UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

## ESCUELA DE POSGRADO

## MAESTRÍA EN CIENCIAS - INGENIERÍA QUÍMICA

**TESIS**

# MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AISLAMIENTO DE ACEITES ESENCIALES POR FLUJO DE VAPOR PULSANTE

**PRESENTADA POR:**

**JESUS MANUEL FLORES ARIZACA**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:**

**MAGISTER SCIENTIAE EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PUNO, PERÚ**

**2023**

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO

**Reporte de similitud**

NOMBRE DEL TRABAJO

**MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AISLAMIENTO DE ACEITES ESENCIALES POR FLUJO DE VAPOR PU LSANTE**

AUTOR

**JESÚS MANUEL FLORES ARIZACA**

RECUENTO DE PALABRAS

**53543 Words**

RECUENTO DE CARACTERES

**254274 Characters**

RECUENTO DE PÁGINAS

**186 Pages**

TAMAÑO DEL ARCHIVO

**4.6MB**

FECHA DE ENTREGA

**Oct 18, 2023 2:45 PM GMT-5**

FECHA DEL INFORME

**Oct 18, 2023 2:47 PM GMT-5**

**5% de similitud general**

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base c

- 4% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 2% Base de datos de trabajos entregados
- 1% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossr

**Excluir del Reporte de Similitud**

- Material bibliográfico
- Material citado
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 10 palabras)

Dr. Walter A. Zamalloa Cuba
C.I.P. Nº 17628
P.P.D.E. - FIQ - UNA - PUNO

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO · ESCUELA DE POSGRADO · COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN · PUNO-PERÚ

Rubén Jared Luque Cerda
ING. ESTADÍSTICO E INFORMÁTICO
CIP. 116525

Resumen

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

## ESCUELA DE POSGRADO

## MAESTRÍA EN CIENCIAS - INGENIERÍA QUÍMICA

**TESIS**

**MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AISLAMIENTO DE ACEITES ESENCIALES POR FLUJO DE VAPOR PULSANTE**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
ESCUELA DE POSGRADO
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN
PUNO-PERÚ

**PRESENTADA POR:**

**JESUS MANUEL FLORES ARIZACA**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:**

**MAGISTER SCIENTIAE EN INGENIERÍA QUÍMICA**

APROBADA POR EL JURADO SIGUIENTE:

PRESIDENTE: .....
Ph. D. WALTHER BENIGNO APARICIO ARAGÓN

PRIMER MIEMBRO: .....
Dra. EDITH TELLO PALMA

SEGUNDO MIEMBRO: .....
M.Sc. RENÉ JUSTO QUISPE FLORES

ASESOR DE TESIS: .....
D. Sc. WALTER ALEJANDRO ZAMALLOA CUBA

Puno, 17 de agosto de 2023

**ÁREA:** Investigación
**TEMA:** Tecnologías Ambientales y Recursos Naturales
**LINEA:** Recursos naturales y medio ambiente

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# DEDICATORIA

Al divino hacedor, que en el viaje tiempo-espacio a pesar de los obstáculos me ha sabido guiar para revertir los escenarios tortuosos y ser cada día una mejor persona.

A mis padres, que han sabido formarme con buenos sentimientos, inculcarme hábitos y valores lo cual me ha ayudado a seguir adelante en los momentos difíciles.

A mi esposa e hija que ha vuelto a nacer y haberme transmitido una lección de lucha por la vida en el límite de lo terrenal y espiritual “desconocido” energías que se conjugan en el límite de la masa y energía vitales. Cuando una vida llega y llena una parte compleja del entorno, estoy seguro que irradia energías positivas, las mismas que se deben de cuidarse y hacer que desarrollen su camino para ser un artífice en el progreso de la humanidad.

A mis maestros y amigos, por sus sabias enseñanza y por haber compartido sus experiencias como libros abiertos para ser desarrollados y mejorados. Al mismo tiempo para los emprendedores que cada momento vienen innovando y buscando ser autosuficientes.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Walter Alejando Zamalloa Cuba, por ser un pionero de la Ingeniería Química en la ciudad lacustre y haber llevado una luz de esperanza para el cambio diametral de la ingeniería orientada al diseño del proceso, producto y equipo, logrando generar desarrollo para el país y el mundo.

A la UNA-Puno, institución que brinda oportunidades a los hijos de lugares olvidados que con sus esfuerzos están cambiando el sur del Perú, y convertirlos en polos de desarrollo sostenible, así como a la UNAMAD por acogerme y ser parte de ella.

A los tesistas Mayo Solis, Esther y Diaz Agüero, Giovanny Mitchel, por formar parte del equipo de trabajo con cuyo concurso se desarrolló la investigación.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ÍNDICE GENERAL

**Pág.**

DEDICATORIA i
AGRADECIMIENTOS ii
ÍNDICE GENERAL iii
ÍNDICE DE TABLAS vi
ÍNDICE DE FIGURAS vii
ÍNDICE DE ANEXOS x
ACRÓNIMOS xi
RESUMEN xiv
ABSTRACT xv
INTRODUCCIÓN 1

**CAPÍTULO I**

**REVISIÓN DE LA LITERATURA**

1.1 Marco Teórico 4
1.1.1 Aceites esenciales 4
1.1.2 Citrus sinensis L. Osbeck 5
1.1.3 Métodos de extracción de aceites esenciales 10
1.1.4 Modelamiento matemático: extracción de aceite esencial por procesos térmicos. 15
1.2 Antecedentes 28

**CAPÍTULO II**

**PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

2.1 Identificación del problema 37
2.2 Enunciados del problema 39
2.2.1 Problema general 39
2.2.2 Problemas Específicos: 39
2.3 Justificación 39
2.4 Objetivos 42
2.4.1 Objetivo general 42
2.4.2 Objetivos específicos 42
2.5 Hipótesis 43
2.5.1 Hipótesis general 43



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

2.5.2 Hipótesis específicas 43

**CAPÍTULO III**

**MATERIALES Y MÉTODOS**

3.1 Lugar de estudio 44
3.2 Población y tamaño de la muestra 44
3.3 Métodos 44
3.3.1 Desarrollo experimental 44
3.3.2 Extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por hidrodestilación 47
3.3.3 Modelamiento de la cinética de extracción de aceites esenciales por hidrodestilación 49
3.3.4 Optimización multiobjetivo y multirrespuesta de la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante 52
3.3.5 Extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante 56
3.3.6 Modelamiento Matemático del proceso de extracción de aceites esenciales de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP 62
3.3.7 Métodos para análisis físico-químico de los aceites esenciales 70
3.3.8 Materiales, equipos e insumos 72
3.4 Análisis estadístico de los resultados 73

**CAPÍTULO IV**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Caracterización de la cáscara de C. sinensis Osbeck 75
4.2 Extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por Hidrodestilación 77
4.2.1 Cinética de hidroextracción de aceite esencial de la cáscara de C. sinensis 80
4.2.2 Composición química del aceite esencial de la cáscara del fruto de C. sinensis extraídos por hidrodestilación 86
4.3 Extracción de aceite esencial de cáscara del fruto de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante (EAE-FVP) 88
4.4 Superficie respuesta (MSR) en la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (FVP) 92
4.4.1 Rendimiento en aceite esencial extraído por FVP ( $\eta_{FVP}$ ) 92



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

4.4.2 Relación terpeno:terpenoide en aceite esencial extraído por FVP ($\xi_{FVP}$) 96

4.4.3 Optimización multiobjetivo y multirrespuesta en la extracción de aceite esencial de la cáscara de C. sinensis por flujo de vapor pulsante (FVP) 101

4.5 Modelamiento del proceso de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (FVP) 105

4.5.1 Cinética de la extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante 107

4.5.2 Dinámica y transferencia de masa en el proceso de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante 117

4.6 Composición del aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* obtenido por flujo de vapor pulsante (FVP) 125

CONCLUSIONES 128

RECOMENDACIONES 129

BIBLIOGRAFÍA 130

ANEXOS 149



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ÍNDICE DE TABLAS

**Pág.**

**1.** Composición (en % masa) del AE crudo de *C. sinensis* Osbeck 9
**2.** Modelos matemáticos para extracción de AE por DCV 29
**3.** Matriz de factores y sus niveles de estudio FVP 52
**4.** Matriz de respuestas 52
**5.** Diseño experimental completamente aleatorizado y dispersado 54
**6.** ANOVA para prueba de significancia y falta de ajuste 73
**7.** Características del fruto y cáscara de *C. sinensis* 75
**8.** Humedad de cáscaras frescas y deshidratadas de *C. sinensis* 75
**9.** Cinética de extracción AE de *C. sinensis* por HD 77
**10.** Parámetros del modelo cinético de lavado instantáneo y difusión para la HD de AE de la cáscara de *C. sinensis* 80
**11.** Parámetros del modelo cinético de Boltzman para la HD de AE-CCS 82
**12.** Parámetros del modelo cinético Gompertz (Ec. 85) para la HD de AE 83
**13.** Parámetros del modelo cinético Gamma CDF (Ec. 86) para la HD de AE 84
**14.** Rendimiento y relación terpenos: terpenoides de los AEs extraídos de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP. 88
**15.** ANOVA y estadísticos para la Ec. 150 del rendimiento AEs (g AE/100 g b.s.) 93
**16.** ANOVA y estadísticos para Ec. 151, de la $\xi_{FVP}$ en el AE extraído por FVP 97
**17.** Resultados de optimización por función de deseabilidad 102
**18.** Cinética de extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis* por FVP 107
**19.** Modelos cinéticos y parámetros de ajuste para el $\eta_{FVP}$ de EAE-FVP de la cáscara *C. sinensis* 110
**20.** Modelos de trasferencia de masas para EAE-FVP de la cáscara del fruto de *C. sinensis* en función de presión de vapor saturado 117
**21.** Parámetros de ajuste para el modelo polinómico de la variación de la difusividad efectiva con la presión de ciclos de pulsos de vapor para EAE-FVP de la cáscara del fruto de *C. sinensis* 119
**22.** Parámetros de ajuste y modelo de Arrhenius para la extracción de AE por flujo de vapor pulsante (FVP). 120
**23.** Parámetros para el modelo segundo orden para la extracción AE por FVP 121



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ÍNDICE DE FIGURAS

**Pág.**

**1.** Arbusto de naranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) 6
**2.** Sección transversal de *C. sinensis*. 6
**3.** Cavidades secretoras de AE del pericarpio de *C. sinensis* 7
**4.** Estructura molecular de componentes principales en el AEs de cáscara 8
**5.** Química fina de p-1-menteno por hidrogenación de limoneno 10
**6.** Diagrama de flujo de la extracción de AEs por DCV 12
**7.** Cambio de temperatura y presión durante un proceso EAE-EIC 14
**8.** Equipo laboratorio DIC 14
**9.** Elemento diferencial de la cámara de extracción de AEs por DCV 20
**10.** Estrangulamiento a través de un tapón poroso 25
**11.** Ruta de la transferencia de AE desde los tricomas a la corriente de vapor. 28
**12.** Representación esquemática de la DCV 32
**13.** Representación esquemática del proceso para DCV 32
**14.** Secuencia del estudio para la extracción de AE por flujo de vapor pulsante (FVP) 44
**15.** Secuencia lógica de la MOO y MRO con DoE 45
**16.** Secuencia lógica para el modelamiento de la cinética y dinámica de EAE-FVP 46
**17.** Equipo Clevenger para hidrodestilación de AEs 47
**18.** Representación esquemática de las variables de estudio para MOO y MRO 55
**19.** Módulo de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante 57
**20.** Variación de temperatura y presión en EAE-FVP 59
**21.** Descripción esquemática para el modelamiento de la cinética de extracción FVP 67
**22.** Frutos de naranja (*Citrus sinensis*) utilizados en el estudio 75
**23.** Variación de  con el tiempo en la HD de AE. 78
**24.** Variación de $\xi_{HD}$ en la HD, modelo lavado instantáneo y difusión Ec. 142 y 143 81
**25.** Variación de $\xi_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo Boltzmann (Ec. 84) 82
**26.** Variación de $\xi_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo Gompertz (Ec. 85) 83
**27.** Variación de $\xi_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo GammaCDF (Ec. 86) 84



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

**28.** Perfil cromatográfico de AE de la cáscara *C. sinensis* extraídos por HD 85

**29.** Variación del $\eta_{FVP}$ y la $\xi_{FVP}$ en AE extraídos por FVP en función de a) Número de pulsos de vapor; b) Tiempo de extracción (min); c) Presión de vapor (bar) y d) Tamaño de la cáscara 89

**30.** Variación del $\eta_{FVP}$, cantidad de terpenos y terpenoides en AE extraído por FVP, en función de a) Números de pulsos b) tiempo de extracción (min), c) presión de vapor saturado (bar) y d) tamaño promedio cáscara de C. sinensis. 91

**31.** Gráficos de diagnóstico de: a) normal de los residuales y b) Predicho Vs Actual para el rendimiento de AE extraídos de la cáscara de *C. sinensis* por FVP 93

**32.** Efecto de a) $Z_2$ y $Z_1$; b) $Z_3$ y $Z_1$; c) $Z_1$ y $Z_4$ y d) $Z_3$ y $Z_4$, en $\eta_{FVP}$ de AE extraído de la cáscara *C. sinensis* por FVP 95

**33.** Gráficos de diagnóstico de: a) normal de los residuales y b) Predicho Vs Actual para la $\xi_{FVP}$ en el AE de la cáscara de *C. sinensis* extraído por FVP 98

**34.** Efecto de a) $Z_3$ y $Z_1$; b) $Z_4$ y $Z_1$, en la $\xi_{FVP}$ del AE extraído 99

**35.** Representación esquemática del efecto de los ciclos de pulsos de vapor en la auto vaporización de los AEs 99

**36.** Superficie respuesta del efecto de a) $Z_3$ y $Z_1$; b) $Z_4$ y $Z_1$, en la $\xi_{FVP}$ por FVP 100

**37.** Superficies de la región óptima del $\eta_{FVP}$ y la $\xi_{FVP}$ en función de los parámetros operativos, para una deseabilidad de 0,753 103

**38.** Variación de la función de deseabilidad general (D) respecto a las variables del proceso de extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis* por FVP 104

**39.** Variación en el tiempo de a) Rendimiento en aceite esencial extraído y b) Grado de extracción de AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis*. 105

**40.** Cinética del rendimiento en la extracción de AE de la cáscara de C. sinensis por FVP, para la presión de vapor saturado en los ciclos de trabajo de: a) 1 bar; b) 1,5 bar; c) 2,0 bar y d) 2,5 bar. 109

**41.** Constantes cinéticas (k) para el modelo pseudo primer orden como función de presión y temperatura del vapor en los ciclos de extracción de EAE-FVP 113

**42.** Energía de activación según el modelo no-lineal pseudo-primer orden para la extracción de AE de cáscara de C. sinensis por FVP 115

**43.** Ajuste de datos experimentales a los modelos dinámicos para FVP (Tabla 20) 116



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

**44.** Variación de la difusividad efectiva como función de la presión de los ciclos de pulsos de vapor en FVP 118
**45.** Variación de la temperatura absoluta con la difusividad efectiva en la extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis* por FVP 120
**46.** a) Dinámica del rendimiento en AE extraído ajustado del modelo segundo orden; y b) capacidad de extracción saturada, y la presión de vapor saturado P, para extracción de AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP 121
**47.** Relación entre la presión de vapor saturado y la constante de velocidad de extracción de segundo orden, ln (k), para la extracción de AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP 122
**48.** Relación entre la velocidad de extracción inicial, h y la presión de vapor saturado P, para extracción de AE de la cáscara *C. sinensis* por FVP 122
**49.** Cromatografía de muestras de AE de la cáscara *C. sinensis* extraídos por FVP. a) Muestra 13 y b) muestra 14 123
**50.** Estructura molecular de los monoterpenos en el AE extraídos por FVP 124
**51.** Estructura molecular 2D de alcoholes en AE de *C. sinensis* extraídos por FVP 124
**52.** Estructura molecular 2D de aldehídos en AE de *C. sinensis* extraídos por FVP 125
**53.** Estructura molecular 2D de ésteres en EO de *C. sinensis* extraídos por FVP 125



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ÍNDICE DE ANEXOS

**Pág.**

**1.** Ubicación geográfica de la colecta de las muestras de Naranja 147

**2.** Propiedades Físico-químicas de los componentes mayoritarios en el aceite esencial de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* L Osbeck) 148

**3.** Algoritmo Levenberg – Marquardt (Bilski et al., 2020; Moré, 1978) 151

**4.** Bondad de ajuste de los modelos matemáticos 155

**5.** Función de deseabilidad 156

**6.** Cromatogramas de los análisis por cromatografía del aceite esencial de *C. sinensis* y constante de laboratorio 157

**7.** Declaración jurada de autenticidad de tesis 167

**8.** Autorización para el depósito de tesis o trabajo de investigación en el repositorio institucional 168



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ACRÓNIMOS

AE, Aceite esencial

AEs, Aceites esenciales

DCV, Destilación en corriente de vapor

EAE-DCV, Extracción de aceites esenciales por destilación en corriente de vapor

EAE-EAM, Extracción de aceites esenciales asistidos por microondas

EAE-EIC, Extracción de aceites esenciales por caída instantánea de presión controlado

EAE-FVPF, Extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante

EAE-HD, Extracción de aceites esenciales por hidrodestilación

EAE-HD, Extracción de aceites esenciales por hidrodestilación

EAM, Extracción asistidos por microondas

EAU, Extracción asistida con ultrasonido

EEA, Extracción Enzimática Acuosa

EFS, Extracción con fluidos supercríticos

EIC, Caída instantánea de presión controlado

FVP, Flujo de vapor pulsante

G, Energía libre de Gibbs (J/mol)

GC-MS, Análisis por cromatografía de gases con analizador de espectrometría de masas

HD, Hidrodestilación

M, Masa molar de las partículas que forman el sistema

MOO, optimización multiobjetivo

MRO, Optimización multirespuesta

MSS, Media de cuadrados del error

R, Contante universal del gas ideal (9,341 J/mol K)

RSS, Suma de cuadrados de la residual

SCWE, extracción con agua subcrítica

SSE, Suma de cuadrados del error

T, Temperatura del sistema (Kelvin)

U, Energía interna (J/mol)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$\beta_i$, Coeficientes del modelo polinomial de superficie respuesta

$D_i$, Diámetro interior de la columna de separación del Clevenger (cm)

$D_{eff}$, Difusividad efectiva ($m^2/s$)

$D_{AB}$, difusividad de A en B ($m^2/s$)

$D(z)$, deseabilidad general

$d_j(\mathbf{z})$, Deseabilidad individual

$E_0$, Energía de activación de la extracción (J/mol).

$E_K$, Energía cinética en el sistema (J)

$E_{K,G}$, Energía cinética externa total ( J)

$E_{K,f}$, Energía cinética interna total de la fluctuación (J)

$E_{app}$, Energía mecánica aparente (J/mol)

$E_{KG}$, Energía cinética aparente (J/mol)

$E_{P,G}$, Energía potencial aparente (J/mol)

$\xi_{SPF}$, Relación de terpenos: terpenoides (g: g)

$h(t)$, Variación del nivel de AE con el tiempo, columna de separación (cm)

$k_1$, Constantes de velocidad para el proceso de lavado

$k_2$, Constantes de velocidad para el proceso de difusión

$k_0$, Factor pre-exponencial para la constante de velocidad (g/(g min))

$m_{EOs}$, Masa de aceite esencial obtenido después de la destilación (g)

$m_{EO_0}$, Contenido inicial de aceite esencial (g)

$m_d$, Masa de la cáscara de C. sinensis (g)

$m_p$, Concentración promedio de AE en la cáscara (g/100g) en el tiempo t

$m_{P_0}$, Concentración inicial promedio de AE en la cáscara (g/100 g) en el tiempo t

$m_\infty$, Concentración en estado estacionario a saturación en AE en la cáscara (g/100 g)

$m/m_\infty$, Contenido adimensional de AE extraído del material vegetal



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$\eta_{HD}$, Rendimiento de extracción de aceite esencial por hidrodestilación (g AE/100 g b.s)

$\eta_{SFP}$, Rendimiento de extracción de aceite esencial por SPF (g AE/100 g b.s)

$R^2_{Adj}$, Coeficiente de determinación ajustada al modelo

T, Temperatura absoluta de extracción en Kelvin (K).

$V_{EOs}(t)$, Variación del volumen de AE obtenido en el tiempo, (mL)

$V_t$, Velocidad media de traslación de las partículas

$X_m$, Contenido de humedad inicial en la cáscara (g $H_2O$/100 g)

Y , Vector de las variables respuesta.

$y_j^{\min}$ y $y_j^{\max}$ valores mínimos y máximos aceptables para $\hat{y}_j$,

$Z_i$, Fatores o variables independientes en el estudio, i = 1, 2, 3 y 4.

$\zeta_{SPF}$ , Rendimiento volumétrico de la extracción SPF, (mL AE/100 g b.s)

$\chi^2$, Prueba de chi-cuadrado

$\theta$, Cantidad que refleja la temperatura del sistema (J/mol)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## RESUMEN

Convencionalmente los aceites esenciales (AEs), se extraen mediante hidrodestilación (HD) y destilación en corriente de vapor (DCV); la baja cinética de aislamiento, la degradación térmica e hidrolítica de algunos compuestos insaturados y ésteres, y la reducida eficiencia son cuestionados, planteándose una alternativa basada en extracción con flujo de vapor pulsante (FVP). El objetivo de la tesis, fue evaluar modelos cinéticos y dinámicos para la extracción con FVP, estableciendo los parámetros operativos óptimos, maximizando el rendimiento en AE extraído ($\eta_{FVP}$, g AE/100 g) y minimizado la relación terpeno: terpenoide ($\xi_{FVP}$, g:g) . Para validar el modelo, se utilizó cáscaras de *Citrus sinensis* Osbeck, y comparándose con HD. El rendimiento en AE extraído por HD fue de 1,7731 g AE/100 g b.s. en 180 min, mientas que para FVP fue de 2,262 y 2,492 g AE/100 g b.s a presión de 2,0 y 2,5 bar respectivamente. Las condiciones óptimas de $\eta_{FVP}$ para FVP fueron de 2.27 ± 0.08 g EOs/100 g, y una $\xi_{FVP}$ de 21.39 ± 1.5, para 55 pulsos de vapor; 36,40 min; 1,8 bar y tamaño promedio de la cáscara de 0.56 $cm^2$, con factor de deseabilidad general de 0.753. El coeficiente de difusión estimada fue $D_{eff} = 6{,}884 \times 10^{-8}\ m^2/s$, y una velocidad de extracción (h), de 0,0765 ± 0,003 g/Lmin para 1,0 bares de presión a 0,7461 ± 0,063 g/Lmin para 2,5 bares. La composición química del AE obtenido por FVP está conformada por hidrocarburos monoterpenos de 89,18 al 97,47 %; hidrocarburos sesquiterpenos de 0,11 a 0,33 %; monoterpenos oxigenados de 2,44 a 10,82 % y los sesquiterpenos oxigenados de 0,02 a 0,10 %.

**Palabras clave**: Aceites esenciales, Flujo de vapor pulsante, Metodología de superficie respuesta, Modelamiento matemático, Optimización de procesos.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO


## ABSTRACT

Hydrodistillation (HD) and steam distillation (SD) are conventionally essential oil extraction (EOs) methods; the low kinetics extraction, the thermal and hydrolytic degradation of some unsaturated compounds and esters, and the reduced efficiency are questioned, considering an alternative based on pulsating steam flow (SPF) extraction. The objective of the thesis, was to evaluate kinetic and dynamic models for SPF, establishing the optimal operating parameters, maximizing the EO yield extraction ( $\eta_{SPF}$ , g EO/100 g) and minimizing the terpene: terpenoid ratio ( $\xi_{SPF}$ , g:g). To validate the model, *Citrus sinensis* Osbeck peels were used, and compared with HD. The HD EO yield was 1.7731 g EO/100 g b.s. in 180 min, while the SPF was 2,262 and 2,492 g EO/100 g b.s at a pressure of 2.0 and 2.5 bar, respectively. The optimal conditions for $\eta_{SPF}$ were 2.27 ± 0.08 g EOs/100 g, and one of 21.39 ± 1.5, for 55 steam pulses; 36.40 min; 1.8 bar and average shell size of 0.56 cm2, with a general desirability factor of 0.753. The estimated diffusion coefficient was $D_{eff} = 6{,}884 \times 10^{-8}$ $m^2/s$ , and an extraction speed (h), from 0.0765 ± 0.003 g/Lmin for 1.0 bar pressure to 0.7461 ± 0.063 g/Lmin for 2.5 bar. The chemical composition of the EO obtained by SPF is made up of monoterpene hydrocarbons from 89.18 to 97.47%; sesquiterpene hydrocarbons from 0.11 to 0.33%; oxygenated monoterpenes from 2.44 to 10.82% and oxygenated sesquiterpenes from 0.02 to 0.10%.


**Keywords**: Essential oils, Mathematical modeling, Process optimization, Pulsating steam flow, Surface response methodology.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# INTRODUCCIÓN

El uso de los productos naturales con propiedades bioactivas en la vida diaria se está extendiendo por todo el mundo, catalizado por el episodio atípico transitado por la humanidad debido al SARS-CoV 2 (CoVID-19), declarado como pandemia por el OMS en el 2020, así como, por la sustitución de productos sintéticos en la industria farmacológica y nutraceútica. De todos los productos de origen natural, los aceites esenciales (AEs), han mostrado efectos farmacológicos prometedoras, como: anticancerígenos, antimicrobianos, antihelmíticos, antivirales, antiulcerosos, antioxidantes, antiinflamatorias, inmunomoduladores, insecticidas, larvacidas (de Sousa et al., 2023). Además de su uso en la industria alimentaria, la química fina, la cosmecéutica, aromaterapia, homeopatía y perfumería (Jugreet et al., 2020).

Por otro lado, el contenido de AEs en fuentes vegetales son reducidas (de 0,01 a 5 %), haciendo costosa el proceso extracción, sumado a ella, los altos precios de ciertas materias primas (González-Mas et al., 2019). De hecho, los métodos convencionales como la destilación en corriente de vapor (DCV) y la hidrodestilación (HD), son operaciones relativamente simples llevados a cabo en equipos no muy costosos, que tienen varias desventajas: prolongado tiempo de operación, bajos rendimientos, alto consumo energético y reducida calidad del aceite esencial (AE) (Rassem et al., 2016). Un calentamiento prolongado induce a la degradación térmica e hidrolítica en el AE e hidrolatos separados de la matriz vegetal, sumado a ellas, el requerimiento de un sistema de refrigeración (promedio 7 °C) para la condensación total de los AEs extraídos por HD y DCV. En contraposición, los métodos de extracción con solvente (extracción sólido–líquido), puede en alguna medida inducir a la pérdida de los componentes más volátiles, así como, extraer la mayor cantidad de componentes no–volátiles, ocasionando alteraciones en la calidad del producto y dificultando la separación de los componentes de mayor interés para la industria (Rassem et al., 2016). La investigación en el campo de los métodos “amigables con el medio ambiente” está en constante desarrollo, generándose procesos innovadores basado en principios de microondas, ultrasonido, pulsos de corriente, fluidos supercríticos, etc. con el objetivo de reducir el consumo energético, la emisión de contaminantes, e incrementar la calidad del producto (Allaf et al., 2013; Kant & Kumar, 2022). Estos procesos emergentes a la hora de escalar presentan dificultades, y para alguno de ellos, el coto de inversión es muy onerosa (Cruz Sánchez et al., 2022). Por tanto, se desarrolló la extracción de aceite esencial mediante flujo de vapor pulsante



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

(EAE-FVP), con métricas de a) reducción del tiempo de extracción; b) flexibilidad y versatilidad del proceso; c) extracción de AE de calidad y alto rendimiento; d) operación a condiciones no extremas, reducción del consumo energético y amigable con el medio ambiente; e) uso de subproductos en lugar de generar residuos; y f) de fácil operación. La revisión de la literatura científica, advierte una escasa información respecto al modelamiento de la EAE-FVP, aspecto de vital importancia que permite transitar de modelos de laboratorio o banco a escala industrial.

El objetivo de la investigación fue, evaluar la relación se presenta entre los modelos matemáticos y la variación de las condiciones operativas del proceso de extracción de aceites esenciales de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP) con el grado de significancia del comportamiento cinético y dinámico, así como de la optimización de las condiciones operativos del proceso de EAE-FVP.

La investigación presenta en su estructura cuatro capítulos:

El capítulo I, presenta la revisión del estado del arte de los aspectos teóricos relacionados con la extracción de AEs de la cáscara de *C. sinensis*. La primera parte brinda una visión general sobre los AEs, composición química y propiedades bioactivas. Se realiza una exposición de los métodos de extracción por DCV, HD y EIC, identificando limitaciones y bondades basado en el rendimiento, la calidad del producto y el consumo energético involucrado. Posteriormente nos centramos en el desarrollo del modelo matemático del proceso extracción de AEs mediante FVP y la optimización multiobjetivo con el fin de maximizar el rendimiento y la calidad del aceite extraído, mediante metodología de superficie respuesta y la función de deseabilidad.

El capítulo II, está dedicado a la problematización del estudio, el establecimiento de los objetivos y la justificación del estudio. Basado en los aspectos teóricos del proceso EAE-FVP, se plantea la hipótesis de investigación, como guía para el procedimiento metodológico y su validación experimental fáctica.

El capítulo III, considera la descripción de los materiales y métodos utilizados en el estudio. Se presenta la metodología experimental que incluye la adecuación del módulo de EAE-FVP controlado mediante un sistema PLC-HMI. Se incluye los medios tecnológicos de tratamiento, los métodos de extracción y los protocolos de análisis físico-químicos y GC-MS del AE extraído.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

El capítulo IV, presenta los resultados obtenidos y su discusión. Inicialmente se analiza el rendimiento ($\eta_{HD}$), la cinética de extracción y la relación terpeno:terpenoide ($\xi_{HD}$) obtenido con el método de HD, información base para la comparación con EAE-FVP. Posteriormente se optimizó las condiciones operativas del proceso de EAE-FVP de la cáscara de *C. sinensis*, considerando el número de pulsos de vapor ($Z_1$), tiempo total de extracción ($Z_2$, min), presión del vapor saturado ($Z_3$, bar) y tamaño promedio de la cáscara de *C. sinensis* ($Z_4$, $cm^2$), maximizando el rendimiento en AE extraído ($\eta_{FVP}$, g AE/100 g b.s) y minimizando la relación terpeno:terpenoide ($\xi_{FVP}$, g:g). A estas condiciones, se realizó los experimentos para modelar la cinética y dinámica de EAE-FVP considerando el efecto mecánico de la variación de presión de vapor suministrado al material vegetal poroso seguido de calentamiento y enfriamiento instantáneo, considerado termodinámicamente un proceso isoentálpico, asociados a la difusión y cinética de exudación del AE y la transferencia de masa y calor con cambio de fase. Finalmente los resultados de la cinética y composición del AE determinados por GC–MS se compararon con la HD en el equipo

Finalmente, presentaremos conclusiones en relación con este estudio en su conjunto. Sobre todo, indicaremos las posibles perspectivas, en particular la investigación adicional que se aportará a este trabajo, así como las nuevas vías a explorar.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# CAPÍTULO I

# REVISIÓN DE LA LITERATURA

## 1.1 Marco Teórico

### 1.1.1 Aceites esenciales

Theophrastus von Hohenheim, conocido con el nombre de Paracelso (1493-1541), médico y alquimista del siglo XV, definió el rol de la alquimia mediante el desarrollo de medicinas y extractos de plantas curativas. Creía que la destilación liberaba la parte más deseable de la planta, la q*uinta essentia* mediante la separación de la parte "esencial" de la "no esencial" que contiene sus componentes sutiles y esenciales (Kubeczka, 2020). El término utilizado actualmente "*aceite esencial*" (EO), todavía se refiere a la teoría de la *Quinta Essentia* de Paracelso. En 1931, Otto Wallach, aísla los terpenos de varios aceites esenciales, como el mentol y el alcanfor, dando inicio de la gran parte de la industria de la química fina y de los perfumes (Bunch & Hellemans, 2004). La Française de Normalization (AFNOR – NFT 75-006), define: El aceite esencial, como el producto obtenido de una materia prima vegetal, ya sea por destilación al vapor o por procesos mecánicos del epicarpio de los cítricos o por de destilación 'seca' " (Hanif et al., 2019).

Los aceites esenciales (AEs) son una mezcla compleja de moléculas orgánicas de origen natural, localizados principalmente en la estructura celular de las plantas producto del metabolismo secundario, almacenadas en células secretoras, cavidades, canales, células epidérmicas o tricomas glandulares (Can Başer & Buchbauer, 2021; Meziane et al., 2019) y contenidas en las flores, las cáscaras, las bayas, las hojas, las semillas, los pétalos, la madera y las raíces (Svoboda K P. et al., 2000). Están conformadas principalmente de hidrocarburos (terpenos) y compuestos oxigenados



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

(terpenoides), con el isopreno ($CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) como unidad base y en función al número de éstas moléculas, se tienen a los hemi, mono, sesqui, di y tri-terpenos (Can Başer & Buchbauer, 2021). La variabilidad y cantidad de los AEs en la matriz vegetal, depende de la especie, del genotipo específico, la etapa de desarrollo vegetativo de la planta, los factores ambientales, la parte de la planta y el proceso de extracción (Suresh et al., 2021). Según estas consideraciones, la cantidad de aceite extraído de una matriz vegetal está constituido por la fracción volátil (95%, hidrocarburos monoterpeno y sesquiterpeno, derivados oxigenados: aldehídos alifáticos, alcoholes y ésteres) y los residuos no volátiles (l al 10%, hidrocarburos, ácidos grasos, esteroles, carotenoides, ceras y flavonoides) (Gonçalves et al., 2016; Stuart et al., 2001).

### 1.1.2 Citrus sinensis L. Osbeck

La naranja dulce, (*C. sinensis* L Osbeck) pertenece a la familia Rutaceae, con alrededor de 1700 especies, que crecen en países de clima cálido (Ortiz, 2002); representa el mayor grupo de cítricos cultivados en todo el mundo, con c.a. el 70 % de la producción anual total. Es un árbol híbrido originario de India, Vietnam y sudeste asiático (Franco-Vega et al., 2016) y extendida por todo el Pacífico y las zonas cálidas, como la selva de Brasil, Perú, Ecuador, Colombia, Venezuela (Talon et al., 2020). *C. sinensis* es un árbol de tamaño mediano (7 a 10 m), posee hojas brillantes y flores blancas y bisexuales; las hojas son alternas, con pecíolos alados estrechos (3-5 mm de ancho, 6,5-15,0 cm de largo) (Favela-Hernández et al., 2016), Figura 1. El fruto es redondo de cerca 6 a 10 cm de diámetro con una cáscara ligeramente rugosa, surge por el crecimiento y desarrollo de un ovario y consta de 8-16 carpelos agrupados alrededor y unidos al eje floral, que forma el núcleo del fruto. Los carpelos forman lóculos, o segmentos, en los que crecen las semillas y los sacos de jugo (Ladaniya, 2008a, 2008b).

La cáscara o pericarpio se divide en exocarpio o flavedo, y mesocarpio o albedo, Figura 2. El flavedo consiste en las capas de tejido más externas, que tienen una epidermis cubierta de cutícula y células de parénquima con numerosas pequeñas glándulas sebáceas aromáticas que dan su olor particular (Bennici & Tani, 2004; Favela-Hernández et al., 2016; Franco-Vega et al., 2016).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*Figura 1*. Arbusto de naranja (Citrus sinensis L. Osbeck) (Talon et al., 2020)

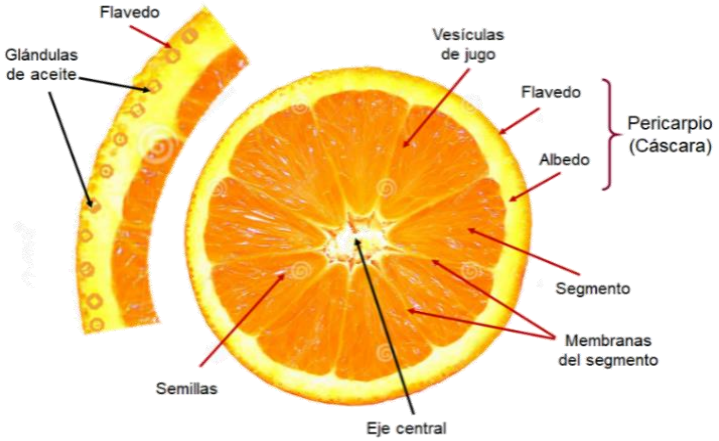



*Figura 2*. Sección transversal de *C. sinensis*.
(a) flavedo con glándulas oleaginosas; (b) semillas; (c) vesículas de jugo; (d) eje central; (e) albedo; (f) segmento; (g) membrana del segmento.

Las glándulas oleosas, consisten en cavidades secretoras, revestidas por varias capas de células epiteliales especializados (Figura 3), responsables de la biosíntesis de los AEs, demostrando que las cavidades secretoras se forman durante el desarrollo del fruto, mientras que la expansión de las cavidades y acumulación de AE, se correlaciona con etapas posteriores de la expansión del fruto (Voo et al., 2012). La biosíntesis de la mezcla compleja de componentes polares y apolares de AEs se llevan a cabo por: la ruta del mevalonato y la ruta de los fenil propanoides (shikimato) (Mahato et al., 2019).

Composición química del aceite esencial de *C. sinensis* L. Osbeck

Los AEs de naranja, son los más populares y se utilizan comercialmente para aromatizar alimentos, productos de tocador, cosméticos perfumes y recientemente para uso farmacológico (Agarwal et al., 2022). El delicado aroma se debe a una



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

compleja mezcla de componentes volátiles (Applequist, 2004; Y. Wang et al., 2020) constituidos principalmente de hidrocarburos terpénicos, aldehídos, ésteres, alcoholes, cetonas, determinados por análisis GC-MS, GC-FID y cromatografía de gases-olfatometría (GC-O), identificándose una serie de componentes volátiles con olor activo que contribuyen al perfil de sabor y flavor a naranja, reportándose más de 300 moléculas volátiles (Al-Harrasi & Bhatia, 2022; B. Singh et al., 2021; Tranchida et al., 2012), de éstas, solo una pequeña parte ejercen actividades de olor significativas, así como la actividad biológica antioxidante, antibacteriano, anticancerígeno, anti mutagénico y mejorando las funciones inmunológicas y de vigilancia (Andrade et al., 2018; Golmohammadi et al., 2018; Magalhães et al., 2020; P. Singh et al., 2010).

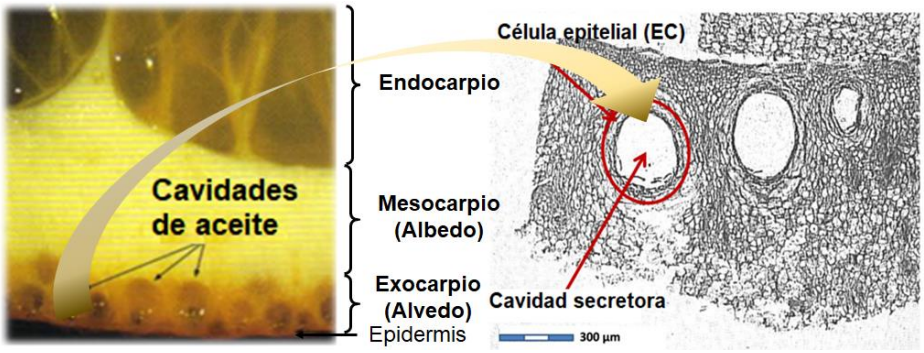



*Figura 3*. Cavidades secretoras de AE del pericarpio de C. sinensis (Voo et al., 2012)

El limoneno es el principal compuesto presente (del 71–95,1%) en el AE de naranja dulce (González-Mas et al., 2019; Taktak et al., 2021b). Así, Hosni et al. (2010) y Saharaoui et al. (2011), extrajeron aceite de *C. sinensis*, mediante DCV, HD y EFS, identificándose 50 compuestos, entre ellos el limoneno, el α-pineno y el linalol fueron comunes a todos los cultivares. Por otro lado, Martins et al. (2013), consideran que el AE de *C. sinensis*, extraídos por HD y DCV, están compuesto principalmente de limoneno 90,66 a 96,68 %, mirceno 1,71 a 2,44 % y linalol 0,37 a 2,62 % (Martins et al., 2013). Otras sustancias, compuestos oxigenados, principalmente aldehídos y alcoholes, considerados como sustancias aromatizantes importantes. En el Tabla 01, se puede apreciar la composición en % en masas de AEs extraídos del epicarpio (producto de desecho) mediante HD con un rendimiento de 1,8% (Bourgou et al., 2012; Taktak et al., 2021a) donde se han identificado 10 componentes, siendo los principales Limoneno (84,2%), Linalol (4,4 %) y Mirceno (4,1 %) (Sharma & Tripathi, 2008; Strano et al., 2014).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Se reportaron que la composición de AEs de la cáscara de *C. sinensis* Osbeck, extraído por EIC, con muestras de 2×5×3 mm, utilizando el a 10 bar y 240 s, estuvieron conformados de monoterpenos, sesquiterpenos y otros componentes alifáticos; 94,49 % de monoterpenos (Limoneno 89,13 %, mirceno 3,14 % y 2,0 % de nonano) y 0,20 % de componentes no terpénicos como hidrocarburos alifáticos, aldehídos y ésteres, así mismo, un rendimiento de 1,34 ± 0,011 mL/100 g b.s, (Golmohammadi et al., 2018).

