

## 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

Caracterización de materia prima

Extracción

Equipamiento

Análisis de costos

Conclusiones

Ácido Carnósico

Objetivos

# Introducción

# Ácido Carnósico

## Generalidades

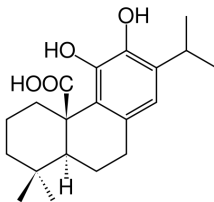


Figura: Ácido Carnósico

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  $\alpha$ -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

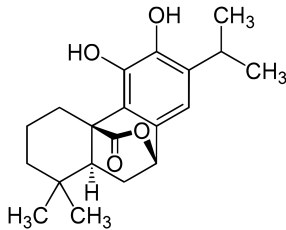


Figura: Carnosol

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

## 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:

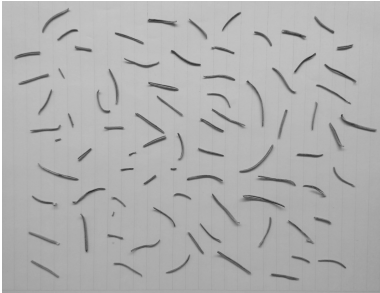
- Hojas depositadas.
- Densidad tras golpear la probeta.
- Densidad tras compactar el lecho.

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

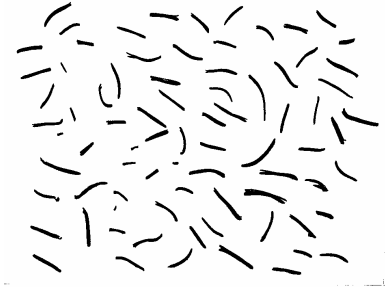
## Distribución de tamaños de partículas



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

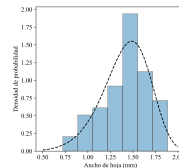
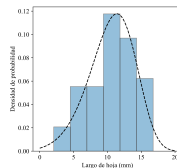
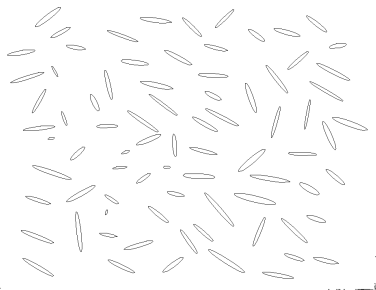


Se determinó una morfología aproximada a las hojas mediante análisis de imágenes, ajustando la forma de estas a elipses utilizando el software ImageJ.

# 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

# Extracción

## Determinación de parámetros de extracción

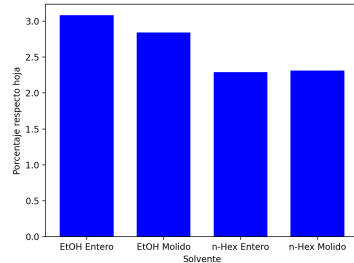
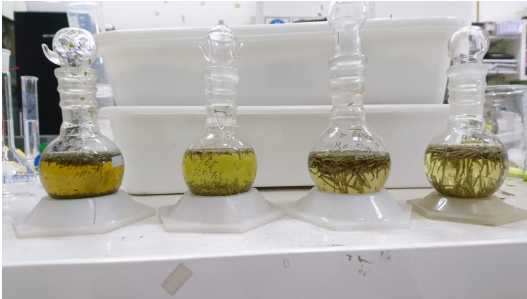
- Solvente a utilizar.
- Cinética de extracción.
- Equilibrio.
- Etapas de purificación.

# Determinación de parámetros de extracción

## Solvente a utilizar

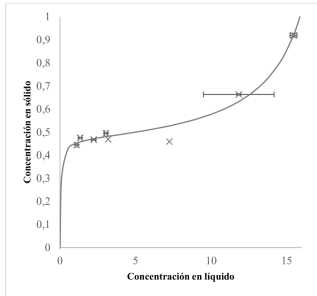
Se realizó una comparación entre dos tipos de solventes:

- 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:

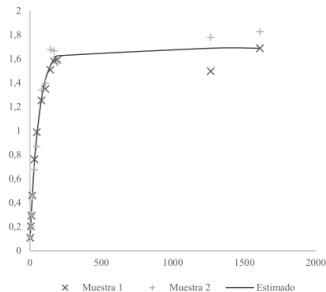
- Extracción a distintas relaciones sólidos/solvente.
- Extracciones consecutivas reutilizando solvente.

