

Proyecto Integrador

Diseño de un módulo de extracción y purificación de ácido carnósico a partir de hojas de romero (*Rosmarinus officinalis*)

Alumno: Benelli, Federico Ezequiel

Dirección: Severini, Hernán y Turco, Mauricio

14 de Diciembre de 2020

Introducción

Ácido Carnósico

Generalidades

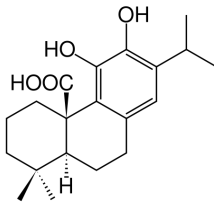


Figura: Ácido Carnósico

El ácido carnósico es un metabolito secundario que se encuentra en ciertas plantas mediterráneas.

Plantas que se encuentran expuestas a diversas condiciones de estrés ambiental. Esto conlleva a que requieran compuestos antioxidantes como agentes protectores.

Ácido Carnósico

Rol Antioxidante

El ácido carnósico representa el 90 % de la actividad antioxidante de los extractos de romero.

En comparación a otros antioxidantes naturales, como el α -tocoferol, presenta mayores resistencias a temperaturas elevadas, como así también una mayor actividad que antioxidantes sintéticos como BHA y BHQ.

Los extractos de romero son utilizados en la industria alimenticia hace más de 20 años, y debido a su naturaleza antioxidante, el ácido carnósico es considerado el indicador principal para estandarizarlos.

Ácido Carnósico

Propiedades Medicinales

Además de dichas propiedades, el ácido carnósico presenta potenciales usos de aspecto medicinal, dentro de ellos se encuentran:

- Prevención y tratamiento de cáncers de colon e hígado.
- Reparación de daños en hígado.
- Evitar la generación de depósitos de lípidos promovedores de arteriosclerosis.
- Efecto neuroprotectivo en pacientes de Parkinson.
- Prevención de neurodegeneración causante de Alzheimer.

Ácido Carnósico

Materias Primas

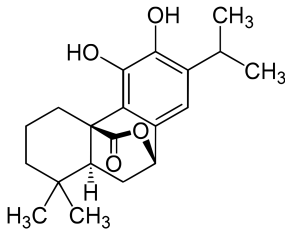


Figura: Carnosol

El ácido carnósico se presenta en ocho géneros de plantas distintos, pertenecientes al género de las *Lamiaceae*. Siempre acompañado de su primer compuesto de descomposición, el carnosol.

Dentro de estos, los que más se destacan son la Salvia y el Romero, siendo en este segundo donde se encuentra en mayor proporción.

Ácido Carnósico

Romero



Figura: Planta de Romero

El Romero (*Rosmarinus Officinalis*), es un arbusto aromático, leñoso de hojas perennes y muy ramificado. Es originario del mediterráneo pero se cría en todo tipo de suelos, preferentemente los secos y permeables. Presenta una fácil adaptación a suelos pobres y crece principalmente en zonas litorales o de montañas bajas.

Actualmente en el país la producción de romero se centra principalmente en las provincias de Córdoba y Mendoza, con una producción anual de aproximadamente 42 toneladas anuales.

Objetivos

Objetivo General

Diseñar un proceso y equipos para la obtención de un extracto de romero con un contenido elevado de ácido carnósico como herramienta de incremento de valor agregado y de minimización de costos de transporte de la producción de un productor local.

Objetivos Específicos

- Caracterizar la materia prima a utilizar.
- Diseñar un proceso de obtención de un concentrado de ácido carnósico a partir de hojas de romero libres de aceites esenciales.
- Seleccionar que equipos realizarán las operaciones involucradas.
- Diseñar el extractor a utilizar en el proceso de extracción planteado.
- Evaluar los costos de inversión y operativos que requeriría la incorporación de este módulo a una planta destiladora

Caracterización de materia prima

Caracterización de materia prima

Para lograr los objetivos propuestos en este trabajo el conocimiento de diversas propiedades de la materia prima son necesarias a conocer, por lo que fue necesaria la realización de diversas actividades experimentales. Las cuales consistieron en:

- Caracterización general (Humedad, densidad aparente, densidad real).
- Contenido total de ácido carnósico en las hojas.
- Distribución de tamaños de partículas en las hojas.
- Determinación de parámetros de extracción.

