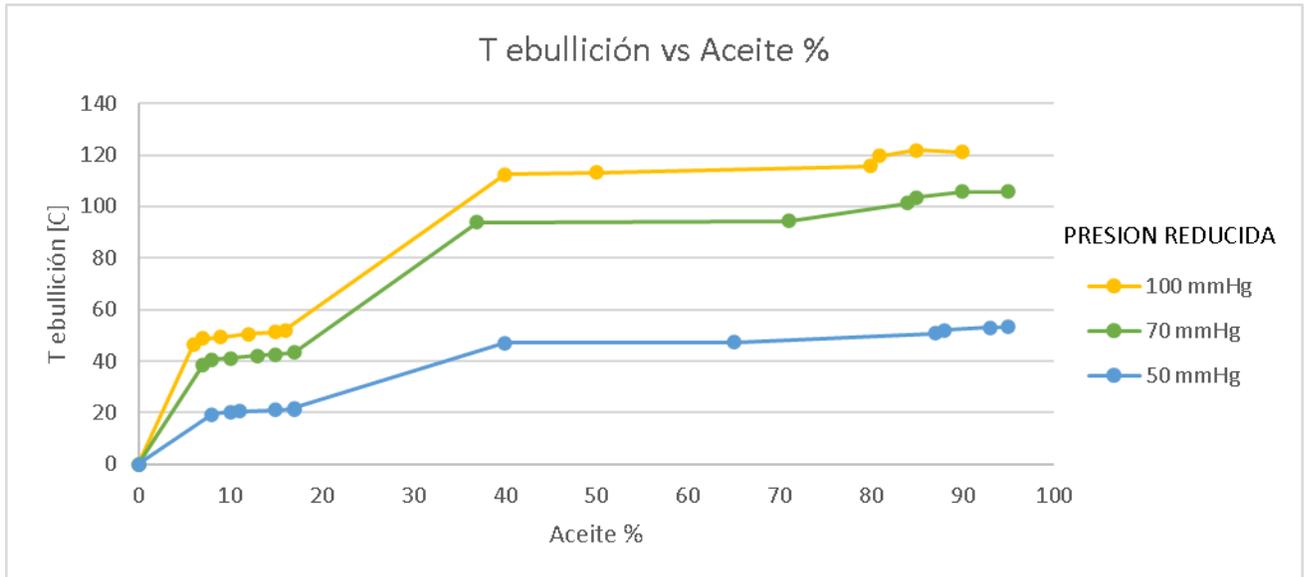
Tabla 12 Temperaturas de ebullición de las fracciones liviana y pesada

PRESION REDUCIDA	50 mmHg		70 mmHg		100 mmHg	
	temperatura °C	aceite %	temperatura °C	aceite %	temperatura °C	aceite %
	0	0	0	0	0	0
FRACCION LIVIANA	19,2	8	38,6	7	46,3	6
	20,2	10	40,6	8	48,69	7
	20,55	11	41,1	10	49,41	9
	21	15	42,1	13	50,54	12
	21,3	17	42,5	15	51,34	15
	21,7	17	43,3	17	52,06	16
FRACCION PESADA	47	40	93,8	37	112,56	40
	47,2	65	94,3	71	113,16	50
	50,8	87	101,4	84	115,57	80
	52,01	88	103,5	85	119,72	81
	53,12	93	105,9	90	121,82	85
	53,31	95	105,9	95	121,16	90

Fuente: Elaboración propia

En el Gráfico 58 se puede apreciar la influencia de la temperatura de ebullición de las fracciones de aceite esencial de anís a distintas presiones reducidas:

Gráfico 58 Temperatura de ebullición vs Aceite %



Fuente: Elaboración propia

Para conocer el grado de concentración de anetol, de cada una de las fracciones, a lo largo del proceso de fraccionamiento se retiró periódicamente una muestra del producto destilado.

Es evidente que mientras disminuye la presión reducida, la segunda fracción es la que cobra una gran significancia, ya que el propósito del proyecto es obtener un producto con una alta concentración de anetol, esta concentración se logra por las cualidades que presentó esta fracción representando el aceite esencial de anís refinado.