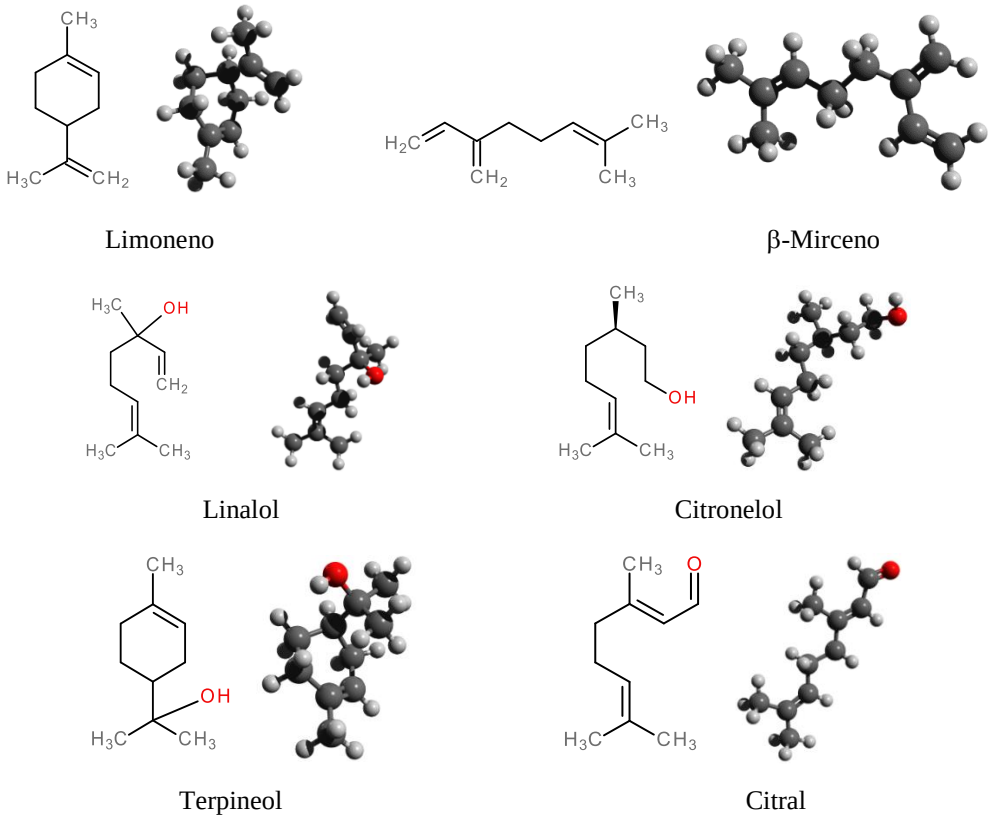



*Figura 4*. Estructura molecular de componentes principales en el AEs de cáscara de *C. sinensis*

Por otros, lado se puede advertir un rendimiento en AE de cáscara fresca de *C. sinensis* por el método de HD de 0,85 %, menor al reportado por los autores citados anteriormente, donde el análisis por GC-MS identificaron 18 componentes volátiles, conformados principalmente de hidrocarburos monoterpenos (63,95%), monoterpenos oxigenados (28,92%) e hidrocarburos sesquiterpenos (3,54%). El componente principal fue el limoneno (59,3%), terpineol (8,31%), linalol (6,56%) y citronelol (6,21%) (Duman et al., 2016; Oyedeji et al., 2020). En la Figura 4, se observa la estructura molecular en 2D y 3D de los componentes principales encontrados en el AE de la cáscara de *C. sinensis*, que nos permitirá estimar las



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

propiedades termofísicas mediante la metodología de la contribución de grupos (Haghbakhsh et al., 2021; Paluri et al., 2018).

Tabla 1

*Composición (% masa) de AE crudo de C. sinensis Osbeck (extraído por HD)*

| N° | Componentes | Sharma & Tripathi, (2008) | Martins et al. (2013) | Allafa T et al., (2013) | Perini et al., (2017) | Oyedeji et al., (2020) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | α-Pineno | 0,36 | 0,51 | 0,95 | 0,46 | |
| 2 | Sabineno | 0,37 | 0.56 | | 0,50 | |
| 3 | Careno | | 0,19 | 0,12 | | 1,11 |
| 4 | β-Mirceno | 1,71 | 2,30 | 2,44 | 1,74 | |
| 5 | Octanal | 0,43 | 0,25 | | | |
| 6 | α-Felandreno | 0,04 | | | 0,24 | |
| 7 | (E) -β-ocimeno | 0,21 | | | | |
| 8 | DL-Limoneno | 90,66 | 93,41 | 91,94 | 96,68 | 59,3 |
| 9 | cis-ocimeno | 0,02 | | | | |
| 10 | β-ocimeno | 0,04 | | | | 1,20 |
| 11 | cis-hidrato de sabineno | | | 0,37 | | |
| 12 | Linalol | | 0,60 | 2,62 | 0,37 | 6,56 |
| 13 | Terpin-4-ol | | | 0,08 | | 2,07 |
| 14 | α-Terpineol | | | 0,18 | | 8,31 |
| 15 | Acetato de linalil | 2,80 | | | | |
| 16 | Metil chavicol | | 0,56 | | | |
| 17 | α-Copaeno | | | 0,19 | | 0,98 |
| 18 | b-Cariofileno | | | | | 0,97 |
| 19 | D-germacreno | | | | | 0,82 |
| 20 | α-Farneseno | | | | | 0,86 |
| 21 | Artemiseola | 0,18 | | | | |
| 22 | Isopulegol | 0,26 | | | | |
| 23 | t-Hidrato de sabineno | 0,42 | | | | |
| 24 | Decanal | 0,02 | 0,28 | | | 1,40 |
| 25 | β-Citronelol | 0,17 | | | | 6,21 |
| 26 | Laevo-beta-pineno | 0,46 | | | | |
| 27 | Z-Citral | 0,09 | | | | 1,15 |
| 28 | Geraniol | | | | | 2,31 |
| 29 | Propil ciclopentano | | | | | 2,34 |
| 30 | DL-Carvona | 0,05 | | | | 1,99 |
| 31 | Formato de geranil | 0,65 | | | | |
| 32 | 3-Metil-6-isopropenil-2-ciclohexen-1-ona | 0,29 | | | | |
| 33 | Naphthalene,1,2,3,5,6.8 hexahydro-4,7-dimethyl-1-metil etil | | | | | 1,76 |



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Las propiedades físicas del AE de la cáscara de fruto de *C. sinensis*, son variados e influencias por las variedades del fruto, el pretratamiento de los mismos, los métodos de extracción, teniendo valores de densidad relativa a 20 °C de 0,842 a 0,850; índice refracción a 20 °C de 1,470 a 1,476 y rotación óptica a 20 °C entre +94° y +99° (ISO, 2011; Kamal et al., 2011; Muhammad Mushtaq et al., 2006; Turek & Stintzing, 2013).

Dependiendo de la composición química del AE de *C. sinensis*, sus usos pueden variar desde la farmacología, como agentes anticatarrales, protector capilar, antihipertensivo, diurético, antibacteriano, antifúngico, antihelmíntico, antimicrobiano, analgésico, fuerte antioxidante, anticanceroso, antidiabético, estrogénico, antiulceroso, cardioprotector y anti hiperglucémico (Agarwal et al., 2022; Castro et al., 2018; Chhikara et al., 2018), a la industria de la química fina como modelos para síntesis de nuevas moléculas (Rubulotta & Quadrelli, 2019), es así que, la hidrogenación del limoneno para sintetizar el p-meteneno, del cual se obtienen componentes naturales inspirados, farmacéuticos, aditivos en adhesivos y recubrimientos, esteroides, alimentos y perfumes, como se observa en la Figura 5.

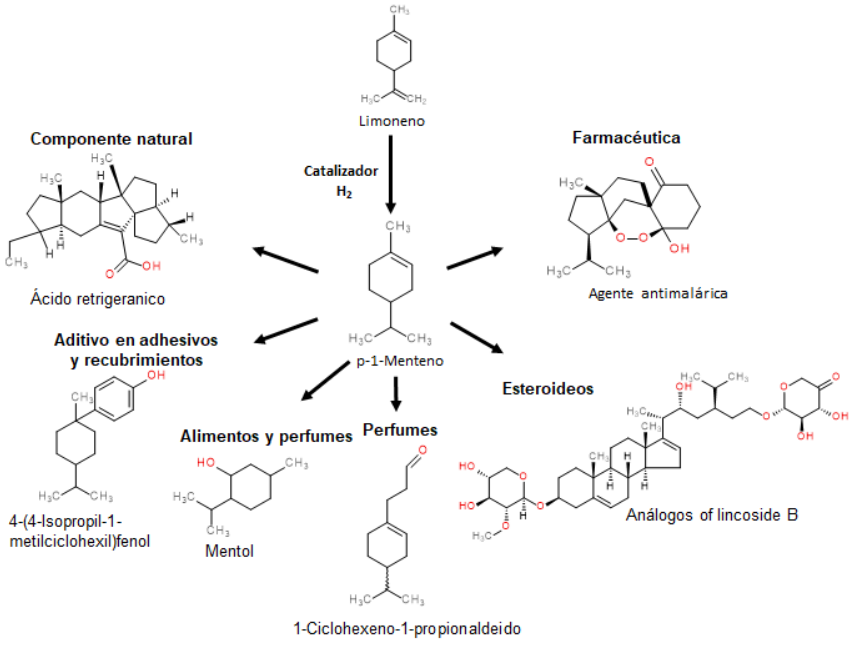



*Figura 5*. Química fina de p-1-menteno por hidrogenación de limoneno

### 1.1.3 Métodos de extracción de aceites esenciales

La extracción de AEs por flujo de vapor pulsante (FVP) desarrollado en la tesis, se basa en trabajos previos realizados en la Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios, la Universidad Nacional de Moquegua (Patente en trámite) e información



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

científica de la DCV (Cassel et al., 2009; Cerpa et al., 2008; Maharaj & McGaw, 2020), los procesos termo–mecánicos (Allaf et al., 2013; Besombes et al., 2010a; Kristiawan et al., 2006; Palomino-Infante, 2016; Rashidi et al., 2018), el análisis del efecto termodinámico de Joule–Thomson (Escobedo & Chen, 2001; Vrabec et al., 2007) y los principios fundamentales de los procesos de transferencia (Bird et al., 2015).

Extracción de aceite esencial por destilación en corriente de vapor (EAE-DCV)

Método de extracción de aceites esenciales basado en la separación térmica de materiales sensibles a la temperatura como aceites, resinas, hidrocarburos, etc. que siendo insolubles en agua a condiciones normales, pueden descomponerse en su punto de ebullición (Berka-Zougali et al., 2014; Rassem et al., 2016), esto permite que, un compuesto o mezcla de compuestos se destilen a una temperatura sustancialmente inferior a la del punto de ebullición de la mezcla o componentes individuales. Los AEs contienen sustancias con puntos de ebullición de hasta 200°C o temperaturas superiores. En presencia de vapor de agua, sin embargo, estas sustancias se volatilizan a una temperatura cercana a 100°C (Cassel et al., 2009; Gawde et al., 2014; Ilag et al., 2023; V. B. Xavier et al., 2011).

El procedimiento de la EAE-DCV es la siguiente: la matriz vegetal fresco o con 5 a 7 % humedad, se coloca en la cámara de extracción y a través de ella se hace pasar una corriente de flujo de vapor saturado, el cual ablanda las células y permite que los AEs cambien de fase condensada a vapor, separándose de la matriz vegetal. La temperatura del vapor debe ser lo suficientemente alta como para vaporizar el aceite presente, pero no tan alta, puesto que pueden destruir la matriz vegetal o los componentes del AE. Las pequeñas gotas de AE se evaporan y por la diferencia de presión y arrastre por la corriente de vapor en el lecho de la cámara de extracción, fluyen a través de un tubo comunicante hasta el condensador, en este punto, la mezcla de vapor de agua – aceite esencial, cambia de fase de vapor a líquido, transfiriendo su calor latente al refrigerante (temperatura del refrigerante, menor a 7 °C). La mezcla condensada, desciende a la cámara de separación de fases, denominados también como “florentino”, donde los componentes extraídos se separan en fase acuosa (agua floral) y fase oleosa (en forma una película), tal como se observa en la Figura 6. Para separar el AE del agua, se aprovecha la diferencia de densidades, la tensión superficial y polaridad, que permiten flocularse o decantarse, según sea el caso, en la



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

parte superior si la densidad es menor, o se separa en el fondo si la densidad es mayor que la del agua (como es el caso de los AEs del género *Cinnamomum* sp) (Bai et al., 2021; R. Wang et al., 2009). El agua restante de la separación de fases, conocido como "agua floral", "hidrosol" se considera un subproducto de la EAE-DCV, puesto que aún conserva muchas de las propiedades terapéuticas de la planta (moléculas solubles en agua), siendo valioso para el cuidado de la piel y como tónicos, por ejemplo, el "hidrosol Rose", se usa comúnmente por sus suaves propiedades antisépticas y calmantes, así como por su agradable aroma floral (Değirmenci & Erkurt, 2020).

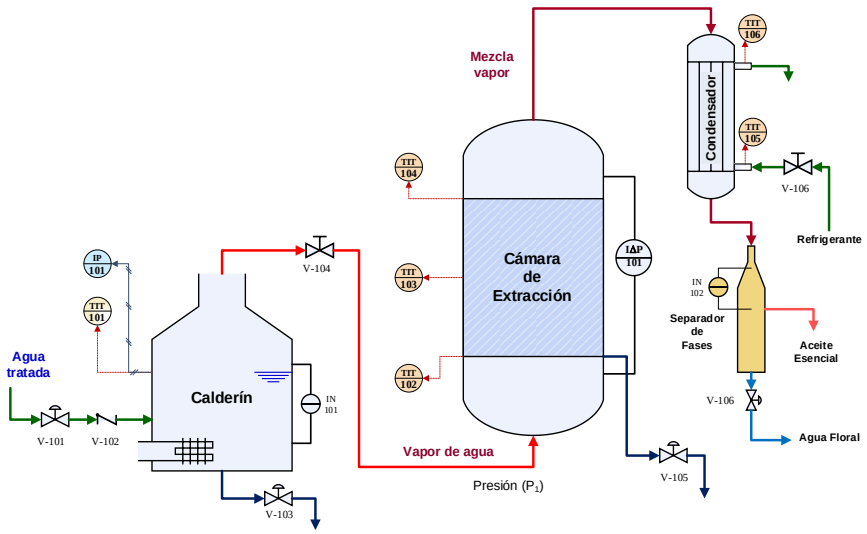



*Figura 6.* Diagrama de flujo de la extracción de AEs por DCV

Una serie de factores determinan la calidad físico-química y bioactividad del AE extraído por DCV (Mateus et al., 2006). Además de las características botánicas, el cultivo y tiempo de cosecha del material vegetal, son importantes el tiempo, la presión de vapor (función de temperatura), el caudal del flujo de vapor y las características del equipo de destilación (Maharaj & McGaw, 2020; Valderrama & Ruiz, 2018). Puesto que, los AEs son productos muy complejos, compuesto por muchas, a veces cientos, de moléculas distintas que se unen para formar el aroma y las propiedades terapéuticas, algunas de estas moléculas son estructuras bastante delicadas que pueden ser alteradas o destruidas por condiciones ambientales adversas, principalmente los poliinsaturados y los que contienen oxígeno en la estructura molecular.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Es posible que tiempos de destilación más prolongados puedan dar un aceite más completo, pero también conducir a la hidrólisis de algunas moléculas que confieren un perfil de aroma distinto de lo normal (Cannon et al., 2013).

Extracción termo-mecánica de aceites esenciales (EAE-ThM)

En este método, se considera una transferencia de los componentes volátiles del tipo Darcy desde el interior del material hacia el medio circundante, que está bajo vacío (Allaf et al., 2013; Kristiawan et al., 2006). Se basa en dos etapas parciales, de calentamiento y caída de presión. La primera etapa, es la exposición de la matriz vegetal durante un corto período a alta temperatura–presión (100 a 180 °C y 0,1 a 1,0 MPa), usando uno de varios métodos: presión de vapor saturado, alta temperatura de aire comprimido, alta presión y microondas, etc. (Allaf & Allaf, 2014; Bustamante et al., 2016). La etapa de alta temperatura – corto tiempo es seguido por una caída brusca de presión hasta vacío (aproximadamente 5 kPa). Este tipo de caída de la presión, a una razón ( $\Delta P/\Delta t$ ) que es superior a $0{,}5\ \mathrm{MPa/s^2}$ , provoca simultáneamente: a) Una auto vaporización de componentes volátiles; b) El enfriamiento instantáneo del producto, que detiene la degradación térmica; y c) Hinchazón y/o ruptura de las células y paredes de las cavidades secretoras. La estructura porosa así creada mejora la transferencia de masa, intensificando la difusividad efectiva, así como la cinética global de operación. Sin embargo, el mayor impacto de la EAE-EIC es, permitir la transferencia de AE a lo largo de un gradiente de presión total (tipo ley de Darcy), que fluye desde el núcleo del material a presión total alta de vapor a su superficie bajo un vacío (Allaf & Allaf, 2014).

Los niveles de temperatura y de presión durante un ciclo de EAE-EIC se muestran en la Fig. 7. Después de una etapa inicial de la presión atmosférica (a), se establece un vacío de aproximadamente 4,5 kPa en la autoclave (b) y, justo después, se inyecta vapor saturado a la autoclave (c) manteniéndose a una presión fija por un tiempo predeterminado (d). El vacío inicial (a) permite un contacto más estrecho entre el vapor y la superficie de intercambio de la matriz vegetal. El vacío se traduce en una superficie de intercambio fractal mucho más grande. De hecho, a presión atmosférica, los poros sin salida abierta, normalmente se llenan de aire, que actúa como un medio de aislamiento, resultando en una conductividad térmica muy débil y reducido contacto con el agua condensada (Feyzia et al., 2017). Por lo tanto, la etapa de vacío aumenta la transferencia de calor hacia la superficie de intercambio de la planta, y el



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

producto alcanza inmediatamente la temperatura del vapor saturado (Besombes et al., 2010a; Feyzia et al., 2017; Kristiawan et al., 2008). Después de este tratamiento térmico, el vapor se corta y la válvula esférica se abre rápidamente (en menos de 0,01 s), provocando una caída de presión brusca dentro del recipiente (e). El período de vacío (f) es seguida por una versión final a la presión atmosférica (g) o por la etapa (c) de un nuevo ciclo de EIC para un tratamiento EAE-EIC multi-ciclo. El multi-ciclo EIC contiene n repeticiones de las etapas (c-F), con la suma de los tiempos de calentamiento como el tiempo total de calentamiento. En la Figura 8, se puede observar un diagrama esquemático del equipo, considerando las partes importantes.

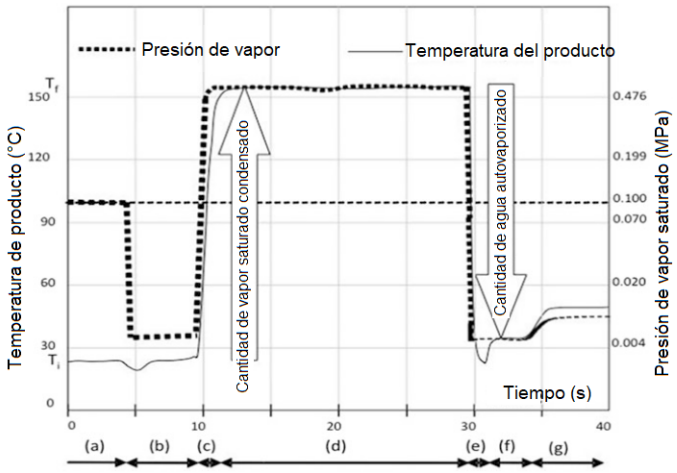



*Figura 7*. Cambio de temperatura y presión durante un proceso EAE-EIC (Allaf et al. 2014)

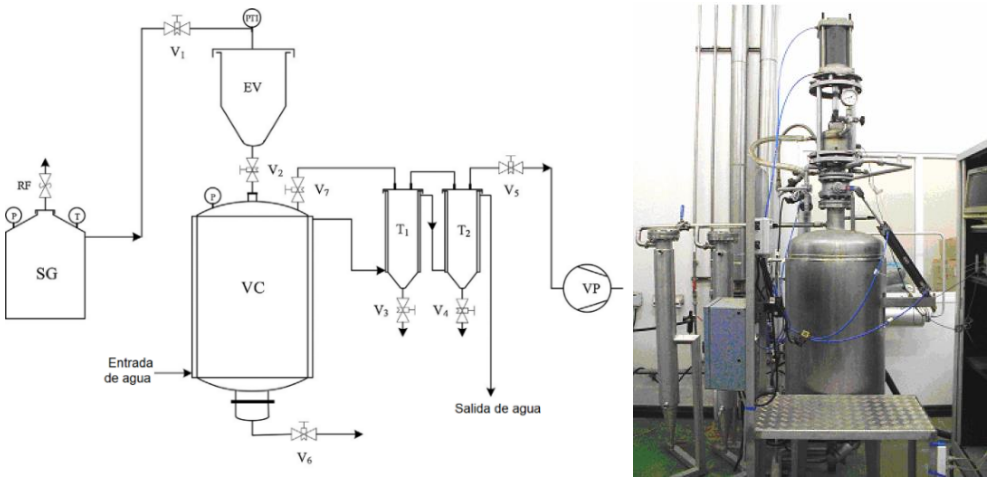



*Figura 8*. Equipo laboratorio DIC

EV: tanque de extracción, RF: Válvula de alivio, P: indicador de presión, PTI: Indicador de temperatura y presión, SG: Generador de vapor, T: Temperatura, T1 y T2: Tampa de vapor, V: Válvula, VC: Tanque vacío, VP: Bomba de vacío. (adaptado de Feyzi E et al. 2017).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

### 1.1.4 Modelamiento matemático: extracción de aceite esencial por procesos térmicos.

Las teorías para el modelamiento del proceso de extracción de AE por corriente modulado (pulsado) de vapor a presión (EAE-FVP), se basa en los fenómenos físico–químicos y termodinámicos, considerando las *velocidades de fluctuaciones traslacionales* en un sistema tipo *transitorio*. Enfoque, donde las etapas transitorias de transformaciones termodinámicas, con fuerzas motrices termo-mecánicas establecen transferencias de masa y calor más efectivas que en los procesos cuasi estáticos, enfoques con los cuales se han abordado los procesos de modelamiento para la EAE-DCV y EAE-HD. El uso del *gradiente de presión total* (pulsos de vapor-Ley de Darcy) como fuerza motriz en lugar de la presión de vapor de una transferencia de difusión estándar (Ley de Fick) permite definir la auto vaporización instantánea a nivel molecular y mejorando la extracción de los AEs contenidos en matrices vegetales.

#### 1.1.4.1 Fundamentos para el análisis de fluctuaciones energéticas

Temperatura termodinámica

Definido como, la densidad de la energía cinética del movimiento de fluctuación traslacional de las partículas en un sistema (Koretsky, 2013; Winterbone & Turan, 2015); cantidad física de acuerdo con la relación entre la temperatura–termodinámica (θ) y la densidad de la energía cinética por mol, representado por

$$\theta = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} M V_t^2 \tag{1}$$

donde, θ es la cantidad que refleja la temperatura del sistema ( $\mathrm{J/mol}$ );

R, es la contante universal del gas ideal ( $R = 9,341\ \mathrm{J/(mol\ K)}$ );

T, es la temperatura en Kelvin K;

M, es la masa molar de las partículas que forman el sistema;

$V_t$, es la velocidad media de traslación de las partículas $\mathrm{V}_t^2 = \mathrm{V}_x^2 + \mathrm{V}_y^2 + \mathrm{V}_z^2 = 3\,\mathrm{V}_x^2$.

Cualquiera que sea el tamaño y la composición, la velocidad total absoluta en el sistema $\vec{v}_G$, la velocidad absoluta de la partícula i $\vec{v}_i$ y la velocidad relativa $\vec{V}_i$ de la partícula i, están relacionados, por las Ecs. (Blake & Batts, 2019) ,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\vec{v}_G = \frac{\sum m_i \vec{v}_i}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i \vec{v}_i}{m} \tag{2}$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{V}_i \tag{3}$$

donde $m = \sum m_i$ es la masa del sistema, que es la suma de las masas de cada partícula.

Energía cinética integral del sistema fluctuante

Se consideran dos componentes de velocidad: macroscópica (desplazamiento del centro de masa, con la energía cinética externa general) y aleatoria (energía cinética interna de fluctuación) (Li et al., 2020).

Energía cinética integral $E_k$ de un sistema:

$$E_k = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m v_G^2 + \sum \frac{1}{2} m_i V_i^2 \tag{4}$$

La parte traslacional de la energía cinética de la fluctuación:

$$\sum_{j=1}^{3} \sum \frac{1}{2} m_i V_{t,j,i}^2 = \frac{1}{2} m V_t^2 \tag{5}$$

Otros movimientos posibles (vibración, rotación), por tanto, la energía cinética interna total de la fluctuación, considerando estas posibilidades $\delta$, es

$$E_{k,f} = \sum \frac{1}{2} m_i V_i^2 = \delta \frac{1}{2} m V_{x1}^2 = \frac{\delta}{3} \left( \frac{1}{2} m V_t^2 \right) \tag{6}$$

La $E_k$, Ec. 4, es la suma de la energía cinética externa total $E_{k,G}$ y la energía cinética interna total de la fluctuación $E_{k,f}$:

$$E_k = E_{k,G} + E_{k,f} = \frac{1}{2} m v_G^2 + \frac{\delta}{3} \left( \frac{1}{2} m V_t^2 \right) \tag{7}$$

Esta es la situación de un sistema con transformaciones cuasi-estáticas (libre de interferencias del entorno externo); durante estas transformaciones, en un sistema aislado, puede haber densidad de la energía cinética de la fluctuación tridimensional, fenómenos aprovechados por procesos intensificados (Chemat et al., 2020). Para el caso de los fluidos, el gran número de partículas y la velocidad de traslación aleatoria definen la *presión*, parámetro que está



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

estrechamente acoplado a la velocidad de impulso transferida al área unitaria de la pared que define el sistema.

Parámetros Termodinámicos

Un sistema termodinámico se define por su energía interna U. Esta es, la suma de la energía cinética interna de la fluctuación y la energía potencial de interacción (Gmehling et al., 2019).

$$U = E_{k,f} + E_{p,\text{interaction}} = \frac{\delta}{3}\left(\frac{1}{2}mV_t^2\right) + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} E_{p,(i-j)} \tag{8}$$

La energía mecánica aparente $E_{app}$ de un sistema, es la suma de la energía cinética aparente $E_{k,G}$ y la energía potencial aparente $E_{P,G}$:

$$E_{app} = E_{k,G} + E_{p,G} = \frac{1}{2}mv_G^2 + E_{p,G} \tag{9}$$

La energía total E del sistema, es la suma de $E_{app}$ y U,

$$E = E_{app} + U \tag{10}$$

Si el sistema intercambia energía con su alrededor, se modificará energía total E. La cantidad suministrada puede ser positiva o negativa, con trabajo organizado o fluctuado, W; así como por el trabajo realizado por fuerzas que adquieren movimientos aleatorios. La energía de fluctuación producida por los choques entre las partículas externas e internas, como energía de fluctuación o calor Q. Por tanto,

$$\Delta E = \Delta\left(E_{app} + U\right) = Q + W \tag{11}$$

Esta expresión refleja la *primera ley de la termodinámica* (Zohuri, 2018).

### 1.1.4.2 Balance Termodinámico y Transformaciones Cuasi–Estáticas

Un sistema logra su *equilibrio termodinámico* (ET) una vez que alcanza los diferentes equilibrios térmicos, mecánicos y químicos. El ET, se determina mediante el *potencial termodinámico* como la energía libre de Helmholtz a una *temperatura y volumen constante* o la energía libre de Gibbs (G), para el



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

sistema a una *presión y una temperatura constantes* (Gmehling et al., 2019; Winterbone & Turan, 2015), para $G = f\left(T, P, n_1, \ldots, n_n\right)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=0}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \tag{12}$$

Dirección del cambio: transformaciones alcanzables e inevitable

Si un sistema que está completamente aislado del medio externo tiende hacia su *equilibrio termodinámico intrínseco*, mientras que, un sistema que interactúa con el entorno externo tiende generalmente hacia el *equilibrio termodinámico* tanto del sistema como del medio externo. Por tanto, ningún cambio es posible sin respetar la conservación de energía (Smith, 2020). Por otro lado, no todas las transformaciones que respetan la primera ley, sólo son posibles transformaciones en ciertas direcciones (Gerbaud et al., 2020; Ravi, 2020) tal como lo expresa la tercera ley de la termodinámica, así un sistema completamente aislado del exterior con una gradiente de temperatura, debe inevitablemente tender hacia el equilibrio termodinámico, dando como resultado una temperatura homogénea. Dentro de un sistema aislado, una tendencia inversa que aumenta el gradiente de temperatura no es espontáneamente posible, situación similar se observa en términos de presión, trabajo y calor. A nivel microscópico, las perturbaciones del sistema están relacionados con el aumento de la probabilidad de que las moléculas ocupen diferentes posiciones, que puede ser "medido" por una función de estado llamada *entropía* S, definido como,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{13}$$

Ecuación conocida como, la *segunda ley de la termodinámica* que regula las transformaciones. Cualquier transformación real ocurre sistemáticamente con un desorden global creciente (sistema + entorno externo); el *grado de desorden se mide por el aumento de la entropía*. Se puede afirmar que toda transformación real ha resultado en la creación de la entropía de todo el universo (Gmehling et al., 2019; Winterbone & Turan, 2015). Por tanto, una transformación es alcanzable cuando la entropía total aumenta:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\Delta S_{universe} = \Delta S_{system} + \Delta S_{Exterior} > 0 \quad (14)$$

El aumento de la entropía total del universo en el tiempo, llamándola como "flecha del tiempo" (Gerbaud et al., 2020).

### 1.1.4.3 Principios de conservación

Los modelos basados en los principios fundamentales (leyes de conservación), plantean un conjunto de ecuaciones de velocidades de transferencia de masa, calor, momento y cambio cinético por reacciones químicas y/o bioquímicas, formuladas como ecuaciones de sistemas concentradas o sistemas distribuidos y correlaciones constitutivas (Bird et al., 2015; Ghasem, 2018; Jana, 2011). Considerando que en la cámara de extracción sometidos a ciclos de pulsos de vapor, se llevan a cabo efectos simultáneos de transferencia de masa, calor y momento fluctuantes en un elemento diferencial de volumen, las propiedades de transporte y propiedades termofísicas de la mezcla de vapor–aceite esencial y condiciones de contorno para la entrada y salida del elemento diferencial, Figura 9.

Los siguientes supuestos se adoptan en la derivación de las ecuaciones del modelo:

- El patrón de flujo en el lecho se describe mediante flujo de tapón dispersado axialmente (sin variaciones en la dirección radial a través de la matriz vegetal).
- La matriz vegetal estará representada por un material microporos uniforme.

Para el flujo global de vapor, la convección y la difusión en las direcciones $r$ y $\theta$ pueden ser despreciadas, dando lugar a la siguiente ecuación general de transporte:

$$\underbrace{\frac{\partial(u\psi)}{\partial z}}_{(1)} + \underbrace{\frac{\partial \psi}{\partial t}}_{(2)} = \underbrace{\psi_g}_{(3)} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{AB}\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)}_{(4)} \quad (15)$$

donde, los términos (1) - (4) son los siguientes: (1) término de convección, (2) término de acumulación, (3) término de generación, (4) término de difusión.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Estas consideraciones, se llevan a cabo en la fase fluida (corriente de vapor de agua en la cámara de extracción) y la fase sólida (matriz vegetal).

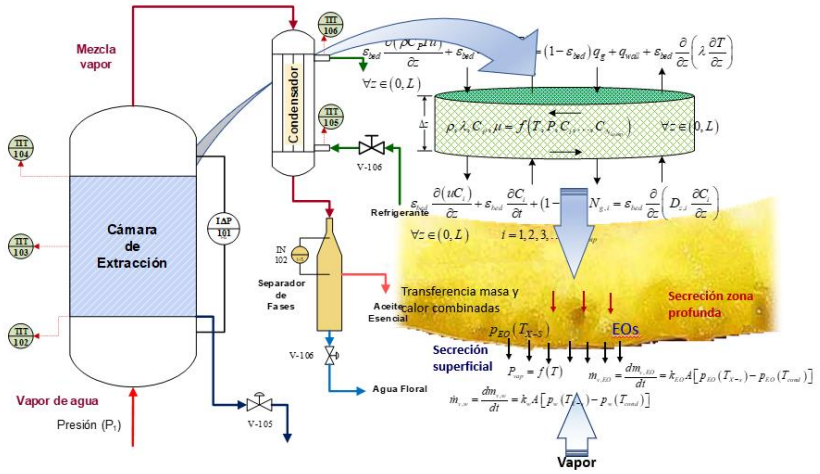



*Figura 9*. Elemento diferencial de la cámara de extracción de AEs por DCV

1.1.4.3.1 Modelamiento en la fase fluida – vapor de agua

Balance de masa

Si se considera $\psi = C_i$, $D_{AB} = D_{z,i}$, simplificando, se tiene

$$\varepsilon_{bed}\frac{\partial(uC_i)}{\partial z}+\varepsilon_{bed}\frac{\partial C_i}{\partial t}+(1-\varepsilon_{bed})N_{g,i}=\varepsilon_{bed}\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{z,i}\frac{\partial C_i}{\partial z}\right) \qquad (16)$$
$$\forall z\in(0,L) \qquad i=1,2,3,\ldots,N_{comp}$$

Donde, $N_{g,i}$ es la generación por unidad de volumen de la matriz vegetal.

Balance de energía

Aplicando la Ecuación 15, considerando $\psi = \rho C_P T$, $D_{AB} = a = \lambda/\rho C_P$

$$\varepsilon_{bed}\frac{\partial(\rho C_P T u)}{\partial z}+\varepsilon_{bed}\frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t}=(1-\varepsilon_{bed})q_g+q_{wall}+\varepsilon_{bed}\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right) \qquad (17)$$
$$\forall z\in(0,L)$$

donde, $q_g$ y $q_{wall}$ son términos de generación, dada por unidad de volumen de la matriz vegetal porosa. Para proceso isotérmico,

$$\frac{\partial T}{\partial z}=0 \qquad \forall z\in(0,L) \qquad (18)$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Para un comportamiento adiabático, $q_{wall}=0$, cuando se aísla la cámara extracción,

$$\frac{\partial(\rho C_P T u)}{\partial z}+\frac{\partial(\rho C_P T)}{\partial t}=\left(\frac{1-\varepsilon_{bed}}{\varepsilon_{bed}}\right)q_g+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial z}\right)\qquad \forall z\in(0,L) \tag{19}$$

Balance de momento

La hidrodinámica del flujo de vapor a través de medios porosos:

$$-\frac{\partial P}{\partial z}=180\frac{(1-\varepsilon_{bed})^2}{\varepsilon_{deb}^3}\frac{\mu u}{(2R_p)^2}\qquad \forall z\in(0,L) \tag{20}$$

Ecuaciones de estado

$$P=\sum_{i=1}^{N_{comp}}C_i RT\qquad \forall z\in(0,L) \tag{21}$$

Propiedades termofísicas

Las propiedades físicas de la mezcla vapor–AE, se pueden suponer constantes o calculadas utilizando algunas de las correlaciones disponibles.

$$\rho,\lambda,C_P,\mu=f\left(T,P,C_i,\ldots,C_{N_{comp}}\right)\qquad \forall z\in(0,L) \tag{22}$$

Dispersión axial

La concentración axial y los gradientes de temperatura en lechos empacados,

$$D_{z,i}=\frac{D_{m,i}}{\varepsilon_{bed}}(20+0{,}5\ \mathrm{Sc}\ \mathrm{Re})\qquad \forall z\in[0,L], i=1,2,\ldots,N_{comp} \tag{23}$$

$$\lambda_z=\lambda_{bg}(7+0{,}5\ \mathrm{Pr}\ \mathrm{Re})\qquad \forall z\in[0,L] \tag{24}$$

La difusividad molecular para una mezcla binaria se puede calcular usando la ecuación de Chapman-Enskog:

$$D_{m,i}=1{,}8583\times10^{-3}\sqrt{T^3\frac{1}{MW_i}}{P\sigma_{12}^2\Omega_{12}}\qquad \forall r\in[0,R_p], i=1,2,\ldots \tag{25}$$

donde, $\sigma_{12}$, $\varepsilon_{12}$, son constantes de energía potencial de Lennard-Jones,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\sigma_{12}=\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2} \qquad \varepsilon_{12}=\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2} \tag{26}$$

y $\Omega_{12}$ es una integral de colisión que es función de $k_BT/\varepsilon_{12}$ .

Condiciones de contorno

- Para la entrada de vapor al elemento diferencial, se tiene

$$u\left(C_i-C_i^{in}\right)=D_{z,i}\frac{\partial C_i}{\partial z} \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L, \quad i=1,2,\ldots,N_{comp} \tag{27}$$

$$\rho C_P u\left(T-T^{in}\right)=\lambda_z\frac{\partial T}{\partial z} \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L \tag{28}$$

$$u=u^{in} \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L \tag{29}$$

- Para la salida de la corriente desde la capa o el extremo cerrado del lecho

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}=0 \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L, \quad i=1,2,\ldots,N_{comp} \tag{30}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}=0 \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L \tag{31}$$

$$\frac{\partial u}{\partial z}=0 \qquad z=0 \quad \text{ó} \quad z=L \tag{32}$$

donde, $u^{in}$, $C_i^{in}$ y $T$ son velocidad intersticial, concentración y temperatura de la corriente de entrada en el elemento diferencial, respectivamente.

1.1.4.3.2 Modelo de la matriz vegetal como un medio poroso

Balance de masa total

A partir de la ecuación de balance general (15):

$$\varepsilon_p\frac{\partial C_i^p}{\partial t}+\left(1-\varepsilon_p\right)N_{gi}^p=\varepsilon_p N_i^p, \qquad \forall r\in\left(0,R_p\right), \quad i=1,2,\ldots,N_{comp} \tag{33}$$

donde, $C_i^P$ es la concentración del componente i en la fase vapor, $N_{gi}^p$ es el término de generación del componente i, y $N_i^p$ es el flujo molar del componente i.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Equilibrio local

La concentración del vapor dentro de la matriz vegetal es igual a la concentración en el flujo masivo:

$$C_i^p = C_i \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right],\ \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{34}$$

y la fase vapor está en equilibrio con la fase sólida (en la interfase):

$$Q_i = Q_i^* \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right],\ \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{35}$$

El término de generación Ec. (1.33), es una suma de la cantidad de vapor adsorbido y la acumulación en la fase vapor dentro de la matriz vegetal:

$$N_{g,i} = \rho^p \frac{\partial Q_i^*}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} \qquad \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{36}$$

Difusión superficial

La difusión de superficie es el mecanismo de transferencia de masa dominante en muchos procesos de extracción de AEs (es el caso con la HD).

$$C_i^p = 0 \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right],\ \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{37}$$

La transferencia de AEs a la corriente de vapor tiene lugar en la superficie de la matriz vegetal donde la fase vapor está en equilibrio con la fase sólida:

$$Q_i = Q_i^* \qquad r = R_p \qquad \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{38}$$

En consecuencia, los AEs se transportan desde el centro de la matriz vegetal:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r}\left(D_{s,i} \frac{\partial Q_i}{\partial r}\right) \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right], \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{39}$$

La transferencia de masa entre el vapor global y matriz vegetal llevado a cabo a través de la película de vapor. El término de generación en la Ec. (16) será

$$N_{g,i} = \frac{3k_f}{R_p}\left(C_i - C_i^p\Big|_{r=R_p}\right) \qquad \forall z \in \left[0, L\right],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{40}$$

En la superficie de la matriz vegetal, la ecuación de continuidad:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$k_{f,i}\left(C_i - C_i^p\Big|_{r=R_p}\right) = D_{s,i}\left.\frac{\partial Q_i}{\partial r}\right|_{r=R_p} \qquad r = R_p \quad \forall z \in [0,L],\ i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{41}$$

Difusión en los poros

Considerando una estructura de poro mono dispersa, en los poros el vapor es transportado por la difusión molecular y Knudsen combinadas (Biswal et al., 2009; Das et al., 2018). Así, el balance de masas será,

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i^p}{\partial t} + \left(1-\varepsilon_p\right)\rho^p \frac{\partial Q_i}{\partial t} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 N_i^p\right)$$
$$\forall r \in \left[0, R_p\right], \forall z \in [0,L],\ i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{42}$$

La fase vapor dentro de los poros, se supone en equilibrio con los AEs:

$$Q_i = Q_i^* \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right], \forall z \in [0,L],\ i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{43}$$

Así mismo, si se deriva de las ecuaciones de Maxwell-Stefan (Taylor & Krishna, 1993; Tosun, 2019), se tiene

$$\frac{N_i^p}{D_{K,i}^e} + \sum_{\substack{j=1 \\ j^1 i}}^{n} \frac{y_j N_i^p - y_i N_j^p}{D_{m,ij}^e} = -\nabla C_i^p \qquad i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{44}$$

donde, $D_{K,i}^e$, $D_{m,ij}^e$ son las difusividades efectivas en los regímenes moleculares y Knudsen para el medio poroso, respectivamente, según

$$D_{K,i}^e = \frac{\varepsilon_p D_{k,i}}{\tau_K} \qquad i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{45}$$

$$D_{m,ij}^e = \frac{\varepsilon_p D_{m,ij}}{\tau_m} \qquad i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{46}$$

En las expresiones anteriores, τ es el factor de tortuosidad que expresa la desviación de las difusividades efectivas en el medio poroso. Utilizando la Chapman Enskog como valor de referencia para la difusividad de Knudsen (Ramachandran, 2018),

$$D_{k,i} = 9,7\times 10^3 R_{pore}\sqrt{\frac{T^p}{MW_i}} \qquad \forall r \in \left[0, R_p\right], i = 1,2,\ldots,N_{comp} \tag{47}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

La transferencia de masa entre el flujo de vapor global y la matriz vegetal se lleva a cabo a través de la película de condensado alrededor de la matriz vegetal. En ese caso, el término de generación en la Ec. (16) está dada por

$$N_i = \frac{3k_f}{R_p}\left(C_i - C_i^p\Big|_{r=R_p}\right) \qquad \forall z \in [0, L],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{48}$$

En la superficie de la matriz vegetal, tenemos una ecuación de continuidad

$$k_{f,i}\left(C_i - C_i^p\Big|_{r=R_p}\right) = D_{e,i}\left.\frac{\partial C_i^p}{\partial r}\right|_{r=R_p} \qquad r = R_p \quad \forall z \in [0, L],\ i = 1, 2, \ldots, N_{comp} \tag{49}$$

### 1.1.4.4 Efecto termodinámico de Joule–Thomson

James Prescott Joule y William Thomson, en 1852, observaron el enfriamiento en la temperatura de un gas como resultado de un cambio repentino de presión en una válvula, al cual se denomina efecto de Joule – Thomson (Honig, 2013; Koretsky, 2013; Sandler, 2017), considerándose un proceso de "*estrangulamiento adiabático*" a entalpía constante (isoentálpico). En la Figura 10. se muestra esquemáticamente el "flujo en tapón" de un gas a través de un medio poroso, donde el gas inicialmente ingresa a volumen $V_1$ y presión $P_1$, se transporta cuasi estáticamente a presión constante a través de tapón poroso y finalmente abandona a $P_2$ y $V_2$, en un proceso isoentálpico.