Caracterización de materia prima

Propiedades físicas

Humedad Se determinó secando las hojas con temperatura y calculando la diferencia de peso: $\%H = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \cdot 100$

Caracterización de materia prima

Propiedades físicas

Humedad Se determinó secando las hojas con temperatura y calculando la diferencia de peso: $\%H = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \cdot 100$

Densidad real Se realizó la molienda a polvo de hojas y se pesó un volumen medido en una probeta de 10 mL

Caracterización de materia prima

Propiedades físicas

Humedad Se determinó secando las hojas con temperatura y calculando la diferencia de peso: $\%H = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \cdot 100$

Densidad real Se realizó la molienda a polvo de hojas y se pesó un volumen medido en una probeta de 10 mL

Densidad aparente Se determinó de manera equivalente para tres casos diferentes:

- Hojas depositadas.
- Densidad tras golpear la probeta.
- Densidad tras compactar el lecho.

Caracterización de materia prima

Propiedades físicas

Humedad Se determinó secando las hojas con temperatura y calculando la diferencia de peso: $\%H = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \cdot 100$

Densidad real Se realizó la molienda a polvo de hojas y se pesó un volumen medido en una probeta de 10 mL

Densidad aparente Se determinó de manera equivalente para tres casos diferentes:

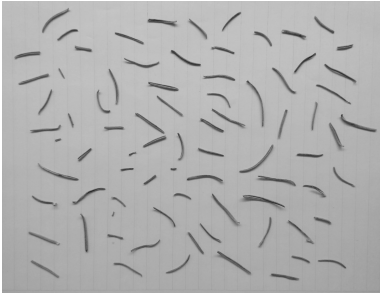
- Hojas depositadas.
- Densidad tras golpear la probeta.
- Densidad tras compactar el lecho.

Los resultados obtenidos fueron:

Humedad (%)	DR ($\frac{Kg}{m^3}$)	DD ($\frac{Kg}{m^3}$)	DG ($\frac{Kg}{m^3}$)	DC ($\frac{Kg}{m^3}$)
8,4	557,8	134,4	161,4	193,3

Caracterización de materia prima

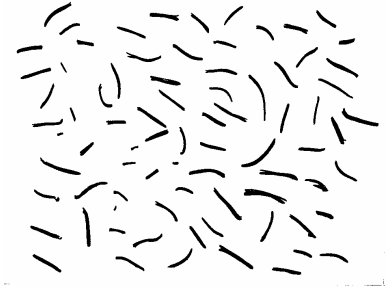
Distribución de tamaños de partículas



Se determinó una morfología aproximada a las hojas mediante análisis de imágenes, ajustando la forma de estas a elipses utilizando el software ImageJ.

Caracterización de materia prima

Distribución de tamaños de partículas

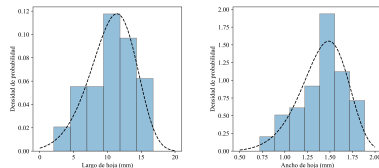
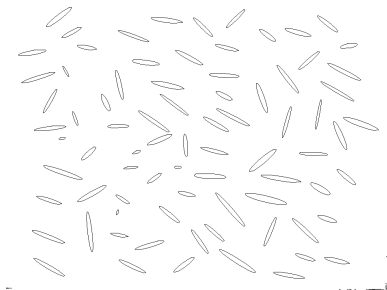


Se determinó una morfología aproximada a las hojas mediante análisis de imágenes, ajustando la forma de estas a elipses utilizando el software ImageJ.

Caracterización de materia prima

Distribución de tamaños de partículas

Una vez ajustadas las elipses se analizó la distribución de los largos y anchos de las mismas, donde se observó en ambos casos distribuciones levemente sesgadas a la izquierda.



Medida	Media (mm)	Factor de asimetría
Largo	10,5	-0,40
Ancho	1,4	-0,38

Caracterización de materia prima

Contenido de ácido carnósico

Extracción Solvente alcohólico con asistencia por ultrasonido.

Cuantificación HPLC.