4.5 CARACTERIZACION DEL ACEITE CRUDO Y ACEITE REFINADO DE ANÍS

4.5.1 Información organoléptica

En la Tabla 13, se describe una similitud entre el aceite crudo y refinado, a excepción del aspecto:

Tabla 13 Información Organoléptica

Aceite esencial de anís	Aspecto	Color	Olor
Crudo	Líquido transparente con minúsculas burbujas, con un ligero desfase y congelable	Amarillo a incoloro	Característico anisado y dulce
Refinado	Líquido transparente	Amarillo a incoloro	Característico anisado y dulce

Fuente: Elaboración propia

4.5.2 Información físico-química

4.5.2.1 Determinación de la densidad relativa

La densidad relativa se determina mediante el procedimiento detallado en la Norma Boliviana NB – 34021:2007. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 Densidad relativa

Aceite esencial de anís	Densidad relativa
Crudo	0,99
Refinado	0,98

Fuente: Elaboración propia

Para el aceite de anís, las densidades relativas obtenidas se encuentran dentro del rango 0.9878 – 0.9882 de la referencia de la Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, Merck and Co. que se detalla en la Tabla 14, a diferencia del valor 0,99 correspondiente al aceite crudo de anís que no está dentro del rango referencial, esto debido a la cantidad de agua que aun presenta.

4.5.2.2 Determinación del índice de refracción

La Tabla 15 muestra los valores determinados del índice de refracción del aceite de anís mediante el proceso de hidrodestilación, que se realiza de acuerdo a la norma NB 34003:2006, descrita en anexos.

Tabla 15 Índice de refracción

Aceite esencial de anís	Índice de refracción
Crudo	1,560
Refinado	1,560

Fuente: Elaboración propia

El índice de refracción referencial del aceite de anís de acuerdo a la referencia de JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) oscila entre 1.559-1.562; ambos valores obtenidos del aceite de anís son 1,560, esto debido a la alta concentración de trans-anetol.

4.5.2.3 DETERMINACION DEL PUNTO DE FUSION

La Tabla 16 muestra los valores determinados de la temperatura de fusión del aceite de anís mediante el proceso de hidrodestilación.

Tabla 16 Temperatura de fusión

Aceite esencial de anís	Temperatura de fusión [°C]
Crudo	16
Refinado	17

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 59 Muestras de AE de anís a diferentes temperaturas



Fuente: Elaboración propia

La temperatura de fusión del aceite de anís de acuerdo a la referencia de CRC Handbook of Chemistry and Physics. (75th ed. Boca Raton) es 21,3 °C; los valores obtenidos del aceite de anís son 16 y 17, esto debido a existencia de estragol y la alta concentración de trans-anetol.

4.5.3 Composición química (Principios activos)

La composición del aceite esencial de anís refinado se estableció mediante análisis cromatográfico, realizado por el IIQ (Instituto de Investigaciones Químicas), que también analizó el aceite crudo. La siguiente tabla muestra los compuestos que fueron encontrados por el aceite refinado a través de la cromatografía de gases.

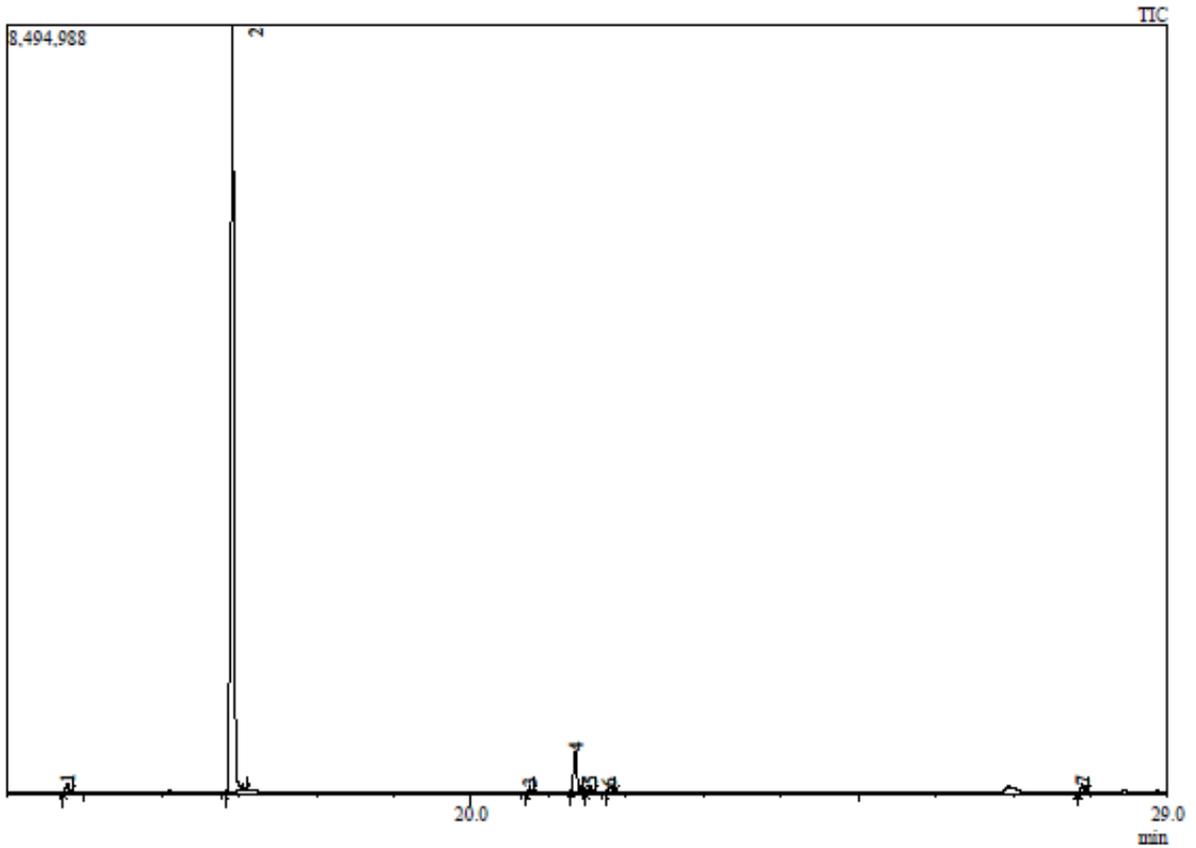
Tabla 17 Componentes del aceite esencial de Anís