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

# Propiedades de extracción

## Cinética de extracción

Se determinó el coeficiente de difusión efectiva  $D_{eff}$  a partir de datos experimentales de cinética. Realizando extracciones y tomando muestras en intervalos de tiempo.



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

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

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

# Purificación

## Etapas de purificación

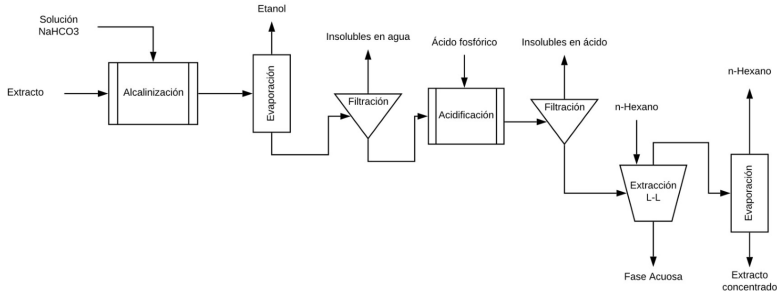
Una vez obtenido el extracto inicial, es necesario realizar purificaciones para obtener un producto de **mayor concentración** y un **elevado grado de pureza**.

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

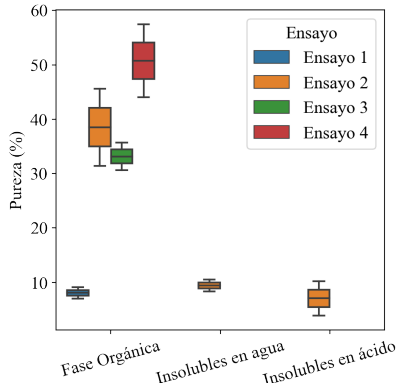


Figura: Purezas

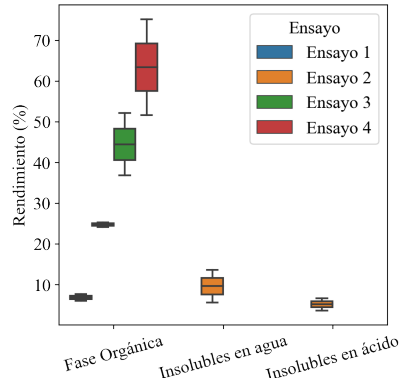
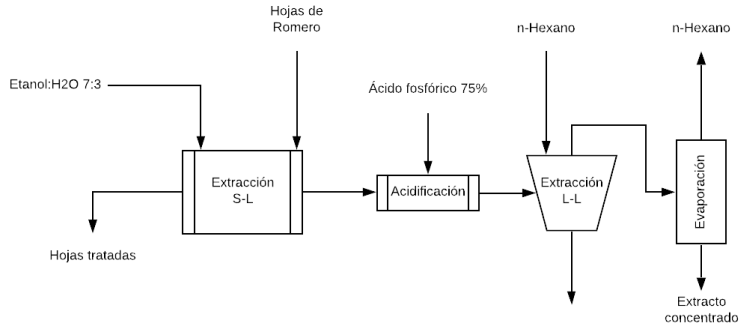


Figura: Rendimientos

# Purificación

## Proceso reducido



Introducción  
Caracterización de materia prima  
Extracción  
**Equipamiento**  
Análisis de costos  
Conclusiones

Selección de equipo extractor  
Diseño de extractor  
Purificación  
Proceso Final

# Equipamiento

# Selección de equipo extractor

## Factores

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

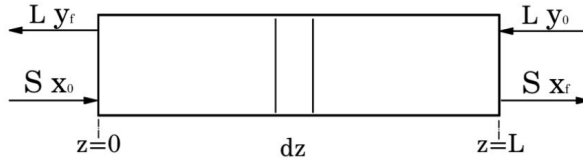
- Maximizar rendimiento.
- Maximizar concentración.
- Minimizar el volumen de solvente mensual.