Figura

El valor obtenido de concentración de ácido carnósico fue del **6,06 % (p/p)** en base húmeda

Introducción
Caracterización de materia prima
Extracción
Equipamiento
Análisis de costos
Conclusiones

Determinación de Parámetros de extracción
Propiedades de extracción
Purificación
Selección de equipo extractor

Extracción

Determinación de parámetros de extracción

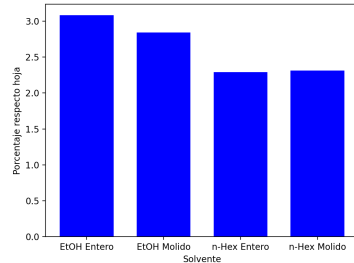
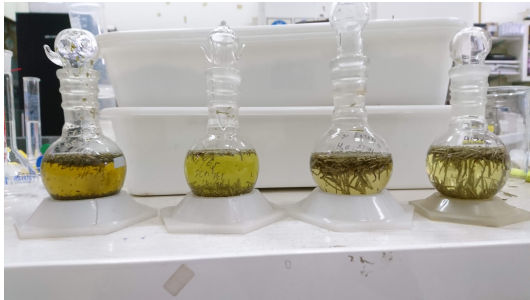
- Solvente a utilizar.
- Cinética de extracción.
- Equilibrio.
- Etapas de purificación.

Determinación de parámetros de extracción

Solvente a utilizar

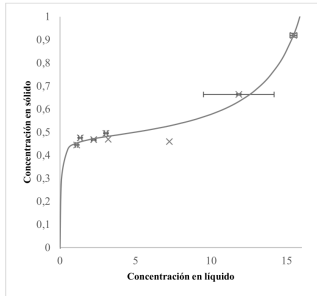
Se realizó una comparación entre dos tipos de solventes:

- Etanol:Agua 70:30
- Hexano:Diclorometano 90:10



Propiedades de extracción

Determinación de equilibrio



Figura

Para una mejor comprensión de las posibles concentraciones y rendimientos alcanzables se determinaron las concentraciones de equilibrios entre la matriz sólida y el solvente de extracción.

Para esto se realizaron dos actividades:

- Extracción a distintas relaciones sólidos/solvente.
- Extracciones consecutivas reutilizando solvente.

Los valores se ajustaron a una ecuación tipo Langmuir/anti-Langmuir

Propiedades de extracción

Cinética de extracción

$$E(t) = \frac{C_s(t) - C_L^\infty}{C_{s,0}(t) - C_L^\infty}$$

$$E(t) = C_1 e^{-q_1^2 \frac{D_{eff} t}{L_c^2}}$$

Se estimó el coeficiente de difusión efectiva D_{eff} a partir de datos experimentales de cinética. Este coeficiente facilita la realización de estimaciones de cinéticas de extracción a partir de parámetros de diseño y operativos.

$$D_{eff} \approx 9,9 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

Purificación

Etapas de purificación

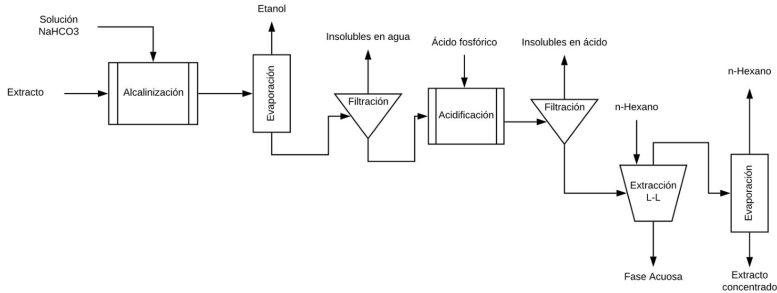
Una vez obtenido el extracto inicial, es necesario realizar purificaciones para obtener un producto de mayor concentración y un elevado grado de pureza.

Para determinar las etapas necesarias para la purificación se tuvieron en cuenta propiedades físico-químicas estimadas y estudios ya realizados en bibliografía.

Purificación

Etapas de purificación

Para la obtención de un extracto de mayor pureza se propuso un proceso de múltiples etapas, en base a propiedades estimadas del compuesto y de consultas bibliográficas.



Purificación

Etapas de purificación

Se realizaron cuatro ensayos en base al proceso propuesto y a observaciones vistas durante la realización de las etapas experimentales.

Ensayos

Ensayo 1 Evaporación de etanol, posterior acidificación y extracción L-L.

Ensayo 2 Extracción sin evaporación de etanol.

Ensayo 3 Extracción sin recuperar precipitado.

Ensayo 4 Extracción a mayor concentración inicial.

Los ensayos se compararon en función de la pureza de ácido carnósico final obtenida y el rendimiento de recuperación en función de la cantidad inicial en el extracto etanólico.