AE CRUDO	Name	AE REFINADO
Height %		Height %
1,09	Estragole	1,99
91,61	Anethole	89,22
0,4	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis)-	0,69
4,87	5-Hydroxy-6-methoxy-8-[(4-amino-1-methylbutyl)amino]quinoline trihydrobromide	6,75
0,66	(1S,5S)-2-Methyl-5-((R)-6-methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	0,78
0,52	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2,6,6,9-tetramethyl-, (1R,2S,7R,8R)-	0,58
0,86	(E)-4-Methoxy-2-(prop-1-en-1-yl)phenyl 2-methylbutanoate	0
(+)-20 Around	Water	0

Fuente: Report - GC

El cromatograma del análisis se puede ver en los Gráficos 60 y 61, para mayor detalle se puede apreciar los informes del GC en los Anexo 3 y 4.

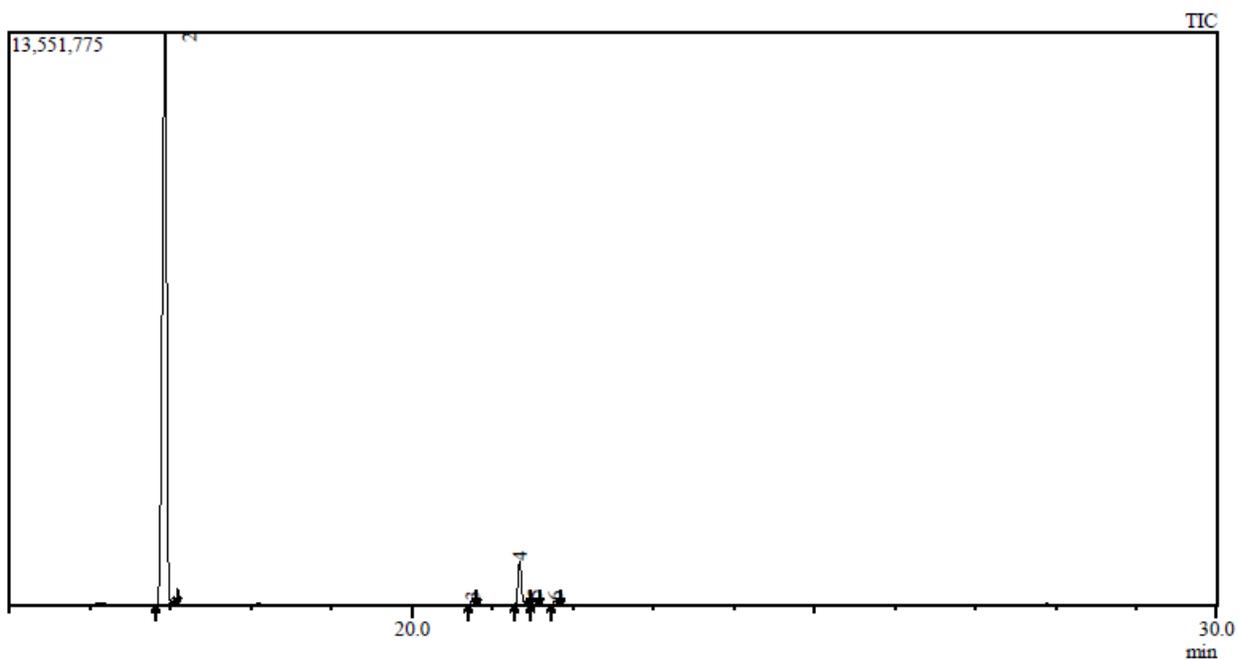
Gráfico 60 Cromatograma AE de anís crudo