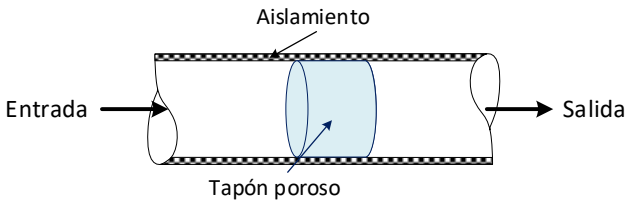



*Figura 10*. Estrangulamiento a través de un tapón poroso

Desarrollando un balance de energía, para el proceso de flujo dentro y fuera de la sección porosa, donde 1 representa la entrada y 2 representa la salida,

$$\hat{H}_1 + \frac{v_1^2}{2} = \hat{H}_2 + \frac{v_2^2}{2} \tag{50}$$

Considerando que el gas no es ideal, y aplicando la regla de fases de Gibbs, para una función de estado, $\hat{H} = \hat{H}(T, P)$, se obtiene:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\Delta\hat{H} = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} C_P dT}_{gas\ ideal} + \underbrace{\int_{P_1}^{P_2} \left(\partial\hat{H}/\partial P\right)_T dP}_{gas\ no\ ideal} \tag{51}$$

El segundo término del lado derecho de la ecuación, puede interpretarse como, el trabajo que se debe realizar para vencer las fuerzas intermoleculares; para un proceso isoentálpico, cualquier ligero cambio de temperatura, es capaz de proporcionar la cantidad exacta de conversión de energía térmica necesaria para superar las fuerzas intermoleculares. Este hecho, se relaciona con el efecto de Joule–Thomson, a través del coeficiente de Joule–Thomson, $\mu_{JT}$, según

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{52}$$

Desarrollando esta expresión en términos de cantidades mensurables, P, V, T y $C_P$, utilizando la Ec. 51, durante la expansión de Joule–Thomson $d\hat{H} = 0$, por tanto

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{\left[T\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_P - \hat{V}\right]}{C_P^{real}} = \frac{\left[T\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_P - \hat{V}\right]}{C_P^{ideal\ gas} - \int_{P_{ideal\ gas}}^{P_{real}} \left[T\left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial T^2}\right)_P\right] dP} \tag{53}$$

Dado que, las interacciones intermoleculares son importantes se consideran $C_p^{real}$, la Ec.53, por lo general se evalúa con las ecuaciones de estado, PVT y la capacidad calorífica del fluido. Para las ecuaciones de estado virial y de Van der Waals, el desarrollo se muestran en las Ecs. 54 y 55, respectivamente y su desarrollo en el Anexo B.

$$\mu_{JT} = \frac{-\frac{T_c}{P_c}\left[\left(-0.083 + \frac{1.097}{T_r^{1.6}}\right) + \omega\left(-0.139 + \frac{0.994}{T_r^{4.2}}\right)\right]}{\frac{C_P^{ideal\ gas}}{R} - P_r\left[\left(\frac{0.083}{T_r} - \frac{2.853}{T_r^{2.6}}\right) + \omega\left(\frac{0.139}{T_r} - \frac{4.651}{T_r^{5.2}}\right)\right]} \tag{54}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P^{gas\ ideal}}\left[\frac{\Re\, T}{\left(p + \frac{a}{\hat{V}^2}\right) - \left(\hat{V} - b\right)\left(\frac{2a}{\hat{V}^3}\right)} - \hat{V}\right] \tag{55}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## 1.2 Antecedentes

Para el proceso propuesto, extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante (EAE-FVP), se dispone sólo una referencia similar, desarrollado por Palomino I. A. (2016), donde aborda la extracción de aceite esencial de la semilla triturada de *Schinus molle* L., concluyendo que tecnología de vapor pulsado (PST) aumenta en 45% el rendimiento alcanzado con arrastre de vapor (DCV), así mismo considera que el número de especies aisladas se incrementaron en 164% respecto a la DCV. Se genera 20% menor cantidad de agua floral y se reduce el tiempo de extracción en el rango de 1/5 a 1/13 usando PST (Palomino-Infante, 2016). Por la limitada información científica directa al tema abordada, se hará referencia a procesos similares como destilación en corriente de vapor (DCV) y el proceso de extracción termo-mecánica desarrollado por (Allaf et al., 2013; Rezzoug & Louka, 2009), con el fin de describir los esfuerzos realizados por los investigadores para entender la utilidad de los modelos matemáticos, establecer la dinámica del proceso y la optimización de las condiciones operativas de la misma.

Los procesos de EAE-DCV y el desarrollado flujo de vapor pulsante (EAE-FVP), tienen características en común, como el requerimiento de un lecho fijo de matriz vegetal, constituido de material de soporte (celulosa, hemicelulosa) y material activo (glándulas odoríferas) del cual se extraen los AEs en función a las presiones de vapor de la mezcla volátil, así como su solubilidad con el vapor de arrastre; otra característica que comparten, es el uso de vapor de agua para extraer los AEs. La diferencia entre ellos, es la acción termo-mecánica del vapor saturado como medio térmico de extracción, en el caso de EAE-DCV el flujo de vapor está establecida a un caudal, presión y temperatura preestablecidas y en la mayoría de los casos a condiciones atmosféricas, pero en la EAE-FVP son pulsos (on/off) en frecuencias determinada y en puntos distintos del recinto de extracción; por tanto, se presentan efectos térmicos y mecánicos moderados basados en principios termodinámicos de Joule-Thomson (Ai et al., 2016; Barin, 2008) con enfriamientos y calentamientos súbitos, que permiten aislar grupos de moléculas de distintas volatilidades. Hipotéticamente estos efectos rompen el equilibrio termodinámico, con una consecuente mejora en el rendimiento en aceite esencial aislado de la matriz vegetal. En la tabla 2, se muestran los modelos matemáticos para extracción de aceites esenciales por destilación en corriente de vapor (DCV)

Los modelos de extracción por HD (Milojevic et al., 2013; Nazlina et al., 2017; Semerdjieva et al., 2019; Sovová & Aleksovski, 2006) fueron la base para postular



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

modelos de EAE-DCV, y la mayoría de ellos simulan la cinética considerando suposiciones, como que los AEs estuvieran compuestos por un solo constituyente o como pseudo-componente de propiedades constantes a lo largo del proceso, la difusión en la matriz vegetal como etapa limitante, y sin considerar la transferencia de masas en la fase vapor (Ait Amer Meziane et al., 2020; Amenaghawon et al., 2014; Dao et al., 2020; Gawde et al., 2014; Milojevic et al., 2013; Pires et al., 2019; Romdhane & Tizaoui, 2005). Sin embargo algunos estudios, consideran en el desarrollo de sus modelos la resistencia a la transferencia de masa en la fase vapor (Barros et al., 2016; Cassel et al., 2009; Falcão et al., 2012; Maharaj & McGaw, 2020; V. B. Xavier et al., 2011), Tabla 02.

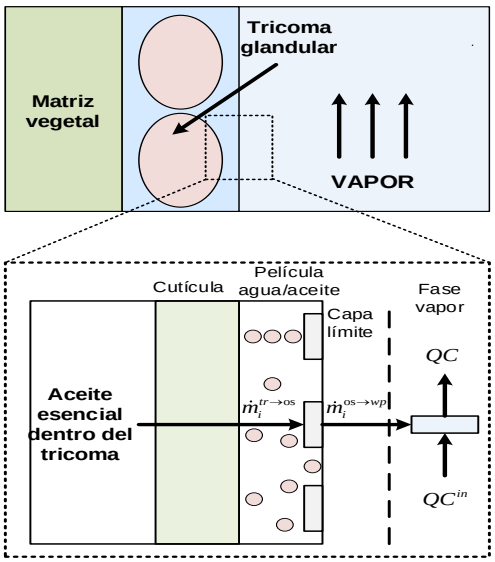



*Figura 11*. Ruta de la transferencia de AE desde los tricomas a la corriente de vapor.
Adecuado de Cerpa M G. et al. 2008)

Para la extracción de AEs de lavandín super por DCV, Cerpa (2008), desarrolló un modelo matemático basado en los fenómenos de transferencia, para reproducir el rendimiento de recuperación de aceite esencial respecto al volumen de agua floral recolectado de la matriz vegetal conteniendo tricomas glandulares de aceite, considerando tres etapas: 1) exudación térmica del aceite desde los tricomas glandulares, 2) equilibrio vapor-líquido en la interfaz, considerando los componentes individuales del aceite, y 3) transferencia de masa de aceite en fase vapor, tal como se esquematiza en la Figura 11.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

Tabla 2

*Modelos matemáticos para extracción de aceites esenciales por destilación en corriente de vapor (DCV)*

| | Modelo matemático | Autor |
|---|---|---|
| El modelo de primer orden basado en el fenómeno de difusión en sólidos | $q(t) = q_\infty \left[1 - e^{-t/T}\right] = q_\infty \left[1 - e^{-kt}\right]$ donde, q (t) es el rendimiento de AEs en el tiempo de destilación t, $q_\infty$ es el rendimiento asintótico en un tiempo infinito y T es la constante de tiempo | Meziane et al. 2019 |
| Modelos de primer y segundo orden para extracción de AE de lemmongrass | $\log(q_0 - q_t) = \log(q_0) - \frac{k_1}{2.303} t$ <br> $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_0} + \frac{1}{h}$ <br> donde, $k_1$, constante de velocidad de extracción de primer orden ( $\min^{-1}$ ), $q_0$ contenido inicial de AE (mL/100 g material), $q_t$ cantidad de AE extraída (mL/100 g material) y t el tiempo (min) | Dao et al. 2020 |
| Modelo cinético de dos constantes | $q(t) = q_\infty \left[1 - f \exp(-k_1 t) - (1 - f)\exp(-k_2 t)\right]$ donde, $q(t)$ rendimiento en AE en un tiempo de destilación t $q_\infty$ es el rendimiento asintótico a tiempo infinito, y $k_1, k_2$ son las constantes cinéticas de la fracción $f$ de aceite localizado en las células rotas y la fracción de aceite (1 − $f$ ) localizado en las células intactas. | Sovová y Aleksovski, 2006 |
| Modelo sigmoidal | $q(t) = \frac{q_\infty}{1 + \exp(K_{Th} c - q_\infty K_{Th} t)}$ <br> donde, $q(t)$ rendimiento en AE en un tiempo, $q_\infty$ es el rendimiento asintótico a tiempo infinito, $K_{Th}$ constante de Thomas y c la constante dependiente de la masa del material vegetal y caudal de vapor. | Milojević et al. (2013) |
| Modelo basado en la Ley de Fick | $\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_A}{\partial t}$ en $0 \le x \le L$ | Cassel E. et al. 2009 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
No olvide citar adecuadamente esta tesis
repositorio.unap.edu.pe

| Modelo matemático | Autor |
|---|---|
| Balances de masa en la fase vapor y en la fase sólida | $C_A(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4C_{A_0}}{n\pi}sen(\beta_n x)e^{-D\beta_n^2 t}$ , $\beta_n=\frac{n\pi}{L}$; $n=1,2,\ldots$<br>$m_A(t)=\frac{8m_{A_0}}{\pi^2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\left(1-e^{-(2m+1)^2\pi^2 Dt/L^2}\right)}{(2m+1)^2}$ ; $e(t)=\frac{m_A(t)}{m_A(\infty)}$<br>$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t}=-v\frac{\partial C(z,t)}{\partial z}-\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_S\frac{\partial q(z,t)}{\partial t}$<br>$\frac{\partial q(z,t)}{\partial t}=-k_{TM}\left[q(z,t)-K\cdot C(z,t)\right]$<br>donde, $C(z,t)$ es la concentración de AE en la fase vapor, $q(z,t)$ concentración de AE en la planta aromática; $v$ la velocidad intersticial de vapor, $\varepsilon$ porosidad del lecho; $k_{TM}$ coeficiente interno de transferencia de masa; y K es la constante de equilibrio entre las fases. | Pires V P. et al. 2019 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Para la etapa de exudación, asumió la cinética de primer orden, con la razón de exudación térmica constante ( $K_{tr} = 0,072\ \text{min}^{-1}$), y (2) el espesor promedio de las manchas de aceite en la capa oleosa ($h$ = 115 μm). El rendimiento medio de recuperación de aceite fue 1,36 ± 0,14% p/p (Cerpa et al., 2008).

Las suposiciones consideras por Cerpa et al. (2008), fueron: a) sistema isotérmico e isobárico, b) matriz vegetal estable considerado como un lote, c) AEs ubicados en tricomas glandulares y conformado de 10 componentes, d) fase vapor en la cámara perfectamente mezclada, e) agua condensada y AE completamente inmiscibles y f) corriente de vapor alimentado puro ($C^{in} = 0$). Bajo estas premisas, estableció un sistema de tres ecuaciones diferenciales, optimizando los parámetros $h$ y $K_{tr}$, en función a los datos experimentales de rendimiento en AE colectado ($Y_{i,j}^{\exp}$) a diferentes volúmenes de agua floral ($V_{fw}$) realizado simultáneamente para todo el conjunto de datos.

$$\frac{dG_i}{dV_{fw}} = -\frac{K_{tr}}{Q_{fw}} G_i \tag{56}$$

$$\frac{dM_i^{\text{os}}}{dt} = \frac{K_{tr} W}{Q_{fw}} G_i - \frac{K_g M^{\text{os}}}{Q_{fw} h \rho_{eo}} w_i^{\text{vp}} \left(C^* - C\right) \tag{57}$$

$$\frac{dM_i^{\text{sd}}}{dV_{fw}} = \left[\frac{K_g M^{\text{os}} Q}{Q_{fw}\left(Qh\rho_{eo} + K_g M^{os}\right)}\right] w_i^{\text{vp}} C^* \tag{58}$$

Por otro lado, Maharaj S y McGaw D. (2020), desarrollaron un modelo matemático para remoción de AEs durante el proceso de DCV, Figura 12, considerando que los "sacos de aceite" en las hojas de *Ocimum basilicum* (albahaca) se encuentran principalmente en las áreas subcuticulares y que el flujo de vapor calienta la superficie de la hoja, vaporizando el aceite para su difusión a la superficie y el contacto con el vapor; toman en consideración la transferencia difusional de los componentes en la matriz vegetal y transferencia convectiva simultánea a la fase vapor, así como las volatilidades de los componentes individuales, aplicándose en elementos verticales o capas, Figura 13. El modelo propone que existen tres mecanismos básicos: 1) Transferencia del aceite a la superficie del material por difusión; 2) Vaporización del aceite en la superficie; y 3) Transferencia del aceite de la superficie del material al vapor por convección. La concentración del componente $x$ en la mezcla que se difunden en el tiempo $t$ hacia la superficie, se expresa por la ecuación siguiente,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\frac{x}{x_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left\{\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{H^2}\right\} \tag{59}$$

Donde, D coeficiente de difusión, ( $m^2/s$ ), H = 2 h = espesor de las hojas

Las moléculas en la superficie de la hoja, logran vaporizarse a presión atmosférica del sistema, con una presión parcial de,

$$p^* = x(P) \tag{60}$$

donde, $p^*$, es presión parcial en equilibrio (bar), P, la presión de vapor del componente puro en las mismas condiciones de temperatura, bar.

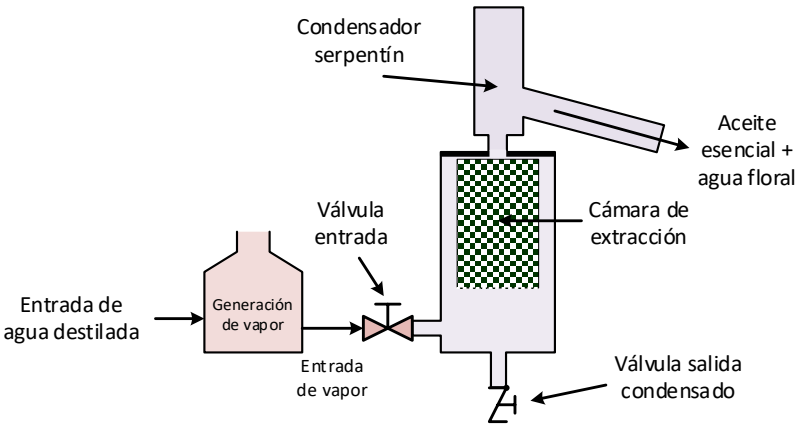



*Figura 12*. Representación esquemática de la DCV (Maharaj S. 2020)

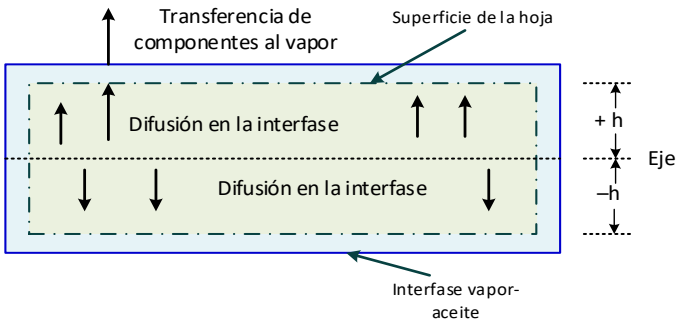



*Figura 13*. Representación esquemática del proceso para DCV (adaptado de Maharaj S. 2020)

La transferencia convectiva de los componentes en la fase vapor; considerando el área interfacial de vapor en las hojas, A ( $m^2$ ) y el volumen de vapor que rodea la matriz vegetal en el lecho, V ( $m^3$ ) se mantienen constantes, la presión parcial que ejerce un componente en cualquier momento, t, durante el proceso EAE-DCV se determina por:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$p = Px_0\left(1-e^{-\frac{kAt}{V}}\right)\left\{1-\frac{8}{\pi^2}\left[\exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{H^2}\right)+\frac{1}{9}\exp\left(\frac{-9D\pi^2 t}{H^2}\right)+\frac{1}{25}\exp\left(\frac{-25D\pi^2 t}{H^2}\right)\right]\right\} \quad (61)$$

donde, k, resistencia convectiva, (m/s).

El modelo propuesto por Maharaj S y McGaw D. (2020) difiere respecto a otros, por considerar el período de calentamiento; la transferencia de calor en el lecho de la matriz vegetal después de la entrada de vapor a la cámara de extracción, según

$$\frac{T_p}{T_{vapor,i}} = \frac{1}{2}\left[1+erf\left(\sqrt{z}-\sqrt{y}-\frac{1}{8\sqrt{z}}-\frac{1}{8\sqrt{y}}\right)\right] \quad (62)$$

donde, $z = \frac{H_v}{C_P(1-\varepsilon)}\left[\theta-\frac{\varepsilon s}{u}\right]$ $\quad y = \frac{H_V s}{C_{vapor}u}$

$T_{vap}, T_p$ son la las temperaturas del vapor y del lecho,

$H_V$ coeficiente volumétrico de transferencia de calor,

$s$ , profundidad del lecho de la planta,

$u$ , velocidad superficial del vapor en el lecho,

$C_{vap}$, $C_p$ son las capacidades caloríficas del vapor y la lecho, respectivamente.

Así mismo, la fracción de aceite que queda en el elemento, $x_f$ se determina según,

$$x_r = \frac{8x_0}{\pi^2}\left[\exp\left(\frac{-D\pi^2 t_{r,e}}{H^2}\right)+\frac{1}{9}\exp\left(\frac{-D\pi^2 t_{r,e}}{H^2}\right)+\frac{1}{25}\exp\left(\frac{-25D\pi^2 t_{r,e}}{H^2}\right)\right] \quad (63)$$

El modelo EAE-DCV, Ecs. 61 a 63, para la extracción AE de hojas deshidratadas de *O. basilicum* representa adecuadamente los datos experimentales y las magnitudes de los valores de la transferencia de masa convectiva (k) y los coeficientes de difusión (D), variaron entre $10^{-5}$ para k y $10^{-12}$ $m^2s^{-1}$respectivamente. Así mismo, la velocidad inicial de extracción de algunos de los componentes más volátiles, como el α-pineno y el α-terpineno, fueron más rápida que los valores experimentales, posiblemente por que se utilizó la Ley de Raoult para la presión de vapor, finalmente se dio lugar a la extracción de componentes ligeros y volátiles presentes en mayores cantidades.

Para la ***extracción termo-mecánica*** de AEs (EAE-EIC), descrito en los párrafos anteriores, se han planteado modelos basados en dos etapas principales de: calentamiento, caída de presión y transferencia de masa tipo Darcy (Allaf et al., 2013; Allaf & Allaf, 2014; Kristiawan et al., 2006).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*Etapa de calentamiento*: Calentamiento cinético en la superficie, cinética de condensación en la etapa de vacío y transferencia de calor y masa difusión en la matriz vegetal, representados por las Ecs. 64, 65, 66 y 67, respectivamente

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = \phi = \varphi A = k\lambda A\left(T_t - T_S\right) \tag{64}$$

$$\frac{dm_v}{dt} = kA_{eff}\left(T_t - T_S\right) \tag{65}$$

$$\vec{\varphi} = -\lambda_{eff} \cdot \vec{\nabla} T \tag{66}$$

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_{eff}\frac{\partial^2 \rho_w}{\partial r^2} \tag{67}$$

donde, $k$ es el coeficiente de condensación, $A$ la superficie de intercambio entre el calor y el producto [ $\mathrm{Kg}/\left(\mathrm{m^2 s\ K}\right)$ ]; $\lambda$ el calor latente de evaporación ( $\mathrm{J/Kg}$ ); $T_s$ la temperatura a la superficie de intercambio (de $T_i$ a $T_t$); $A_{eff}$ es la superficie de intercambio fractal efectiva entre el vapor condensado y el producto; $\lambda_{eff}$ es la conductividad efectiva por la evaporación/condensación en el material poroso (W/mK); $\rho_w$ la densidad aparente de agua en el material ( $\mathrm{Kg/m^3}$ ); $\rho_d$ la densidad aparente del material seco ( $\mathrm{Kg/m^3}$ ); $D_{eff}$ la difusividad efectiva del agua en el material seco ( $\mathrm{m^2/s}$ ).

*Etapa de caída de presión*. Se llevan a cabo la auto vaporización, la expansión, enfriamiento y procesos de transición vítrea; la cantidad de agua eliminada producto de la auto vaporización a través de la superficie de intercambio

$$m_v = m_d \frac{\left(C_{P,d} + W'C_{P,w}\right)\left(T_P - T_t\right)}{L} \tag{68}$$

Por caída de presión instantánea:

$$T_P \le T_e \tag{69}$$

Modificación del contenido de agua (% en base seca):

$$\Delta W = \frac{\left(C_{P,d} + W'C_{P,w}\right)\left(T_P - T_t\right)}{L} < 0 \tag{70}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

donde, $W'$ es el contenido inicial de agua incrementado en la cantidad condensada durante el calentamiento

*Etapa de transferencia de masa tipo Darcy*. Se considera la transferencia de membrana, la permeabilidad de un material poroso. La transferencia de vapor de la molécula volátil, cambio en la cantidad de vapor con el tiempo y el tiempo característico para la transferencia de masa de Darcy, se dan en las Ecs. 71, 72 y 73, respectivamente,

$$\dot{m}_{\mathrm{v}} = \frac{4\pi K}{\upsilon_m} \frac{\left(P_{globule} - P_{ext}\right)}{\left(\frac{1}{R_o} - \frac{1}{R_S}\right)} \tag{71}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{v}} = \dot{m}_{\mathrm{v,o}} \exp\left[ -\frac{3KRT}{\upsilon_{\mathrm{m}}} \frac{t}{MR_o^3\left(\frac{1}{R_o} - \frac{1}{R_S}\right)} \right] \tag{72}$$

$$\tau = \frac{MR_o^3\left(\frac{1}{R_o} - \frac{1}{R_S}\right)\upsilon_{\mathrm{m}}}{3KRT} \tag{73}$$

donde, K, es la permeabilidad ($\mathrm{m}^2$); $P_{globule}$ la presión total en el orificio, $P_{ext}$ es la presión externa (Pa); $R_0$ el radio glóbulo (m); R, es la constante universal de los gases.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# CAPÍTULO II

# PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

## 2.1 Identificación del problema

Convencionalmente los aceites esenciales (AEs) se extraen mediante hidrodestilación (HD) y destilación en corriente de vapor (DCV); estas técnicas han cambiado muy poco en el tiempo, utilizando fuente de energía proporcionado por agua en ebullición y vapor saturado respectivamente (León Méndez et al., 2015; Meziane et al., 2019). El proceso de EAE-DCV incluye la interacción sólido-gas, mientras que la EAE-HD implica una interacción sólido-líquido, en ambas, las mezclas de vapores generados deben condensarse seguido de decantación/separación de fases (Allaf et al., 2013; Suresh et al., 2021). Los problemas con estos procesos, están relacionados con la baja cinética de aislamiento, consumo energético elevado (Chemat et al., 2020; Friso et al., 2011) y la degradación térmica e hidrolítica de algunos compuestos insaturados y ésteres aislados (Turek & Stintzing, 2013), así como la pérdida de algunos compuestos volátiles y baja eficiencia en el extracción (Boutemak et al., 2009; Sintim et al., 2015; Verma et al., 2017; Z. D. Wang et al., 2018). En años recientes, el desarrollo de nuevas técnicas de extracción ha recibido mucha atención, debido a restricciones ambientales, la reducción de las aguas residuales y la necesidad de minimizar los costos de energía e incrementar la calidad del producto, entre ellas se tiene, la extracción asistida por microondas (EAM) (Bustamante et al., 2016), extracción de fluido supercrítico (EFS) y extracción asistida por ultrasonido (EAU) (Assami et al., 2012; Auta et al., 2018; Moncada et al., 2016). Se tiene un solo reporte referido al proceso de extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante (EAE-FVP), donde se manifiesta un aumenta en 45% el rendimiento alcanzado con arrastre de vapor (Palomino-Infante, 2016). Esta tecnología basada en pulsos de vapor en tiempos cortos y presiones superiores a la atmosférica, mecanismo termo-mecánico, que



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

facilita la ruptura de las cavidades celulares en la matriz vegetal y la liberación de los AEs para su posterior separación, considerándose esta tecnología como emergente.

Es escasa la información sobre modelamiento matemático del proceso de EAE-FVP, donde el enfoque de la DCV e HD, difusión, desorción y cinética de primer orden, exudación de los AEs de los tricomas glandulares, equilibrio vapor-líquido en la interfase y transferencia de masa de aceite en fase vapor (en la DCV e HD), dejan de ser los mecanismos controlantes, concibiéndose otros, como el efecto mecánico de la variación de presión en el material poroso seguido de calentamiento y enfriamiento molecular instantáneo, termodinámicamente un proceso isoentálpico (Ahammad & Alam, 2017; Koretsky, 2013), la inclusión de estos mecanismos a los balances de masa, validadas experimentalmente permiten evaluar el performance del equipo así como diseñar procesos a escala.

La optimización de procesos simples considera las metaheurísticas de clase para abordar problemas orientadas a encontrar los valores óptimos de los parámetros de un problema maximizando o minimizando una función objetiva (optimización simple o de un solo objetivo) teniendo una solución global para encontrar el óptimo (Gunst et al., 1996). Mientras que en un problema multiobjetivo, hay más de un objetivo, que podría estar en conflicto una de la otra, haciéndose más compleja la meta-heurística multiobjetivo (Golkarnarenji et al., 2019). En este dominio de análisis, están la mayoría de los problemas de la ingeniería química, influenciados por múltiples factores (variables manipuladas) que afectan a múltiples características de calidad (respuestas), por tanto, no es razonable optimizar cada función objetiva por separado, toda vez que, las condiciones óptimas para una respuesta pueden estar demasiado lejos de las condiciones óptimas para otras respuestas, así una mejora significativa en una respuesta puede deteriorar seriamente al menos una o varias de las respuestas restantes (Rangaiah & Bonilla-Petriciolet, 2013; Valderrama & Ruiz, 2018). Por otro lado, se tiene limitada información sobre la optimización multiobjetivo (MOO) y multirrespuesta (MRO) aplicado a la EAE-FVP. A pesar de que se cuenta con un gran número de técnicas de optimización, la mayoría de sus algoritmos son muy complejas (en términos matemáticos y estadísticos). El enfoque de optimización de deseabilidad que combina el análisis de la función de deseabilidad (DF) con el diseño de experimentos (DoE), se torna prometedora para el análisis de los procesos de extracción de AEs contenidas en matrices vegetales, por tanto, en la tesis se abordó un enfoque heurístico y de análisis multiobjetivo, para caracterizar el proceso



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

intensificado propuesto (EAE-FVP), a través de pruebas a escala banco, considerando factores como la presión de vapor saturado, el número de pulsos por ciclo, tiempo de extracción, tamaño promedio de las partícula de cáscara de *C. sinensis*, relacionándolo con el rendimiento global de aceite aislado y la calidad del AE en términos del contenido de los terpenoides.

## 2.2 Enunciados del problema

### 2.2.1 Problema general

¿Qué relación se presenta entre los modelos matemáticos y la variación de las condiciones operativas del proceso de extracción de aceites esenciales de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP) con el nivel de significancia del comportamiento cinético y dinámico, así como de la optimización de condiciones operativos del proceso de EAE-FVP?

### 2.2.2 Problemas Específicos:

¿Cuál es el nivel de representatividad del modelo matemático formulado considerando los mecanismos de transferencia con el comportamiento cinético y dinámico en la extracción de aceites esenciales de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante?

¿Cuáles son las condiciones operativas óptimas (presión de vapor saturado, número de pulsos por ciclo, tiempo de extracción, tamaño promedio de la cáscara) del proceso de extracción de aceite esencial de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante que maximicen el rendimiento global en aceite esencial extraído (g AE/100 g) y minimicen la relación terpeno: terpenoide (g:g) en el aceite esencial obtenido?

¿Comparando el rendimiento y la relación terpeno:terpeniode del aceite esencial extraído de la cáscara de *Citrus sinensis* por hidrodestilación y flujo de vapor pulsante, cuál ofrece una mejor performance?

## 2.3 Justificación

Los aceites esenciales (EAs), son mezcla de sustancias volátiles de origen natural caracterizada por poseer un fuerte olor, contenidas en plantas (almacenados en las células secretoras, cavidades, canales, células epidérmicas o tricomas glandulares) como metabolitos secundarios (Aziz et al., 2018; Can Başer & Buchbauer, 2021; González-Mas



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

et al., 2019). Por sus propiedades multifuncionales, motiva a la comunidad científica y compañías farmacéuticas realizar estudios básicos y aplicados relacionados a la caracterización, aislamiento y purificación de los componentes químicos y actividad biológica. Desde la antigüedad los AEs han sido usados en el embalsamamiento, preservación de alimentos, como antimicrobiano, analgésico, sedativo, antiinflamatorio, espasmódico, y anestésico (Chhikara et al., 2018; Elgharbawy et al., 2020; Nair S et al., 2018). Estudios recientes han confirmado sus propiedades farmacológicas como antibacterial, antivírico y fungicida, antioxidante, antiinflamatorio y antitumoral (Ishfaq et al., 2020; Lock et al., 2016). La calidad, el número de moléculas separadas y el rendimiento de los AEs aislados de matrices vegetales, son influenciadas por factores genéticos, fisiológicos, ambientales, y de procesamiento (Besombes et al., 2010a; Mateus et al., 2006), esta última, relacionada con los métodos de extracción y las condiciones de operación (Fitriady et al., 2017; Zheljazkov et al., 2016). Métricas que incentivan la mejora de los procesos convencionales y la exploración de procesos emergentes ambientalmente amigables, de mayor rendimiento y eficiencia.

El mercado mundial de los AEs representó USD 4,46 mil millones en 2016, y se proyecta que alcance los USD 11,19 mil millones para 2022. El principal exportador es India (14%), mientras que los principales importadores son Estados Unidos (24%), Francia (8,8%), Alemania (8,2%) y Reino Unido (6,6%) (Barbieri & Borsotto, 2018; Leffingwell, 2021). El 50% de la producción mundial de los AEs se usan en la industria alimentaria como saborizantes (principalmente bebidas), un 5% a 10% en fitoterapia y aromaterapia, el 20% al 25% en perfumería y 20% al 25% para el fraccionamiento de componentes aromáticos y química fina. Dentro de la categoría de fragancia, el 70% se utiliza en productos para el hogar, con otro 20% en artículos de tocador y artículos de aseo personal y el restante 10% para fragancias finas (perfumes). En el Perú, las exportaciones de AEs, resinoides y oleorresinas en el año 2019 fueron de US $ 15520,00 (mil dólares) mientras que las importaciones de US $ 4821,00 (mil dólares) respectivamente, representan 0,3% de las exportaciones mundiales para este producto, su posición relativa en las exportaciones mundiales es 35 (ITC, 2021), este análisis conlleva a la necesidad de promover proyectos conducentes al desarrollo de esta industria, entre otras la búsqueda de nuevos aromas, más exóticos y con propiedades seudo-farmacológicas, así como el desarrollo de nuevas tecnologías para el aislamiento de los AEs.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Los procesos para extraer los AEs, usados desde la antigüedad hasta el presente, han sido el prensado en frio, la HD, DCV y extracción con solventes (Aziz et al., 2018; Can Başer & Buchbauer, 2021; Rassem et al., 2016), obteniéndose una mezcla compleja de más de 200 componentes, principalmente terpenos y terpenoides, compuestos oxigenados, pigmentos, ceras y resinas; éstas posteriormente deben de pasar por una serie de etapas de acondicionamiento y refinamiento (filtración, destilación en vacío, extracción líquido-líquido, adsorción, etc.), para obtener productos más específicos y estables. Hoy en día, estos procesos son objetables, por su bajo rendimiento, alto costo y fundamentalmente por la diferencia en la calidad del AE inicialmente contenidos en la matriz vegetal, debido a la naturaleza química de éstas, al ser sometidos a condiciones rigurosas de temperatura y presión, en parte se desnaturalizan con la consecuente formación de compuestos que producen olores y sabores indeseables y/o adición de solventes que más tarde deben ser removidos (Arranz et al., 2015; Can Başer & Buchbauer, 2021; Zheljazkov et al., 2016). El desarrollo de nuevas técnicas de separación de los AEs ha recibido una predominante atención, por el incremento en el costo de la energía y políticas en la reducción de las emisiones de $CO_2$. Entre estos se tiene los procesos de EFS, EAU, EAM, procesos controlados a presión, extracción con agua subcrítica (EASC) y Extracción Enzimática Acuosa (EEA) (Assami et al., 2012; Chemat et al., 2012; Filly et al., 2014; Moncada et al., 2014; Q. Zhang et al., 2020), métodos que podría dar lugar a procesos más sostenibles, compactos, seguros, eficientes, con ahorro de energía y amigable con el medio ambiente; aún por las ventajas que muestran a escala laboratorio o piloto el desafío sigue en el escalamiento industrial (Allaf et al., 2013; Besombes et al., 2010a; Rezzoug & Louka, 2009). Tomando en consideración las métricas anteriores, se ha desarrollado la EAE-FVP, por su flexibilidad, la isentropía con cambios de presión y condiciones no muy rigurosas de temperatura, la reducción en el consumo energético y amigable con el medio ambiente se convierte en una alternativa tecnológica motivo de esta investigación.

La naturaleza compleja de matrices vegetales (porosidad interna y externa, dimensiones de la matriz sólida, localidad del aceite, etc.), es uno de los factores por las cuales se tiene pocos trabajos de modelamiento del comportamiento en la EAE-DCV, así como el hecho que la industria utiliza métodos tradicionales y da muy poca importancia al control y optimización del proceso. Estas tecnologías no están bien controladas ni optimizadas (es decir, no son eficientes energéticamente), por lo tanto, se requiere una comprensión fundamental de los procesos de extracción de aceite con fuente de vapor de agua. Desde



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

el punto de vista conceptual, la presente investigación aporta con el desarrollo de métodos de predicción y modelos matemáticos que reflejen la interacción de los cambios de presión, temperatura y el efecto isentrópico, considerando los fenómenos de transferencia de masa y calor, así como la termodinámica para la separación de vapor de agua-AE, con la finalidad de evaluar los efectos de los ciclos de flujo de vapor, presión de vapor, tiempo de aislamiento, tamaño de matriz vegetal de la muestra vegetal en el rendimiento y calidad del AE extraído. La concreción en un prototipo a escala banco, hace que este trabajo tenga carácter de innovación tecnológica, además de experimental porque se genera un importante número de datos de la dinámica y cinética de aislamiento de AE por flujo de vapor pulsante, constituyendo un aporte importante para sucesivos trabajos.

## 2.4 Objetivos

### 2.4.1 Objetivo general

Evaluar la relación que se presenta entre los modelos matemáticos y la variación de las condiciones operativas del proceso de extracción de aceites esenciales de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP) con el nivel de significancia del comportamiento cinético y dinámico, así como de la optimización de condiciones operativos del proceso de EAE-FVP.

### 2.4.2 Objetivos específicos

1. Establecer modelos matemáticos que describan adecuadamente la cinética y dinámica del proceso de aislamiento de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante;
2. Establecer las condiciones operativas óptimas [número de pulsos de vapor, tiempo extracción (min), presión de vapor saturado (bar) y tamaño de partícula ($cm^2$)] del proceso de extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP) que maximice el rendimiento (g AE/100 g) y minimice la relación de terpenos: terpenoides (g:g) del AE obtenido;
3. Comparar el rendimiento global de aceite esencia extraído (g AE/100g) y la relación terpeno:terpenoide de los aceites esenciales obtenidos de la cáscara de *C. sinensis* por los métodos de flujo de vapor pulsante e hidrodestilación.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## 2.5 Hipótesis

### 2.5.1 Hipótesis general

La variación de las condiciones operativas del número de pulsos, el tiempo extracción (min), la presión de vapor saturado (bar) y tamaño promedio partícula ($cm^2$) en la extracción de aceite esencial de la cáscara *de Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante tienen un efecto significativo en la cinética y dinámica del rendimiento (g AE/100 g b.s) de extracción y la relación de terpenos: terpenoides (g:g) del aceite esencial obtenido.

### 2.5.2 Hipótesis específicas

1. Los modelos cinéticos y de transferencia de masa que considera simultáneamente una extracción instantánea al inicio seguido de difusión lenta en la última etapa de extracción representan adecuadamente la extracción de aceite esencial de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante.
2. La optimización multiobjetivo (MOO) y multirrespuesta (MRO) basada en la función de deseabilidad, permite significativamente establecer las condiciones operativas óptimas [número de pulsos, tiempo extracción (min), presión de vapor saturado (bar) y tamaño promedio partícula ($cm^2$)] del proceso de extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por FVP maximizando el rendimiento en AE extraído (g AE/100 g) y minimizando la relación de terpenos: terpenoides del AE obtenido.
3. El rendimiento en aceite esencial extraído de la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante es significativamente mayor al obtenido por hidrodestilación mientras que la relación terpeno:terpenoide no varía significativamente.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# CAPÍTULO III

# MATERIALES Y MÉTODOS

## 3.1 Lugar de estudio

El trabajo de investigación, se suscribe en el ámbito de los Productos Naturales, Intensificación de Procesos, Modelamiento matemático y optimización de procesos.

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de Ingeniería Agroindustrial de la UNAMAD – Madre de Dios; laboratorio de cromatografía de la UNSAAC – Cusco. Los frutos de naranja dulce (*Citrus sinensis* L Osbeck) del Km 63.5 carretera Interoceánica sur Puerto Maldonado – Cusco, del Sr. Mario Alagón, Anexo A.

## 3.2 Población y tamaño de la muestra

En este estudio, el tamaño de la población y muestra son las mismas y según el plan experimental (22 experimentos) y la capacidad (5 Kg muestra/lote) del módulo de EO-FVP construido para este propósito, fueron necesarios 1000 Kg de fruto de *C. sinensis* maduros y sin signos de lesión o infección.

## 3.3 Métodos

### 3.3.1 Desarrollo experimental

El conjunto de pruebas experimentales llevadas a cabo para determinar los parámetros de los modelos matemáticos para la EAE-HD y EAE-FVP han seguido la secuencia de la Figura 14, así como las siguientes etapas:

1. Pretratamiento de fruto y obtención de la cáscara de *C. sinensis*;
2. Determinación de la composición química de los AEs contenidos la cáscara de *C. sinensis*, extraídos por hidrodestilación usando un equipo de Clevenger



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

ejecutado en vidrio borosilicatado (World Health Organization, 2003). Analizados por GC-MS (Adams, 2017; Marriott et al., 2001)

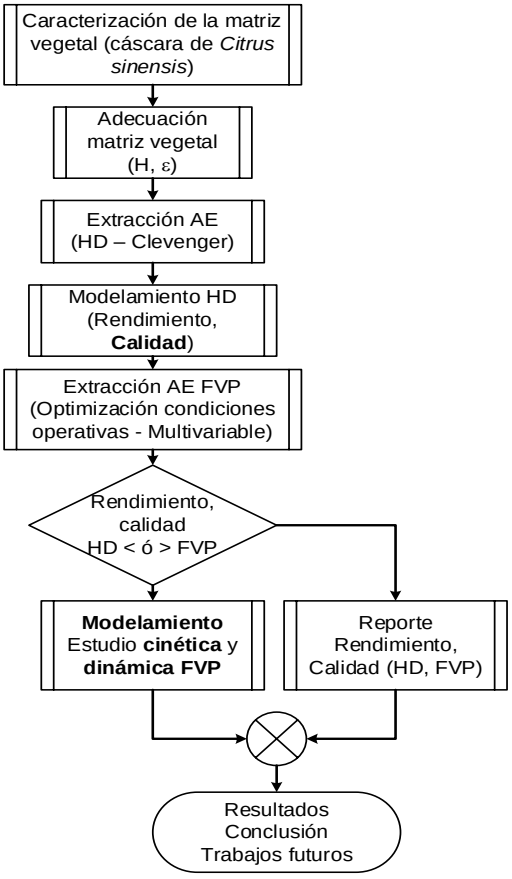



*Figura 14*. Secuencia del estudio para la extracción de AE por flujo de vapor pulsante (FVP)

3. Determinación de la humedad de la cáscara por destilación (Pimentel et al., 2006), utilizando un equipo compuesto por un matraz de 500 mL con calentador eléctrico, un receptor graduado Dean-Stark y un condensador. La cantidad de muestra para cada ensayo fue de $20 \pm 0{,}2$ g con tamaños promedios de 0,2 $cm^2$. Se ha utilizado como solvente 100 mL de tolueno y un tiempo de destilación de 2 horas hasta que, el agua se haya retirado de la muestra. La humedad de la muestra se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{Humedad } (\%) = \frac{\text{Volúmen de agua}\,(\text{mL}) \times 99{,}7}{\text{Peso de la mestra fresca}\,(\text{g})} \tag{74}$$

donde, 99,7 es la densidad del agua a 20 °C.