Purificación

Comparación entre ensayos

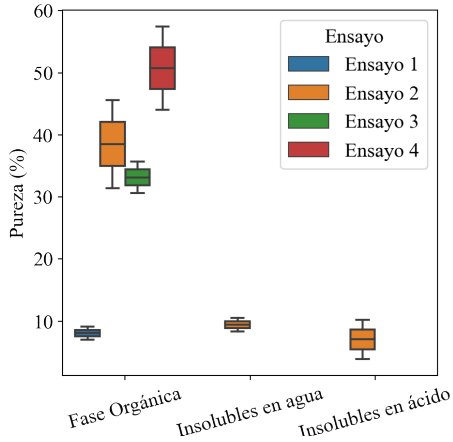


Figura: Purezas

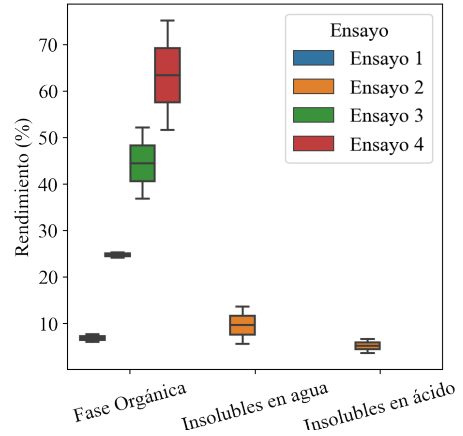
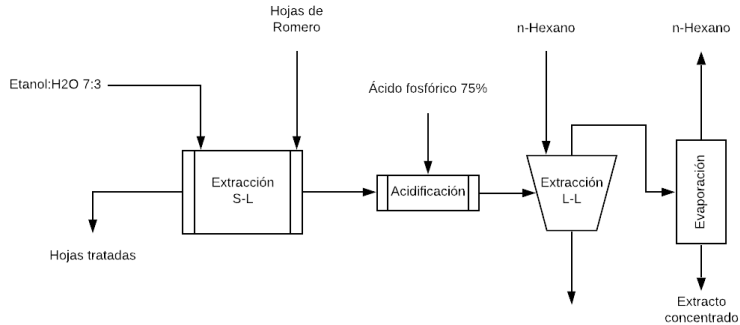


Figura: Rendimientos

Purificación

Proceso reducido



Selección de equipo extractor

Factores

Para seleccionar el equipo de extracción en la primer etapa se tuvieron en cuenta:

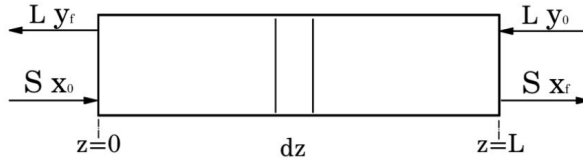
- Maximizar rendimiento.
- Maximizar concentración.
- Minimizar el volumen de solvente mensual.

Se estimaron estas propiedades para tres tipos de extractor distintos y se compararon los resultados. Estos valores se utilizaron para calcular una función objetivo, donde el equipo que la maximice sería el mejor candidato.

$$FO = \frac{R \cdot C}{V}$$

Selección de equipo extractor

Modelado



$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}(z, t) - \frac{L}{\varepsilon A} \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K a [X^{eq}(z, t) - X(z, t)] = \frac{\partial Y}{\partial t}(z, t)$$

$$\frac{1}{1-\varepsilon} \frac{S}{A} \frac{\partial X}{\partial z}(z, t) + K a [X^{eq}(z, t) - X(z, t)] = \frac{\partial X}{\partial t}(z, t)$$

Selección de equipo extractor

Resolución de ecuaciones

Las ecuaciones se resolvieron aplicando el método de líneas, discretizándolas en la variable espacial y utilizando el solver Odeint, presente en el módulo scipy para Python.

Se plantearon tres modos de operación

- Batch.
- Semicontinuo.
- Continuo Contracorriente.

Selección de equipo extractor

Cálculo de parámetros

Para poder realizar es fundamental obtener los parámetros:

Parámetros

D_{ax} : Dispersión axial

Ka : Coeficiente global de transferencia de masa

Selección de equipo extractor

Cálculo de parámetros

$$D_{AB} = \frac{k_b T}{6\pi\mu r}$$

$$Re = \frac{u_z \rho D_{eq}}{\mu(1-\varepsilon)}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

$$Sh = \left(\frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}} \right) \frac{Re Sc^{1/3}}{\varepsilon}$$

$$k_L = \frac{Sh D_{AB}}{D_{eq}}$$

$$Bi = \frac{k_L L_c}{D_{eff}}$$

$$Sh_{od} = \frac{2(2,0564 + 0,41309\nu)}{1 + Bi(1,0189 + 0,02736\nu)}$$

$$K = \frac{Sh_{od} D_{eff}}{2L_c}$$

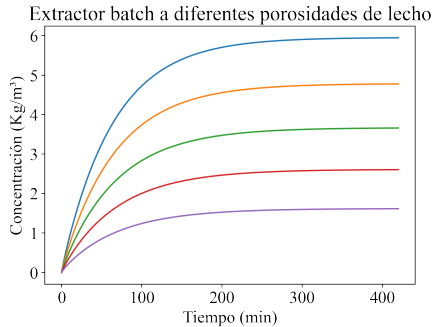
$$Pe = \frac{0,2}{\varepsilon} + \frac{0,011}{\varepsilon} (\varepsilon Re)^{0,48}$$

$$D_{ax} = \frac{D_{eq} u_z}{\varepsilon Pe}$$

$$a = \frac{A_{hoja}}{V_{hoja}}$$

Selección de equipo extractor

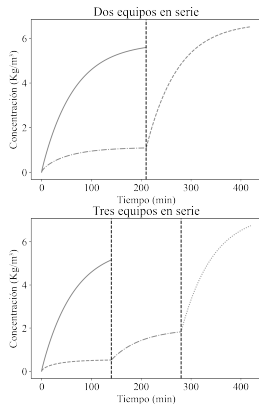
Extracción en batch



Relación	Rendimiento
0,68	46
0,74	49
0,80	51
0,86	52
0,92	53

Selección de equipo extractor

Extracción en batch

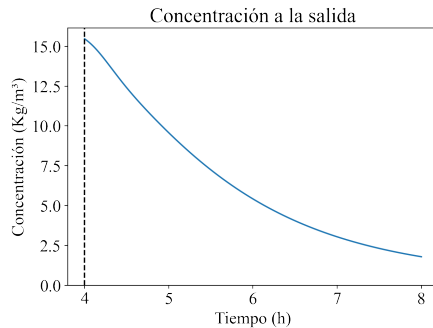
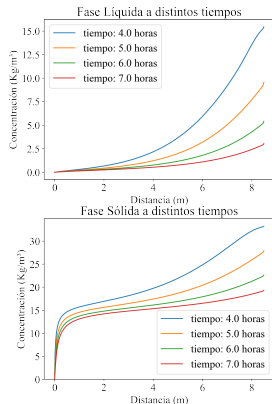


Extracción en batch de 250 kg diarios de materia prima con $1m^3$ de solvente.

Configuración	Concentración	Rendimiento
Simple	5,22	49
Dos Contracorriente	6,52	54
Tres Contracorriente	6,72	56

Selección de equipo extractor

Extracción en columna

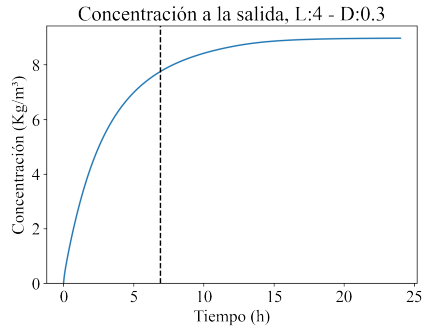
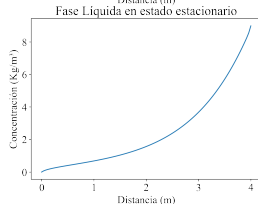
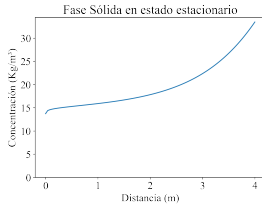


Extracción semicontinua de 250kg diarios con un flujo de $0,24 \frac{m^3}{h}$

Concentración : $5,46 \frac{kg}{m^3}$
Rendimiento : 58 %

Selección de equipo extractor

Extracción contracorriente



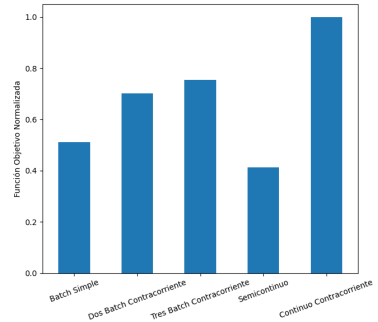
Extracción semicontinua de 167 kg diarios con un flujo de $0,03 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$