Fuente: Report GC



Gráfico 61 Cromatograma AE de anís refinado



Fuente: Report GC

En la tabla 17 los resultados indican que efectivamente se logró un aumento en la concentración de compuestos, luego de la refinación del AE de anís crudo, sin la necesidad de utilizar un desecante, como por ejemplo el sulfato de sodio anhidro, que tiene propiedades higroscópicas.

Con este grado de anetol, en el aceite esencial refinado se consiguió un producto más adecuado para la industria farmacéutica local.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se tiene las siguientes conclusiones:

- En el desarrollo del presente proyecto se evidencio que el método de hidrodestilación es un procedimiento adecuado para la extracción del aceite esencial de anís, se logró identificar que la interacción entre la relación sólido-líquido, tiempo, temperatura, tamaño de partícula y agitación inciden en el rendimiento de la extracción del aceite esencial de anís.
- La destilación fraccionada a presión reducida sin duda es una buena alternativa en la industria farmacéutica, ya que reemplazaría el uso de un desecante como el sulfato de sodio anhidro.
- El presente proyecto es un documento base para proyectos de mayor escala como ser una planta piloto, ya que de acuerdo a la investigación realizada: el aceite esencial de anís extraído es de alta calidad en comparación a otros países productores de la misma.
- **Del diseño experimental**
 - **Extracción por hidrodestilación**
 - Se logró identificar las variables de mayor influencia en el proceso por hidrodestilación, las cuales son, relación sólido-líquido (Li = 1:5 g/ml, Ls = 1:10 g/ml), tiempo de extracción (Li = 30 min, Ls = 180 min), temperatura de extracción (Li = 50 °C, Ls = 89 °C), tamaño de partícula (0,7 mm) y agitación (250 rpm).
 - Se seleccionó un diseño 2^3 con replica para un total de 16 pruebas experimentales.
 - Se identificó a través del ANOVA las interacciones más significativas correspondientes al tiempo de extracción (B), temperatura de extracción (C) y relación S:L (A).
 - Se determinó a través del diseño experimental y la gráfica de superficie de respuesta que las mejores condiciones del proceso corresponden a un volumen de agua destilada de 1000 (ml), tiempo de extracción de 180 (min) y temperatura de extracción de 89 (°C), condiciones bajo las cuales el modelo predice un rendimiento teórico de 3,564%.
 - **Extracción por inmersión**
 - Se logró identificar las variables de mayor influencia en el proceso por inmersión, las cuales son, relación sólido-líquido (Li = 1:3 g/ml, Ls = 1:9 g/ml), tiempo de extracción (Li = 20 min, Ls = 120 min), temperatura de extracción (Li = 30 °C, Ls = 75 °C), tamaño de partícula (0,6 mm) y agitación (200 rpm).
 - Se seleccionó un diseño 2^3 con replica para un total de 16 pruebas experimentales.
 - Se identificó a través del ANOVA las interacciones más significativas correspondientes al tiempo de extracción (B), temperatura de extracción (C) y relación S:L (A).
 - Se determinó a través del diseño experimental y la gráfica de superficie de respuesta que las mejores condiciones del proceso corresponden a un volumen de solvente de 225 (ml), tiempo de extracción de 120 (min) y temperatura de extracción de 75 (°C), condiciones bajo las cuales el modelo predice un rendimiento teórico de 12,796%.

- **De la caracterización del aceite crudo de anís**
 - Se determinó las propiedades fisicoquímicas del aceite crudo de anís por hidrodestilación, obteniendo los siguientes resultados; densidad relativa de 0,99; índice de refracción de 1,560 y punto de fusión 16°C.
 - Se identificó a través de la cromatografía gaseosa la presencia de trans-anetol, como el componente mayoritario con un 91,61%, demostrando una gran capacidad de poder ser industrializado, ya que está por encima del promedio según registros.
- **De la refinación química del aceite de anís**
 - Se realizó la refinación del aceite crudo de anís a través una destilación fraccionada a una presión reducida 50 mmHg.
 - Se realizó la caracterización del aceite refinado de anís, obteniendo los siguientes resultados; densidad relativa de 0,98; índice de refracción de 1,560 y punto de fusión 17°C.