4. Extracción de AE contenido en la cáscara de *C. sinensis* por HD y establecimiento del modelo matemático que mejor ajuste la cinética de la extracción;



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

5. Determinación de las condiciones operativa óptimas de la extracción de AE contenido en la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP), mediante optimización multiobjetivo (MOO) y respuesta multirrespuesta (MRO) basado en la *función de deseabilidad*, según esquema de la Figura 15.

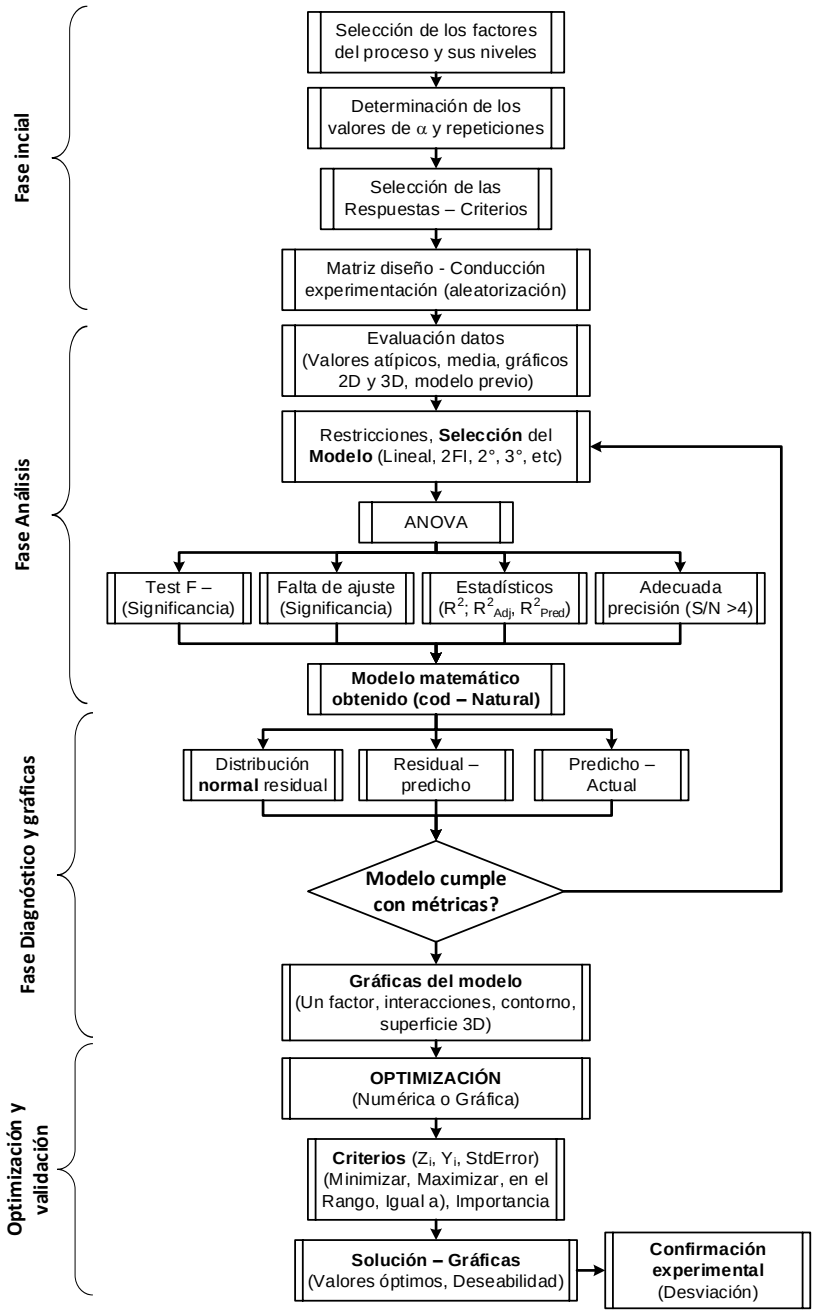



*Figura 15*. Secuencia lógica de la MOO y MRO con DoE

6. Modelamiento matemático de la cinética y dinámica del proceso EAE-FVP contenidos en la cáscara de *C. sinensis*, según esquema de la Figura 16.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

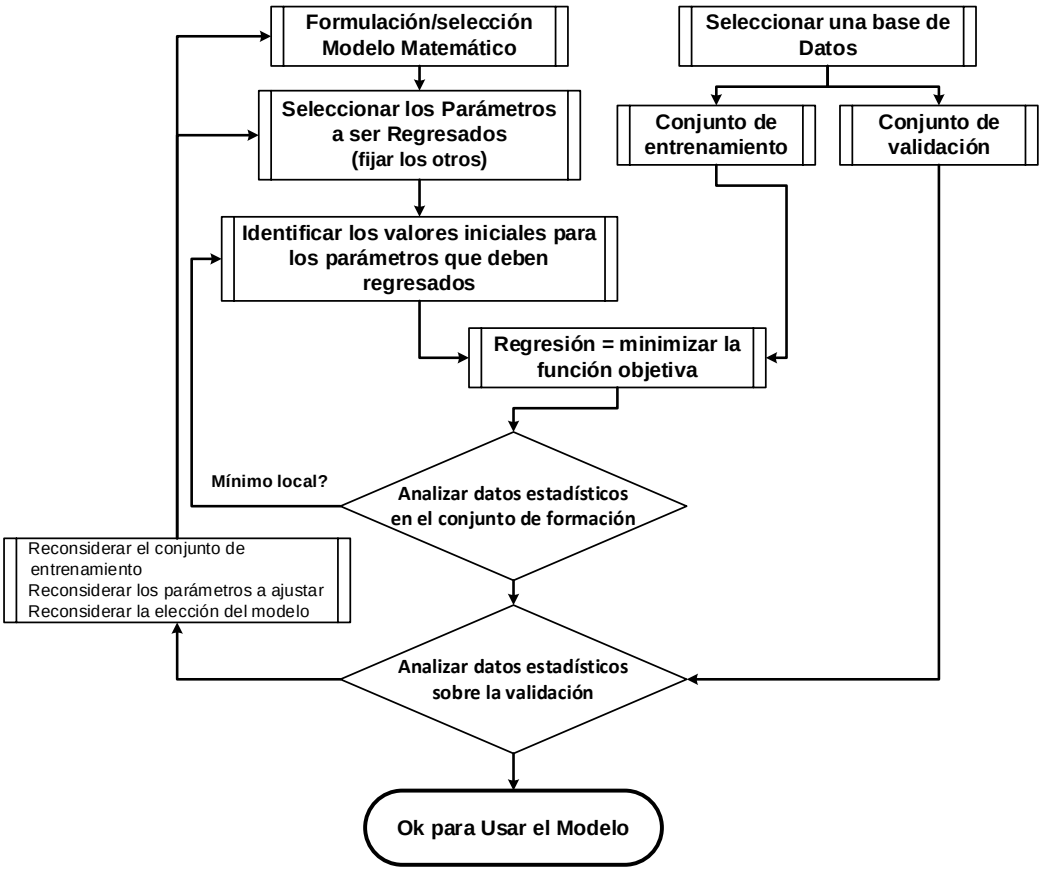



*Figura 16*. Secuencia lógica para el modelamiento de la cinética y dinámica para la EAE-FVP

### 3.3.2 Extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por hidrodestilación

El equipo utilizado para la hidrodestilación (HD) de AEs contenidos en la cáscara de *C. sinensis*, se muestra en la Figura 17. Con el fin de establecer un protocolo aplicable a la cáscara de *C. sinensis*, se llevaron a cabo varias corridas experimentales preliminares. La cantidad de cáscara tratado, la duración de la HD, así como la cantidad de agua a utilizar son los parámetros que se han ido modificando a lo largo de los experimentos para encontrar las condiciones adecuadas entre cada uno de ellos.

Para cada experimento realizado, se introdujeron 101,234 ± 0.01 g y 100,252 ± 0,01 g de cáscara con humedades iniciales de 7,05 ± 0,01 % y 6,50 ± 0,01 % respectivamente, con tamaños promedio de 0,5 ± 0,1 $cm^2$, los cuales se trasvasaron en un balón de 2000 mL, añadiendo c.a. 1000 mL agua destilada, recomendado por la farmacopea europea (razón muestra solvente, 1:10 g/mL), llevándose a ebullición, utilizando manta calefactora de 1000 watt para calentamiento, controlado con un sistema de control de lazo cerrado tipo PID: controlador digital de temperatura, sensor Pt-100 y elemento final de control accionado por un relé de estado sólido (SSR) 220



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

V 25 A, monofásico conectado a la resistencia eléctrica. Fijándose la temperatura en el hervidor (balón de destilación) a un valor 10 °C por encima de la temperatura de ebullición del agua en Puerto Maldonado (97,5 °C).

El tiempo de extracción se contabiliza después de observar la primera gota de AE. La destilación comienza después de un tiempo de calentamiento de 10 a 20 min y la condensación se asegura con el flujo continuo con agua refrigerada a 5 °C a través del condensador tipo bolas. Gracias al sistema de reflujo de agua floral, la cantidad de agua en el matraz es casi la misma durante toda la destilación. El AE obtenido se separa del agua por decantación, se seca con sulfato de sodio anhidro y luego se pesa para calcular el rendimiento de extracción en relación con la masa de la cáscara en base seca. Los aceites esenciales se almacenan en refrigeración, en un frasco de vidrio color ámbar, protegidos de la luz y a una temperatura de c.a. 4 °C. No se utiliza disolvente orgánico durante este protocolo.

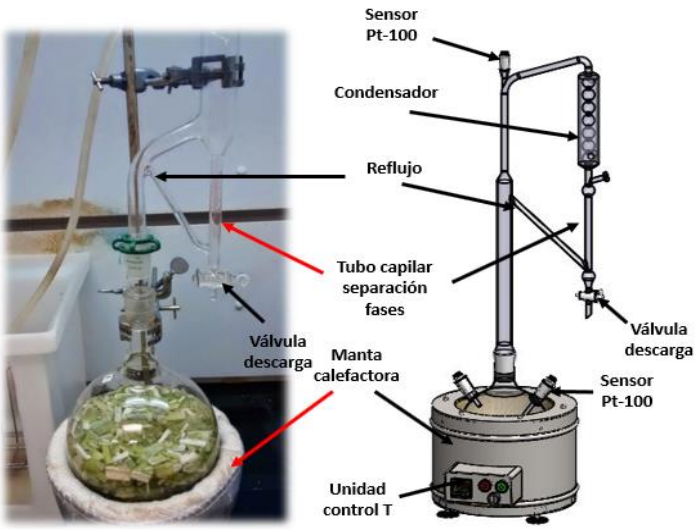



*Figura 17*. Equipo Clevenger para hidrodestilación de AEs

Para establecer la cinética de extracción de AE, se realiza lecturas de la altura de aceite almacenada en el capilar de Clevenger en lapsos de dos (02) minutos, por un período de 180 minutos. El diámetro interno del tubo capilar de vidrio tiene 6 mm, y escala longitudinal dividido por milímetros.

El rendimiento de extracción de aceite esencial ($\eta_{HD}$) se estima mediante la relación de masa del aceite esencial y la cáscara en base seca. Se expresa en porcentaje (%) y se calcula a partir de la siguiente relación:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\eta_{HD} = \frac{m_{AE}}{m_d\left(1 - X_m\right)} \tag{75}$$

donde, $m_{AE}$, es la masa de aceite esencial obtenido después de la destilación (g)

$m_d$, es la masa de la cáscara de *C. sinensis* (g)

$X_m$, es el contenido de humedad inicial en la cáscara (g $H_2O$ /100 g)

### 3.3.3 Modelamiento de la cinética de extracción de aceites esenciales por hidrodestilación

El protocolo del proceso de HD descrito en el apartado 3.3.2.1, se utiliza para realizar la lectura de la altura de AE en el capilar del Clevenger en función del tiempo, luego estimar el volumen del aceite y finalmente la cantidad másica de AE extraído por HD. Para la conversión de volumen a masa, se utilizó la densidad promedio del AE.

Para el modelamiento de la cinética EAE-HD, se basó en trabajos de Sovová H.et al. (2006), Nazlina Z. (2017) y Milojević et al. (2013), considerando las suposiciones:

a. El agua y la cáscara de *C. sinensis* en el hervidor del destilador están perfectamente mezcladas;
b. El AE obtenido, se considera como un solo componente;
c. Las partículas de la cáscara son isotrópicas, de igual tamaño, forma y contenido inicial de aceite esencial ( $m_{AE_0}$ );
d. El coeficiente de difusión efectivo ( $D_{eff}$ ) a través de las cáscaras es constante;
e. Insignificante resistencia a la transferencia de masa de los AEs en la superficie externas de las partículas de cáscara;
f. El aceite esencial y el agua floral son completamente inmiscibles;
g. Una fracción del AE se encuentra en las superficies externas del flavedo particulado, $m_{f_0}$ y el resto se distribuye uniformemente en la cáscara de la naranja ($1 - m_{f_0}$ );
h. El aislamiento del AE se produce a través de dos mecanismos simultáneos: i) El "lavado" del AE de las superficies externas de la cáscara y ii) la difusión del AE desde el interior de la cáscara particulada hacia la superficie externa. Según Sovová et al. (2006), Milojevic et al. (2008) y Semerdjieva et al. (2019), para



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

ambos procesos, se supone que la cinética es de primer orden con respecto al AE en el pericarpio de *C. sinensis*:

$$-\frac{dm_p}{dt} = k\ m_p \tag{76}$$

donde, $m_p$ concentración promedio AE en las cáscaras (g/100 g) en el momento t, y

$k$, es la constante de velocidad del proceso.

i. La cantidad de AE disponible para HD corresponde a la cantidad de AE destilado hasta la saturación:

$$m_{AE_0} = m_\infty \tag{77}$$

donde, $m_{AE_0}$ es la concentración inicial promedio de AE en la cáscara, y

$m_\infty$ es la cantidad de AE destilado hasta la saturación (g AE/100 g).

Integrando la Ec. 76, se establece las ecuaciones para el lavado y la difusión,

$$\frac{m_{P_1}}{m_\infty} = e^{-k_1\ t} \tag{78}$$

$$\frac{m_{p_2}}{m_\infty} = e^{-k_2\ t} \tag{79}$$

donde, $k_1$ y $k_2$, son las constantes de velocidad para los procesos de lavado y difusión.

Con base en el supuesto h), la cantidad total de aceite esencial que permaneció en la cáscara de *C. sinensis* hasta el momento t es el siguiente:

$$\frac{m_p}{m_\infty} = m_{f_0}\left(\frac{m_{p_1}}{m_\infty}\right) + \left(1 - m_{f_0}\right)\left(\frac{m_{p_2}}{m_\infty}\right) \tag{80}$$

La cantidad de AE recuperado hasta el momento t, $m$, se relaciona con la cantidad de AE presente en las cáscaras particuladas, mediante la siguiente ecuación:

$$m = m_\infty - m_p \tag{81}$$

Combinando las Ecs. 80 y 81, se deriva la siguiente ecuación:

$$\frac{m}{m_\infty} = 1 - m_{f_0} e^{-k_1 t} - \left(1 - m_{f_0}\right) e^{-k_2 t} \tag{82}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

La Ec. 82, representa la variación del contenido adimensional de AE extraído de la cáscara de *C. sinensis* con el progreso de la extracción ($\zeta_{HD}$), los parámetros del modelo, $m_{f_0}, k_1$ y $k_2$ se calculan ajustando los datos experimentales de $m/m_\infty = \zeta_{HD} = f(t)$ utilizando el Algoritmo Levenberg – Marquardt (Bilski et al., 2020; Moré, 1978), que se detalla en el Anexo C.

j. Asumiendo que el lavado de AE en la superficie del pericarpio es muy rápido e instantáneo ($k_1 \to \infty$), seguido de la difusión, la Ec. 82, se simplifica

$$\zeta_{HD} = 1 - \left(1 - m_{f_0}\right) e^{-k_2 t} \tag{83}$$

k. Cuando los datos experimentales de $\zeta_{HD} = f(t)$, presentan comportamiento sigmoidal, con variación de AE desde un valor asintótico más bajo $A_1$, hasta un valor alto $A_2$, representando curvas sigmoidales de Boltzmann, según:

$$\zeta_{HD} = \frac{m}{m_\infty} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\dfrac{t - t_0}{T_1}\right)} \tag{84}$$

donde, $m/m_\infty$ , proporción de la variación de AE en el tiempo t y AE cuando t = ∝.

$t_0$ , momento donde rendimiento de AE está a medio camino;

$T_1$ es la pendiente de la curva, corresponde a la constante de tiempo de difusión;

$A_1$, $A_2$ son las constantes de ajuste, que corresponden al valor inicial y final

l. Modelo Gompertz

$$\zeta_{HD} = \frac{m}{m_\infty} = A \exp\left[-\exp\left(-k\left(t - t_c\right)\right)\right] \tag{85}$$

donde, $m/m_\infty$ , proporción de la variación de AE en el tiempo t y AE cuando t = ∝.

$t_c$ , momento del rendimiento de AE está a medio camino;

$A$ es la amplitud del rango de extracción AE por hidrodestilación; y

$k$ son las constantes de ajuste, que corresponde a la cinética de extracción

m. Modelo GammaCDF (Función de distribución acumulativa Gamma de cuatro parámetros) (Da Silva et al., 2022; Dao et al., 2021a)

$$\zeta_{HD} = \frac{m}{m_\infty} = m_{p_0} + \frac{A_1}{b^a\ \Gamma(a)} \int_0^t T^{a-1} e^{-t/b} dt \qquad t > 0 \tag{86}$$

donde: $m_{P_0}$, $A_1$, $a$, $b$ son los parámetros del modelo: desplazamiento, amplitud, forma, y escala.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

### 3.3.4 Optimización multiobjetivo y multirrespuesta de la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante

Para el análisis de la operatividad de la EAE-FVP, se consideran las variables independientes: número de ciclos de pulsos de vapor ($Z_1$), el tiempo total de extracción ($Z_2$, min), la presión de vapor saturado del pulso ($Z_3$, bar) y el tamaño promedio de la cáscara ($Z_4$, $cm^2$) Tabla 3. Las variables respuesta fueron el rendimiento de AE extraída, $\eta_{SPF}$ (g EO/100 g b.s.) y la relación de terpenos: terpenoides, $\xi_{SPF}$ (%: %) contenidos en el AE obtenido, Tabla 4. La optimización multiobjetivo (MOO) y multirrespuesta (MRO), establecer las condiciones operativas óptimas que maximice $\eta_{SPF}$ y minimice $\xi_{SPF}$, Fig. 15.

Algunas de las variables consideradas como constantes: cantidad de muestra en los ensayos para presiones de 1; 1,5; 2,0 y 2,5 bar fueron 5,01; 5,1; 5,05 y 5,12 Kg respectivamente, así como las humedades de las cáscaras de 7,85; 8,02; 7,5 y 7,75 % respectivamente, con estos datos se calculas la masa de la cáscara utilizando en base seca para cada ensayo según las presiones de trabajo.

Se ha utilizado la metodología de superficie respuesta (MSR) para abordar el problema, estableciéndose un modelo empírico apropiado considerando las funciones objetivas ($\eta_{SPF}$ y $\xi_{SPF}$) y las variables independientes, Ec. 87. Según Montgomery et al., (2017), los diseños de superficie respuesta producen un buen ajuste del modelo a los datos MRO, proporcionan suficiente información para probar la falta de ajuste y ofrecen una estimación del error puro de los experimentos (Iqbal, 2013; Mongomery, 2017). Se ha adoptado un *diseño multiparámetro completamente al azar*, del tipo superficie respuesta ajustando a un modelo polinomial modificado (Ec. 87), utilizando Design Expert 13.0.5.0 v. educativa.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i Z_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ i<j}}^{n} \beta_{ij} Z_i Z_j + \sum_{i=0}^{n} \beta_{ii} Z_i^2 + \varepsilon \qquad (87)$$

donde, $Y$, es el vector de las variables respuesta, $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$;

$Z_i$, son los fatores o variables independientes en el estudio: $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$

$\beta_i$, $\beta_{ij}$, $\beta_{ii}$ son los coeficientes de la interacción y los términos lineales, interacciones y cuadráticos respectivamente



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Para estimar los parámetros de la Ec. 87, el plan experimental debe asegurar que todas las variables del proceso varíen al menos tres niveles en cada factore, tal como se observa en la matriz de diseño, Tabla 5. Así mismo, según Lawson et al. (2016), encontrar la mejor ecuación, significa que debemos determinar los mejores valores de los coeficientes en la Ecuación 88, para un conjunto particular de datos experimentales (Lawson & Erjavec, 2016). El *método de los mínimos cuadrados* (SL), considera minimizar la función objetiva, (la *suma de cuadrados del error*, SSE), según

$$SEE = \sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f\left(Z_i\right)\right]^2 = \sum_{i=1}^{n}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2 \tag{88}$$

Tabla 3

*Matriz de factores y sus niveles de estudio EAE-FVP*

| Factores | Nombre | Unidades | Cambio | Niveles | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Inferior | Superior |
| $Z_1$ | Número de pulsos de vapor | | Leve | 21,0 | 85,0 |
| $Z_2$ | Tiempo de extracción | min | Leve | 20,0 | 54,0 |
| $Z_3$ | Presión de vapor saturado | bar | Fuerte | 0,5 | 2,5 |
| $Z_4$ | Tamaño promedio partícula | $cm^2$ | Leve | 0,3 | 2,6 |

Tabla 4

*Matriz de respuestas*

| Respuesta | Nombre | Unidades |
|---|---|---|
| $\eta_{SPF}$ | Rendimiento en AE extraído | g AE/100 g b.s |
| $\xi_{SPF}$ | Relación cantidad terpeno: terpenoide en el AE | g /g |

La expresión matricial de la Ec. 87, facilita el establecimiento de los coeficientes del modelo

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Z}\,\boldsymbol{\beta} + \varepsilon \tag{89}$$

donde, $\mathbf{Y} = \left(y_1, y_2, \ldots, y_n\right)^{\mathrm{T}}$,

$\mathbf{Z}$ es la matriz de dimensión $n \times p$ cuya *k*-ésima fila es $f^T\left(Z_{ii}\right)$, y

$\boldsymbol{\varepsilon} = \left(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_n\right)^{\mathrm{T}}$.

Los valores de los coeficientes que minimizan la SSE vienen dados por



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = \left[ \left( \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \mathbf{Z} \right)^{-1} \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \right] \mathbf{Y} \tag{90}$$

La variabilidad de los coeficientes $\boldsymbol{\beta}$ está dada por

$$Var\left( \hat{\boldsymbol{\beta}} \right) = \left( \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \mathbf{Z} \right)^{-1} \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \left( \sigma^2 \mathbf{I}_n \right) \mathbf{Z} \left( \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \mathbf{Z} \right)^{-1} = \sigma^2 \left( \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \mathbf{Z} \right)^{-1} \tag{91}$$

La variabilidad en la predicción del modelo $\hat{y}(\mathbf{Z})$, será

$$\mathrm{Var}\left( \hat{y} \right) = \mathbf{Z}_0 \left( \mathbf{Z}^{\mathrm{T}} \mathbf{Z} \right)^{-1} \mathbf{Z}_0^{\mathrm{T}} \sigma^2 \tag{92}$$

Al elegir el diseño adecuado, el tamaño de la varianza de la predicción se basa en la matriz de diseño $\mathbf{Z}$. Esto facilita la determinación de las cantidades de respuesta óptimas para obtener el valor óptimo de $\hat{y}(Z)$ sobre la región de diseño □ .

Para examinar la significancia estadística de la falta de ajuste de los parámetros $\mathbf{Z}$ respecto a las respuestas $\mathbf{Y}$, utilizamos el análisis de regresión y ANOVA, donde el cuadrado medio es una estimación de la varianza de la población; se obtiene dividiendo la suma de cuadrados por el número correspondiente de grados de libertad. El valor F compara el cuadrado medio con el cuadrado medio residual. El valor p correspondiente (Prob> F) es la probabilidad de obtener un valor F igual o más extremo al que observamos en nuestra muestra asumiendo que la hipótesis nula es verdadera (no hay diferencia significativa de los efectos de los factores).

Una vez, formulado el modelo matemático, se procede a la optimización MOO y MRO, basado en la metodología de la función de deseabilidad (Hefnawy et al., 2012; Vera Candioti et al., 2014), cuya función objetiva a optimizar es,

$$\text{Optimizar } \left[ \hat{y}_1(\mathbf{z}), \hat{y}_2(\mathbf{z}), \ldots, \hat{y}_m(\mathbf{z}) \right] \tag{93}$$

Sujeto a: $\mathbf{z} \in \Omega$

Donde $\mathbf{z}$ es un vector de variables de entrada $\mathbf{z} = \left( Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 \right)$ y Ω es una región experimental de $\mathbf{z}$. $\hat{y}_j$ (j = 1, 2, …, m) es la función de respuesta ajustada de la $j^{th}$ variable de respuesta $y_j$, y m es el número de respuestas en el estudio ($\eta_{SFP}$, $\xi_{SFP}$).

Tabla 5

*Diseño experimental completamente aleatorizado y dispersado* (*escala codificada*)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

| Corrida | $Z_1$ Número Pulsos | $Z_2$ Tiempo extracción (min) | $Z_3$ Presión vapor saturado (bar) | $Z_4$ Tamaño partícula (cm2) | $\eta_{SPF}$ (g AE/100 g) | $\xi_{SPF}$ (g:g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,781 | 0,765 | -0,3 | 0,478 | | |
| 2 | 1,0 | 0,882 | -0,5 | 0,565 | | |
| 3 | -1,0 | 0,765 | -0,5 | 0,304 | | |
| 4 | 0,656 | 0,706 | -0,5 | 0,304 | | |
| 5 | 1,0 | 0,765 | -1,1 | 1,00 | | |
| 6 | 1,0 | 1,0 | -1,1 | 0,913 | | |
| 7 | 0,219 | 0,059 | 0,0 | -1,00 | | |
| 8 | -0,75 | -1,0 | 1,0 | -0,913 | | |
| 9 | 0,063 | -0,118 | 0,5 | -0,565 | | |
| 10 | 0,688 | 0,176 | 0,0 | -0,217 | | |
| 11 | -0,406 | -0,882 | 1,0 | -0,739 | | |
| 12 | 0,531 | 0,059 | 0,0 | -0,217 | | |
| 13 | -0,969 | 0,294 | -0,3 | 0,304 | | |
| 14 | 0,281 | -0,059 | 0,0 | -0,391 | | |

Las dos funciones objetivas establecidas,

$$\begin{aligned}\hat{y}_1(\mathbf{z}) &\equiv \eta \equiv f(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)\\ \hat{y}_2(\mathbf{z}) &\equiv \chi \equiv g(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)\end{aligned} \tag{94}$$

Para maximizar el $\eta_{SFP}$ en AE extraído por FVP, la deseabilidad individual $d_j(\mathbf{z})$ es

$$d_j(\mathbf{z}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \hat{y}_j(\mathbf{z}) \le y_j^{\min} \\ \left(\dfrac{\hat{y}_j(\mathbf{z}) - y_j^{\max}}{y_j^{\max} - y_j^{\min}}\right)^{S_j} & \text{si } y_j^{\min} \le \hat{y}_j(\mathbf{z}) \le y_j^{\max} \\ 1 & \text{si } \hat{y}_j(\mathbf{z}) \ge y_j^{\max} \end{cases} \tag{95}$$

Mientras que para minimizar la relación del contenido de terpeno: terpenoide en el aceite esencial obtenido, la deseabilidad individual es,

$$d_j(\mathbf{z}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \hat{y}_j(\mathbf{z}) \le y_j^{\min} \\ \left(\dfrac{y_j^{\min} - \hat{y}_j(\mathbf{z})}{y_j^{\max} - y_j^{\min}}\right)^{t_j} & \text{si } y_j^{\min} \le \hat{y}_j(\mathbf{z}) \le y_j^{\max} \\ 0 & \text{si } \hat{y}_j(\mathbf{z}) \ge y_j^{\max} \end{cases} \tag{96}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

donde $y_j^{min}$ y $y_j^{max}$ denotan los valores mínimos y máximos para $\hat{y}_j$, respectivamente. Los parámetros $s_j$ y $t_j$ determinan la forma de la función de deseabilidad.

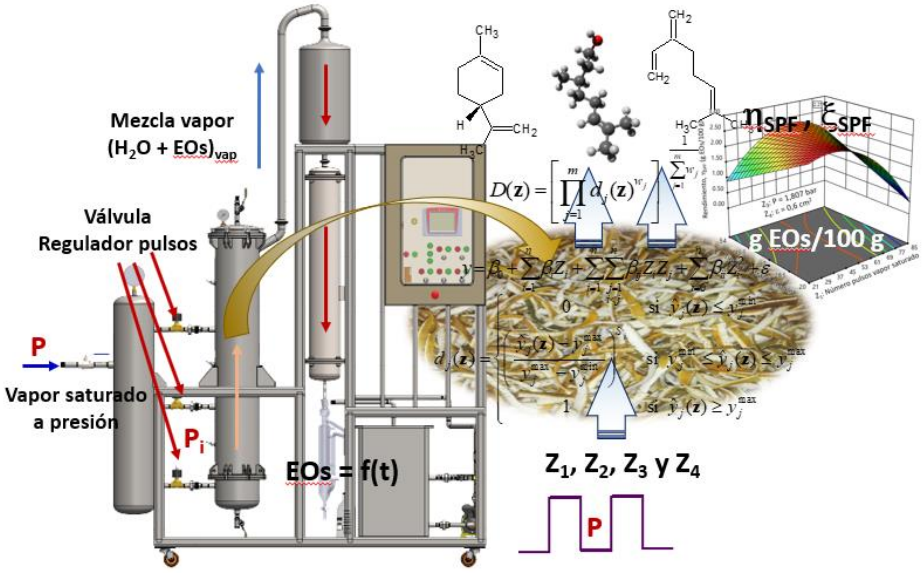



*Figura 18.* Representación esquemática de las variables de estudio para MOO y MRO

La deseabilidad general (D), al cual se incorpora los pesos, basada en el concepto de la media geométrica , se determina con la siguiente ecuación:

$$D(\mathbf{z}) = \left(d_1^{w_j} \times d_2^{w_j} \times d_3^{w_j} \times d_4^{w_j}\right)^{\frac{1}{\sum_{j=1}^{m} w_j}} = \left[\prod_{j=1}^{m} d_j(\mathbf{z})^{w_j}\right]^{\frac{1}{\sum_{j=1}^{m} w_j}} \quad (97)$$

donde, $w_j$ un peso relativo entre m respuestas.

Las restricciones consideradas para la optimización de la función objetiva de múltiples respuestas según la función de deseabilidad,

$$\begin{aligned} Z_{\min}^1 \le Z_1 \le Z_{\max}^1 \qquad & \eta_{SPF_{\min}} \le \eta_{SPF} \le \eta_{SPF_{\max}} \\ Z_{\min}^2 \le Z_2 \le Z_{\max}^2 \qquad & \xi_{SPF_{\min}} \le \xi_{SPF} \le \xi_{SPF_{\max}} \\ Z_{\min}^3 \le Z_3 \le Z_{\max}^3 & \\ Z_{\min}^4 \le Z_4 \le Z_{\max}^4 & \end{aligned} \quad (98)$$

### 3.3.5 Extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante

Para estudiar y optimizar la extracción de AE contenido en la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP), consideramos como un sistema multirrespuesta y multiobjetivo. Se utilizó un módulo a escala banco construido para tal propósito (Fig. 19), el mismo que se componente de cinco elementos principales:



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

1. Generador eléctrico de vapor saturado a presión máxima de 5 bar y flujo constante de vapor saturado;
2. Cámara de extracción alojado en el módulo extractor FVP.
3. Sistema de amortiguamiento y alimentación de vapor saturado generada en el calderín a la cámara de extracción;
4. Sistema de condensación con cámara de expansión y condensador vertical total;
5. Separador de fases tipo florentino con sistema de refrigeración enchaquetado;
6. Sistema de monitorio y control de procesos (PLC-HMI).

#### 3.3.5.1 Módulo de extracción por flujo de vapor pulsante

El módulo de EAE-FVP, consiste en una cámara de extracción sólido-vapor cilíndrico ejecutado en acero inoxidable AISI 304 soportado en una estructura base (1). El diámetro y altura de la cámara son de 22,5 cm y 103,5 cm respectivamente, con un volumen de 50 litros, aislada con lana mineral y chapa metálica en acero inoxidable 304. Equipado con tres difusores de vapor (inyectores de vapor) y soportes con base perforada para las muestras de cáscara de *C. sinensis*. A través de los difusores de anillo tubular, el vapor saturado se inyecta directamente a la matriz vegetal a presiones hasta de 5 bar (0,5 MPa). La cámara de extracción está equipada con un manómetro tipo Bourdon con pie de glicerina para registrar la presión, con una precisión de 1/20 bar; cinco sensores de temperatura resistivos Pt-100 de tres hilos con una precisión de ± 0,1 °C, ubicados en la entrada vapor, tres en la cámara con sondas a distintas profundidades y uno a la salida de la mezcla de vapor.

La cámara de extracción se alimenta con vapor saturada a presión proveniente del calderín eléctrico (2). El vapor se inyecta por los laterales de la cámara cilíndrica a través de tuberías de acero inoxidable 304 de 1/2 pulgada Sch-40, y el flujo de vapor es controlado por válvulas tipo globo accionadas por solenoides 220 VAC 60 Hz, abriendo y cerrando el paso de vapor; este sistema permite controlar los ciclos de pulsos de vapor, según el plan experimental programado en el PLC (3). La presión de vapor saturado proveniente del calderín, se controla con una válvula de globo instalada a la entrada del distribuidor/amortiguador de vapor (4). Las muestras de cáscara (c.a. 5 Kg) con



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

distintos tamaños (0,3 a 2,6 $cm^2$) se alimenta por el extremo superior de la cámara y los condensados se evacuan por una válvula de condensado instalado en la tapa inferior de la cámara de extracción.

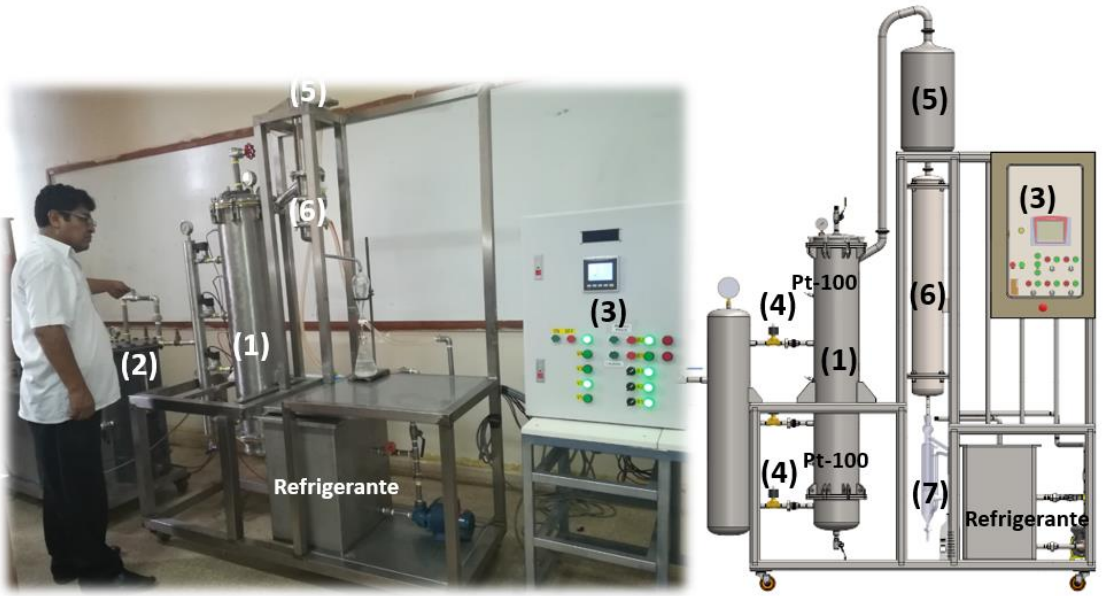



*Figura 19*. Módulo de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante

La cámara cuenta con una tubería de salida de la mezcla de vapor de agua + aceite esencial ubicado en el lateral superior con dirección al condensador. El condensador, construido en acero inoxidable AISI-304, consta de una cámara de expansión refrigerada con serpentín por el interior (5), y un condensador vertical de tubo–coraza (6), que permiten la condensación de los flujos de mezcla de vapor evacuados desde la cámara de extracción. La temperatura de entrada de refrigerante al condensador se mantiene a 5 °C, a través de un chiller que bombea una mezcla de agua y glicerina en circuito cerrado. El condensado producido, pasa al separador de fases tipo florentino (7), ejecutado en vidrio borosilicatado, que consta de una columna de separación y retención de AE refrigerado con escala de 1 mm y un rango de 25 cm de altura, diámetro interno de 29 mm y una cámara de amortiguamiento con evacuación por desnivel de agua floral. La lectura del incremento de altura del aceite esencial en la columna de separación, se realiza con un cámara digital instalado para tal propósito.

Los ciclos de pulsos de vapor, produce una caída abrupta de presión ( $\Delta P/\Delta t$ ) en la cámara de extracción, con la apertura y cierre de la válvula solenoide con tiempos de respuesta muy cortas, estableciéndose en la cámara un descenso de



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

presión por debajo de la presión atmosférica de operación, y un incremento súbito a la presión de trabajo cuando la válvula vuelve a abrirse. El módulo EAE-FVP, está controlado desde un tablero de control IP65 (3), que consta de un PLC+HMI Unitronic Visio 350, módulos de: expansión analógicos, de temperatura, de carga y comunicaciones.

#### 3.3.5.2 Procedimiento de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante

El protocolo para la extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis* por FVP, se lleva a cabo en cuatro etapas distintas y sucesivas, Figura 20, según:

**a. Inicio y estabilidad a condiciones ambientales (a)**

Cuando la muestra es colocada en la cámara de extracción, se enciende el equipo desde el tablero de control, registrándose la temperatura correspondiente a las condiciones ambientales de Puerto Maldonado, Perú.

**b. Inyección de vapor saturado a presión (b)**

Según el plan experimental, la presión de vapor saturado se regula en el distribuidor/amortiguador de vapor (4) con la válvula de globo a la salida del caldero/entrada del distribuidor (4.a). Estabilizada el set-point de referencia, súbitamente se abre la válvula de globo accionada con un solenoide dejando pasar el flujo de vapor a la cámara, logrando una estabilidad en tiempo muy corto (≈ 2 a 5 s) (sección b de la Fig. 20).

**c. Mantenimiento a presión /temperatura ( $P_{FVP}/T_{FVP}$ ) de trabajo (c)**

Logrado una inyección constante de vapor saturado a la presión de trabajo, se conserva por un tiempo $t_{FVP}$ manteniendo abierto la válvula accionado por el solenoide, extrayendo y arrastrando los componentes volátiles contenidos en la cáscara a la corriente de vapor. El tiempo de tratamiento ( $t_{FVP}$ ) se cuenta desde el momento en que se alcanza la presión de ajuste ( $P_{FVP}$ ), registrándose la temperatura con los sensores $T_1$, $T_2$, $T_3$, y $T_4$. Esta condición se mantiene constante durante toda esta etapa (c) en la Fig. (20).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

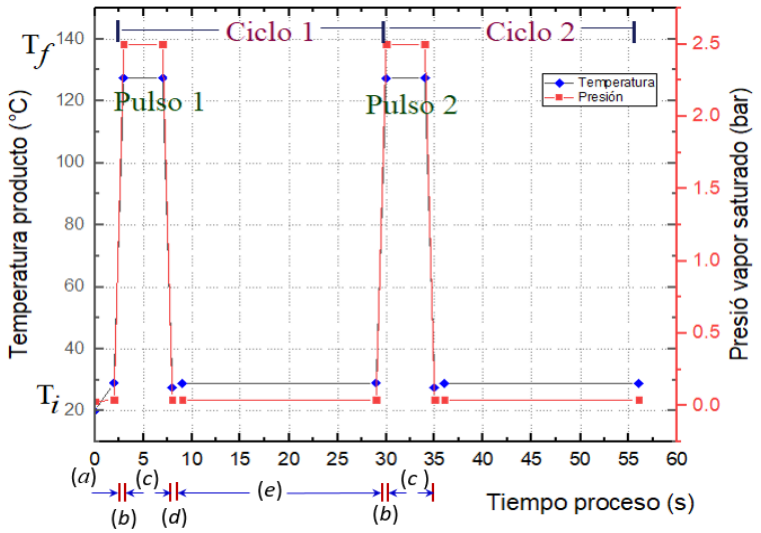



*Figura 20*. Variación de temperatura y presión en EAE-FVP

En la Figura 20, $T_i$ es la temperatura inicial y $T_f$ la temperatura más alta. (a) muestra a presión atmosférica ($P_{atm}$); (b) inyección súbita de vapor saturado hasta alcanzar la presión de trabajo ($P_{FVP}$); (c) temperatura constante correspondiente a la presión de vapor saturada; (d) caída abrupta de presión por debajo de la presión atmosférica; (e) temperatura constante a presión atmosférica sin inyección de vapor saturado.