Concentración : $8,99 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Rendimiento : 59 %

Selección de equipo extractor

Resumen

Configuración	Concentración	Rendimiento	Volumen mensual	FO
Batch Simple	5,22	49	20,4	12,5
Dos Batch Contracorriente	6,52	54	20,4	17,2
Tres Batch Contracorriente	6,75	56	20,4	18,5
Semicontinuo	5,46	58	31,4	10,1
Continuo Contracorriente	8,99	59	21,6	24,5

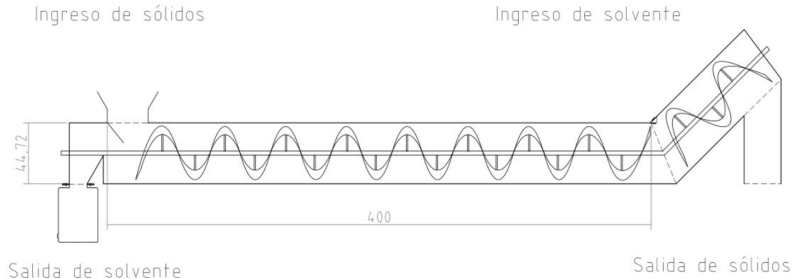


Equipamiento

Diseño de extractor

Equipo extractor

Al tratarse de un extractor que funciona de manera continua se consideró la utilización de un equipo donde los sólidos son impulsados por un tornillo helicoidal, ingresando por un extremo del mismo, y los sólidos ingresando por el extremo opuesto.



Diseño de extractor

Partes

Consideraciones

- Tornillo.
- Motor.
- Bombas.
- Materiales.

Diseño de extractor

Tornillo

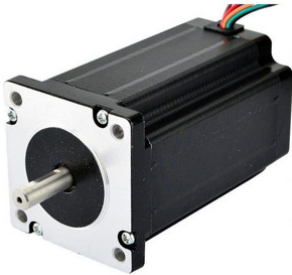


Un tornillo de cintas permite el flujo del solvente a través de los sólidos uniformemente además, al tratarse de un sólido alargado capaz de generar atascamientos

Figura: Tornillo de cintas

Diseño de extractor

Motor



Un motor paso a paso puede funcionar intermitentemente, permitiendo un caudal de sólidos bajo y controlado sin la necesidad de agregar múltiples reducciones.

Rotación : 2,85
Potencia : 106 W

Figura: Motor paso a paso

Diseño de extractor

Bombas



Figura: Bomba Peristáltica

La utilización de bombas peristálticas permiten un flujo controlado en caudales bajos y aseguran una mayor inocuidad al no tener contacto directo con el extracto.

Diseño de extractor

Materiales

Se trata de un compuesto de potencial uso farmacéutico y/o alimenticio

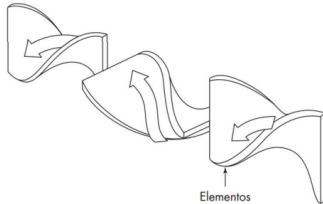
Materiales

Acero AISI 304

Mangueras Silicona grado farmacéutico

Purificación

Equipamiento purificación



Al momento de acidificar el extracto se consideró como mejor alternativa la utilización de un mezclador en línea debido a su practicidad en uso continuo y a que, en el caso de generarse precipitados, no se generarían atascamientos.

Figura: Mezclador Estático

Purificación

Extractor Líquido-Líquido

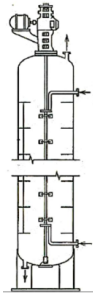


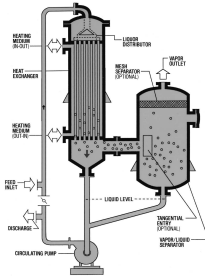
Figura: Columna LL

Para la Extracción LL se consideró como mejor opción una columna agitada, funcionando en contracorriente.

- Mantenimiento sencillo.
- Eficiencia alta.