5.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda:

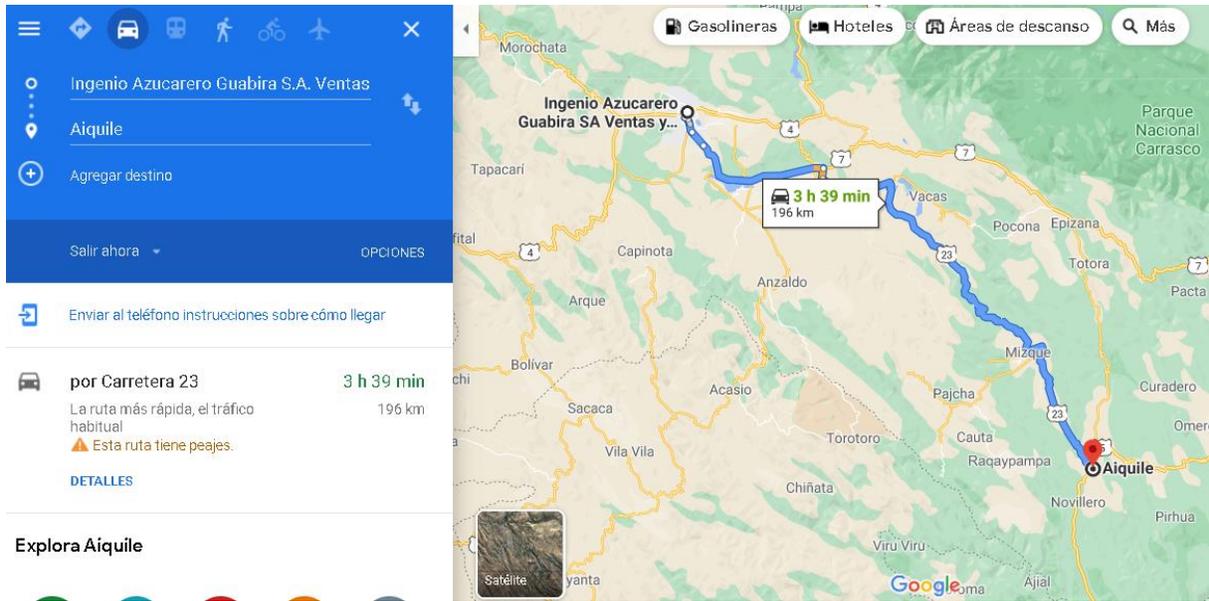
- Realizar estudios complementarios acerca del diseño de un equipo de hidrodestilación para la extracción de aceite de semillas oleaginosas considerando la excesiva espuma que se produce en el primer hervor, el cual fue controlado en laboratorio con una bola trampa conectado al balón de extracción.
- Estudiar la factibilidad del proceso de extracción del aceite de anís, para la instalación de una planta piloto.
- Evitar secar las semillas de anís después de la cosecha, ya que disminuye el rendimiento de su respectiva extracción.
- Para una extracción de aceite esencial apropiada por arrastre de vapor, debe estar inmerso en el agua ya que de lo contrario el vapor no logra atravesar la torta debido al empaquetamiento.
- La temperatura y posición del sistema de condensación es muy importante ya que el aceite es volátil y tiene un punto de fusión peculiar de 22°C.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Rodas Ceballos, Melisa Alejandra. (2012). Análisis de parámetros microbiológicos y fisicoquímicos de un aceite esencial de Romero obtenido por medio de la destilación por arrastre de vapor. (Tesis). Campus Central. Guatemala
2. Instituto Nacional de Estadística (INE) CENSO AGROPECUARIO 2013
3. Guenther, E. (1948). The Essential Oils [Los Aceites Esenciales]. Vol. I, IV. Estados Unidos: Ed. D. Van Nostrand Company Inc.
4. Alejandra, R. C. (2012). Analisis de parametros microbiologicos y fisicoquimicos de un aceite esencial de romero obtenido por medio de la destilacion por arrastre de vapor. Guatemala.
5. Bernardini, E. (1981). Tecnologia de aceites y grasas. Barcelona: Alhambra S.A.
6. Essential Oils as Reagents in Green Chemistry, Ying Li · Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Farid Chemat
7. Purificación de aceites esenciales y aislamiento de compuestos. Eduardo Zambrana, M. Y Nelson Hinojosa
8. Herboristería, Plantas Medicinales-Enciclopedia de Plantas Medicinales- Chevallier
9. Itzik, A. M. (s.f.). Las plantas curativas. Buenos Aires - Rep. Argentina: Cultura librera americana S.A.
10. INIAF (Instituto Nacional de Innovación Agropecuaria y Forestal) 2016
11. Mahabir P. Gupta, P. D. (s.f.). En 270 plantas medicinales iberoamericanas (pág. 163). Panamá: Convenio Andres Bello.
12. IBNORCA. (2014). NB 35005. Harinas de oleaginosas – Determinación de la humedad y materia volátil.
13. IBNORCA. (s.f.). NB 164. Determinación de la densidad relativa a 20°C.
14. IBNORCA. (s.f.). NB 34003. Determinación del índice de refracción.
15. Mambrim, M. C. (1997). Caracterización de aceites de frutos de palmeras de la región amazónica del Brasil. Brasilia.
16. OCON, J. y. (1980). Extracción Sólido-Líquido Tomo II. Madrid: Aguilar s.l.
17. Barnes, J., Anderson, L., & Phillipson, J. (n.d.). Plantas medicinales. Barcelona: Pharma.
18. Stefan Berger and Dieter Sicker. Classics in Spectroscopy. Isolation and Structure Elucidation of Natural Products
19. Gutiérrez Pulido, H. & de la Vara, R., (2008). Análisis y diseño de experimentos. 2da. Edición. México: McGraw – Hill.
20. Montgomery, D., (2004). Diseño y análisis de experimentos. (2da. edición). Limusa Wiley. México.