**d. Reducción súbita del flujo de vapor saturado a presión (d)**

Concluido el tiempo de tratamiento térmico, se cierran las válvulas de globo accionados por el solenoide desde al PLC-HMI, y también la válvula de globo a la salida del caldero. Esto provoca una caída brusca de presión en la cámara de extracción y reducción de temperatura, así como la interrupción del flujo de la mezcla de vapor de agua y componentes volátiles hacia el condensador. Este cambio de condiciones, provoca simultáneamente una auto evaporación superficial de los componentes volátiles y el enfriamiento por efecto de Joule-Thomson de la matriz vegetal (cáscara), reduciendo degradación térmica e hidrolítica del material.

**e. Estabilidad de temperatura constante a presión atmosférica (e)**

En esta etapa, la temperatura en el lecho en la cámara desciende hasta estabilizarse, manteniendo a esta condición por el lapso de tiempo establecido (30 a 60 s). Finalizado el tiempo preestablecido se inicia con un nuevo ciclo de



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

trabajo. Por tanto, el primer ciclo de tratamiento consta de estabilidad a condiciones ambientales, inyección de flujo de vapor a presión, el mantenimiento del estado $P_{FVP}/T_{FVP}$ durante el tratamiento y finaliza con reducción súbita de la presión hasta nuevamente alcanzar las condiciones ambientales. Este ciclo de trabajo se ilustra en la Figura 20. Para extraer la máxima cantidad de aceite esencial contenido en la cáscara de *C. sinensis*, el lecho de cáscara se somete a varios ciclos de tratamiento (pasos b.2, b.3, b.4 y b.5) con la misma frecuencia. Los ciclos de procesamiento subsiguientes comienzan cada uno en el instante en que se envía el vapor a presión a la cámara de extracción y finalizan con la estabilidad a condiciones ambientes. Todos los ciclos constituyen un tratamiento, según Tabla 5.

#### 3.3.5.3 Aceite esencial extraído en los tratamientos por FVP

**a. Para la optimización multiobjetivo y multirrespuesta**

Las condiciones operativas, número de pulsos vapor ($Z_1$), el tiempo de extracción contados desde la salida de la primera gota ($Z_2$), la presión de vapor saturado ($Z_3$) y el tamaño promedio de la cáscara ($Z_4$) se fijan según la matriz de la Tabla 5. Concluido en tiempo de extracción desde la primera gota de condensado, el AE obtenido y retenido en el florentino (7), se separa del agua por decantación, se seca con $NaSO_2$ anhidro y luego se pesa para *calcular el rendimiento de extracción en relación con la masa de la cáscara en base seca*. Los AEs se trasvasan en frascos de vidrio ámbar y se almacenan en refrigeración, protegidos de la luz y a una temperatura c.a. 4 °C, para su análisis por GC-MS. El rendimiento AE ($\eta_{FVP}$) se calcula con Ec. 99.

**b. Para el estudio cinético de extracción por flujo de vapor pulsante**

Para establecer la cinética de extracción de AE por FVP, se fijan las condiciones operativas a los valores considerados como óptimos obtenidos como resultado del procedimiento descrito en el ítem 3.4.2.3.

$$\eta_{FVP} = \frac{m_{EO}}{m_d\left(1-X_m\right)} \tag{99}$$

donde, $m_{AE}$ , es la masa de aceite esencial obtenido después de la extracción FVP, (g)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$m_d$ , es la masa de la cáscara de *C. sinensis* (g)

$X_m$ , es el contenido de humedad inicial en la cáscara (g $H_2O$ /100 g)

El nivel de agua destilada en el florentino se equilibra (7), así como el flujo de refrigerante por la chaqueta del florentino para mantener la temperatura en un nivel inferior, facilitando la separación de fases. Se considera como nivel de referencia para la lectura el equilibrado con agua, y la variación de altura de AE en el tiempo se lee con la ayuda de una cámara digital y las escalas impresas en el equipo. Una vez que se obtiene la primera gota de condensado (t = 0), se realizan lecturas continuas de la gradiente de variación de altura de AE retenido en la columna de separación del florentino (capilar), hasta concluir los 50 min. El rendimiento volumétrico en mL de aceite esencial extraídos/100 g muestra, se calcula según:

$$\mathrm{V}_{AE}(t) = \frac{\pi}{4}\left[D_i^2\ h(t)\right] \tag{100}$$

$$\psi_{FVP}(t) = \frac{\mathrm{V}_{AE}(t)}{m_d(1-X_m)} \tag{101}$$

donde, $V_{AE}(t)$ , es la variación del volumen de aceite esencial obtenido en el tiempo, (mL)

$D_i$ , es el diámetro interior de la columna de separación del florentino (cm)

$h(t)$ , es la variación del nivel de AE con el tiempo, columna de separación (cm)

$\psi_{FVP}$ , es el rendimiento volumétrico de la extracción por FVP, (mL AE/100 g b.s)

$m_d$ , es la masa de la cáscara de *C. sinensis* (g)

$X_m$ , es el contenido de humedad inicial en la cáscara (g $H_2O$ /100 g)

### 3.3.6 Modelamiento Matemático del proceso de extracción de aceites esenciales de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP

El comportamiento cinético y dinámico del proceso de EAE-FVP de la cáscara del fruto de *C. sinensis*, se han abordado estableciendo los parámetros cinéticos y un enfoque de la transferencia de masa, estableciéndose los parámetros de la transferencia de masas que caracterizan este proceso. Estos componentes muy útiles a la hora de comparar el proceso FVP con los procesos convencionales de DCV e HD, así como con el proceso EIC. Por otro lado, importantes para el escalamiento y diseño de equipos operados según el principio de flujo de vapor pulsante.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## 1. Modelamiento de la cinética de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (EAE-FVP)

Los modelos cinéticos semi-empíricos planteados por Milojević (2008, 2013), Dao et al. (2021), para EAE-FVP, seguirán teniendo validez, con valores muy distintos de los coeficientes cinéticos. Se supone que, a nivel de partículas, los compuestos volátiles siguen el lavado y un transporte de difusión en estado no-estacionario. El cambio de la velocidad de extracción de AEs en el tiempo y la distancia desde la ubicación de los tricomas glandulares donde están alojados los AEs, una cinética pseudo primer y segundo orden. Se consideran las suposiciones:

a. El vapor saturado a presión y la cáscara de *C. sinensis* en la cámara de extracción están perfectamente mezcladas;
b. El AEs obtenido, se considera como un solo componente o pseudocomponente;
c. Las partículas de la cáscara son isotrópicas, de igual tamaño, forma y contenido inicial de aceite esencial ( $m_{\mathrm{AE}_0}$ );
d. El coeficiente de difusión efectivo ( $D_{eff}$ ) a través de las cáscaras es minimo;
e. Insignificante resistencia a la transferencia de masa de AE en las superficies externas de la cáscara particulada;
f. El AE y el agua floral son completamente inmiscibles;
g. Una fracción de AE se encuentra en las superficies externas de las partículas de la planta, $m_{P_0}$ y el resto se distribuye uniformemente en la cáscara $(1-m_{P_0})$;

Considerando una ecuación cinética no lineal de pseudo primer orden (Dao et al., 2021b), según,

$$\frac{dm}{dt} = k_1\left(m_\infty - m\right) \tag{102}$$

donde, $m$, es la cantidad de AE obtenido en el tiempo, (g)

$m_\infty$, es la cantidad de AE en un tiempo en equilibrio (g)

$k_1$, es la constante de velocidad del modelo, (1/min)

Integrando la Ec. (102), con las condiciones iniciales, $t=0;\ m=m_i$, y simplificando a un modelo no-lineal pseudo primer orden de lavado instantánea, según la siguiente expresión



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\zeta_{FVP} = \frac{m}{m_\infty} = 1 - \left(1 - m_{f_0}\right) e^{-k_{d_2}\ t} \tag{103}$$

Además de los modelos cinéticos pseudo-primer orden, se ha utilizado la velocidad de segundo orden para la extracción de AE desde la matriz vegetal (Dao et al., 2021b; Ho et al., 2005), según la siguiente relación,

$$\frac{dm}{dt} = k_2 \left(m_\infty - m\right)^2 \tag{104}$$

donde, $k_2$, es la constante de velocidad de extracción de segundo orden, (100 g/g AE min)

Este modelo significa que la extracción de AE ocurre en dos procesos simultáneos: una extracción rápida al principio y una extracción lenta en la última etapa hasta el final del proceso de extracción (Marković et al., 2019). Después de la integración y transformación, se derivó la siguiente expresión:

$$\zeta_{FVP} = \frac{m}{m_\infty} = \frac{m_S^2\ k_2\ t}{1 + m_S\ k_2\ t} \tag{105}$$

Reordenando esta expresión,

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{\left(\frac{1}{m_S^2\ k_2}\right) + \left(\frac{t}{m_S}\right)} \tag{106}$$

Considerando la velocidad inicial de extracción ($h$), cuando $\left(m/t\right) \approx 0$, puede definirse

$$h = k_2\ m_S^2 \tag{107}$$

La Ec. 105, puede reordenarse, según

$$\zeta_{FVP} = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{m_S}} \tag{108}$$

La velocidad de extracción, $h$, la capacidad de lavado $m_S$ y la constante de segundo orden de extracción $k_2$, se determina ajustando los datos experimentales. Por otro lado, la curva de extracción de AE, guarda una semejanza con las curvas de desorción, por la que se plantea evaluar el comportamiento cinético utilizando el modelo propuesto por Peleg et al. 1988 y Bucic-Kojic A et al. (2007), asumiendo la forma equivalente para la cantidad de AE extraído,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\zeta_{FVP} = \frac{m}{m_{\infty}} = \frac{t}{k_1 + k_2 t} \tag{109}$$

donde, $t$, es el tiempo de extracción desde la primera gota de AE (min)

$k_1$, es la constante de velocidad (100 g b.s min/g AE)

$k_2$, es la constante de capacidad de Peleg, (100 g b.s/g AE)

La constante de velocidad $k_1$, relaciona a la velocidad de extracción ( $B_0$ ) al principio, cuando $t = t_0$, por tanto,

$$B_0 = \frac{1}{k_1} \qquad \text{(g AE/100 g min)} \tag{110}$$

La constante de capacidad de Peleg $k_2$, relaciona a la máxima capacidad del rendimiento en AE extraídos, $\eta_{eq}$, cuando $t \to \infty$,

$$\eta_{eq} = \frac{1}{k_2}, \qquad \eta_{SPF}\big|_{t\to\infty} \quad \text{(g AE/100gb.s)} \tag{111}$$

Cuando los datos experimentales de $\zeta_{FVP} = f(t)$, presentan comportamiento sigmoidal, la cinética siguiendo la curva sigmoidal de Boltzmann (Ait Amer Meziane et al., 2020; Milojevic et al., 2013), según:

$$\zeta_{FVP} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{t - t_0}{T_1}\right)} \tag{112}$$

donde, $\zeta_{FVP} = m/m_{\infty}$ , proporción de la variación de AE en el tiempo t y AE cuando t = ∝.

$t_0$, momento donde rendimiento de AE está a medio camino entre límites,

$T_1$, es la pendiente de la curva, corresponde a la constante de tiempo de difusión

$A_1$, $A_2$ son las constantes de ajuste, que corresponden al valor inicial y final

La Ec. 112, en términos del rendimiento en AE extraídos, adaptados para el proceso de EAE-FVP, viene dado por la siguiente expresión,

$$\eta_{FVP} = \frac{\eta_{\infty}}{1 + \exp\left(K_{Th} C - \eta_{\infty} K_{Th} t\right)} \tag{113}$$

donde, $\eta_{FVP}$ , es el rendimiento de AE en el tiempo de destilación t,

$\eta_{\infty}$, es el rendimiento asintótico en un tiempo infinito, $t \to \infty$

$K_{Th}$, es la constante de Thomas, y

$C$, constante que depende de parámetros operativos como masa del material vegetal y caudal de vapor.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Para evaluar el efecto de la presión de vapor saturado y la temperatura del vapor saturado en los modelos cinéticos, se han utilizado la Ecuación de Arrhenius, que describe la relación entre la constante de velocidad de extracción ( $k$ ) y la temperatura absoluta (T), según la siguiente ecuación,

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{114}$$

donde, $k_0$ , es el factor pre-exponencial para la constante de velocidad (g/(g min)),

$E_a$ , representa la energía de activación de la extracción (J mol − 1).

R, es la constante del gas ideal (8,314 J/(mol K)),

T, es la temperatura absoluta de extracción en Kelvin (K).

Logaritmando la Ec. 114, se determina la energía de activación y el factor pre-exponencial, según

$$\log_{10}(k) = \log_{10}(k_0) - \left(\frac{E_a}{2{,}303\,R}\right)\frac{1}{T} \tag{115}$$

**2. Modelamiento de la transferencia de masa en la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante**

Para el modelamiento dinámico de la transferencia de masa de la EAE-FVP, de las cavidades secretoras ubicadas en el flavedo (cáscara) cubiertos de varias capas de células epiteliales especializadas tal como lo menciona Voo et al., (2012), se han considerado tres etapas, i) Exudación termo-mecánica, ii) Evaporación flash del AE en la interfase vapor-aceite; y iii) Transferencia de masa de la interfase vapor-aceite a la corriente de vapor, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 21. En el estudio, se ha tenido un conjunto de limitaciones como el seguimiento de la variación de los componentes del aceite esencial en función de la variación del tiempo que permitiría un análisis mucho más exhaustivo desde un balance de masa por componentes; por tanto, el análisis se desarrollará considerándose que el AE extraído en el tiempo está compuesto de un solo componente. Las suposiciones consideradas, fueron:

a. El sistema es isotérmico e isobárico durante los ciclos de pulsos (T = cte.; P = cte.);

b. El material vegetal es homogéneo. El lecho formado por la cáscara es estable y no cambio de forma durante el proceso;



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

c. Existe equilibrio térmico local en la matriz vegetal, las fases sólido, líquido y vapor están a la misma temperatura en algún momento en el volumen de control;

d. No ocurre reacción química dentro de la matriz vegetal;

e. La fase vapor dentro del lecho se considera completamente mezclado, con velocidad de flujo contante. No se considera la acumulación en la fase vapor;

f. Todo el aceite que se halla en la cáscara, son extraídas durante el proceso;

g. Las muestras son expuestas a un flujo pulsante uniforme de vapor a presión;

h. Sistema está constituido de: aceite esencial en los tricomas glandulares, agua condensada, aceite libre fuera de las glándulas odoríferas y fase vapor;

i. Se considera el AE como un componente principal;

j. La composición del AE en las glándulas odoríferas concuerdan con la suma de las fracciones de AE destilado que se colectan como componentes altamente volátiles, AEs solubles e insolubles en agua.

Partimos de la ecuación global de transferencia (Bird et al., 2015; Khooshechin et al., 2017), en las que las direcciones radiales (r) y angulares ($\theta$) en la cámara de extracción (1) de la Fig. 21 y el elemento diferencial de volumen se considera insignificante, dando lugar a la Ec. 15.

$$\underbrace{\frac{\partial(v\xi)}{\partial z}}_{(a)}+\underbrace{\frac{\partial \xi}{\partial t}}_{(b)}=\underbrace{\xi_g}_{(c)}+\underbrace{\frac{\partial}{\partial z}\left(D_{AB}\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)}_{(d)} \tag{15}$$

Simplificando la Ec. (15), se tiene;

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{116}$$

Las condiciones iniciales y de contorno, para resolver la Ec. 116, son

$$\begin{aligned} &C(x,0)=C_0 \quad && t=0\\ &\frac{\partial C}{\partial z}=0 && z=0\\ &C(L,t)=C_{eq} && z=L \end{aligned} \tag{117}$$

donde, $z$ es la coordenada espacial axial en la cámara de extracción, y $C=C(z,t)$ es la variación de la concentración de AE en el tiempo y distancia axial.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

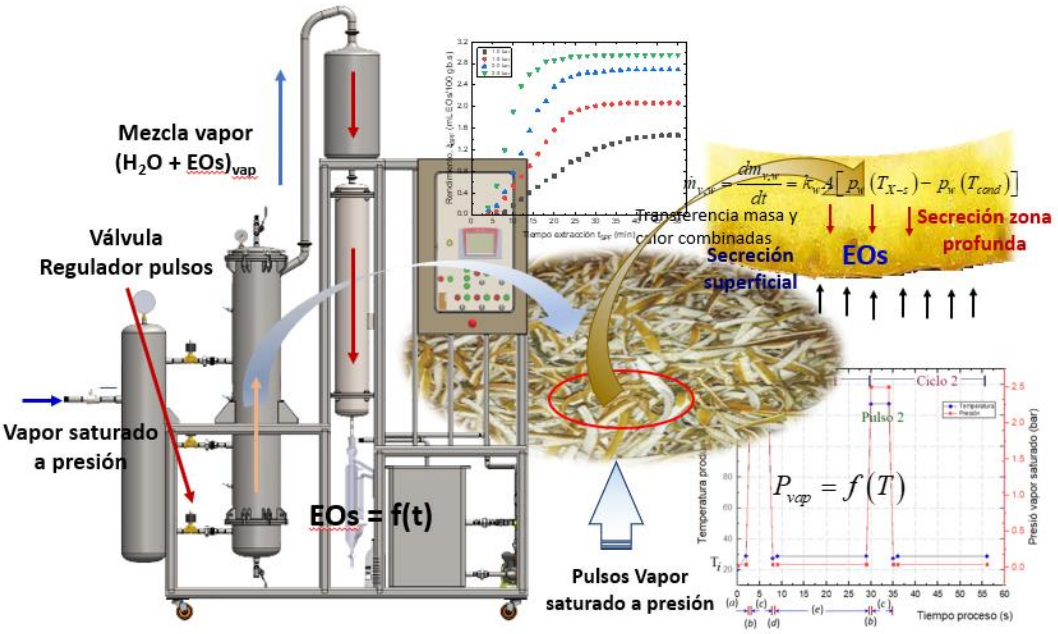



*Figura 21*. Descripción esquemática para el modelamiento de la cinética de extracción FVP

Escribiendo la Ec. 116 en términos adimensionales,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial Z^2} \tag{118}$$

$$\begin{aligned} &\varphi = 1 \qquad \tau = 0 \\ &\frac{\partial \varphi}{\partial Z} = 0 \quad Z = 0 \\ &\varphi = 0 \qquad Z = 1 \end{aligned} \tag{119}$$

Los parámetros adimensionales, son

$$\varphi(Z,\tau) = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq} - C_0} \tag{120}$$

$$\tau = \frac{D\,t}{L^2} \tag{121}$$

$$X = \frac{z}{L} \tag{122}$$

La solución analítica de la Ec. 118, usando el método de separación de variables, Crank et al. (1975), se tiene,

$$\varphi(Z,\tau) = \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^2}{(2n+1)} \exp\left[-\frac{\pi^2 (2n+1)^2}{4}\right] \cos\left[\frac{\pi(2n+1)}{2L} Z\right] \tag{123}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

La concentración adimensional promedio $\bar{\varphi}(\tau)$ como una función del tiempo, puede obtenerse usando la siguiente definición,

$$\bar{\varphi}(\tau)=\frac{\int_V \varphi dV}{\int dV}=\frac{\int_0^1 \varphi dZ}{\int_0^1 dZ}=\int_0^1 \varphi dZ \tag{124}$$

Sustituyendo esta relación en la Ec. 123, se tiene la concentración adimensional promedio, según,

$$\bar{\varphi}(\tau)=\frac{\bar{C}-C_{eq}}{C_0-C_{eq}}=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[-\frac{\pi^2(2n+1)^2}{4}\left(\frac{D}{L^2}\right)t\right] \tag{125}$$

Expresado en términos del grado de extracción de EO contenido en una matriz vegetal, se tiene,

$$\frac{m_\infty-m}{m_\infty}=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{4\,L^2}(D)t\right] \tag{126}$$

Con la solución numérica y el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (126), se establece el coeficiente de difusión para la extracción de AE desde la cáscara del fruto de *C. sinensis*, considerando en nuestro caso hasta el décimo termino ( $n=9$ ) para un tiempo de proceso considerado para las presiones de vapor saturado de 1,0, 1,5; 2,0 y 2,5 bar y ciclos de pulsos de vapor definidos.

Por otro lado, el desarrollo de un modelo similar por Cassel et al. (2009), partiendo de la Ec. 116, para la extracción de aceite esencial,

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}=\frac{1}{D}\frac{\partial C_A}{\partial t} \qquad 0\le z\le L \tag{127}$$

Las condiciones iniciales y de contorno,

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A_0} \quad t=0 \\ C_A &= 0 \quad z=0 \\ C_A &= 0 \quad z=L \end{aligned} \tag{128}$$

Usando la técnica de separación de variables, se tiene la siguiente solución



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$C_A(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4C_{A_0}}{n\pi} sen(\beta_n z) \exp\left[\frac{-\beta_n^2 D}{t}\right] \tag{129}$$

$$\text{donde, } \beta_n = \frac{n\pi}{L} \tag{130}$$

El flujo de masa como función del tiempo, se obtiene desde el flux de masa a los múltiples contornos al área superficial normal, resultando Cassel et al. (2009), en

$$\dot{m}_A(t) = \frac{4C_{A_0} D\, A}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta_n^2 D\, t\right] \tag{131}$$

Por otro lado, la masa de extraída de los constituyentes solubles, serán,

$$\dot{m}_A(t) = \frac{8m_{A_0}}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[1-\exp\left(-\pi^2 (2n+1)^2 Dt/L^2\right)\right]}{(2n+1)^2} \tag{132}$$

y el grado de extracción,

$$\zeta_{FVP} = \frac{m}{m_\infty} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[1-\exp\left(-\pi^2 (2n+1)^2 Dt/L^2\right)\right]}{(2n+1)^2}}{\sum_{n=0}^{\infty}\left(1/(2n+1)^2\right)} \tag{133}$$

### 3.3.7 Métodos para análisis físico-químico de los aceites esenciales

1. Determinación de Humedad: Método basado en la co-destilación del material con tolueno según la descripción de Pimental et al. (2006) y Bertouche et al. (2012), utilizando un equipo compuesto por un matraz de 500 mL con calentador eléctrico, un receptor graduado Dean-Stark y un condensador (Bertouche et al., 2012; Pimentel et al., 2006),
2. Mediciones de densidad de los AEs según método descrito en el estándar ISO 279:1998, con picnométrico, vol. 5 ml.
3. Distribución del tamaño promedio de partícula de cáscara de naranja.

   Las muestras de cáscara *C. sinensis* utilizadas para los diferentes experimentos, fueron de tamaño heterogéneo, obtenidos después de pelado con ayuda de una peladora mecánica auto regulable, el espesor promedio se determinó utilizando un micrómetro digital con una precisión de ± 0,01 mm y un número de 20



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

lecturas por lote. El ancho y la longitud se midieron con un vernier digital de acero inoxidable, rango de medición 0 a 150 mm, resolución 0,01 mm y precisión de 0,02 mm, con 20 lecturas por lote elegidas aleatoriamente. El espesor se considera constante. El tamaño promedio de las muestras según el plan experimental, se calculó con la siguiente relación:

$$A_m = L \times a \tag{134}$$

donde, $A_m$, es el tamaño promedio de la cáscara *C. sinensis*, ( $cm^2$ )
L, es la longitud de la cáscara *C. sinensis*, (cm)
$a$, el ancho de la cáscara (cm).

4. Análisis químico de AEs con GC-MS.

El análisis de la composición química de los AEs, se realizó en el laboratorio de cromatografía y espectrometría – pabellón de control de calidad, de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC), utilizando el Cromatógrafo de gases Agilent 6890N, acoplado con detector Espectrómetro de Masas: Agilent 5975B. Las muestras se introducen con un inyector automático Agilen 7683B. modo: split, relación de split : 50:1, temp. inicial: 200 °C, tipo de gas: helio a una presión fija de 11,06 psi, flujo: 1 mL/min, volumen de inyección: 0.1 µL, muestra inyecta: puro. La columna utilizada Agilent HP-5ms 5% Fenil Metil Siloxano de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de película de fase estacionaria. La temperatura del horno se 60 °C (inicial) a 240 °C a una velocidad de 5 °C/min en un tiempo de análisis 36 min y tiempo de ejecución posterior a 280 °C por 4 min. La temperatura del inyector se establece en 240 °C. El espectrómetro de masas es una trampa de iones de impacto de electrones de 70 eV, con una exploración de escaneo de masas 40 a 500 amu. Las temperaturas de la fuente y de la interfaz se establecen en 240 ° C y 280 ° C, respectivamente. La temperatura de detección de ionización de llama (FID) se fija en 240 °C. La identificación se confirma por comparación con los espectros de las librerías NIST11.L (Wiley) y Flavor v2.L. La cuantificación relativa de la mezcla de compuestos se obtiene (en %) por integración del área de los picos cromatográficos, expresando el contenido relativo en porcentaje de los compuestos volátiles que están presente. La metodología desarrollada por Lyman K., 2014 con modificaciones (Lynam, 2010)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

### 3.3.8 Materiales, equipos e insumos

1. Materiales y equipos

- Fruto de naranja dulce (*C. sinensis* L Osbeck) proveniente del Km 68.5 carretera Interoceánica sur Puerto Maldonado – Cusco, parcelas del Sr. Mario Alagón Huamani, Provincia de Tambopata, Departamento de Madre de Dios. Las cáscaras se separaron del endocarpio utilizando peladora mecánica autorregulable, obteniéndose muestras de espesor promedio de 3,0 ± 0.5 mm, y un acho de 5 a 8 mm, luego se cortaron con un cuchillo en piezas de longitudes 1 a 3 cm. Estas muestras se deshidrataron a condiciones ambientales y bajo sombra en un estand construido en madera con cinco niveles y cada nivel con base de malla nylon. Las condiciones de deshidratado, temperatura promedio 26 a 30 °C, humedad relativa 60 a 65 %). Una vez deshidratados las muestras, se colocaron en bolsas herméticas de 5 a 6 Kg/bolsa, se sellaron y almacenaron en una cámara fría hasta los tratamientos de extracción por HD y FVP.
- Equipo de co-destilación para determinar la humedad en plantas aromáticas (Pimentel et al., 2006), ejecutado en vidrio borosilicatado, capacidad del balón de destilación de 500 mL, manta calefactora con control de temperatura de 1000 Watt, receptor graduado Dean-Stark y un condensador conectado a un sistema de refrigeración.
- Balanza analítica SARTORIUS, Nro. de referencia 6971966, capacidad máx. 220g, tamaño de platillo Ǿ 80mm, voltaje 230 V/50 Hz, rango de estabilidad 1/4-Dig., Legibilidad 0,0001 g, reproducibilidad 0,1 mg, tiempo de estabilización menor a 8 segundos, pantalla LCD.
- Picnómetro Vol. 5 mL con indicador de temperatura.
- Cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con auto muestreador Agilen 7683B, acoplando con espectrometría de masas Agilent 5975B, equipando con columna Agilent HP-5ms 5% Fenil Metil Siloxano (30 m x 0,25 mm de i.d. y 0,25 µm espesor de película). Las condiciones operativas y el protocolo seguido según Lyman K et al., (2010) y el desarrollado por el Laboratorio de la UNSAAC.
- Módulo de hidroextracción de AE tipo Clevenger. Equipo ejecutado en vidrio borosilicatado con balón de 1 litro. Sistema de calentamiento por manta calefactora, según los detalles descritos en el apartado, 3.4.2.1 y Figura 16.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

- Módulo a escala banco FVP, implementado en la UNAMAD – Laboratorio de Investigación de IAG. Este módulo cuenta con un sistema de adquisición de datos para monitoreo y control de temperatura, presión, a través de un PLC – Modelo Unitronic. Las características del módulo se describen en el apartado 3.4.2.4 y la representación esquemática y fotografía en la Fig. 19.

## 3.4 Análisis estadístico de los resultados

La función objetiva para los modelos no-lineales de extracción de AE por HD [Ecs. 82 a 86] y EAE-FVP [Ecs. 103, 109, 112, 126 y 133], se ajustan con algoritmo de mínimos cuadrados y el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt, para buscar el punto óptimo, variando de forma adaptativa las actualizaciones de los parámetros entre la actualización del *descenso del gradiente* y la *actualización de Gauss-Newton*, descritos en el Anexo C. Para establecer la bondad de ajuste de los modelos matemáticos planteados, se han utilizado los criterios:

Error chi-cuadrado $\chi^2$ (Anexo D) (Birchenhall et al., 1994)

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{j=0}^{m}\left[\frac{Z(t_j) - \hat{Z}(t_j;p)}{\sigma_{Z_j}}\right]^2 \tag{135}$$

$$S_{Z_1Z_2}(\mathbf{p}) = \sum_{j=0}^{m}\left[\frac{\left(Z_{1_i}^{calc} - \hat{Z}_{1_i}\right)^2}{\sigma_{Z_{1,i}}^2} + \frac{\left(Z_{2_i}^{calc} - \hat{Z}_{2i}\right)^2}{\sigma_{Z_{2,i}}^2}\right] \tag{136}$$

Coeficiente de determinación $R^2$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=0}^{N}\left(\eta_{\exp,i} - \eta_{pred,i}\right)^2}{\sum_{i=0}^{N}\left(\eta_{\exp,i} - \bar{\eta}\right)^2} \tag{137}$$

Coeficiente de determinación ajustada, $R_{Adj}^2$

$$R_{Adj}^2 = 1 - \left[\frac{\left(1-R^2\right)(N-1)}{N-1-p}\right] \tag{138}$$

Suma de cuadrados del error, SSE



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$SSE = \sum_{i=0}^{N} \left( \eta_{\exp,i} - \eta_{pred,i} \right)^2 \tag{139}$$

Así mismo, el análisis de varianza (ANOVA), y los estadísticos (Gavin, 2013; Matzopoulos, 2014; Rasmuson et al., 2014).

Tabla 6

*ANOVA para prueba de significancia y falta de ajuste*

| Fuente de varianza | Suma de cuadrados | Grado de libertad | Media de cuadrados | $F_{obs}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regresión | $SS_{reg} = \sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p-1$ | $MS_{reg} = \frac{SS_{reg}}{p-1}$ | $\frac{MS_{reg}}{MS_{res}}$ |
| Residual | $SS_{res} = \sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_{ij} - \hat{y}_i)^2$ | $n-p$ | $MS_{res} = \frac{SS_{res}}{n-p}$ | |
| Falta de ajuste | $SS_{lof} = \sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$ | $m-p$ | $MS_{lof} = \frac{SS_{lof}}{m-p}$ | $\frac{MS_{lof}}{MS_{puro}}$ |
| Error puro | $SS_{puro} = \sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ | $n-m$ | $MS_{puro} = \frac{SS_{puro}}{n-m}$ | |
| Total | $SS_{total} = \sum_{i}^{m}\sum_{j}^{n_i}(y_{ij} - \bar{y})^2$ | $n-1$ | | |

FUENTE: Rasmuson, A et al., 2014

En la Tabla 6 se consideran: $n_i$ es el número de observaciones; $m$ el número total de niveles de factores en el diseño; $p$ son los parámetros del modelo; $\hat{y}_i$ el valor estimado por el modelo en el nivel $i$; $\bar{y}$ media general; $y_{ij}$ repeticiones realizadas en cada nivel individual; y $\bar{y}_i$ la media de repeticiones en el mismo conjunto de combinaciones experimentales.

Para el ajuste de datos a modelos no lineales,

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N}\left( \eta_{pred,i} - \eta_{\exp,i} \right)^2} \tag{140}$$

$$MRPD = \frac{100}{N}\sum_{i=0}^{N}\left| \frac{\eta_{\exp,i} - \eta_{pred,i}}{\eta_{\exp,i}} \right| \tag{141}$$

Para la convergencia del ajuste de datos a los modelos matemáticos, se considera una tolerancia de $\chi^2$ a alcanzar de $1\times10^{-19}$, con un máximo de 1000 iteraciones, utilizando las librerías de OriginPro v. prueba.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# CAPÍTULO IV

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Caracterización de la cáscara de C. sinensis Osbeck

La cáscara deshidratada de naranja (*C. sinensis* L Osbeck), se han obtenido del fruto proveniente del predio agrícola del Sr. Mario Alagón, Km 63.5 carretera Interoceánica Sur Puerto Maldonado – Cusco, considerando el mismo campo de cultivo y período vegetativo (A). En la Figura 22 se muestran los frutos clasificados por calidad externa: extra (B) y categoría I (C). El diámetro ecuatorial del fruto fue de 75 a 86 mm y peso por fruto de 220 a 320 g. Al respecto al diámetro ecuatorial, según normas técnicas cítricos: mandarinas, tangelos, naranja y toronjas Indecopi (2014), se indica un diámetro promedio de 5,8 a 9,0 cm, por otro lado, Pérez et al., (2020) establece un rango de diámetro ecuatorial de 5,3 a 11,0 cm. En la Tabla 7 se muestran en rango de peso de los frutos (g/fruto), determinándose de 220 a 320 g. Según Indecopi (2014), el peso del fruto de naranja es de 365 g/fruto. Por otro lado, Ariza (2010), reporta que el peso promedio varía durante el año: de 301,2 g en el mes de octubre, disminuyendo significativamente a 275 g y 248 g de noviembre a marzo y a menos de 240 g de mayo a agosto. Estas observaciones revelan que las características geométricas, aspecto y peso del fruto varía según la zona de producción, el período de cultivo y cosecha y labores agroforestales. Los resultados de este estudio, muestran que tanto el diámetro ecuatorial como el peso del fruto utilizando para extraer la cáscara se encuentran en el rango de valores reportados por estudios previos.

La humedad de las tiras y trozos de la cáscara fresca determinados por destilación y lectura en el receptor graduado Dean-Stark, se determinaron utilizando la Ec. 74, y se muestra en la Tabla 8. Para la cáscara fresca se tiene humedad de 75,89 a 86,56 %, mientras que para las cáscaras deshidratas las humedades fueron de 7,51 a 8,02 %, estas



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

últimas se utilizaron para la extracción de aceite por flujo de vapor pulsante, tal como se reporta en la Tabla 7, según las presiones de vapor saturado utilizados. Para los ensayos de hidrodestilación las humedades de las muestras de cáscara fueron de 7,05 y 6,50 %.

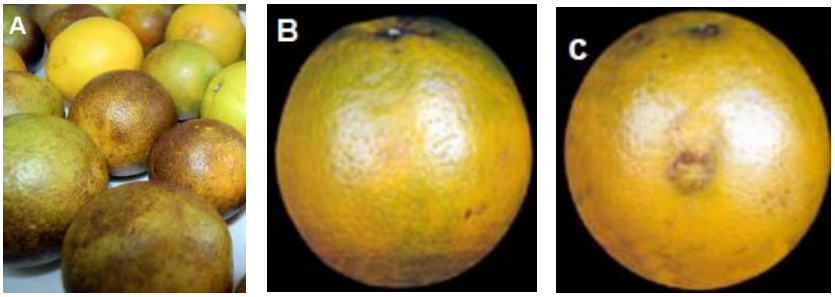



*Figura 22*. Frutos de naranja (Citrus sinensis) utilizados en el estudio

Tabla 7

*Características del fruto y cáscara de C. sinensis*

| Características de la muestra | Presión de trabajo | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **1,0** | **1,5** | **2,0** | **2,5** |
| Humedad promedio cáscara (%) después de deshidratado. | 7,85 | 8,02 | 7,51 | 7,75 |
| Peso cáscara (Kg) para extracción FVP (base seca) | 4,617 ±0.1 | 4,691 ±0.11 | 4,671 ±0.12 | 4,723 ±0.1 |

Tabla 8

*Humedad de cáscaras frescas y deshidratadas de C. sinensis*

| | Peso de muestra (g) | Volumen de agua (mL) | Humedad (%) |
|---|---|---|---|
| Cáscara fresca de *C. sinensis* | | | |
| 1 | 20,001 | 15,2 | 75,89 |
| 2 | 20,020 | 15,4 | 76,65 |
| 3 | 20,015 | 17,4 | 86,52 |
| 5 | 20,012 | 16,2 | 80,89 |
| 6 | 20,005 | 15,8 | 78,52 |
| Cáscara deshidratada de *C. sinensis* | | | |
| 1 | 20,005 | 1,58 | 7,85 |
| 2 | 20,011 | 1,61 | 8,02 |
| 3 | 20,022 | 1,51 | 7,51 |
| 4 | 20,052 | 1,56 | 7,75 |
| 5 | 20,010 | 1,41 | 7,05 |
| 6 | 20,050 | 1,31 | 6,50 |

La humedad establecida en el estudio, está en el rango recomendado para la extracción de AEs, considerándose que, la deshidratación previa de las matrices vegetales para la



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

extracción de AE, tienen un efecto significativo en el rendimiento, la calidad y cantidad de los constituyentes en el AE, así, Singh S., (2020), considera que el rendimiento del AE extraído por hidrodestilación de las hojas de *Mentha longifolia* se incrementa en 94,0 al 98,4 % y un aumento de óxido de piperitinona del 79,9 al 88,5 % (S. Singh, 2020). Por otro lado, Özgüven, M et al., 2019, consideran que si la humedad de las partes aéreas de *Thymus vulgaris* L. and *Mentha citrata* Ehrh están en 4,5 a 6,0 % se loga mejor rendimiento respecto a muestras con humedades 8 a 12 % (Özgüven et al., 2019).

### 4.2 Extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por Hidrodestilación

Para comparar el rendimiento en AE extraído por el método FVP y otros, la farmacopea europea considera a la HD como tratamiento de referencia (Can Başer & Buchbauer, 2021). Con la lectura de la altura de AE en el capilar de Clevenger, se estima la variación del volumen de AE en función del tiempo y su densidad (muestra 1: 0,843 ± 0,01 g/mL y muestra 2: 0,846 ± 0,01 g/mL) la variación de la masa en el tiempo y finalmente la variación del contenido adimensional de AE extraído ($\zeta_{HD} = m/m_{\infty}$), Tabla 9. La densidad establecida en nuestro estudio, es superior al reportado por Kamal et al., (2011), para AE extraído por HD de muestras de cáscara de *C. sinensis* frescas, deshidratas al aire y en horno (0,815 ± 0,02; 0,816 ± 0,02 y 0,816 ± 0,02 g/mL, analizadas a 15 °C) y densidades relativas similares reportados por ISO 3140:2011 (0,842 a 0,850, a 20 °C) y por Muhsmmad et al., (2006) para *C. sinensis* variedad malta de 8,45 para AE extraído por prensado en frio y centrifugado, corroborando la densidad de la muestra obtenida.

El rendimiento en AE extraído por HD, fue de 2,103 a 2,202 mL AE/100 g b.s. o de 1,7731 a 1,863 g AE/100 g b.s. respectivamente, para muestras de cáscara del fruto de *C. sinensis* con humedades 7,05 ± 0,01 % y 6,50 ± 0,01 % respectivamente y tamaño promedio de la cáscara de 0,75 ± 0,1 $cm^2$.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla 9

*Cinética de extracción AE de C. sinensis por HD*

| Tiemp (min) | Muestra 1 | | | | Muestra 2 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | H (cm) | $\zeta_{HD}$ (%, V/p) | $\eta_{HD}$ (%, P/P) | $\left(\frac{m}{m_\infty}\right)_{HD}$ | H (cm) | $\zeta_{HD}$ (%, V/p) | $\eta_{HD}$ (%, P/P) | $\left(\frac{m}{m_\infty}\right)_{HD}$ |
| 15 | 0.2 | 0.0601 | 0.0507 | 0.0286 | 0.0 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 20 | 0.4 | 0.1202 | 0.1013 | 0.0571 | 0.2 | 0.2200 | 0.0510 | 0.0274 |
| 25 | 0.8 | 0.2404 | 0.2026 | 0.1143 | 0.6 | 0.2200 | 0.1531 | 0.0822 |
| 30 | 1.2 | 0.3606 | 0.3040 | 0.1714 | 1.0 | 0.3000 | 0.2552 | 0.1370 |
| 35 | 1.5 | 0.4507 | 0.3800 | 0.2143 | 1.6 | 0.4826 | 0.4083 | 0.2192 |
| 40 | 1.9 | 0.5709 | 0.4813 | 0.2714 | 2.2 | 0.6636 | 0.5614 | 0.3014 |
| 45 | 2.4 | 0.7212 | 0.6079 | 0.3429 | 2.7 | 0.8144 | 0.6890 | 0.3699 |
| 50 | 2.8 | 0.8413 | 0.7093 | 0.4000 | 3.0 | 0.9049 | 0.7656 | 0.4110 |
| 55 | 3.2 | 0.9615 | 0.8106 | 0.4571 | 3.4 | 1.0256 | 0.8676 | 0.4658 |
| 60 | 3.6 | 1.0817 | 0.9119 | 0.5143 | 3.9 | 1.1764 | 0.9952 | 0.5342 |
| 65 | 4.0 | 1.2019 | 1.0132 | 0.5714 | 4.3 | 1.2971 | 1.0973 | 0.5890 |
| 70 | 4.3 | 1.2921 | 1.0892 | 0.6143 | 4.6 | 1.3875 | 1.1739 | 0.6301 |
| 75 | 4.6 | 1.3822 | 1.1652 | 0.6571 | 5.0 | 1.5082 | 1.2759 | 0.6849 |
| 80 | 4.8 | 1.4423 | 1.2159 | 0.6857 | 5.2 | 1.5685 | 1.3270 | 0.7123 |
| 85 | 5.1 | 1.5325 | 1.2919 | 0.7286 | 5.4 | 1.6289 | 1.3780 | 0.7397 |
| 90 | 5.4 | 1.6226 | 1.3679 | 0.7714 | 5.8 | 1.7495 | 1.4801 | 0.7945 |
| 95 | 5.6 | 1.6827 | 1.4185 | 0.8000 | 5.9 | 1.7797 | 1.5056 | 0.8082 |
| 100 | 5.8 | 1.7428 | 1.4692 | 0.8286 | 6.2 | 1.8702 | 1.5822 | 0.8493 |
| 105 | 6.0 | 1.8029 | 1.5198 | 0.8571 | 6.4 | 1.9305 | 1.6332 | 0.8767 |
| 110 | 6.2 | 1.8630 | 1.5705 | 0.8857 | 6.6 | 1.9908 | 1.6842 | 0.9041 |
| 115 | 6.3 | 1.8930 | 1.5958 | 0.9000 | 6.8 | 2.0512 | 1.7353 | 0.9315 |
| 120 | 6.4 | 1.9231 | 1.6212 | 0.9143 | 6.9 | 2.0813 | 1.7608 | 0.9452 |
| 125 | 6.6 | 1.9832 | 1.6718 | 0.9429 | 7.1 | 2.1416 | 1.8118 | 0.9726 |
| 130 | 6.7 | 2.0132 | 1.6971 | 0.9571 | 7.1 | 2.1416 | 1.8118 | 0.9726 |
| 135 | 6.8 | 2.0433 | 1.7225 | 0.9714 | 7.2 | 2.1718 | 1.8373 | 0.9863 |
| 140 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.2 | 2.1718 | 1.8373 | 0.9863 |
| 145 | 6.9 | 2.0733 | 1.7478 | 0.9857 | 7.2 | 2.1718 | 1.8373 | 0.9863 |
| 150 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |
| 155 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |
| 160 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.2 | 2.1718 | 1.8373 | 0.9863 |
| 165 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |
| 170 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |
| 175 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |
| 180 | 7.0 | 2.1034 | 1.7731 | 1.0000 | 7.3 | 2.2020 | 1.8629 | 1.0000 |

El $\eta_{HD}$, fue superior al reportado por Bourgou et al., (2012), con rendimientos más bajos (0.13% a 0.74%) para la naranja malta (*C. sinensis*) obtenido por HD de 100 g muestra



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

fresca y Taktak O et al., (2021) para HD convencional extrayendo 250 g muestra fresca con 3 L agua por un lapso de 3 horas (1,9 ± 0,03 % rendimiento) y rendimientos similares por Strano et al., (2014) para la cáscara del fruto de naranja tarocco [*C. sinensis* (L.) Osbeck], Italia, después de tres horas de extracción por HD (2,1 % de rendimiento) y Sharma N, (2008) para el epicarpio fresco de *C. sinensis* (L.) Osbeck (Musambi) de la India extraídos por HD durante 5 horas (1,8 % rendimiento en AE). Estas variaciones son entendibles, toda vez que se ven influenciadas por la especie, genotipo específico, la etapa de desarrollo vegetativo de la planta, los factores ambientales, la parte de la planta y el proceso de extracción (Suresh et al., 2021).