Se estimaron estos parámetros para tres tipos de extractor distintos y se compararon los resultados. Luego 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



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

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

# Selección de equipo extractor

## Resolución de ecuaciones

El sistema de ecuaciones se resolvió 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 resolver el sistema es fundamental obtener los parámetros:

### Parámetros

$D_{ax}$  : Dispersión axial

$Ka$  : Coeficiente global de transferencia de masa



# Selección de equipo extractor

## Cálculo de parámetros

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

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

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

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

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

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

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

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

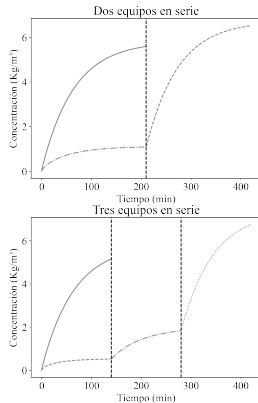
$$Pe = \frac{0,2}{\varepsilon} + \frac{0,011}{\varepsilon} (\varepsilon Re)^{0,48}$$

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

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

# Selección de equipo extractor

## Extracción en batch

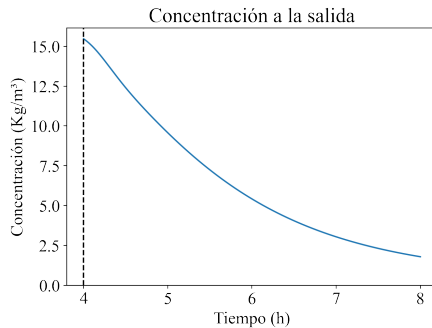
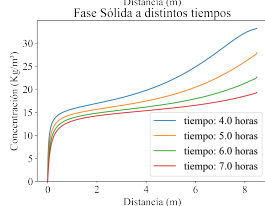
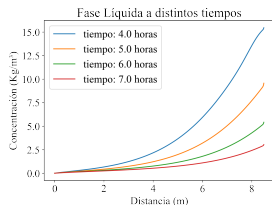


Extracción en batch de 250 kg diarios de materia prima con  $1m^3$  de solvente.

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

# Selección de equipo extractor

## Extracción en columna

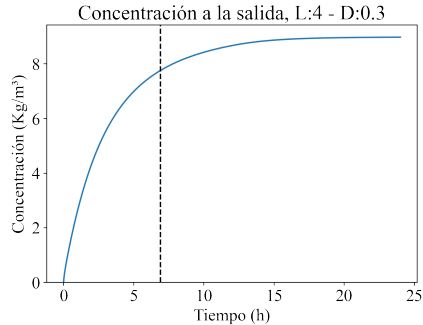
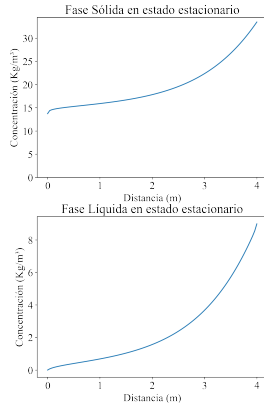


Extracción semicontinua de 250kg diarios con un flujo de  $0,24 \frac{m^3}{h}$

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

# Selección de equipo extractor

## Extracción contracorriente



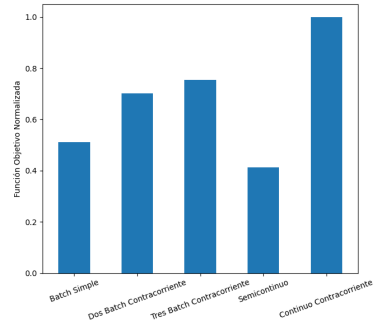
Extracción continua de  $167kg$  diarios con un flujo de  $0,03 \frac{m^3}{h}$

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

# Selección de equipo extractor

## Resumen

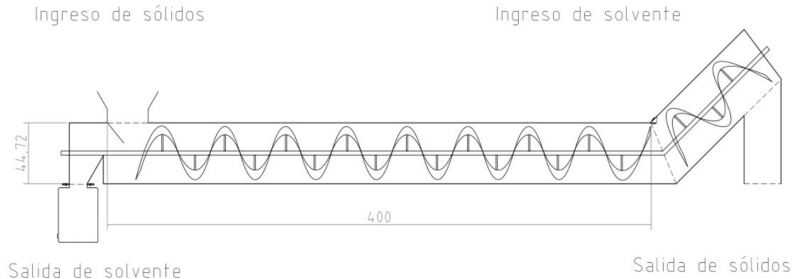
| Configuración              | Concentración | Rendimiento | Volumen mensual | FO   |
|----------------------------|---------------|-------------|-----------------|------|
| Batch Simple               | 5,22          | 49          | 20,4            | 12,5 |
| Dos Batch Contracorriente  | 6,52          | 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 |