ANEXOS

Anexo 1 Ingenio Azucarero Guabirá S.A. productor solvente etanol



ALCOHOLES

- Extraneuro (Grado alcohólico 96.2 °GL mínimo)
- Buen Gusto (Grado alcohólico 96.0 °GL mínimo)
- Mal Gusto Normal (Grado alcohólico 92 °GL mínimo)
- Buen Gusto Deshidratado (Grado alcohólico 99.7 °GL mínimo)
- Mal Gusto Deshidratado (Grado alcohólico 99.2 °GL mínimo)



Anexo 2 Caracterización del aceite de anís

Determinación de la densidad relativa (NB 34021:2007) (IBNORCA)

Se pesa el picnómetro vacío y seco, se llena con agua destilada recién hervida y enfriada y se lo mantiene en un baño de agua a 20°C hasta que alcance esta temperatura, se retira el picnómetro y se procede a secarlo exteriormente. Se pesa el picnómetro y su contenido. Se vacía y se seca el picnómetro para llenarlo con la muestra de aceite previamente puesto a una temperatura cercana a la del trabajo. Se Mantiene el picnómetro en un baño con agua ajustada a 20 °C. Se seca cuidadosamente y se pesa el picnómetro con el aceite.

La densidad relativa de la muestra se calcula con la siguiente fórmula:

$$\rho^{20} = \frac{M_2}{M_1 * [1 + a(t - 20)]}$$

Donde:

M_2 = masa en gramos del aceite o grasa

M_1 = masa en gramos del agua

t = temperatura en °C del baño de agua

a = coeficiente de dilatación para el vidrio (0,00001 para el borosilicato)

Determinación del índice de refracción (NB 34003:2006) (IBNORCA)

Se utiliza un refractómetro tipo Abbe verificando que los prismas estén limpios y secos. Ajustar la temperatura del refractómetro a la temperatura deseada; poner varias gotas en el prisma inferior, juntar los prismas y apretar firmemente con la cabeza del tornillo. Se dejan pasar 2 a 5 minutos o hasta que la muestra alcance la temperatura del refractómetro. Se ajusta e ilumina el refractómetro para poder obtener la lectura más clara posible y después se determina el índice de refracción.

Efectuar por lo menos dos medidas en cada prueba y considerar como resultado, la media aritmética de los valores absolutos. Se trabajó a una temperatura de 20°C, que es la recomendable para la mayoría de aceites y grasas.