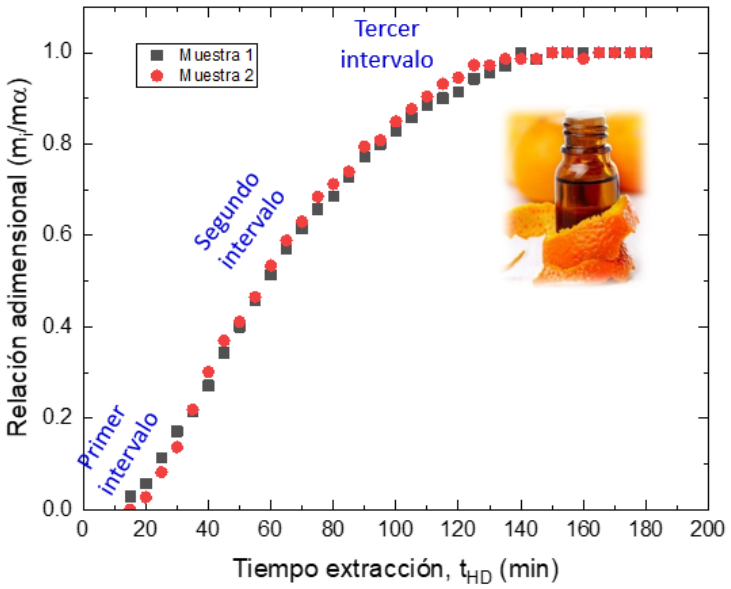



*Figura 23*. Variación de $m/m_{\infty}$ con el tiempo en la HD de AE.

En los tratamientos para el estudio de la cinética de extracción, Fig. 23, se observaron tres zonas de variación de AE extraídos durante los 180 minutos de operación. En el primer intervalo, la velocidad de extracción se inicia con un ascenso asintótico, seguido de una razón de incremento proporcional significativo (segunda etapa). Finalmente, en la tercera etapa, con una asíntota descendente para mantenerse constante en el máximo de rendimiento, 180 min. Una razón de la existencia de estos intervalos de tiempo, se puede explicar en la interacción de la energía suministrada en forma de calor y los cambios estructurales en la matriz vegetal y los cambios de fase de los componentes volátiles contenidos en la cáscara de *C. sinensis*, siendo: la primera parte del calentamiento, donde comienza una ruptura de las estructuras celulares, luego a medida que continúa el calentamiento, la velocidad de degradación de las células aumenta significativamente hasta la degradación de la estructura celular. Esto significa que la penetración del agua en



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

el tejido, la velocidad a la que se eliminó el AE de la cáscara, depende únicamente del tiempo de calentamiento. El comportamiento cinético observado, se asemeja al reportado por Sovová et al., (2006) quienes consideran que, las velocidades de difusión en HD, se deben probablemente a la existencia de una estructura celular fracturada próxima a la superficie de la partícula, donde el AE es mucho más accesible y se libera más rápido que el AE en el interior de las cavidades del tricoma glandular. Por otro lado, Nazlina Z et al., (2017) considera que el mecanismo de HD consta de dos etapas: etapa de lavado y difusión. La primera gota de AE extraído de la cáscara de *C. sinensis*, se dio entre 15 a 20 min después de iniciado el calentamiento, sin embargo, la duración del proceso fue de 180 min, con una región de máximo rendimiento en AE extraído en g AE/100g muestra entre 130 a 140 min.

### 4.2.1 Cinética de hidroextracción de aceite esencial de la cáscara de C. sinensis

La velocidad de extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis*, expresado como $d\eta_{HD}/dt$ o $d\zeta_{HD}/dt$, presenta un comportamiento no lineal (sigmoideal), ajustando los datos a modelos expresados por las Ecs. 83 a 86, cuyos parámetros cinéticos, de difusión y de amplitud se optimizaron mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963), procedimiento iterativo que combina el método de Gauss-Newton y el método de descenso más empinado. Según los estadísticos $R^2_{Adj}$ y RSS, todos los modelos planteados se ajustaron bastante bien a la cinética de extracción AE por HD, para un nivel de significancia del 95 %, el valor p (Prob> F), para todos los casos es menor a 0,05, lo que infiere un ajuste adecuado. Se han establecido para ambas muestras, una cantidad de AE destilado hasta saturación $m_\infty$ de: 1,7731 y 1,863 g EO/100 g muestra en base seca respectivamente. El modelo que mejor ajustó fue el modelo sigmoidal de Boltzman, Ec. 84 y el modelo estadístico GammaCDF, Ec. 86, observándose valores reducidos de MSS.

En la Tabla 10, se muestran el valor de los parámetros del modelo de lavado instantáneo y difusión, Ec. 83 y los modelos cinéticos expresados en las Ecs. 142 y 143 para las muestras 1 y 2 respectivamente.

El modelo cinético de lavado instantáneo y difusión, muestra un ajuste adecuado y una ligera desviación en el primer y tercer intervalo de la cinética mostrada en la Fig. 23. Las constantes de velocidad para los procesos difusión $k_2$, fueron



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$14,41\times10^{-3}\pm8,32\times10^{-4}$ 1/m y $17,81\times10^{-3}\pm8,01\times10^{-4}$ 1/m y las fracciones de AE estimados en la superficie externa de la cáscara $m_{f_0}$, de $0,502\pm0,024$ y $0,618\pm0,029$ (Tabla 10), observándose que, más del 50 % del AE contenidos en la cáscara de *C. sinensis*, están ubicados en la superficie externa que se extrae por lavado con una mayor velocidad, seguido de la etapa difusional con una velocidad más reducido; resultados que son corroborados por Golmohammadi et al., (2018) y Allaf y Allaf, (2016), quienes manifiestan que, durante la primera parte del calentamiento, comienza una ruptura de las estructuras celulares, seguido de calentamiento continuo, con incremento de la velocidad de degradación celular hasta ruptura estructural, que facilita la penetración del agua en el tejido, dando lugar al lavado y posterior proceso difusional, influenciado por la solubilidad de los AEs en la fase líquida.

Tabla 10

*Parámetros del modelo cinético de lavado instantáneo y difusión para la HD de AE de la cáscara de C. sinensis*

| **Muestra** | $m_\infty$ **(g/100g)** | $k_2\times10^3$ **(1/min)** | $m_{f_0}$ | $R^2_{Adj}$ | **MSS** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,7731 | 14,408 | 0,502 | 0,9916 | ± 6,611 |
| 2 | 1,863 | 17,811 | 0,618 | 0,9935 | ± 6,786 |

$$\zeta_{HD_1}=1-(1-0,7296)e^{(-0,0144\,t)} \qquad \text{MRPD}=8,68\times10^{-4} \tag{142}$$

$$\zeta_{HD_2}=1-(1-0,7558)e^{(-0,01781\,t)} \qquad \text{MRPD}=6,14\times10^{-4} \tag{143}$$

Por otro lado, Pornpunyapat et al., (2011), manifiestan que la cinética de HD, está influenciado por el tamaño de partícula de la muestra y el proceso de lavado representa más del 50 % para cáscara de naranja molida y próximo de 1 % de la cáscara en trozos, seguido de un modelo de difusión. Mientras tanto, Milojević et al., (2013), establecieron modelos cinéticos para AEs extraídos de baya de enebro, constante cinético $k_2$ y fracción de AE en la superficie de $21,1\times10^{-3}$ 1/min y 0,265 respectivamente. Así mismo, Samadi et al., (2016), consideran que la etapa de lavado está caracterizada por un rápido aumento en el rendimiento de aceite esencial al comienzo del proceso de extracción.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

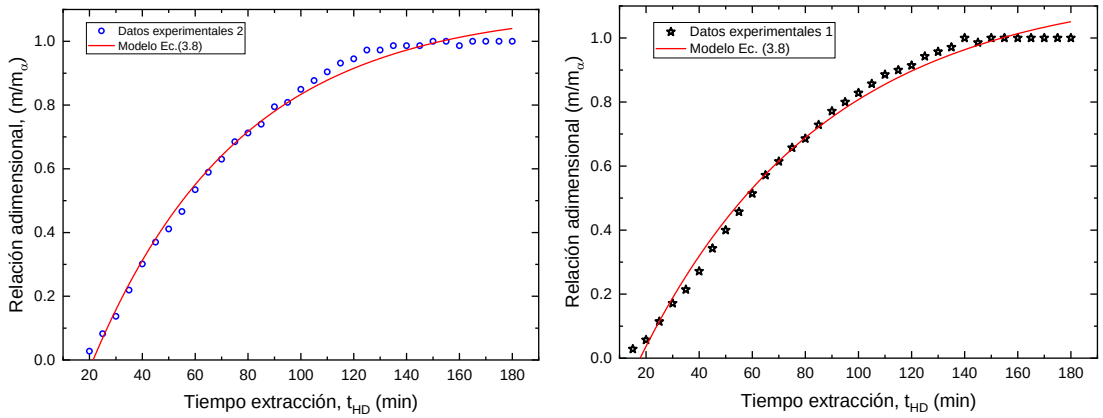



*Figura 24*. Variación del contenido $\zeta_{HD}$ en la HD, modelo lavado instantáneo y difusión Ec. 142 y 143

De las observaciones de la cinética asintótica de hidroextracción de AE, Fig. 23, para la ecuación de Boltzmann, Ec. 84, con un nivel de significancia del 95 %, los datos experimentales ajustan adecuadamente, con RSS para las muestras 1 y 2 de 0,00274 y 0,00464, así como $R^2$ y $R^2_{Adj}$ de 0,9992; 0,99912 y 0.9985; 0.9983 respectivamente. Para la muestra 1, el modelo explica el 99,92 % de la variabilidad de los datos alrededor de la media del contenido adimensional de AE ($\zeta_{HD}$) durante el progreso de la hidrodestilación, mientras que para la muestra 2, el 99,85 %. Así, para el mismo número de predictores (tiempo de extracción), el modelo sigue explicando la variabilidad de los datos, esto es 99,91 y 99,83 %. Este modelo, muestra que la constante de tiempo de difusión ($T_1$) en el proceso de HD para las muestras 1 y 2 fueron de 30,517 ± 1,026 y 30,59 ± 1,52 y el momento en que el contenido adimensional de AE extraído está a medio camino ($t_0$) fue de 44,37 ± 2,06 y 35,55 ± 4,03 minutos. Considerando que las constantes de velocidad están relacionadas con la constante de tiempo, se han determinado $k_2$, 0,0328 ± 0,001 y 0,0327 ± 0,001 1/min. La curva de ajuste asintótico a los datos experimentales se observa en la Figura 25. Las cantidades adimensionales de AE extraídos de la cáscara de naranja en base seca, según el modelo fueron de 1,02 y 1,01, consideramos muy próximos a los datos experimentales de la Tabla 11. Los modelos representados en las Ecs. 144 y 145.

El modelo asintótico de Boltzmann, representa las tres etapas de la cinética observada, considerando cuatro parámetros en el modelo, que hace innecesario el uso del análisis por etapas, como lo considera Nazlina Z et al., (2017), por otro lado, Milojević et al., (2013), indica que el modelo de Boltzman aún no se ha utilizado con el propósito de modelar la cinética de la hidrodestilación de AEs.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla 11

*Parámetros del modelo cinético de Boltzman para HD de AE-CCS*

| **Muestra** | $m_\infty$ **(g/100g)** | $A_1$ | $A_2$ | $t_0$ | $T_1$ | $R^2_{Adj}$ | **MSS** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,7731 | -0,369 | 1,031 | 44,368 | 30,517 | 0,9991 | ± 4,964 |
| 2 | 1,863 | -0,578 | 1,029 | 35,552 | 30,590 | 0,9983 | ± 5,093 |

$$\zeta_{HD_1} = 1{,}031 + \frac{(-0{,}369) - 1{,}031}{1 + \exp\left(\frac{t - 44{,}368}{30{,}517}\right)} \qquad MRPD = 9{,}14\times10^{-5} \tag{144}$$

$$\zeta_{HD_2} = 1{,}029 + \frac{(-0{,}578) - 1{,}029}{1 + \exp\left(\frac{t - 35{,}552}{30{,}590}\right)} \qquad \text{MRPD} = 1{,}60\times10^{-4} \tag{145}$$

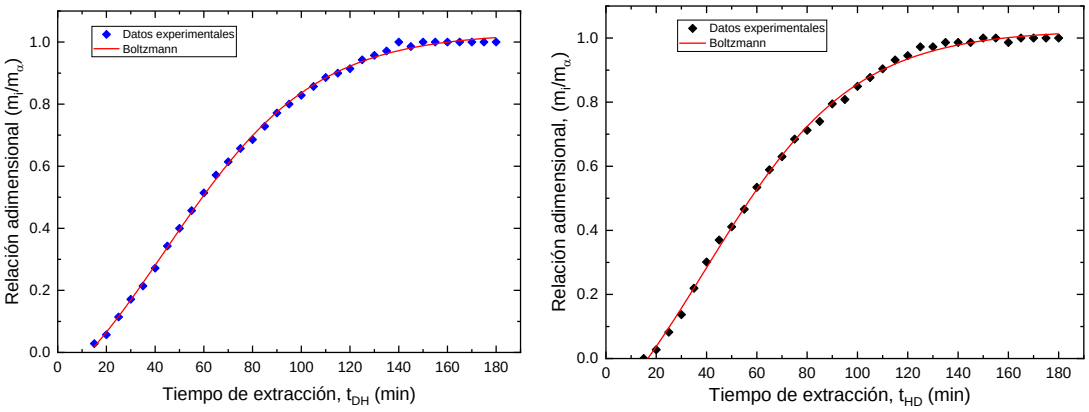



*Figura 25*. Variación de $\zeta_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo Boltzmann (Ec. 84)

El modelo Gompertz (Chu, 2020; Jukić et al., 2004), reproduce curvas sigmoidales con la existencia de un punto de inflexión en el que se maximiza la cinética de extracción, determinada a partir de la primera y segunda derivadas de la Ec. 85.

El modelo ajustado Gompertz, Ecs. 146 y 147, para la muestra 1, explica el 99,85 % de la variabilidad de los datos alrededor de la media de $\zeta_{HD_1}$, mientras que para la muestra 2, el 99,68 %. Los datos experimentales y la curva de ajuste se muestran en la Figura 26. La constante cinética ($k$) y el $\zeta_{HD_1}$, que está a medio camino para las muestras 1 y 2 fueron $31{,}45\times10^{-3} \pm 6{,}02\times10^{-4}$, $34{,}33\times10^{-3} \pm 9{,}6\times10^{-4}$ 1/min y 49,256±0,38 y 48,185± 0,51 minutos respectivamente. Por otro lado, la cinética de cambio máximo en el punto de inflexión fue de 0,0119 y 0,01288 para las muestras 1 y 2 respectivamente. Las cantidades adimensionales máximas $\zeta_{HD_{max}}$ de AE



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

extraídos según el modelo fueron de 1,028 ± 0,0054 y 1,020 ± 0,07, reflejando una mínima desviación respecto a los datos experimentales de la Tabla 12.

Tabla 12

*Parámetros del modelo cinético Gompertz (Ec. 85) para la HD de AE*

| **Muestra** | $m_\infty$ **(g/100g)** | $A$ | $t_c$ | $k$ | $R^2_{Adj}$ | **MSS** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.7731 | 1,029 | 49,257 | 0,031 | 0,9985 | ± 6,618 |
| 2 | 1.863 | 1,020 | 48,185 | 0,034 | 0,9966 | ± 6,789 |

$$\zeta_{HD_1} = 1,029\ \exp\left(-\exp\left[-0,031\left(t-49,257\right)\right]\right) \quad \text{MRPD} = 1,56\times10^{-4} \tag{146}$$

$$\zeta_{HD_2} = 1,02\ \exp\left(-\exp\left[-0,034\left(t-48,185\right)\right]\right) \quad \text{MRPD} = 3,26\times10^{-4} \tag{147}$$

Por tanto, este modelo ajusta adecuadamente la cinética de extracción AE por HD y puede utilizarse para el análisis y diseño de equipos de hidroextracción de AE de muestras de cáscaras de cítricos. Analizando el alcance de la ecuación de Gompertz para representar los procesos de adsorción Chu K. H, (2020) manifiesta que, para la adsorción de azul de etileno con carbón activado, ajusta adecuadamente las curvas de avance levemente asimétricas con un grado moderado de colapso. Esta observación, ayuda a utilizar la ecuación de Gompertz para modelar la cinética en la extracción de aceites esenciales, sin considerar tramos de análisis.

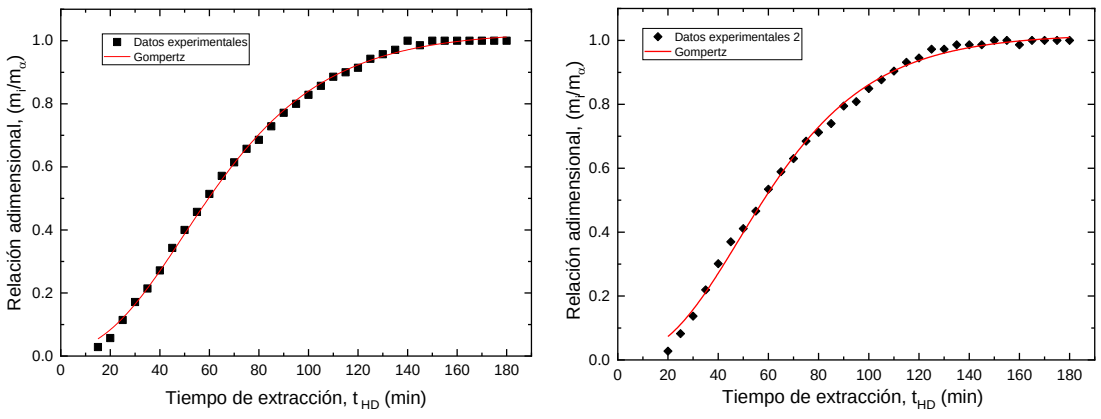



*Figura 26*. Variación de $\zeta_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo Gompertz (Ec. 85)

Por otro lado, la función de distribución acumulativa Gamma denominado "GammaCDF" con cuatro parámetros (Pourreza et al., 2021; Zografos & Balakrishnan, 2009), utilizado para describir la probabilidad de ocurrencia de eventos aleatorios (AE extraído) en un intervalo específico (tiempo de extracción). Del ajuste



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

de datos se ha establecido el $R^2$ y $R^2_{\text{Adj}}$ de 0.99918 y 0.9991 para la muestra 1; 0.9983 y 0.9981 para la muestra 2. Por tanto, se tienen un 99,9 % de la variabilidad de los datos alrededor de la media para la muestra 1 y el 99,8 % para la muestra 2, referente a $m/m_\infty$ durante el progreso de la HD, Ecs. 148 y 149.

$$\zeta_{HD_1} = -0,0096 + \frac{1,0468}{25,25^{2,711}\,\Gamma(2,711)}\int_0^t t^{2,711-1}\exp\left(-\frac{t}{25,2502}\right)dt \qquad (148)$$

$$\text{MRPD} = 9,29\times10^{-5}$$

$$\zeta_{HD_2} = -0,0082 + \frac{1,1036}{24,889^{2,55}\,\Gamma(2,55)}\int_0^t t^{2,55-1}\exp\left(-\frac{t}{24,889}\right)dt \qquad (149)$$

$$\text{MRPD} = 1,76\times10^{-4}$$

Tabla 13

*Parámetros del modelo cinético Gamma CDF (86) para la HD de AE.*

| **Muestra** | $m_\infty$ **(g/100g)** | $m_{p_0}$ | $A_1$ | **a** | **b** | $R^2_{Adj}$ | **MSS** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.7731 | -0,0096 | 1,0468 | 2,7115 | 25,2502 | 0,999 | ±4,964 |
| 2 | 1.863 | -0,0082 | 1,1036 | 2,5499 | 24,8895 | 0,998 | ±5,093 |

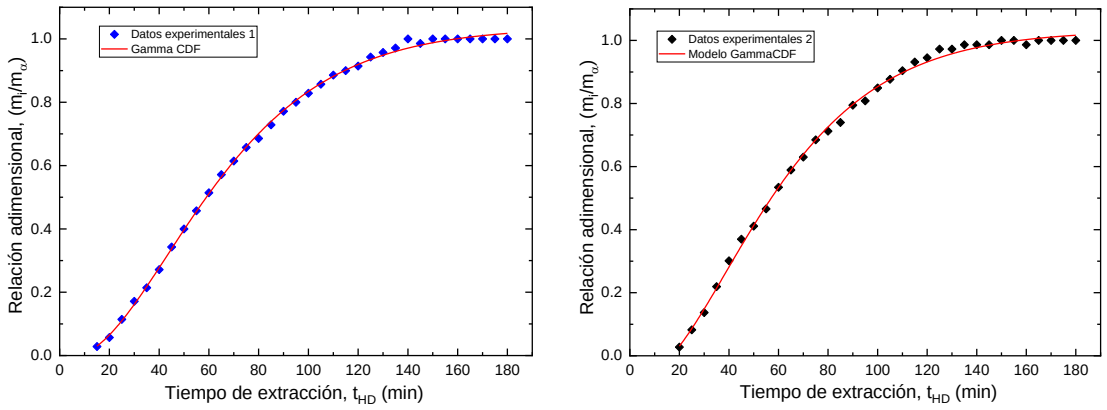



*Figura 27.* Variación de $\zeta_{HD}$ en la HD, ajusta al modelo GammaCDF (Ec. 86)

Los parámetros del modelo se indican en la Tabla 13, donde el máximo contenido adimensional de AE extraído de la cáscara ($m/m_\infty$) $m_{p_0} + A_1$ según el modelo fue de 1,03724 y 1,03183, siendo muy próximos a los datos experimentales, mientras tanto, el desplazamiento en la etapa inicial de extracción fue de -0,0096 y -0,07182 g AE/100 g muestra b.s., valores que no representan los modelos de Boltzman y Gompertz.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

### 4.2.2 Composición química del aceite esencial de la cáscara del fruto de C. sinensis extraídos por hidrodestilación

La composición del aceite esencial de la cáscara de la naranja (*Citrus sinensis* L Osbeck), por GC-MS según los índices de retención se han identificado 59 y 53 compuestos diferentes para las muestras 01 y 02 respectivamente, constituyendo el 99,39 y 99,86 % del AE, cuyos perfiles cromatográficos se muestran en Figura 28.

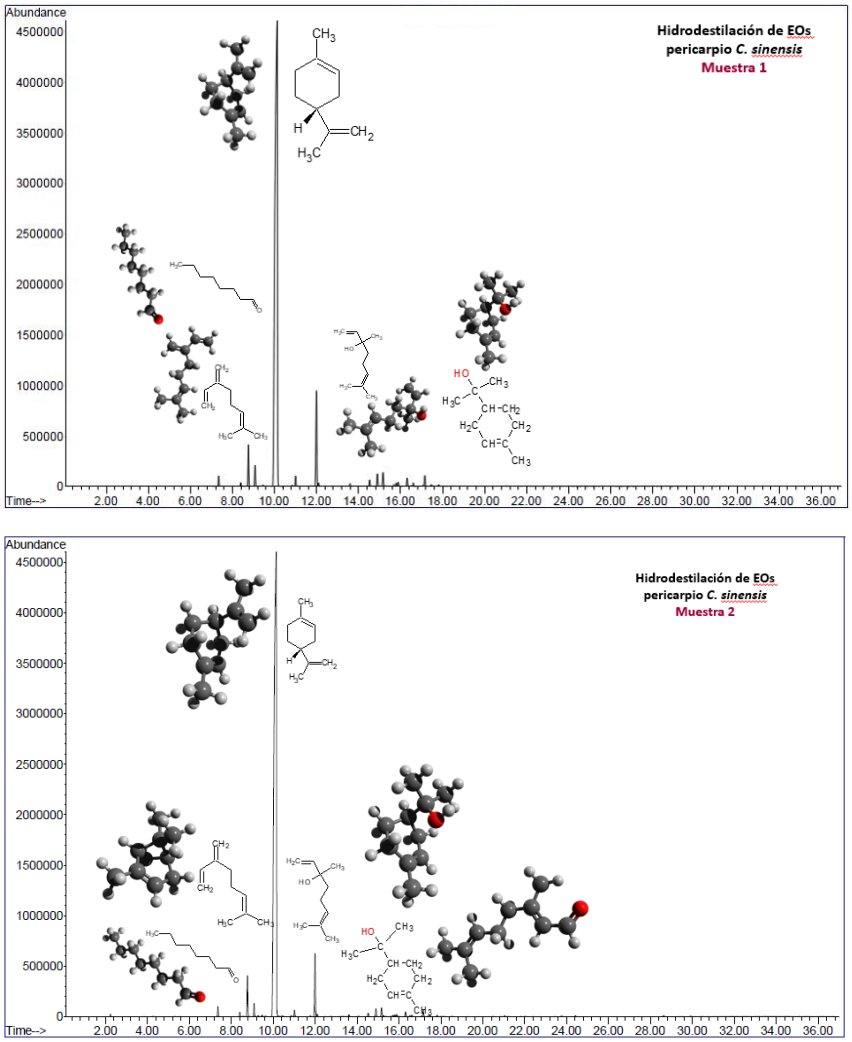



*Figura 28*. Perfil cromatográfico de AE de la cáscara C. sinensis extraídos por HD

El rendimiento de la EAE-HD de la cáscara de *C. sinensis*, fue de 2,103 a 2,202 mL EO/100 g b.s. y de 1,7731 a 1,863 g EO/100 g muestra en base seca. Mientras que la composición química de los AEs obtenidos, estuvieron conformados por los grupos funcionales: hidrocarburos hemiterpenos de 0,01 a 0,02 %; hidrocarburos monoterpenos de 86,20 a 91,3 %, hidrocarburos sesquiterpenos de 0,05 a 0,06 % y monoterpenos oxigenados de 8,55 a 13,63 %; mientras que la relación de terpeno: terpenoide fue de 6,32 a 10,75, tal como puede verse en Tabla F.1, del Anexo F.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Estos resultados concuerdan con los reportados por Taktak et al., (2021b) quienes identificaron dos grupos principales hidrocarburos monoterpenos y monoterpenos oxigenados, en AE extraídos de la cáscara de *C. sinensis* por HD y EFS, mientras que, Oyedeji et al., (2020), manifiestan que el AE obtenido por HD, en su mayoría está formado por derivados de terpenos: hidrocarburos monoterpenos (63,95%), monoterpenos oxigenados (28,92%) e hidrocarburos sesquiterpenos (3,54%). Esta diferencia se puede deber a la variedad, el cultivo, las condiciones ambientales, ubicación geográfica, suelo y condiciones operativas de extracción, tal como lo manifiestan Bourgou et al. (2012).

Dentro de los hidrocarburos monoterpenos, los componentes mayoritarios, fueron D-limoneno con 95,857 a 96,024 %, β-Mirceno de 2,573 a 2,563 %, el estereoisómero 1R-α-Pineno o (1R)-2,6,6-trimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-eno de 0,626 a 0,581%, β-felandreno o (Biciclo[3.1.0] hexane,4-metileno-(1-metiletil)- de 0,255 a 0,274 %, 3-Careno de 0,104 a 0,110 %. González-Mas et al., (2019) y Franco-Vega et al., (2016) manifiestan que, la composición de los componentes volátiles en el AE de la cáscara de *C. sinensis* es la más estudiada de todas las especies del género *Citrus*, reportando al limoneno entre el 90 y el 97%, estudio corroborado por Taktak O et al., (2021) que reportan el contenido de D-limoneno en AE de *C. sinensis* extraídos por HD (86,7%), y SFE (85,4%), mientras que Duman, E et al., (2016), reporta contenido de limoneno (71,80%), β-mirceno (4,55%), sabineno (1,39%), linalol (3,89%), octanal (1,64%) y α-pineno (1,17%) como compuestos principales en el AE de *C. sinensis*. Por otro lado, Martins G et al., (2017) reportaron α-pineno (1,08%), mirceno (3,60%), limoneno (83,33%), sabineno (1,02%) en AE de cáscara de *C. sinensis*, lo que corroboran los datos del presente estudio, en el que también se encontró que el limoneno es el compuesto principal. En la Tabla F.2 del Anexo F, se presentan la estructura molecular en 2D y 3D de los componentes mayoritarios en AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis* extraídos por HD.

Los monoterpenos oxigenados identificados, fueron de 8,55 a 13,63 %, los cuales estuvieron conformados de 68,23 a 69,12 % de alcoholes, de 29,05 a 28,42 % de aldehídos, de 0,94 a 1,32 % de cetonas. Dentro de los alcoholes destacan, el estereoisómero (S)-linalol o (S)-3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol con 66,129 a 68,697 % (4,06 a 6,15 % del total de AEs), seguido de α-terpineol 8,709 a 8,968 % (0,53 a 0,81 % del total AEs), 1-Octanol de 6,344 a 6,599 % (0,39 a 0,59 % del total AEs),



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Terpinen-4-ol de 4,061 a 4,731 %, nerol o (Z)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol de 2,369 a 3,118 %. En los aldehídos, el Octanal con 31,276 a 29,798 % de los aldehídos (0,76 a 1,18 % del total de AEs), Decanal con 23,232 a 25,103 % (0,61 a 0,92 % del total de AEs); dos estereoisómeros de Citral: trans-citral ó (2E)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal de 17,284 a 17,929 % y el cis-citral ó (Z)-3,7-Dimetilocta-2,6-dienal de 12,757 a 13,384 %, finalmente el Citronelal de 4,798 a 4,938 % (Tabla 10). Martins G et al., (2017), reportaron a trans-β-terpineol (0,14%), linalol (8,91%) y octanol (0,57%); información similar fueron reportado por Zareiyan & Khajehsharifi, (2021), linalol (9,4%), mirceno (3,5%), α-pineno (1,2%), n-octanal (1,1%) y α-terpineol (1,2%) y Martins G et al., (2017) , trans-β-terpineol (0,14%), linalol (8,91%) y octanol (0,57%), lo que corrobora los datos del presente estudio, en el que se encontraron linalol, α-terpineol, 1- octanal como alcoholes principales.

La presencia de estereoisómeros trans-citral y cis-citral, se diferencian con los reportes de Abreu et al., (2017), que identificaron aldehídos 2-butil-2-octenal, 2-hexil-2-decenal y 2-octil-2-dodecenal en el AE extraídos por prensado en frío, considerando que estos compuestos son productos de condensación de auto aldol hexanal, octanal y decanal, respectivamente. Estos productos de auto condensación de aldol tienen atractivas cualidades organolépticas de acuerdo con las evaluaciones de aroma y sabor.

### 4.3 Extracción de aceite esencial de cáscara del fruto de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante (EAE-FVP)

En el estudio se ha determinado una tendencia general y aproximada del efecto de los parámetros, $Z_1$: número de ciclos de pulsos de vapor, $Z_2$: tiempo total de extracción (min), $Z_3$: Presión de vapor saturado del pulso (bar) y $Z_4$: tamaño promedio de las cáscaras de *C. sinensis*, sobre la cantidad de aceites esencial extraída, $\eta_{FVP}$ (g AE/100 g b.s.) y la relación de terpenos: terpenoides, $\xi_{FVP}$ (g: g) contenidos en el AE obtenido. En la Tabla 14, se muestran los datos experimentales.

Mediante análisis por GC–MS se ha establecido el perfil de terpenos y terpenoides presentes de los aceites esenciales obtenidos por FVP, identificándose en total 163 moléculas. En promedio para cada corrida experimental se han identificado entre 42 a 55



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

moléculas diferentes. En la Tabla F.3 del Anexo F, se aprecia 15 componentes mayoritarios en cada una de las corridas experimentales.

Tabla 14

*Rendimiento y relación terpenos: terpenoides de los AEs extraídos de la cáscara del fruto de C. sinensis* por FVP.

| N° | $Z_1$ Número de Pulsos | $Z_2$ Tiempo extracción (min) | $Z_3$: Presión de vapor saturado (bar) | $Z_4$: Tamaño promedio partícula ($cm^2$) | $\eta_{FVP}$ Rendimiento AEs (g AE/100g) | $\xi_{FVP}$: Relación terpeno: terpenoide |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 78 | 50 | 1.2 | 2,00 | 1,072 | 8,24 |
| 2 | 85 | 52 | 1.0 | 2,10 | 0,862 | 9,03 |
| 3 | 21 | 50 | 1.0 | 1,80 | 1,149 | 9,45 |
| 4 | 74 | 49 | 1.0 | 1,80 | 1,007 | 17,25 |
| 5 | 85 | 50 | 0.5 | 2,60 | 0,670 | 16,27 |
| 6 | 85 | 54 | 0.5 | 2,50 | 0,680 | 15,70 |
| 7 | 60 | 38 | 1.5 | 0,30 | 1,920 | 29,25 |
| 8 | 29 | 20 | 2.5 | 0,40 | 2,277 | 30,89 |
| 9 | 55 | 35 | 2.0 | 0,80 | 2,220 | 28,4 |
| 10 | 75 | 40 | 1.5 | 1,20 | 1,155 | 21,04 |
| 11 | 40 | 22 | 2.5 | 0,60 | 2,430 | 36,50 |
| 12 | 70 | 38 | 1.5 | 1,20 | 1,217 | 29,03 |
| 13 | 22 | 42 | 1.2 | 1,80 | 0,900 | 27,00 |
| 14 | 62 | 36 | 1.5 | 1,00 | 1,603 | 29,80 |

Las pruebas de homogeneidad del $\eta_{FVP}$ (g EO/100 g) y $\xi_{FVP}$ en los AEs extraídos, según pruebas de Shapiro–Wilk (Ali & Umbach, 1989; Jurečková & Picek, 2007), Kolmogorov-Smirnov (Otsu & Taniguchi, 2020) y Anderson – Darling (Heo et al., 2013), indican que los datos guardan una distribución normal, con p–valores para el $\eta_{FVP}$ 0,05717; 0,33163 y 0,05182 y para $\xi_{FVP}$ 0,48786; 0,94291 y 0,50202 respectivamente. Por otro lado, se observa que, el 21,4 % de los datos están en el rango de mayor rendimiento 1,975 a 2,4 g AE/100 g; para $\xi_{FVP}$ el 28,6 % de los datos en el rango de menor proporción terpeno:terpenoide 8,2 a 15,925 g:g, se considera este rango por motivos de calidad y costo (Can Başer & Buchbauer, 2021; Jaeger & Cuny, 2016), prefiriéndose AE con mayor proporción de terpenoides (alcoholes aldehídos, cetonas, éteres). El mayor rendimiento en AE extraído por FVP (2,43 g AE/100 g) se lleva a cabo con 40 pulsos de vapor, en 22 minutos, a 2,5 bares de presión de vapor saturado y 0,6 $cm^2$ de tamaño promedio de la partícula de cáscara de *C. sinensis,* con una humedad de la muestra de 7,75 %.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

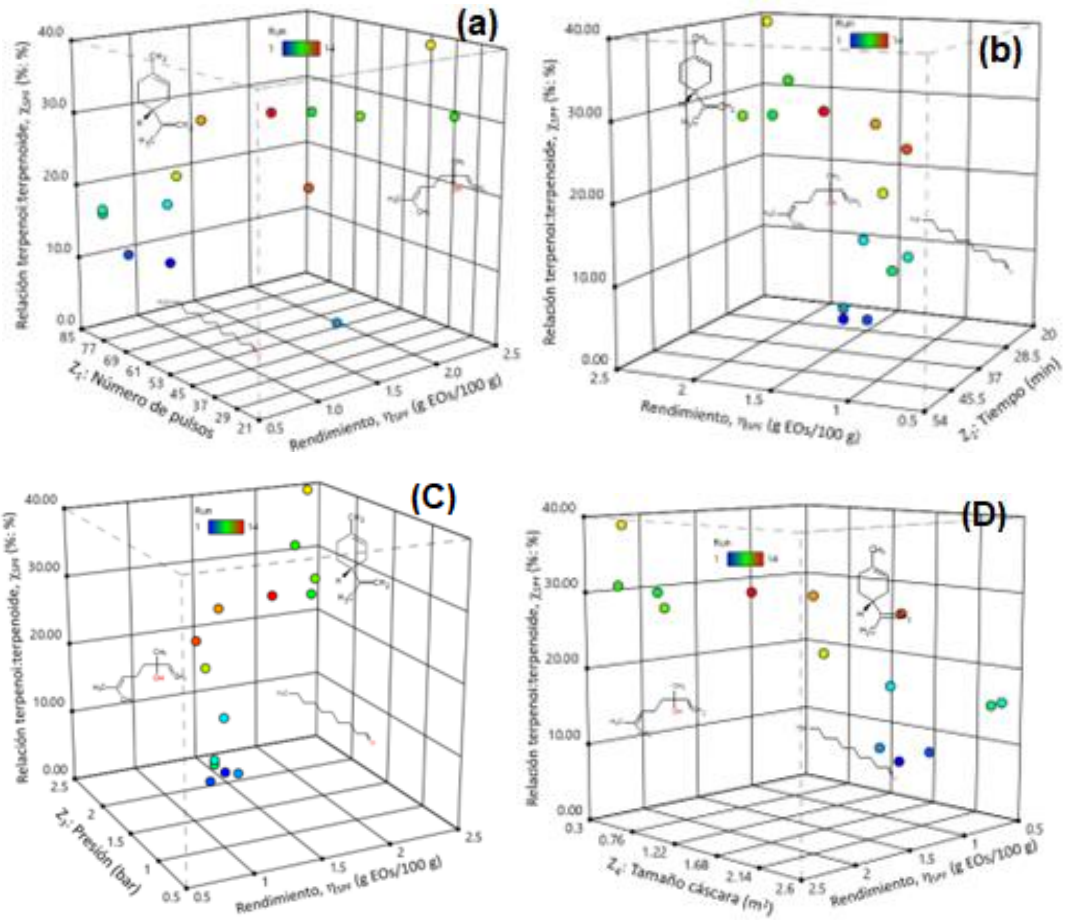



*Figura 29*. Variación del $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$ en AE extraídos por FVP en función de a) Número de pulsos de vapor; b) Tiempo de extracción (min); c) Presión de vapor (bar) y d) Tamaño de la cáscara

La retención de la mayor cantidad de terpenoides en el AE, con $\xi_{FVP}$ de 8,24 g terpenos/g terpenoide, se lleva a cabo con 78 pulsos de vapor, en 50 min, a una presión de vapor saturado de 1,2 bares, tamaño de partícula de cáscara de 2,0 $cm^2$, humedad de la cáscara de 7,85 % (Figura 29). Es importante contar con AE que tengan mayor cantidad de terpenoides, esto permite fraccionar vía destilación fraccionada a vacío o destilación molecular (Martinello et al., 2015; Turek & Stintzing, 2013), ofreciendo además mayor valor comercial, tal como lo manifiestan Stuart et al., (2001), Nair S et al., (2018) y Chhrikata et al., (2018). En la Fig. (29a), a 40 pulsos de vapor saturado, se observa $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$ en sus valores máximos, 2,5 g AE/100 g muestra b.s., y 39,05 respectivamente, con contenido de terpenos de 97,503 %, mientras que la composición en alcoholes y aldehídos fueron 1,56 % y 0,85 % respectivamente.

Por otro lado, a 21 pulsos de vapor, 1,0 bar de presión, 50 minutos de extracción, se tienen $\eta_{FVP}$ de 1,1 g AE/100 g y una $\xi_{FVP}$ de 9,45 con mayor proporción de alcoholes (6,87 %)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

y aldehídos (2,698 %). El efecto del tiempo de extracción en $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$ se observa en la Fig. (29b), donde el rendimiento máximo de AE, se da a 22 minutos y una relación máxima terpeno:terpenoide, mientras que, a un tiempo más prolongado, 54 min se tienen un rendimiento de 0,68 g AE/100 g b.s., y una relación terpeno:terpenoide de 15,7, con 4,130 y 2,171 % de alcoholes y aldehídos respectivamente.