# 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 el solvente por el extremo opuesto.



# Diseño de extractor

## Partes

### Consideraciones

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

# Diseño de extractor

## Tornillo



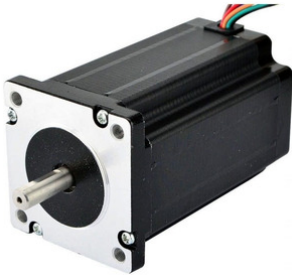
Un tornillo de cintas permite el flujo del solvente a través de los sólidos uniformemente, además de evitar los atascamientos que podrían generarse por la forma alargada de los sólidos.

**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 rph  
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

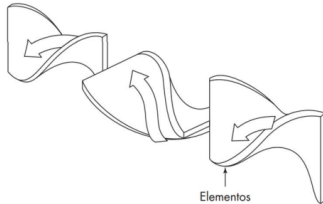
### Materiales

Acero AISI 304

Mangueras Silicona grado farmacéutico

# Purificación

## Equipamiento purificación



Elementos

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

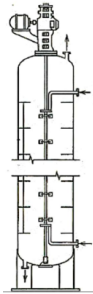


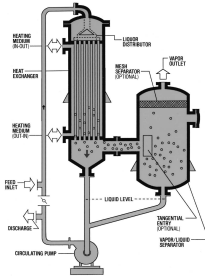
Figura: Columna LL

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

- Mantenimiento sencillo.
- Eficiencia alta.

# Purificación

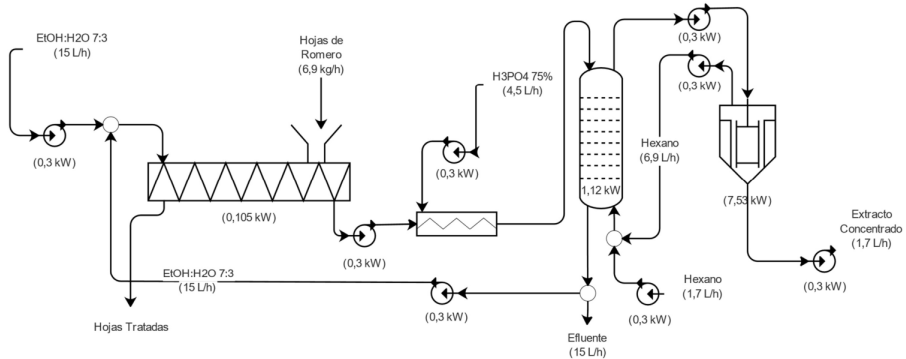
## Evaporador



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

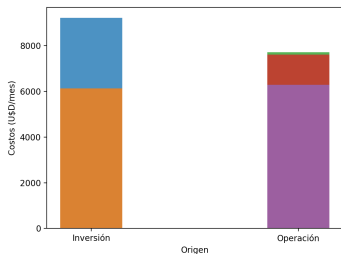
## Costos de personal

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



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 Inversión Total :  $7707,6 \frac{USD}{mes}$

Figura: Resumen costos

## Rentabilidad Económica

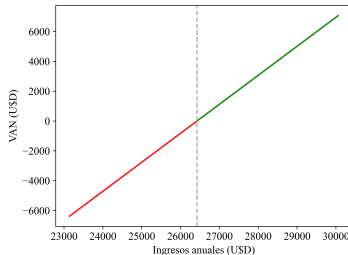


Figura: Valores de VAN

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

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

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

Volumen de exportación: 3 % del volumen original

## Conclusiones y perspectiva a futuro

- Experimentales** Mayor rendimiento al utilizar etanol, con posibilidades de ser optimizado.
- Modelado** Permitió 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.

¡Muchas gracias!