Determinación del punto de fusión (NB 34027:2004) (IBNORCA)

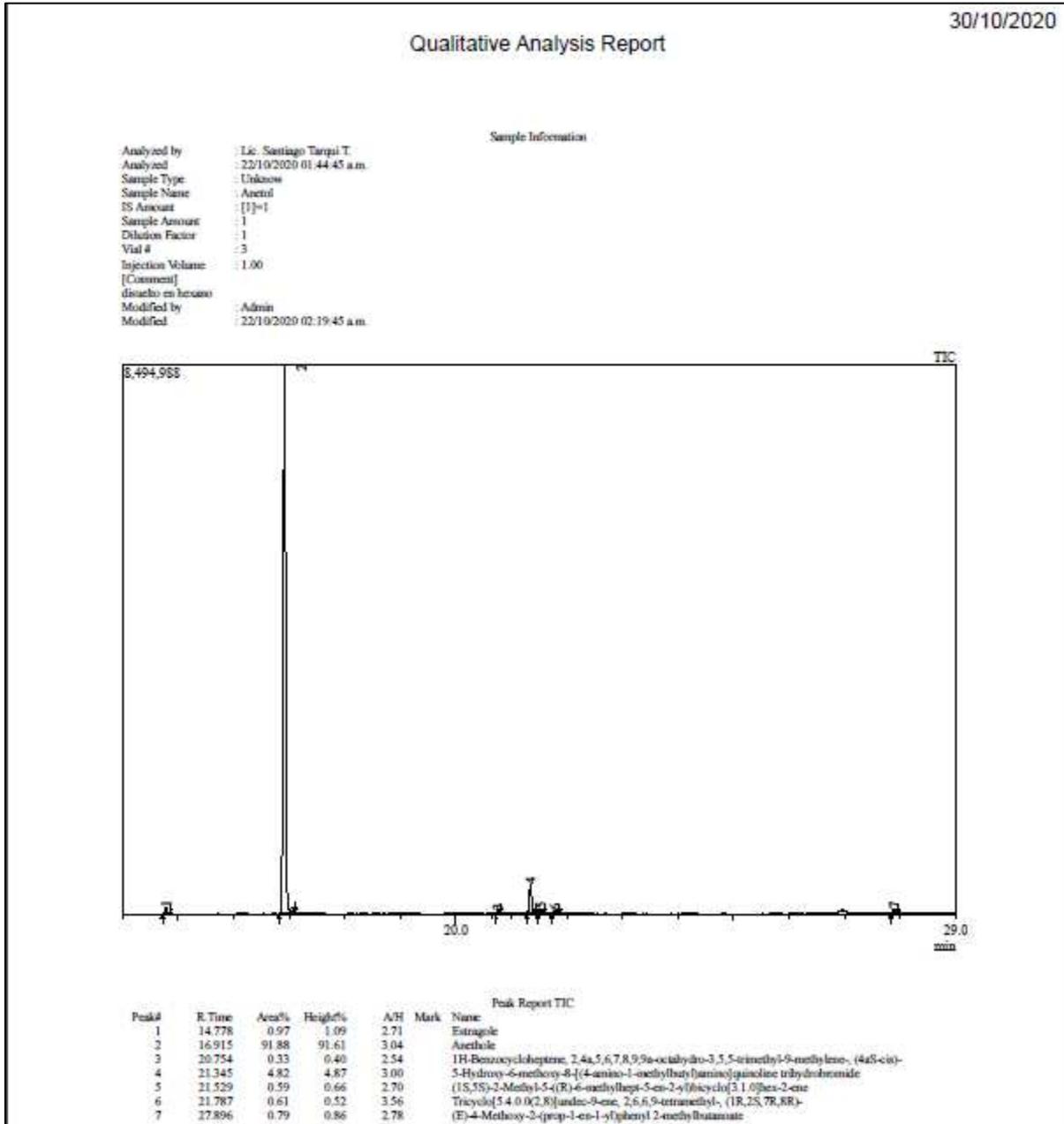
Preparar una mezcla alcohol —agua con la misma densidad que la muestra, llenando el tubo de ensayo hasta la mitad con agua caliente y luego agregar el alcohol caliente por la pared del tubo inclinado para evitar una mezcla excesiva (observación 1). Colocar la placa de acero en la heladera hasta que esté completamente fría en el momento de usar. Colocar arriba de esta la placa de aluminio perforada. Fundir la muestra y filtrarla por papel para eliminar cualquier impureza y los últimos vestigios de humedad, La muestra debe estar completamente seca. Volcar la muestra dentro de los agujeros de la placa de aluminio y mantener la placa dentro de la heladera por lo menos dos (2) horas para congelarla por completo. Cortar

el exceso de muestra que sobresale del nivel de la placa de aluminio. Sacar el disco y colocarlo dentro de la mezcla alcohol agua en el tubo de ensayo, previamente enfriado a 10 °C. por debajo del punto de fusión de la muestra.