El efecto de la presión de vapor saturado dosificado a la cámara de extracción como pulsos de vapor en $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$, es significativo, así a una presión de 2,5 bar se tiene 2,277 g AE/100 g muestra y 30,89 g terpeno: g terpenoide, mientras que a 0,5 bares se tiene 0,67 y 0,68 g AE/100 g muestra y 16,27 y 15,70 g terpeno:g terpenoide, observándose que a mayor presión la cantidad de terpenoides se reduce, pero el rendimiento se incrementa. El efecto de los parámetros operativos en la extracción EIC fueron abordados por (Allaf et al., 2013; Besombes et al., 2010b; Kristiawan et al., 2008) que concuerdan que la presión de vapor saturado, tiempo de extracción y el número de ciclos tienen efectos diversos en el rendimiento de AE extraídos desde matrices vegetales, debido a la expansión y ruptura de la estructura celular y mejora la difusividad efectiva, incremento del contacto entre el solvente (agua) y los solutos con la consecuente vaporización de la mezcla de AE y agua. Efecto similar observada en el estudio de extracción FVP, con una disminución de tiempo de proceso.

La variación del $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$ en el AE extraídos de la cáscara de *C. sinensis*, en función a las condiciones operativas de FVP se muestra en la Fig. 30. A 20 pulsos de vapor se observa un menor rendimiento, a medida que los pulsos de vapor se incrementa a 40 se tiene un máximo rendimiento con mayor contenido de terpenos, para luego disminuir exponencialmente; por otro lado, el contenido de terpenoides en el AE al inicio es reducido para incrementar con el número de pulsos, este comportamiento nos indica una variación inversa entre el rendimiento y el contenido de terpenoides en el AE. En la Fig. (30c) se observa que, al incrementar la presión de vapor saturado (bar), se incrementa el rendimiento (g AE/100 g) y el contenido de terpenos (g) se incrementa, mientras que el contenido de terpenoides disminuye. Cuanto menor es el tamaño promedio de la cáscara, mayor el rendimiento y el contenido de terpenos, cuando el tamaño de cáscara se incrementa el rendimiento va descendiendo y en menor proporción el contenido de terpenos, mientras tanto, el contenido de terpenoides, tienen un leve incremento.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

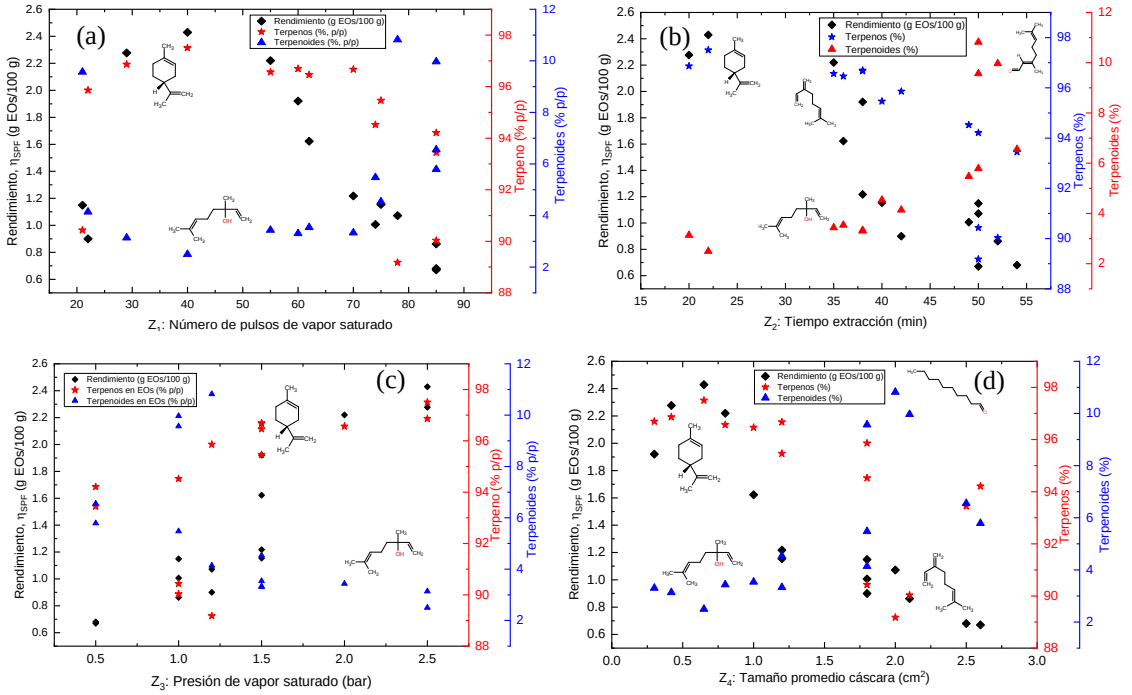



*Figura 30*. Variación del $\eta_{FVP}$, cantidad de terpenos y terpenoides en AE extraído por FVP, en función de a) Números de pulsos b) tiempo de extracción (min), c) presión de vapor saturado (bar) y d) tamaño promedio cáscara de *C. sinensis*.

Al realizar la comparación en el rendimiento con las muestras extraídas por hidrodestilación se pude apreciar que el método de flujo de vapor pulsante (FVP) es superior en 18,18 a 22,13 %, así como una reducción en tiempo de extracción de 180 a 22 minutos. Esta observación es concordante con resultados reportados por Palomino A., (2016) y Allaf et al., 2013, Kristiawan et al., 2006 y Rashidi et al., 2018 para el proceso de extracción mediante caída súbita de presión (EIC).

## 4.4 Superficie respuesta (MSR) en la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (FVP)

### 4.4.1 Rendimiento en aceite esencial extraído por FVP ($\eta_{FVP}$)

El coeficiente de regresión considerando los efectos individuales, las interacciones y los términos de orden superior de la Ec. 87, calculados mediante la técnica de mínimos cuadrados, así como el ANOVA y los estadísticos, se muestran en la Tabla 15. Para un grado de confiabilidad del 95 % ($\alpha = 0.05$), el modelo cuadrático reducido representa adecuadamente los datos experimentales, con un valor F de 70,89. Solo un 0,24% de probabilidad de que un valor F tan grande se produzca debido al ruido. En este caso los factores tamaño promedio de la cáscara ($Z_4$) de *C.*



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*sinensis* y el término cuadrático del número de pulsos ( $Z_1^2$ ) fueron significativos cuando cambian los valores de los niveles de los factores mostrados en la Tabla 14.

La estimación asociada con el experimento fue de 8,14 %, con un rendimiento de AE promedio de 1,36 g AE/100 g cáscara b.s. La desviación estándar como porcentaje de la media fue 5,98 %, que sugiere un modelo es confiable. El coeficiente de determinación, $R^2$ de 99,58 indica una variación de 0,42 % de los datos experimentales alrededor de la media. El $R^2_{Adj}$ de 0,9817, considera la cantidad de variación de 1,83 % alrededor de la media explicada por el modelo polinomial modificado ajustado para representar el comportamiento del proceso de EAE-FVP. Mientras $R^2_{\text{Pred}}$ de 0,8283 está razonablemente de acuerdo con $R^2_{Adj}$ y diferencia inferior a 0,2. Comparando los valores predichos en los puntos de diseño con el error de predicción promedio, con relación de señal/ruido de 19,44 (mayor a 4), indican que el modelo puede utilizarse para navegar por el espacio de diseño.

Así mismo, en la Figura 31, se observa el gráfico del diagnóstico de normalidad de los residuales y así como, los valores predichos Vs los actuales, considerando residual externamente estudentizado (RSStudent), comprobándose estadísticamente que los valores predichos siguen el modelo con coeficientes estimados del resto de las corridas y son consistente con el resto de los datos para modelo de la Ec. 150.

Con base a los estadísticos de la Tabla 15 y la prueba t, se seleccionó los coeficientes de regresión significativos a niveles de probabilidad del 95% para desarrollar el modelo polinómico en término de los variables en estado natural:

$$\begin{aligned}\eta_{SPF} = {} & 9,02587 - 0,122595\, Z_1 - 0,066764\, Z_2 - 2,43124\, Z_3 - 0,726361\, Z_4 \\ & + 1,411\times10^{-3} Z_1 Z_2 + 7,4615\times10^{-2} Z_1 Z_3 + 3,1857\times10^{-2} Z_1 Z_4 \\ & - 5,489\times10^{-3} Z_2 Z_3 - 1,04043\, Z_3 Z_4 - 8,58\times10^{-4} Z_1^2\end{aligned} \qquad (150)$$

donde, $\eta_{SPF}$ es el rendimiento de AE extraídos del *C. sinensis* (g AE/100 g b.s.);

$Z_1$, número de pulsos de vapor saturado;

$Z_2$, tiempo total de extracción (min);

$Z_3$, presión de vapor saturado inyectado a la cámara de extracción (bar); y

$Z_4$, tamaño promedio de partícula de la cáscara de *C. sinensis* ( $\text{cm}^2$ )



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla 15

*ANOVA y estadísticos para la Ec. 150 del rendimiento en AE* (g AE/100 g b.s.)

| Fuente | Suma de cuadrados | Grados libertad | Media de cuadrados | Valor F | Valor p |
|---|---|---|---|---|---|
| Modelo | 4,7 | 10 | 0,4701 | 70,89 | 0,0024 |
| $Z_1$ : Número de Pulsos | 0,0037 | 1 | 0,0037 | 0,5568 | 0,5097 |
| $Z_2$ : Tiempo de extracción | 4,27E-07 | 1 | 4,27E-07 | 0,0001 | 0,9941 |
| $Z_3$ : Presión vapor saturado | 0,0009 | 1 | 0,0009 | 0,1316 | 0,7409 |
| $Z_4$ : Tamaño de la cáscara | 0,1315 | 1 | 0,1315 | 19,83 | 0,0211 |
| $Z_1Z_2$ | 0,0111 | 1 | 0,0111 | 1,67 | 0,2869 |
| $Z_1Z_3$ | 0,0215 | 1 | 0,0215 | 3,24 | 0,1697 |
| $Z_1Z_4$ | 0,0415 | 1 | 0,0415 | 6,25 | 0,0877 |
| $Z_2Z_3$ | 0,0008 | 1 | 0,0008 | 0,1244 | 0,7477 |
| $Z_3Z_4$ | 0,0363 | 1 | 0,0363 | 5,47 | 0,1013 |
| $Z_1^2$ | 0,1579 | 1 | 0,1579 | 23,82 | 0,0164 |
| Residual | 0,0199 | 3 | 0,0066 | | |
| Total, corregido | 4,720 | 13 | | | |
| $R^2$ | 0,9958 | | | | |
| $R^2_{Adj}$ | 0,9817 | | | | |
| $R^2_{pred}$ | 0,8283 | | | | |
| Adecuada precisión | 23,4126 | | | | |
| C.V % | 5,98 | | | | |

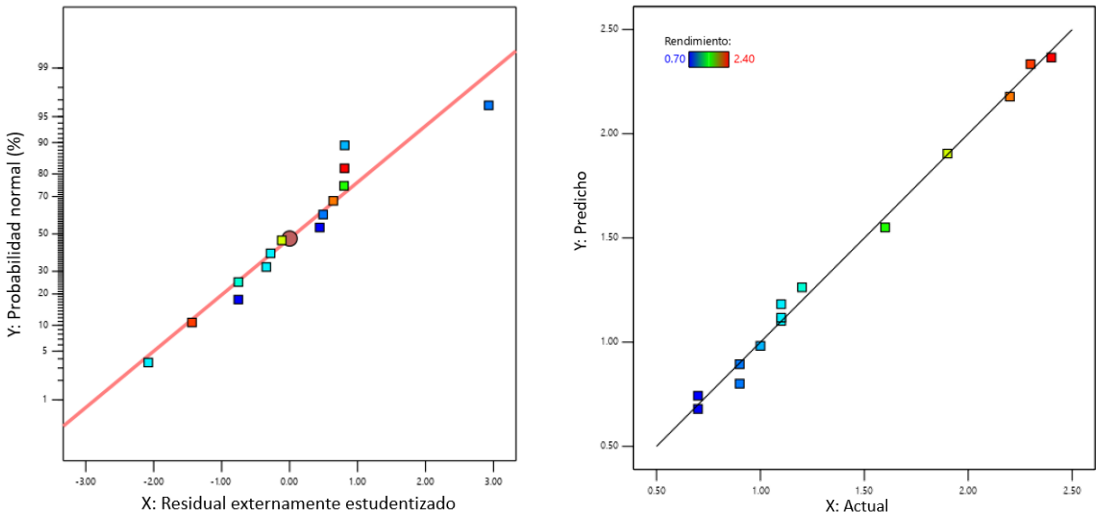



*Figura 31*. Gráficos de diagnóstico de: a) normal de los residuales y b) Predicho Vs Actual para el rendimiento de AE extraídos de la cáscara de *C. sinensis* por FVP

En la Figura 32, se muestran los efectos de $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$ en $\eta_{SPF}$ (g AE/100 g b.s). Se utilizaron muestras con humedad de 7,7825 ± 0,106 %, con una cantidad en



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

peso fresco de 5,07 ± 0,025 Kg/tratamiento. Según el modelo matemático Ec. 150, manteniendo la presión de vapor saturado a 1,5 bar y el tamaño de partícula en 1,45 $cm^2$, el máximo rendimiento de 1,7025 g AE/100 g cáscara, se obtiene con 40 pulsos de vapor en 22 minutos de extracción. Mientras tanto, cuando el número de pulsos se mantienen a 75 y el tiempo de extracción de 54 minutos se obtiene un rendimiento de 1,565 g AE/100 g cáscara, estos dos puntos son los máximos en rendimiento en AE extraídos, por otro lado, el rendimiento mínimo de 0,579 g AE/100 g, se dan cuando el número de pulsos es de 75 y el tiempo de 22 minutos, comportamiento descrito en la Fig. 32a. El efecto de la presión de vapor saturado y el número de pulsos tiene un comportamiento de cilla de montar, que se observa en la Fig. 32b, manteniendo constante el tiempo de extracción en 37 minutos y tamaño de partícula de cáscara en 1,45 $cm^2$, se observa dos regiones de máximo rendimiento, a presión de vapor saturado de 1,2 bar y 38 pulsos, se obtiene 1,778 g AE/100 g muestra mientras a 2,2 bares de presión y 75 pulsos de vapor, 2,058 g AE/100 g, observándose que el efecto combinado de la presión de vapor saturado y el número de pulsos de vapor tiene un efecto significativo en el rendimiento. El efecto del tamaño de partícula y pulsos de vapor, tiene una forma doble convexa, como se observa en la Fig. (32c), manteniendo constante el tiempo de extracción en 35 min y la presión de vapor saturado en 1,5 bar, se observa que a 42 pulsos de vapor y 0,7 $cm^2$ de cáscara particulada, un rendimiento máximo de 2,2 g AE/100 g muestra y un mínimo rendimiento a 30 pulsos de vapor y 2 $cm^2$ de tamaño de la cáscara.

Finalmente, la Fig. 32d, muestra el efecto de presión y tamaño de partícula que tienen una forma convexa con máximos y mínimos extremos, así cuando el número de pulsos de vapor y el tiempo de extracción se mantienen constantes, a una presión de vapor saturado de 2 bar y tamaño de partícula de 0,7 $cm^2$, se tiene un rendimiento de 2,36 g AE/100 g muestra en b.s. próximo al máximo en contenido de AE en la cáscara de *C. sinensis* utilizado en el estudio. Nuestros resultados están de acuerdo con los reportes de Rezzoug y Louka, (2009), Besombes et al., (2010), Rashidi et al., (2018), Allaf et al., (2013), manifiestan que el rendimiento en AE extraído por el proceso EIC, está influenciado por la presión de vapor saturado (P), y el número de ciclo (C), tiempo de procesamiento (t), considerando que a presiones bajas, la mejora del t tiene un efecto positivo en el rendimiento, mientras que la elevación de la P podría hacer que la tendencia se invierta en el rendimiento, especialmente en C alto,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

probablemente debido a la degradación térmica. Por tanto, a mayor número de ciclos producía resultados más deseables a bajas presiones. El rendimiento de 1,34 ± 0,01 mL/100g, con 10 bar y un tiempo total t igual a 240 s, reportado para extracción EIC por Golmohammadi et al., (2018), es inferior al obtenido en nuestro estudio FVP (2,4 ± 0,05 g EO/100g cáscara, en un tiempo de 23,7 min, número de pulsos 38.5, presión de vapor saturado de 2,3 bar y tamaño 0.55 $cm^2$), las presiones de trabajo muy altos y tiempo prolongado, podrían tener un efecto adverso en la composición del AE obtenido (generación aromas a quemado). Si comparamos con el rendimiento obtenido por HD (1,77 a 1,86 g AE/100g), el proceso FVP fue mucho mayor y a un tiempo mucho más reducido (23,7 min) mientras que la HD se lleva a cabo en 3 horas.

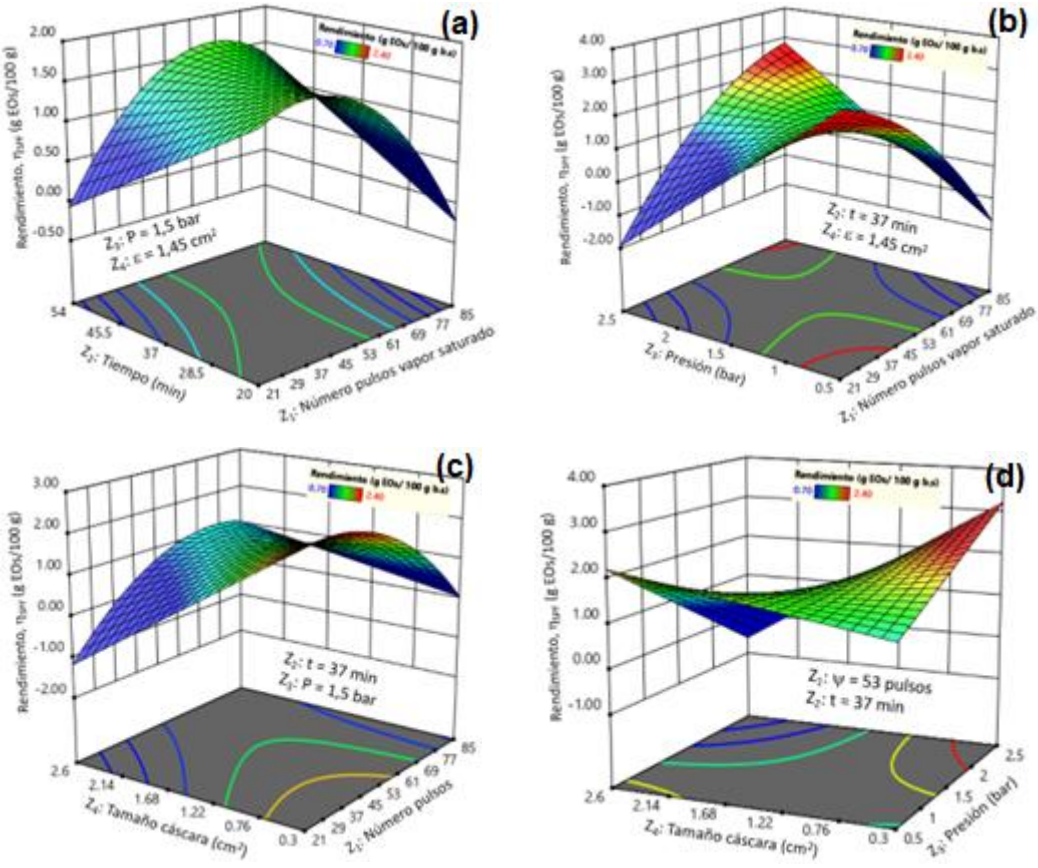



*Figura 32*. Efecto de a) $Z_2$ y $Z_1$; b) $Z_3$ y $Z_1$; c) $Z_1$ y $Z_4$ y d) $Z_3$ y $Z_4$, en $\eta_{FVP}$ AE extraído de la cáscara *C. sinensis* por FVP

### 4.4.2 Relación terpeno:terpenoide en aceite esencial extraído por FVP ($\xi_{FVP}$)

Se utilizaron análisis de regresión y ANOVA para ajustar el modelo y examinar la significancia estadística de los términos. Los resultados de ANOVA y los estadísticos, se muestran en la Tabla 16. Para un grado de confiabilidad $\alpha = 0.05$, el



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

modelo cuadrático reducido, los factores y sus interacciones considerados en el análisis de regresión y ANOVA, representa adecuadamente los datos experimentales, con un valor F de 55,42, habiendo una probabilidad de 0,35 % de que un valor F tan grande se produzca debido al ruido. En este caso, el número de pulsos vapor ( $Z_1$ ), el tiempo de extracción ( $Z_2$ ), la presión de vapor saturado ( $Z_3$ ) y el tamaño promedio de la cáscara ( $Z_4$ ) y las interacciones $Z_2Z_3$, $Z_2Z_4$, $Z_3Z_4$ y el término cuadrático del tiempo de extracción ( $Z_2^2$ ), fueron significativos en la variación de la relación terpeno:terpenoide (g:g). La $\xi_{FVP}$ en promedio fue de 22,01 y la desviación estándar como porcentaje de la media fue de 6,45 %, lo que sugiere que el modelo matemático es confiable (Ec. 151).

El coeficiente de determinación, $R^2$ de 99,46 indica una variación de 0,54 % de los datos experimentales alrededor de la media. El $R^2_{Adj}$ de 0,9767, considera la cantidad de variación de 2,33 % alrededor de la media explicada por el modelo cuadrático modificado ajustado para representar el comportamiento del proceso de extracción de AE por flujo de vapor pulsante (FVP). El $R^2_{\text{Pred}}$ de 0,7978 está razonablemente de acuerdo con el $R^2_{Adj}$ con una diferencia inferior a 0,2 por tanto, los factores y sus interacciones considerados en el modelo son correctos.

Comparando los valores predichos en los puntos de diseño con el error de predicción promedio, con una relación de la señal/ruido de 22,8469 (que es mayor a 4), indican que el modelo puede utilizarse para navegar por el espacio de diseño. En la Figura 33, se observa el diagnóstico gráfico normal de los residuales y los valores predichos vs los actuales, considerando residual externamente estudentizado (RSStudent), comprobándose estadísticamente que los valores predichos siguen el modelo con coeficientes estimados del resto de las corridas y son consistente con el resto de los datos para modelo de la Ec. (151).

Considerando que una de las características particulares de los terpenoides, es su fragancia, carácter sensorial muy apreciado por las empresas dedicadas a la producción de bienes de consumo diferenciados y de alto valor, basadas en la ingeniería del producto (fragancias) a través de interacciones moleculares con propiedades termodinámicas preestablecidas en la ruta de evaporación de fragancias (Bora et al., 2020; Ohloff et al., 2022; Teixeira et al., 2011; V. Xavier et al., 2020),



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

así mismo, estas moléculas presentan actividades biológicas de importancia para la salud humana (Masyita et al., 2022); por tanto, el objetivo en el estudio fue obtener AE con mayor contenido de terpenoides (alcoholes, aldehídos, éteres, ésteres), esto es menor relación $\xi_{SPF}$ (g:g).

Tabla 16

*ANOVA y estadísticos para Ec. 151, la $\xi_{FVP}$ en el AE extraído por FVP*

| Fuente | Suma de cuadrados | Grados libertad | Media de cuadrados | Valor F | Valor p |
|---|---|---|---|---|---|
| Modelo | 1119,02 | 10 | 111,9 | 55,42 | 0,0035 |
| $Z_1$ : Número de Pulsos | 30,74 | 1 | 30,74 | 15,22 | 0,0299 |
| $Z_2$ : Tiempo de extracción | 32,04 | 1 | 32,04 | 15,87 | 0,0283 |
| $Z_3$ : Presión vapor saturado | 44,16 | 1 | 44,16 | 21,87 | 0,0185 |
| $Z_4$ : Tamaño de la cáscara | 21,28 | 1 | 21,28 | 10,54 | 0,0476 |
| $Z_1Z_3$ | 4,68 | 1 | 4,68 | 2,32 | 0,2252 |
| $Z_1Z_4$ | 15,38 | 1 | 15,38 | 7,61 | 0,0702 |
| $Z_2Z_3$ | 43,96 | 1 | 43,96 | 21,77 | 0,0186 |
| $Z_2Z_4$ | 38,03 | 1 | 38,03 | 18,84 | 0,0226 |
| $Z_3Z_4$ | 43,68 | 1 | 43,68 | 21,63 | 0,0187 |
| $Z_2^2$ | 52,64 | 1 | 52,64 | 26,07 | 0,0145 |
| Residual | 6,06 | 3 | 2,02 | | |
| Total, corregido | 1125,08 | 13 | | | |
| $R^2$ | 0,9946 | | | | |
| $R^2_{Adj}$ | 0,9767 | | | | |
| $R^2_{pred}$ | 0,7978 | | | | |
| Adecuada precisión | 22,8469 | | | | |
| C.V % | 6,45 | | | | |

$$\xi_{FVP} = -1141,55154 - 4,50714\,Z_1 + 74,16215\,Z_2 + 309,54905\,Z_3 - 522,98744\,Z_4 + 0,72341\,Z_1Z_3 + 2,11448\,Z_1Z_4 - 14,04784\,Z_2Z_3 + 4,7064\,Z_2Z_4 + 150,0746\,Z_3Z_4 - 0,767649\,Z_2^2 \quad (151)$$

donde, $\xi_{FVP}$, es la relación de terpeno:terpenoide en AE extraídos por FVP (g:g);

$Z_1$, número de pulsos de vapor saturado;

$Z_2$, tiempo total de extracción (min);

$Z_3$, presión de vapor saturado inyectado a la cámara de extracción (bar); y

$Z_4$, tamaño promedio de partícula de la cáscara de *C. sinensis* ($cm^2$)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

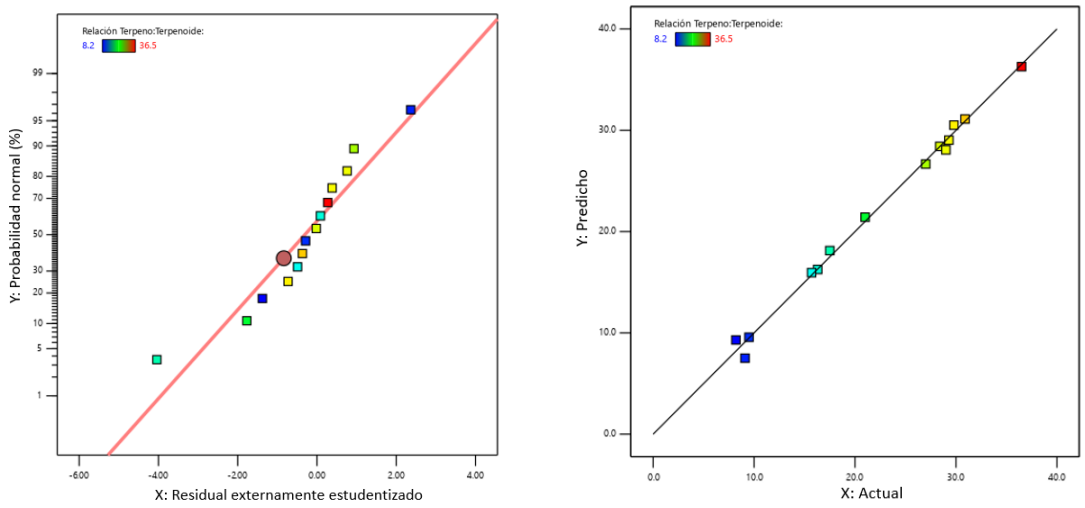



*Figura 33*. Gráficos de diagnóstico de: a) normal de los residuales y b) Predicho Vs Actual para la relación terpeno:terpenoide en el AE de la cáscara de C. sinensis extraído por FVP

Analizando el efecto de $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$ en $\xi_{SPF}$ (g:g) en el AE extraído por FVP (Figura 33). En la Fig. 34a, se muestra el efecto de $Z_3$ y $Z_1$ en $\xi_{SPF}$ del AE obtenido, manteniendo constante, $Z_2 = 37$ min y $Z_4 = 1{,}45$ cm$^2$ según el modelo polinómico (Ec. 151), se aprecia que, una variación en la presión de vapor saturado alimentado a la cámara de extracción de 0,7 a 1,5 bar ejerce un cambio de $\xi_{SPF}$ desde 10,11 a 36,72 g:g cuando el número de pulsos están en el valor de 45 y 60 respectivamente, por tanto, a mayor presión de vapor saturado a 60 ciclos de calentamiento a 120 °C y la súbita caída de presión por debajo de la presión atmosférica condujeron a la reducción de los terpenoides en el AE extraído, mientras tanto a una temperatura cercano a 100 °C con 45 ciclos de calentamiento y enfriamiento súbitos incrementaron la cantidad de terpenoides en el AE, comportamientos que corroboran similar tendencia del proceso EIC manifestado por Allaf & Allaf, (2014).

En la Fig. 34b, se muestra el efecto $Z_1$ y $Z_4$ en $\xi_{SPF}$, manteniendo constante, $Z_2 = 37$ min y $Z_3 = 1{,}5$ bar, según el modelo polinómico (Ec. 151), se aprecia que, el efecto de calentamiento y caída de presión por los ciclos de pulsos de vapor, presenta dos extremos con mayor cantidad de terpenoides extraídos, así con tamaño de partícula de 2,2 cm$^2$ a 35 pulsos de vapor se tienen una relación terpeno: terpenoide de 8,2 g:g, y con $Z_4$ en el rango de 0,3; 0,68 y 1,07 cm$^2$ para $Z_1$ de 68,5; 72,8 y 83,2 pulsos se tiene un promedio en $\xi_{SPF}$ de 8,2 g:g.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

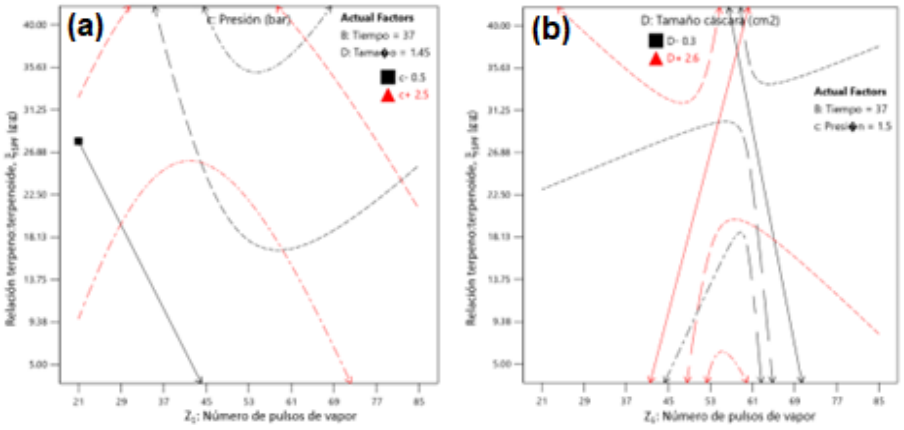



*Figura 34*. Efecto de a) $Z_3$ y $Z_1$; b) $Z_4$ y $Z_1$, en la $\xi_{FVP}$ del AE extraído

Así mismo, esta manifestación conduce a postular que la auto vaporización y lavado de los AEs liberados de la cáscara por el flujo de vapor saturado son los mecanismos controlantes (Figura 34), toda vez que, según Clará R. A et al., (2010) y la presión de vapor para los terpenos y terpenoides calculados utilizando las herramientas de propiedades termodinámica del software Aspen Plus 8.8, consideran que para una presión de 0,5 bar las temperaturas de saturación serán de 150 a 185 °C y a mayor presión 1,5 bar la temperatura aún será mayor, por lo tanto, el proceso convencional de DCV difiere sustancialmente del proceso FVP.

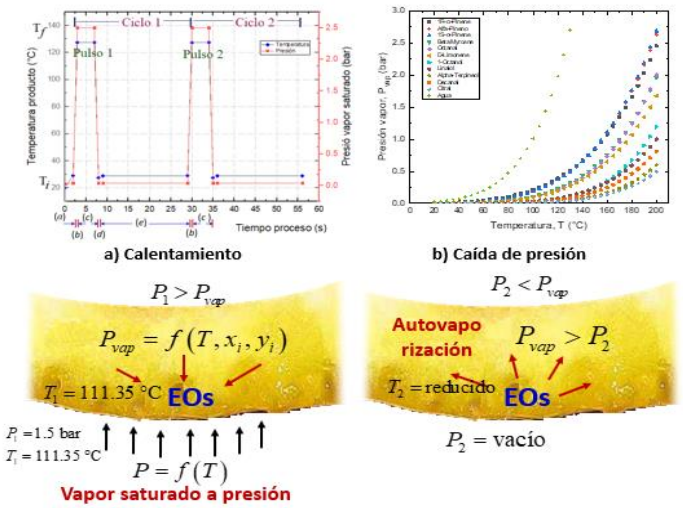



*Figura 35*. Representación esquemática del efecto de los ciclos de pulsos de vapor en la auto vaporización de los AEs

El comportamiento complejo del efecto de $Z_1$ y $Z_4$ en $\xi_{FVP}$ según la Fig. 36, donde se aprecia la sensibilidad de $\xi_{FVP}$ respecto a la variación del nivel de los factores, teniendo que optimizarlo considerando estos efectos múltiples. No se cuenta con reportes de trabajos similares, pero se concuerda el análisis realizado por Allaf &



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Allaf, (2014) y Srinivasan S y Saghir M. Z., (2013) para los procesos EIC y termo difusión, quienes consideran que al cambiar las propiedades de estado de sistema manifiestan la susceptibilidad de los solutos separados, cambiándose las condiciones de presión y temperatura del sistema y la naturaleza química de los productos.

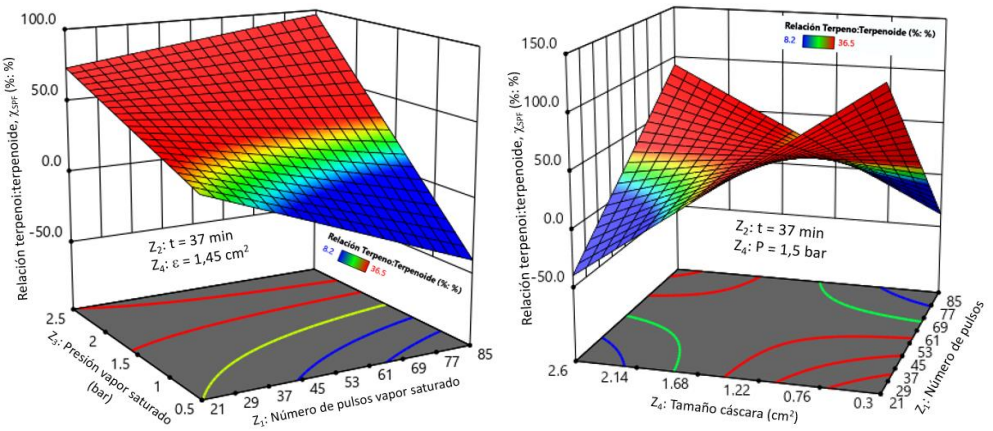



*Figura 36*. Superficie respuesta del efecto de a) $Z_3$ y $Z_1$ y; b) $Z_4$ $Z_1$, en la $\xi_{FVP}$ por FVP

### 4.4.3 Optimización multiobjetivo y multirrespuesta en la extracción de aceite esencial de la cáscara de C. sinensis por flujo de vapor pulsante (FVP)

Las superficies respuestas desarrollados en el párrafo anterior, muestran que, el rendimiento en AE extraído de la cáscara de *C. sinensis* se incrementa conforme la presión de vapor saturado aumenta de 0,5 a 2,5 bar, disminuye cuando el tamaño promedio de la cáscara se incrementa de 0,3 a 2,6 $cm^2$, y presenta un comportamiento parabólico con la variación del número de pulsos de vapor en el rango de 21 a 85 pulsos. Así mismo, la relación terpeno:terpenoide en el AE obtenido, se incrementa cuando la presión de vapor saturado cambia de 0,5 a 2,5 bar. Este comportamiento complejo del proceso, está enmarcado en un *sistema de múltiples variables de entrada* y *múltiples variables respuesta*, considerándose para su análisis como *optimización de respuestas múltiples* (MRO) (Marinković, 2020; Rangaiah & Bonilla-Petriciolet, 2013). La optimización multiobjetivo (MOO) con MRO, ha tenido como objetivo, identificar la condición más adecuada en términos del número de pulsos vapor ( $Z_1$ ), el tiempo de extracción ( $Z_2$ ), la presión de vapor saturado ( $Z_3$ ) y el tamaño promedio de la cáscara ( $Z_4$ ) que permitan simultáneamente maximizar el rendimiento (g AE/100g) y minimizar la relación terpeno:terpenoide en el AE obtenido. Esta estrategia se basó, en los modelos desarrollados, previa validación las Ecs. 150 y 151 y siguiendo el algoritmo de la Fig. 15. Los estadísticos de validación



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

en términos de intervalo de predicción para 95 % de probabilidad (PI) y error relativo (RE%) concluyeron una alta precisión de las correlaciones desarrolladas para la predicción del proceso investigado. Por lo tanto, los modelos desarrollados proporcionan una herramienta poderosa que podría usarse para la estrategia de optimización multiobjetivo. Utilizando el algoritmo del *enfoque de deseabilidad* (Hefnawy et al., 2012; Lee et al., 2018), donde la mejora en una de las respuestas no empeore la otra, obteniéndose una solución "comprometida" satisfactoria, expresada por la función objetiva, Ec. 94, restricciones, Ec. 98, las deseabilidades para maximización, Ec. 95 y para minimizar, Ec. 96, así como la deseabilidad general, Ec. 97. Las dos funciones objetivas establecidas, fueron:

$$\begin{aligned}&\text{Maximizar } \hat{y}_1(\mathbf{z}) \equiv \eta_{SPF} \equiv f(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)\\&\text{Minimizar } \hat{y}_2(\mathbf{z}) \equiv \xi_{SPF} \equiv g(Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)\end{aligned} \tag{152}$$

$$\begin{aligned}\eta_{SPF} = {} & 9,02587 - 0,122595\, Z_1 - 0,066764\, Z_2 - 2,43124\, Z_3 - 0,726361\, Z_4 \\ & + 1,411\times10^{-3} Z_1 Z_2 + 7,4615\times10^{-2} Z_1 Z_3 + 3,1857\times10^{-2} Z_1 Z_4 \\ & - 5,489\times10^{-3} Z_2 Z_3 - 1,04043\, Z_3 Z_4 - 8,58\times10^{-4} Z_1^2\end{aligned} \tag{150}$$

$$\begin{aligned}\xi_{SPF} = {} & -1141,55154 - 4,50714\, Z_1 + 74,16215\, Z_2 + 309,54905\, Z_3 \\ & - 522,98744\, Z_4 + 0,72341\, Z_1 Z_3 + 2,11448\, Z_1 Z_4 - 14,04784\, Z_2 Z_3 \\ & + 4,7064\, Z_2 Z_4 + 150,0746\, Z_3 Z_4 - 0,767649\, Z_2^2\end{aligned} \tag{151}$$

La deseabilidad general (D), basada en el concepto de la media geométrica, según:

$$D(\mathbf{z}) = \left(d_1^{w_j} \times d_2^{w_j} \times d_3^{w_j} \times d_4^{w_j}\right)^{\frac{1}{\sum_{j=1}^{m} w_j}} = \left[\prod_{j=1}^{m} d_j(\mathbf{z})^{w_j}\right]^{\frac{1}{\sum_{j=1}^{m} w_j}} \tag{97}$$

donde, $w_j$ un peso relativo entre m respuestas.

Las restricciones consideradas para la optimización de la función objetiva, Ec. 3.25 de múltiples respuestas según la función de deseabilidad, fueron:

$$\begin{aligned}&21 \le Z_1 \le 85\\&20 \le Z_2 \le 54\\&0,5 \le Z_3 \le 2,5\\&0,3 \le Z_4 \le 2,6\end{aligned} \tag{153}$$

La solución numérica de la función de deseabilidad general, Ec. 97 sujeto a las restricciones de la Ec. 153 considerando las funciones de deseabilidad individuales



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Ecs. 95 y 96, después de 100 iteraciones (detalles de las iteraciones en el Anexo E), para un nivel de confianza del 95% y población del 99%, fueron: rendimiento en AE ($\eta_{FVP}$) de 2,27 ± 0,08 g AE/100 g, con valores bajo y alto del intervalo de predicción (PI) para la configuración de factores especificada de 1,90 y 2,63 respectivamente. Por otro lado, para la relación terpeno:terpenoide ($\xi_{FVP}$) fue de 21,39 ± 1,5, con PI de 15,8 y 28,8 para los intervalos bajo y alto respectivamente. Por tanto, las condiciones operativas del proceso de extracción de AE por flujo de vapor pulsante (FVP), consideradas como óptimas fueron: número de pulsos de vapor 55; tiempo de extracción después de la primera gota de AE 36,40 minutos; presión de vapor saturado de 1,8 bares y tamaño promedio de la cáscara de *C. sinensis* de 0,56 $cm^2$, con factor de deseabilidad general de 0,753, Tabla 17.