Purificación

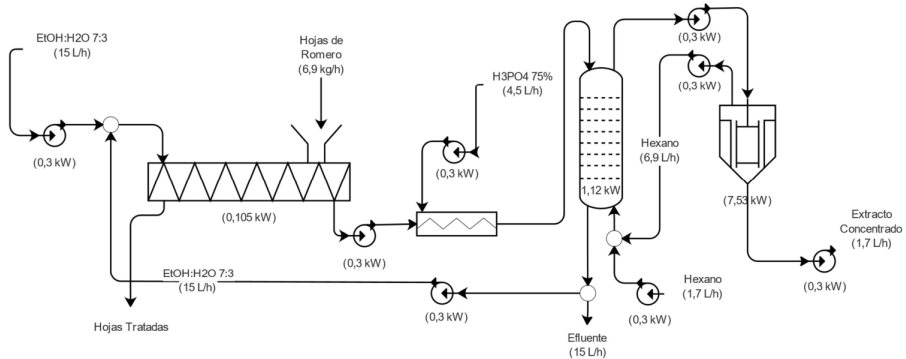
Evaporador



Como el ácido carnósico es un producto termolábil, se toma como mejor opción realizar la evaporación con un evaporador de película descendente, asistido por vacío, al destacarse por sus rápidos tiempos de evaporación.

Figura: Evaporador Película Descendente

Proceso Final



Análisis de costos

Costos de inversión

Equipamiento

Equipo	Costos (U\$D)
Extractor S-L	1202
Extractor L-L	846
Mezclador en línea	50
Evaporador	2000
Bombas Peristálticas	322
Accesorios	442
Mano de obra	1262
Total	6124

A este monto posteriormente se le sumó el costo de insumos para trabajar durante dos semanas, considerado como el stock mínimo de operación.

Costos de operación

Costos de Insumos

Costos de Insumos, se consideró un 10 % como costos de transporte.

Insumo	Recuperación	Cantidad	Costo
Etanol	50	7560	2160
Ácido Fosfórico	0	3240	1364
Hexano	80	1239	2086
Subtotal			5612
Transporte			561
Total			6173

Costos de operación

Costos eléctricos

Equipo	Origen de consumo	Consumo	Tiempo de trabajo	Consumo mensual
Extractor S-L	Motor y bombas	0,165	720	118,8
Mezclador	Bomba	0,03	720	21,6
Extractor L-L	Motor y bombas	1,24	720	892,8
Iluminación	8 Lámparas	0,8	360	288
Evaporador	Calentador, vacío y bomba	7,56	720	5443
Consumo ($\frac{kWh}{mes}$)				6764
Costo ($\frac{USD}{mes}$)				106,3

Costos de operación

Costos de personal

Al tratarse de un proceso continuo donde solo se requiere la carga de materia prima y el control general del proceso se considera necesaria solo la integración de un único empleado por turno.

Cantidad de operarios	Sueldo (U\$D/mes)	Total (U\$SD/mes)
4	357,1	1428,6

Resumen de costos

Resumen Costos

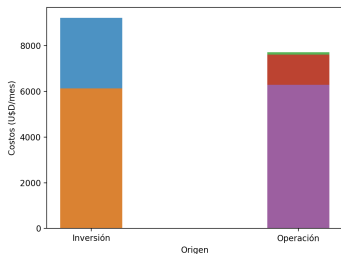


Figura: Resumen costos

Se pueden observar unos elevados costos de operación, los cuales son principalmente a causa de los insumos utilizados.

Inversión Total : $9209,5 \frac{USD}{mes}$
Costos de operación Total : $7707,6 \frac{USD}{mes}$

Rentabilidad Económica

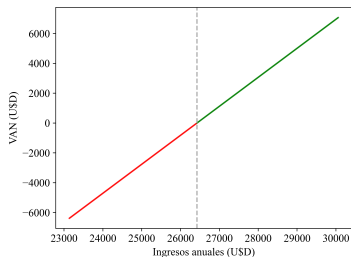


Figura: Valores de VAN

Como indicador de rentabilidad se tuvo en cuenta el *VAN*

- Producto precursor de producto final.
- Producción en tres meses.
- VAN en función de ingresos anuales.

Precio de venta de producto: $7USD/L$

Conclusiones y perspectiva a futuro

- Experimentales** Mayor rendimiento al utilizar etanol, con posibilidades de ser optimizado.
- Modelado** Permitted comparación entre modos de extracción para determinar el mejor sistema de extracción.
- Purificación** Se pudo obtener un extracto concentrado de pureza elevada, donde se evidenció la importancia de evitar etapas que pueden dañar al compuesto.
- Equipamiento** Selección de equipamiento en base a observaciones experimentales y diseño de extractor con asistencia de manuales.
- Costos** Estimación de costos de inversión y operación, como también cálculos de indicadores de rentabilidad.