El disco caerá hasta un punto donde su densidad es equivalente al de la mezcla. Colocar el tubo de ensayo en un vaso con agua fría. Insertar el termómetro hasta que el bulbo está por encima del disco de grasa. Rotar el termómetro lentamente alrededor del disco para mantener una temperatura uniforme mientras se calienta el agua del vaso lentamente y con agitación constante. (es adecuada una corriente de aire) (Observación 2).

A medida que aumenta la temperatura de la mezcla alcohol —agua cambia gradualmente la forma del disco, cuando ello ocurre bajar el termómetro hasta que el centro del bulbo esté a nivel de la muestra. Continuar rotando el bulbo del termómetro y regulando el calentamiento de tal manera que la temperatura aumente 2 °C. cada 10 minutos aproximadamente. Observar la temperatura a la cual el disco de grasa se hace esférico. Este es el punto de fusión de Wiley. En este punto la temperatura del baño de agua no debe exceder en más de 1,5 °C el punto de fusión de la muestra. La primera determinación es exploratoria para establecer el rango de las condiciones requeridas. Esta debe ser seguida por otras dos determinaciones cuyos resultados sean coincidentes dentro de 1°C, obtenido en estricta concordancia con las condiciones establecidas.

Anexo 3 Informe Cromatograma GC del AE crudo



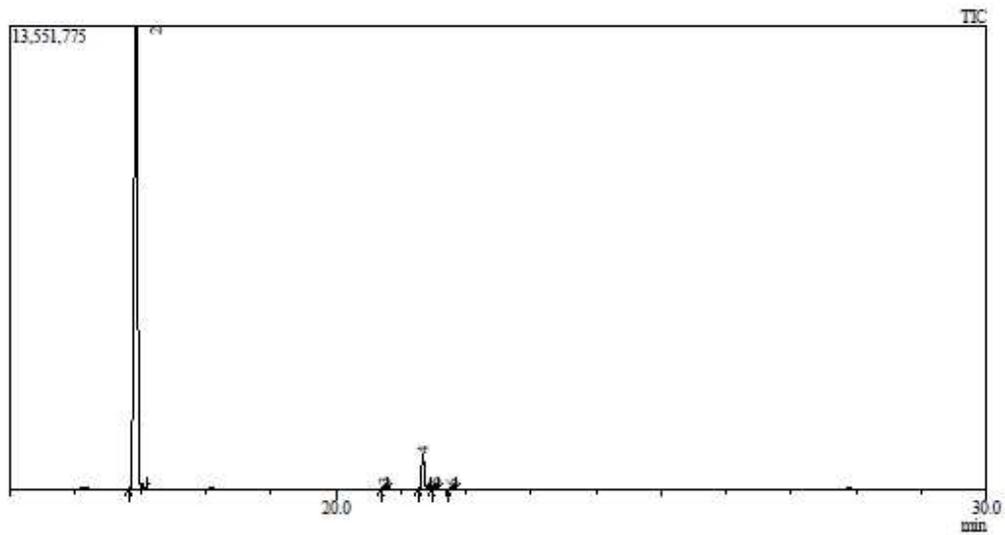
Anexo 4 Informe Cromatograma GC del AE refinado

01/12/2020

Qualitative Analysis Report

Sample Information 6

Analyzed by : Lic. Santiago Tarqui Tarqui
 Analyzed : 01/12/2020 02:29:10 p.m.
 Level # : 1
 Sample Name : muestra anetol
 Sample ID : anetol
 Sample Amount : 1
 Dilution Factor : 1
 Vial # : 2
 Injection Volume : 1.00
 \$EndIf\$Modified by : Admin
 Modified : 01/12/2020 03:04:11 p.m.



Peak#	R.Time	Area%	Height%	A/H Name
1	14.771	1.39	1.99	2.67 Estragole
2	16.934	91.55	89.22	3.90 Anethole
3	20.747	0.49	0.69	2.72 1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene
4	21.340	5.48	6.75	3.08 5-Hydroxy-6-methoxy-8-[(4-amino-1-methylbutyl)amino]quinoline trihydrobrom
5	21.525	0.52	0.78	2.57 (1S,5S)-2-Methyl-5-((R)-6-methylhept-5-en-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene
6	21.784	0.56	0.58	3.67 Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2,6,6,9-tetramethyl-, (1R,2S,7R,8R)-