Tabla 17

*Resultados de optimización por función de deseabilidad*

| Parámetros | Criterio | Límite inferior | Límite superior | Valores óptimos |
|---|---|---|---|---|
| Z1: Ciclo pulsos de vapor | En el rango | 21,0 | 85,0 | 54,8 |
| Z2:Tiempo de extracción (min) | En el rango | 20,0 | 54,0 | 36,5 |
| Z3: Presión vapor saturado (bar) | En el rango | 0,5 | 2,5 | 1,8 |
| Z4: Tamaño partícula cáscara (cm2) | En el rango | 0,3 | 2,6 | 0,5 |
| R1: Relación Terpeno: Terpenoide (g:g) | Minimizar | 8,2 | 36,5 | 21,3 |
| R2: Rendimiento (%) | Maximizar | 0,7 | 2,4 | 2,3 |
| Deseabilidad | | | | 0,753 |

Es de destacar que todos los valores de respuesta estimados satisfacen las condiciones deseables definidas por las desigualdades expresadas en las Ecs. 152 a 153. La configuración óptima representa el mejor equilibrio entre las respuestas consideradas (características de calidad). En la Figura 37, se aprecian los máximos (rendimiento en AE extraído) y los mínimos (relación terpeno:terpenoide en el AE obtenido) a las condiciones operativas óptimas, ubicándose en los puntos de inflexión máxima y mínima respectivamente. Es importante considerar que la función de deseabilidad debe de cumplir con los criterios simultáneos de maximizar y minimizar a la vez, y llegar a un equilibrio considerado como óptimo según la Ec. 97.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

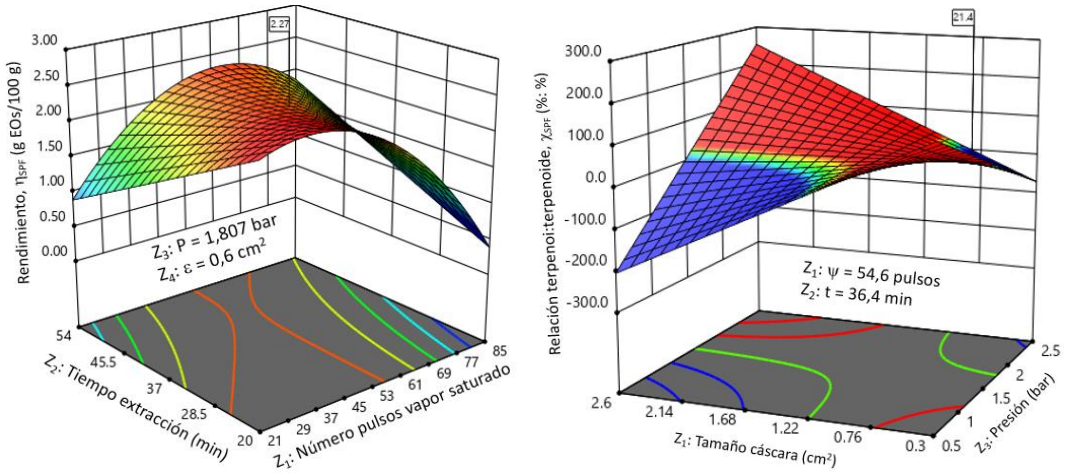



*Figura 37*. Superficies de la región óptima del $\eta_{FVP}$ y $\xi_{FVP}$ en función de los parámetros operativos, para una deseabilidad de 0,753

Nuestros resultados están de acuerdo con los reportes de Rezzoug y Louka, (2009), Besombes et al., (2010), Rashidi et al., (2018), Allaf et al., (2013), donde se indican que el rendimiento de AE extraído por el proceso EIC, está influenciado por la presión de vapor saturado (P), y el número de ciclo (C), tiempo de procesamiento (t), considerando que a presiones bajas, la mejora del tiempo tiene un efecto positivo en el rendimiento, mientras que el incremento de la presión podría hacer que la tendencia se invierta en el rendimiento, probablemente debido a la degradación térmica. Por tanto, a mayor número de ciclos producía resultados más deseables a bajas presiones. El rendimiento de 1,34 ± 0,01 mL/100g, con 10 bar y un tiempo total de 240 s, reportado para extracción EIC por Golmohammadi et al., (2018), es inferior al obtenido en nuestro estudio FVP (2,4 ± 0,05 g AE/100g cáscara, en un tiempo de 23,7 min, número de pulsos 38,5, presión de vapor de 2,3 bar y tamaño 0,55 $cm^2$), las presiones de trabajo muy altos y tempo prolongado, podrían tener un efecto adverso en la composición del AE obtenido (generación aromas a quemado).

La relación terpeno:terpenoide de 21,3 g/g considerado como óptimo es superior a la relación terpeno:terpenoide de 8,2 g/g del ensayo 1 (78 pulsos; 50 min; 1,2 bar y 2,0 $cm^2$ de tamaño partícula) según los análisis por GC-MS de las muestras de AE de *C. sinensis*, obteniéndose AE con mayor cantidad de terpenoides, este resultado se debe a que, simultáneamente se maximiza el rendimiento y minimiza la relación terpeno:terpenoide. Por otro lado, en el ensayo 11, se tiene una relación terpeno:terpenoide de 36,5 g/g (2,5 bar; 40 pulsos; 22 min y 0,6 $cm^2$). Claramente la presión de vapor saturado es superior al valor considerado como óptimo, 1,8 bar, cuyo



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

efecto en la degradación de los terpenoides es marcada. No se han reportado análisis del efecto de la variación de presión de vapor en la extracción de AE por corriente de vapor, por tanto, nos limitamos a analizar los datos obtenidos.

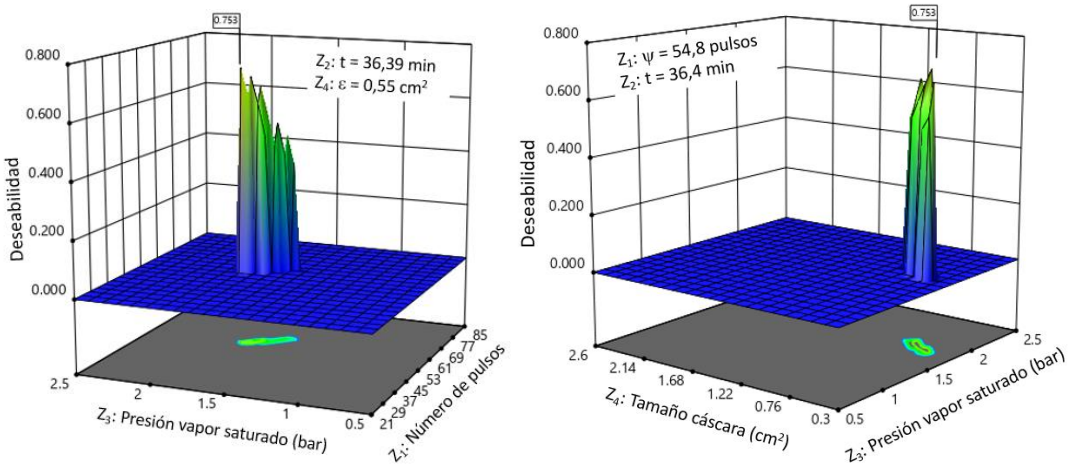



*Figura 38*. Variación de la función de deseabilidad general (D) respecto a las variables del proceso de extracción de AE de la cáscara de C. sinensis por FVP

## 4.5 Modelamiento del proceso de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (FVP)

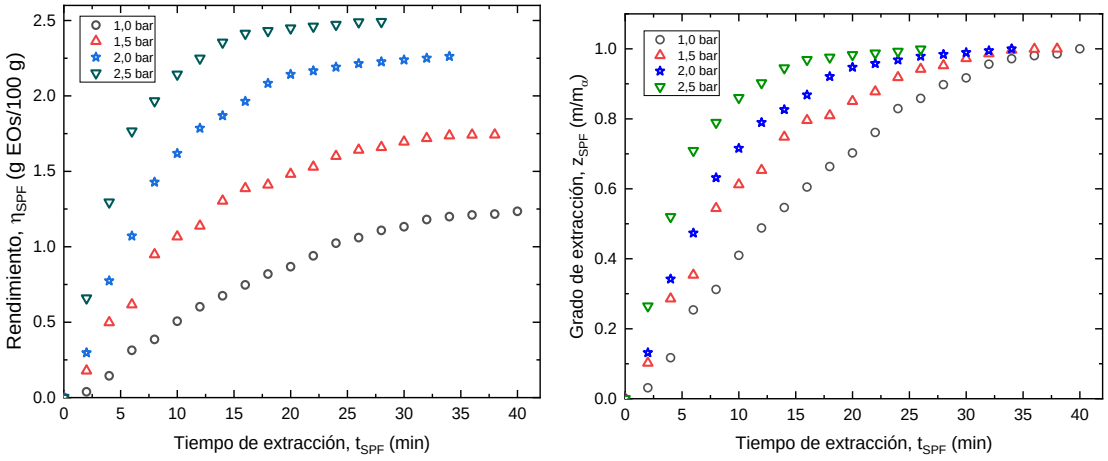
A las condiciones operativa óptimas estimadas en el apartado 4.3.2, número de pulsos de vapor 55 y tamaño promedio de la cáscara de *C. sinensis* de 0,56 $cm^2$, se llevaron a cabo la extracción de AE por FVP, a cuatro niveles de presión: 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bares por el lapso de 50 minutos, registrándose la altura del nivel de interfase AE–agua, separado en el florentino, tal como se indicó en el apartado 3.4.2.5, las lecturas de AE acumulados se llevaron a cabo cada 2 minutos. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 18 y la evolución del $\eta_{FVP}$ y $\zeta_{FVP}$ como función del tiempo de extracción, se muestra en la Figura 39. Además de las condiciones operativas indicadas, la cantidad de muestra particulada de cáscara (tamaño promedio, 0,88 ± 0,01 $cm^2$) y la humedad han variado para cada presión de trabajo, así presión 1,0 bar: muestra 5,01 Kg, humedad 7,85 ± 0,01 %; presión 1,5 bar: muestra 5,1 Kg, humedad 8,02 ± 0,01 %; presión 2,0 bar: muestra 5,05 Kg, humedad 7,50 ± 0,01 % y presión 2,5 bar: muestra 5,12 Kg, humedad 7,75 ± 0,01 %, con una porosidad aparente del lecho de cáscara en la cámara de extracción de 0,774 a 0,761. El rango de caudal de vapor saturado en cada experimento en el rango de 5,6 a 6,0 Kg/h, valores que permite una condensación eficiente sin exceso de vapor.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Se observa que, las variaciones de rendimiento ($\eta_{FVP}$) y grado de extracción ($\zeta_{FVP}$) tienen una forma exponencial con zonas de extracción rápidas y zonas de extracción lentas. El rendimiento máximo de AE extraído varían según la presión de vapor saturado suministrado en los pulsos de vapor, así se tienen 1,235; 1,743; 2,262 y 2,492 g AE/100 g b.s para las presiones de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bar respectivamente, valores corroborados en las observaciones realizada en el apartado 4.3.2 de la optimización multiobjetivo y multirrespuesta. Así mismo, podemos apreciar que el más del 75 % de los AE fueron extraídos en 15 min, 20 min, 25 min y 30 min después de la primera gota para la presión de 2,5; 2,0; 1,5 y 1,0 bar respectivamente.




(a) (b)

*Figura 39.* Variación en el tiempo de a) Rendimiento en aceite esencial extraído y b) Grado de extracción de AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis*.

Comparando los resultados de los experimentos a distintas presiones de vapor saturado, es evidente que el mayor rendimiento en AE se logra a presiones de 2,0 y 2,5 bar, podría deberse al efecto termo-mecánico en el sistema, observación corroborada por Allaf et al., 2013 y Feyzi et al., 2017.

Las zonas lentas y rápidas del comportamiento cinético, corresponderían a la extracción por simple evaporación termo-mecánica del AE superficial almacenado en el pericarpio del *C. sinensis* en depósitos exógenos, seguido de agotamiento del AE ubicados en tricomas alejados a la superficie exterior de la cáscara, donde la velocidad disminuye gradualmente y tiende a cero, Fig. 39. Cabe mencionar que, manteniendo la porosidad aparente en el orden de 0,774 a 0,761 no se observaron el efecto del grado de compactación del material vegetal en la variación del rendimiento como lo reportan (Dao et al., 2020) para DCV, considerando que el material vegetal al estar muy compactos



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

dificultan el contacto del vapor con los centros activos obstruyendo el flujo ascendente de vapor y aceite esencial hacia el sistema de condensación.

Los procesos de extracción en corriente de vapor asistido por microondas (EAM) y la hidrodestilación asistido por microondas (HDM) muestran una cinética de incremento pronunciado en AE obtenido, alcanzando el punto de inflexión en c.a 30 min, mientras que para la DCV e HD fueron de 140 min (Lucchesi et al., 2004; Q. Zhang et al., 2020), lo que muestra que el proceso FVP mejora sustancialmente en el tiempo de extracción de los AEs de los procesos convencionales y se aproxima al comportamiento de los procesos intensificados como EAM y EFS (H. Zhang et al., 2022).

### 4.5.1 Cinética de la extracción de aceites esenciales por flujo de vapor pulsante

Para comprar la velocidad de EAE-HD y la EAE-FVP contenido en *C. sinensis*, así como el establecimiento de los parámetros cinéticos para EAE-FVP, información importante a la hora de escalar y diseñar equipos de FVP, considerando una cinética no lineal pseudo primer y segundo orden, Ecs. 102 y 103, el modelo de extracción rápida al inicio y lenta en la última etapa, Ec. 3.33, la cinética de desorción Ec. 3.37, el modelo sigmoidal de Bolztman Ec. 105 y el modelo adaptado para la EAE-FVP, Ec. 113. Los parámetros de cada models, los criterios de la bondad de ajuste, $\chi^2$, $R^2_{Adj}$ y SSE, así como el error estándar, se muestran en la Tabla 19.

De acuerdo a los valores de las bondades de ajuste, los modelos propuestos representan bastante bien la cinética de EAE-FVP con un nivel de significancia del 95 %, el valor p (Prob> F), para todos los casos fueron menores a 0,05. En la Figura 40, se aprecia el ajuste de datos al comportamiento cinético del proceso de EAE-FVP para diferentes presiones de vapor saturado en los ciclos de pulsos de vapor suministrados a la cáscara de *C. sinensis* en la cámara de extracción. Comparando el comportamiento cinético de la HD (Fig. 21) con FVP, se observa, la desaparición del primer intervalo en la velocidad de extracción, así como una pendiente más pronunciado cuando la presión de vapor saturado suministrado al equipo varía de 1,0 a 2,5 bar en el segundo intervalo en un tiempo promedio de 10 a 15 min, para finalmente una asíntota descendente reducido, haciendo un periodo total promedio de 25 min para una presión de vapor saturado de 2,5 bar.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

Tabla 18

*Cinética de extracción AE de la cáscara de C. sinensis por* FVP

| N° | P = 1 bar | | | | P = 1,5 bar | | | P = 2,0 bar | | | P = 2,5 bar | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tiempo (min) | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ |
| 0 | 0 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 |
| 1 | 2 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | 4 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 250 | 0.2976 | 0.1316 | 560 | 0.6594 | 0.2647 |
| 3 | 6 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 150 | 0.1778 | 0.1020 | 650 | 0.7739 | 0.3421 | 1100 | 1.2953 | 0.5198 |
| 4 | 8 | 32 | 0.0385 | 0.0312 | 420 | 0.4979 | 0.2857 | 900 | 1.0715 | 0.4737 | 1500 | 1.7663 | 0.7089 |
| 5 | 10 | 120 | 0.1446 | 0.1171 | 520 | 0.6165 | 0.3537 | 1200 | 1.4287 | 0.6316 | 1670 | 1.9664 | 0.7892 |
| 6 | 12 | 260 | 0.3132 | 0.2537 | 800 | 0.9485 | 0.5442 | 1360 | 1.6192 | 0.7158 | 1820 | 2.1431 | 0.8601 |
| 7 | 14 | 320 | 0.3855 | 0.3122 | 900 | 1.0670 | 0.6122 | 1500 | 1.7859 | 0.7895 | 1910 | 2.2490 | 0.9026 |
| 8 | 16 | 420 | 0.5060 | 0.4098 | 960 | 1.1382 | 0.6531 | 1570 | 1.8692 | 0.8263 | 2000 | 2.3550 | 0.9452 |
| 9 | 18 | 500 | 0.6023 | 0.4878 | 1100 | 1.3042 | 0.7483 | 1650 | 1.9645 | 0.8684 | 2050 | 2.4139 | 0.9688 |
| 10 | 20 | 560 | 0.6746 | 0.5463 | 1170 | 1.3871 | 0.7959 | 1750 | 2.0835 | 0.9211 | 2065 | 2.4315 | 0.9759 |
| 11 | 22 | 620 | 0.7469 | 0.6049 | 1190 | 1.4109 | 0.8095 | 1800 | 2.1431 | 0.9474 | 2080 | 2.4492 | 0.9830 |
| 12 | 24 | 680 | 0.8192 | 0.6634 | 1250 | 1.4820 | 0.8503 | 1820 | 2.1669 | 0.9579 | 2090 | 2.4610 | 0.9877 |
| 13 | 26 | 720 | 0.8674 | 0.7024 | 1290 | 1.5294 | 0.8776 | 1840 | 2.1907 | 0.9684 | 2100 | 2.4728 | 0.9924 |
| 14 | 28 | 780 | 0.9396 | 0.7610 | 1350 | 1.6005 | 0.9184 | 1860 | 2.2145 | 0.9789 | 2114 | 2.4892 | 0.9991 |
| 15 | 30 | 850 | 1.0240 | 0.8293 | 1385 | 1.6420 | 0.9422 | 1870 | 2.2264 | 0.9842 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 16 | 32 | 880 | 1.0601 | 0.8585 | 1400 | 1.6598 | 0.9524 | 1880 | 2.2383 | 0.9895 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 17 | 34 | 920 | 1.1083 | 0.8976 | 1430 | 1.6954 | 0.9728 | 1890 | 2.2502 | 0.9947 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 18 | 36 | 940 | 1.1324 | 0.9171 | 1450 | 1.7191 | 0.9864 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

| N° | P = 1 bar | | | | P = 1,5 bar | | | P = 2,0 bar | | | P = 2,5 bar | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tiempo (min) | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ | $H_{EO}$ (mm) | $\eta_{SPF}$ | $\zeta_{SPF}$ |
| 19 | 38 | 980 | 1.1806 | 0.9561 | 1465 | 1.7369 | 0.9966 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 20 | 40 | 996 | 1.1998 | 0.9717 | 1469 | 1.7416 | 0.9993 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 21 | 42 | 1005 | 1.2107 | 0.9805 | 1470 | 1.7428 | 1.0000 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 22 | 44 | 1010 | 1.2167 | 0.9854 | 1470 | 1.7428 | 1.0000 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 23 | 46 | 1025 | 1.2348 | 1.0000 | 1470 | 1.7428 | 1.0000 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 24 | 48 | 1025 | 1.2348 | 1.0000 | 1470 | 1.7428 | 1.0000 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |
| 25 | 50 | 1025 | 1.2348 | 1.0000 | 1470 | 1.7428 | 1.0000 | 1900 | 2.2621 | 1.0000 | 2116 | 2.4916 | 1.0000 |

NOTA: $H_{EOs}$, altura de AE en función del tiempo de extracción; $\eta_{SPF}$ es el rendimiento en aceite esencial extraído, (g AE/100 g b.s.); y $\zeta_{SPF} = m/m_{\infty}$, es el grado de extracción de AE de la cáscara.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Los modelos cinéticos pseudo primer orden, Ec. 102 (Milojevic et al., 2013) y no lineal pseudo primer orden, Ec. 103 (Milojevic et al., 2008), presentan valores altos de $R^2_{Adj}$ 0,992 y 0,996 respectivamente. Por otro lado, los modelos planteados por Bucic-kojic et al., (2007) (Ec.109) y Ho et al., (2005) (Ec. 105) presentan $R^2_{Adj}$ de 0,981 a 0,9898 considerados como muy buenos para representar el comportamiento del sistema. Así mismo, los modelos sigmoidales de Boltzmann y de Meziane et al., (2020) (Ec. 112), presentaron $R^2_{Adj}$ de 0,975 a 0,998 según la presión de vapor saturado utilizado en la experiencia de extracción.

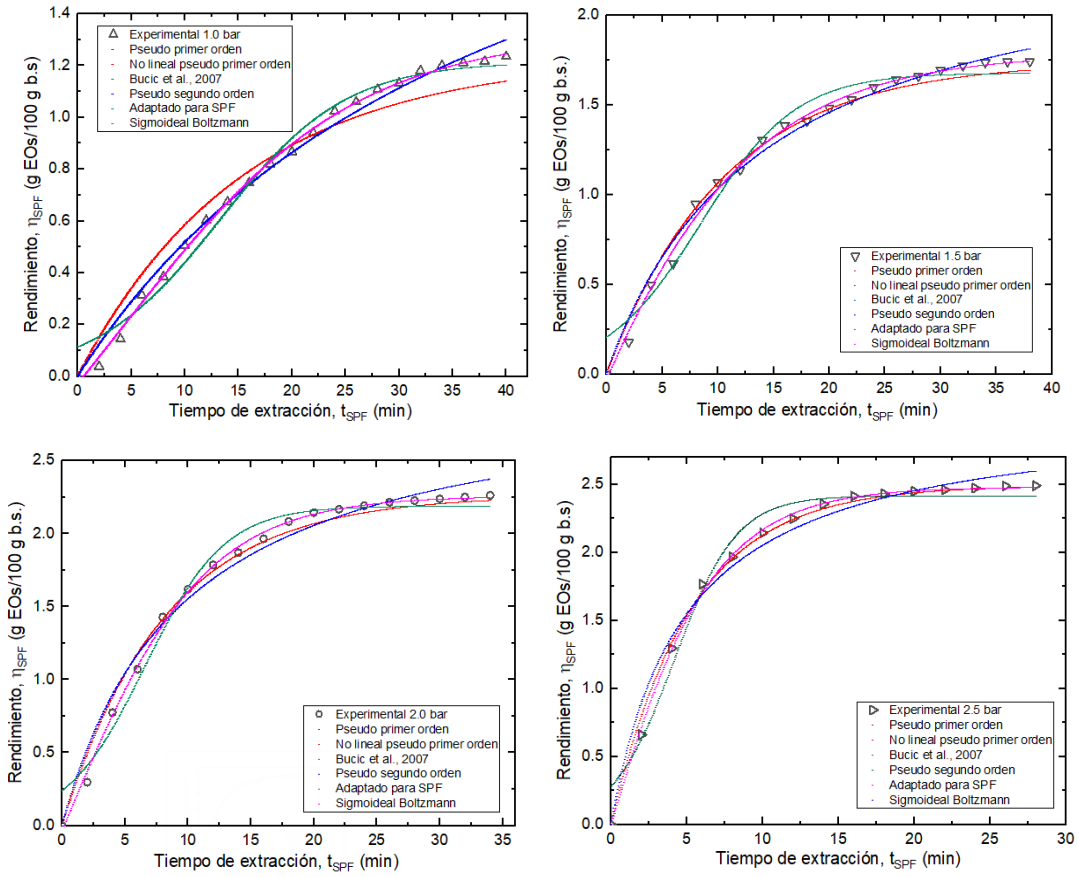



*Figura 40*. Cinética del rendimiento en la extracción de AE de la cáscara de *C. sinensis* por FVP, para la presión de vapor saturado en los ciclos de trabajo de: a) 1 bar; b) 1,5 bar; c) 2,0 bar y d) 2,5 bar.

Los resultados hallados, difieren con el reporte de Dao et al., 2020 y 2021, quienes consideran que para la DCV la cinética de primer orden no es adecuado, sino se considere un modelo de segundo orden, para el caso de DCV de las hojas de limoncillo, presentando un intervalo de tiempo de retardo, tiempo de levantamiento y tiempo con comportamiento sigmoidal hasta un máximo de rendimiento durante el tiempo de observación.

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

Tabla 19

*Modelos cinéticos y parámetros de ajuste para el rendimiento* $\eta_{SPF}$ ( g AE/100 g b.s.) *de* EAE-FVP *de la cáscara de C. sinensis*

| **Modelo** | | **P = 1 bar** | **P = 1,5 bar** | **P = 2,0 bar** | **P = 2,5 bar** |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_\infty$ **(g AE/100g) experimental** | | **1,2348** | **1,7428** | **2,2621** | **2,4916** |
| Cinética pseudo primer orden $\eta_{FVP} = \eta_\infty \left(1 - e^{-k\,t}\right)$ | $\eta_\infty$ | 1,6618 ± 0,077 | 1,8523 ± 0,028 | 2,3534 ± 0,032 | 2,5194 ± 0,019 |
| | $k$ | 0,0371 ± 0,003 | 0,0814 ± 0,003 | 0,1108 ± 0,005 | 0,1859 ± 0,005 |
| | $\chi^2$ | 0,00134 | 0,0017 | 0,00344 | 0,00182 |
| | RSS | 0,02547 | 0,03058 | 0,05509 | 0,00236 |
| | $R^2_{Adj}$ | 0,99206 | 0,99421 | 0,99315 | 0,99683 |
| Cinética no lineal pseudo primer orden $\eta_{FVP} = \eta_\infty \left[1 - \left(1 - m_{P_0}\right) e^{k_{d_1}\,t}\right]$ | $\eta_\infty$ | 1,6618±0,097 | 1,8523±0,031 | 2,3535±0,036 | 2,5194±0,02 |
| | $m_{P_0}$ | 5,4883E-14 | 1,20676E-12 | 1,00473E-12 | 3,83651E-14 |
| | $k_{d_1}$ | 0,0371± 0,004 | 0,0814 ± 0,004 | 0,1108 ± 0,006 | 0,1859 ± 0,006 |
| | $\chi^2$ | 0,00142 | 0,0018 | 0,00367 | 0,00197 |
| | RSS | 0,02547 | 0,03058 | 0,05509 | 0,0236 |
| | $R^2_{Adj}$ | 0,99162 | 0,99387 | 0,9927 | 0,99657 |
| (Modelo Bucic-Kojic) $\eta_{FVP} = \dfrac{t}{K_1 + K_2\,t}$ | $K_1$ | 15,529 ± 0,773 | 5,6681 ± 0,309 | 3,1571 ± 0,242 | 1,59176 ± 0,13 |
| | $K_2$ | 0,3811 ± 0,027 | 0,4019 ± 0,014 | 0,3285 ± 0,012 | 0,32793 ± 0,01 |
| | $\chi^2$ | 0,00171 | 0,00325 | 0,00914 | 0,00949 |
| | RSS | 0,03248 | 0,05845 | 0,1462 | 0,12332 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

| Modelo | | P = 1 bar | P = 1,5 bar | P = 2,0 bar | P = 2,5 bar |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_\infty$ (g AE/100g) experimental | | 1,2348 | 1,7428 | 2,2621 | 2,4916 |
| Modelo extracción rápida al inicio y lento en la etapa final de segundo orden $\eta_{FVP} = \frac{\eta_s^2 K t}{1+\eta_s K t}$ | $R^2_{Adj}$ | 0,98988 | 0,98894 | 0,98183 | 0,98345 |
| | $\eta_S$ | 2,62355 ± 0,19 | 2,4879 ± 0,028 | 3,04392 ± 0,12 | 3,04944 ± 0,09 |
| | $K$ | 0,0093 ± 0,001 | 0,0285 ± 0,003 | 0,0342 ± 0,005 | 0,0675 ± 0,009 |
| | $\chi^2$ | 0,00171 | 0,00325 | 0,00914 | 0,00949 |
| | RSS | 0,03248 | 0,05845 | 0,1462 | 0,12332 |
| Modelo Sigmoidal, Boltzmann $\frac{\eta_{FVP}}{\eta_\infty} = \left[ A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1+\exp\left(\frac{t-t_0}{T_1}\right)} \right]$ | $R^2_{Adj}$ | 0,98988 | 0,98894 | 0,98183 | 0,98345 |
| | $A_1$ | -0,973±0,306 | -4,9186±4,190 | -2,345±0,689 | -4,598±1,761 |
| | $A_2$ | 1,3256±0,031 | 1,787±0,034 | 2,2574±0,017 | 2,4807±0,0148 |
| | $t_0$ | 3,9456±2,713 | -9,166±9,02 | -0,0411±1,564 | -2,463±1,687 |
| | $T_1$ | 10,899±1,181 | 9,2967±1,374 | 5,6034±0,4127 | 4,0623±0,2979 |
| | $\chi^2$ | 0,000425 | 0,00141 | 0,00108 | 0,000956 |
| | RSS | 0,00722 | 0,02254 | 0,01511 | 0,01051 |
| Modelo adaptado para el proceso FVP. $\eta_{FVP} = \frac{\eta_\infty}{1+\exp\left(K_{Th}C - \eta_\infty K_{Th} t\right)}$ | $R^2_{Adj}$ | 0,99748 | 0,9952 | 0,99785 | 0,99833 |
| | $\eta_\infty$ | 1,2150 ± 0,027 | 1,6785 ± 0,033 | 2,1885 ± 0,035 | 2,4161 ± 0,041 |
| | $K_{Th}$ | 0,1403 ± 0,014 | 0,1386 ± 0,015 | 0,1449 ± 0,014 | 0,2013 ± 0,025 |
| | $C$ | 16,2253 ± 0,95 | 14,2145 ± 0,95 | 14,486 ± 0,829 | 10,0917 ± 0,72 |
| | $\chi^2$ | 0,00291 | 0,00806 | 0,01003 | 0,01413 |
| | RSS | 0,05232 | 0,13700 | 0,15047 | 0,16952 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

| Modelo | | P = 1 bar | P = 1,5 bar | P = 2,0 bar | P = 2,5 bar |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_\infty$ **(g AE/100g) experimental** | | **1,2348** | **1,7428** | **2,2621** | **2,4916** |
| | $R^2_{Adj}$ | 0.98279 | 0,97256 | 0,98005 | 0,97536 |

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA – PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

En la Ec. 154 y 155, se presentan los modelos cinéticos no lineal pseudo primer orden y el modelo adaptado para el estudio de EAE-FVP, respectivamente para presiones de 1,0 a 2,5 bar.

$$\begin{aligned}
\eta_{FVP_1} &= 1,6618\left[1-\left(1-5,488\times10^{-14}\right)e^{0,0371\,t}\right] \\
\eta_{FVP_{1,5}} &= 1,8523\left[1-\left(1-1,207\times10^{-12}\right)e^{0,0814\,t}\right] \\
\eta_{FVP_{2,0}} &= 2,3535\left[1-\left(1-1,0047\times10^{-12}\right)e^{0,1108\,t}\right] \\
\eta_{FVP_{2,5}} &= 2,5194\left[1-\left(1-3,8265\times10^{-14}\right)e^{0,1859\,t}\right]
\end{aligned} \tag{154}$$

Comparando la cantidad de AE a saturación experimental con el modelo de Milojevic et al., 2008, en función de la presión, se observa que a 1 bar de presión, está en 25,69 % sobreestimado, mientras que al incrementar la presión a 2,5 bar, este valor disminuye a una desviación de 1,103 %. La fracción de AE en la cáscara es reducido y se extrae rápidamente con valores de $5,488\times10^{-14}$ a $1,207\times10^{-12}$ y el EA distribuido en el resto de la cáscara es mayor. Mientras que la constante cinética se incrementa conforme la presión de los pulsos de vapor se incrementa de 1 bar a 2,5 bar, siendo de $0,0371\ 1/\text{min}$ a $0,1859\ 1/\text{min}$. Para EAE-HD se observó que la constante cinética fue $0,0144\ 1/\text{min}$ y $0,0178\ 1/\text{min}$, indicándonos que la extracción de AE por FVP tiene una alta velocidad de lavado de AE contenido en la cáscara de *C. sinensis*.

En la Figura 41, se presenta las constantes cinéticas ($k$) como función de la presión de vapor saturado para los ciclos de extracción y temperatura del vapor saturado, para el modelo pseudo-primer orden, Ec. (102), para presiones de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bar fueron 0,03712 ± 0,00299; 0,08143 ± 0,00336; 0,11081 ± 0,00488 y 0,18593 ± 0,00564 1/min respectivamente, observándose que al incrementar la presión de vapor saturado se incrementa exponencialmente la constante cinética ($k$). Comparando con la HD (0,0144 y 0,017 1/min), se aprecia que a presione del vapor en los ciclos de pulsos de 1,0 y 1,5 bar para FVP es menor que para la HD, indicándonos que el proceso FVP está fuertemente influenciado por un proceso de lavado instantáneo por las fuerzas termo-mecánicas de los pulsos de vapor. Así mismo, el rendimiento a un tiempo infinito $\eta_\infty$ también incrementa desde 1,6618±0,077 a 2,5194±0,019 g EO/100g para presiones de 1 a 2,5 bar. A una presión de 1,0 bar, el comportamiento es similar al modelo de lavado instantáneo y difusión (Ec. 103) con un valor reducido



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

de k. Mientras tanto, conforme la presión se incrementa de 1,5 a 2,5 bar la k se incrementa a 0,1859±0,0056 1/min con un claro cambio exponencial.

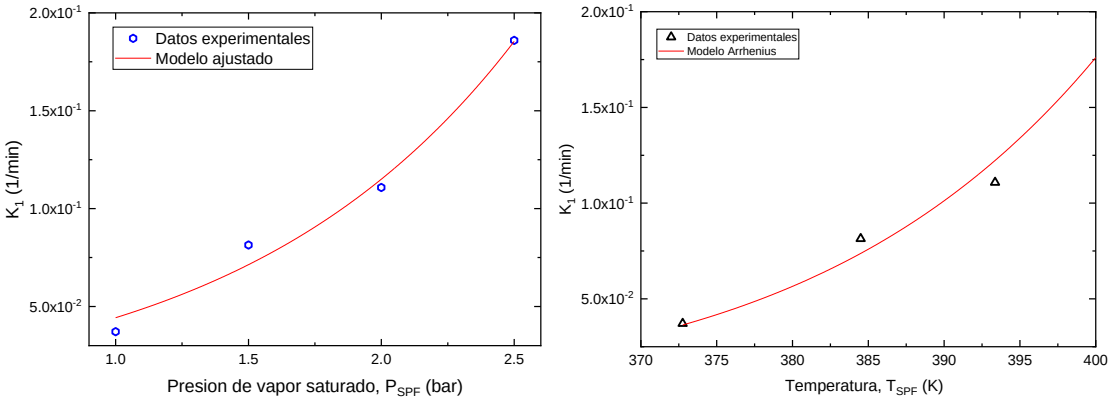



*Figura 41*. Constantes cinéticas (k) para el modelo pseudo primer orden como función de presión y temperatura del vapor saturado en los ciclos de extracción de EAE-FVP

Considerando que la cantidad de aceite esencial extraído aumenta rápidamente con el tiempo al principio y luego disminuye lentamente hasta el final del proceso de extracción, descrito por modelo de segundo orden Ec. 105. Para un nivel de significancia del 95 %, los datos experimentales ajustan adecuadamente, con RSS para presión de 1.0 a 2,5 bar son de 0,032 a 0,12, así como $R^2_{Adj}$ de 0,9898 a 0,9834 y $\chi^2$ de 0,0017 a 0,00949 (Tabla 19). El modelo muestra que, tanto la constante de velocidad de extracción ($K$, g muestra b.s/g AE min) como la capacidad de extracción ($\eta_S$, g AE/100 g b.s) se incrementan a medida que la presión de vapor saturado en los flujos de vapor pulsante cambia de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bar, así se observa que $K$ varía de 0,0093±0,001; 0,0285±0,003; 0,0342±0,005 y 0,0675±0,009 100 g muestra b.s/g AE min y $\eta_S$ fue 2,62355±0,19; 2,4879±0,028; 3,04392±0,12 y 3,04944± 0,09 g AE/100 g b.s, respectivamente para las presiones indicadas (Figura 40). La constante de velocidad de extracción se incrementa en 4,03 veces cuando la presión del vapor cambia de 1,0 a 2,5 bar, mientras que la capacidad de extracción se incrementa en 1,16 veces. Según Kusuma y Mahfud (2018), para la cinética de extracción de aceite esencial de sándalo (*Santalum album*) por el método de hidrodestilación con microondas, reportan una constante de velocidad de 0,4322 L/g min y una capacidad de extracción de 0,6239 g/L, mientras que Marković et al. (2019) para la extracción de aceite esencial de enebro por hidrodestilación por microondas reporta una constante de velocidad de 0,0433 L/g min y una capacidad de extracción de 2,324 g/100 g (Kusuma & Mahfud, 2018; Marković et al., 2019). Por tanto, la



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

capacidad de extracción por el proceso de flujo de vapor pulsante (FVP) es mucho mayor que para la hidrodestilación asistido por microondas.

Para el modelo asintótico propuesto para la extracción de AE por FVP, Ec. 155, se tiene los parámetros de bondad del ajuste RSS de 0,05232; 0,13700; 0,15047 y 0,16952, $R^2_{Adj}$ de 0,98279; 0,97256; 0,98005 y 0,97536 y $\chi^2$ de 0,00291; 0,00806; 0,01003 y 0,01413 para presiones de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bar, lo cual nos indica que se puede utilizar el modelo para las predicciones. El modelo muestra un rendimiento asintótico a tiempo infinito de 1,2150±0,027; 1,6785±0,033; 2,1885± 0,035 y 2,4161±0,041 g AE/100 g muestra b.s, mientras que la contante de Thomas fue de 0,1403± 0,014; 0,1386± 0,015; 0,1449± 0,014 y 0,2013± 0,025 $(\text{g AE min}/100\text{ g})^{-1}$ y la constante C fue de 16,2253± 0,95; 14,2145± 0,95; 14,486± 0,829 y 10,0917± 0,72 $(\text{g EO min}/100\text{ g})$ todos estos parámetros para las presiones de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bar respectivamente. Meziane et al., (2019) para la destilación en corriente de vapor (DCV) de hojas de *Artimisia annua* y tallos de *Salvia officinalis* han reportado un rendimiento asintótico de 0,09 y 0,20 %, una constante de Thomas de 0,0589 y 0.7480 $(\%\text{ min})^{-1}$ y la constante de los parámetros operativos C de 57,83 y 5,07 % min. (Meziane et al., 2019).

$$\begin{aligned}
\eta_{FVP_1} &= \frac{1,215}{1+\exp\left[(0,1403)(16,225)-(1,215)(0,1403)t\right]} \\
\eta_{FVP_{1,5}} &= \frac{1,6785}{1+\exp\left[(0,1386)(14,2145)-(1,6785)(0,1386)t\right]} \\
\eta_{FVP_2} &= \frac{2,1885}{1+\exp\left[(0,1449)(14,486)-(2,1885)(0,1449)t\right]} \\
\eta_{FVP_{2,5}} &= \frac{2,4161}{1+\exp\left[(0,2013)(10,0917)-(2,4161)(0,2013)t\right]}
\end{aligned} \tag{155}$$

La energía de activación ajustado al modelo cinético no lineal pseudo primer orden, Milojevic et al., (2008), se presenta en la Fig. 42, $K_0 = 1,922\times10^8 \pm 5,883$ g/L min y la energía de activación fue de $69,2571\pm0,686$ kJ/mol, por tanto, el valor de la contante cinética según el modelo de Arrhenius, fue establecido con la siguiente ecuación,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$k_1 = 1{,}9223\times10^{8}\exp\left(-\frac{69257{,}12}{R\,T}\right) \tag{156}$$

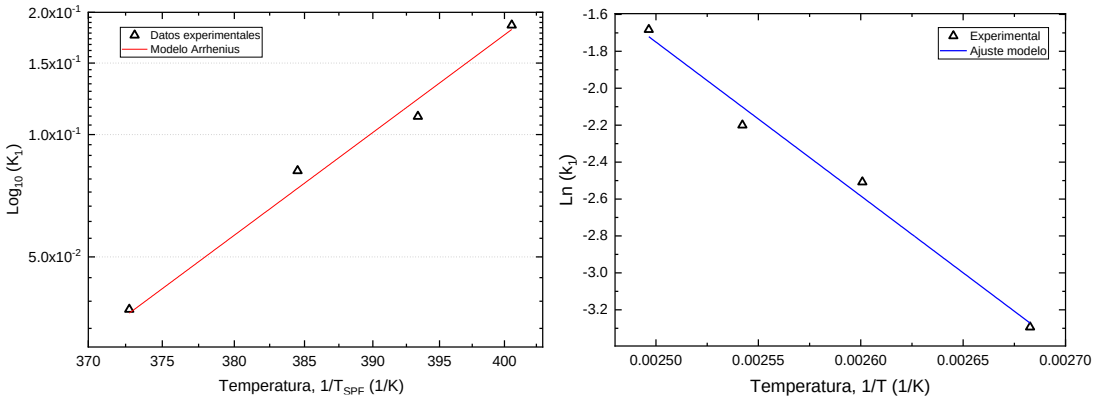



*Figura 42*. Energía de activación según el modelo no-lineal pseudo-primer orden para la extracción de AE de cáscara de C. sinensis por FVP

Los resultados obtenidos en el estudio están próximos a los reportes para la extracción de aceite esencial de matrices vegetales por DCV y alejados a los establecidos por HD. Esta diferencia se debe a los mecanismos termo-mecánicos que subyacen en la extracción FVP con cambios de presión en los ciclos de pulsos de vapor. Esta acción térmica y mecánica difiere a los mecanismos de lavado y/o difusión de la HD o DCV (Besombes et al., 2011; Dao et al., 2020; Gawde et al., 2014; Moreno et al., 2010).

### 4.5.2 Dinámica y transferencia de masa en el proceso de extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante

La curva de rendimiento se obtuvo a partir de la relación entre la masa de aceite extraído y la masa inicial del lecho fijo. En la Figura 43 se muestran los datos experimentales y las curvas de ajuste de los modelos dinámicos establecidos en la Tabla 20 para la EAE-FVP de la cáscara de *C. sinensis*, cuya bondad de ajuste se estableció según los criterios de $R^2_{Adj}$, RSS, y $\chi^2$.

En la Tabla 20, se presenta el valor de los parámetros de los modelos de Cassel et al., 2009, el modelo propuesto y el de Ho et al., 2005, para distintas presiones de trabajo en los ciclos de pulsos de vapor, esto es: 1; 1,5; 2,0 y 2,5 bar. Previamente se estimaron la masa de AE para un tiempo en equilibrio ($m_\infty$).

A las condiciones operativas consideradas como óptimas para la extracción de aceite esencial por FVP (apartado 4.3.2), a presión de 1,8 bares, esto es para 2,0 bares. El modelo propuesto basado en la velocidad de transferencia (Bird et al., 2015;



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Khooshechin et al., 2017), Ec. 126, cuya solución expresado en términos del grado de extracción de AE ( $\zeta_{FVP} = m/m_\infty$ ) contenido en la cáscara de *C. sinensis*, Ec. 157, con estadísticos de ajuste $R^2_{Adj}$ de 0,94733, $\chi^2$ de 0,00518 y un error estándar de $6,08006\times10^{-9}$. El coeficiente de difusión fue $D_{eff} = 6,884\times10^{-8}$ $m^2/s$.

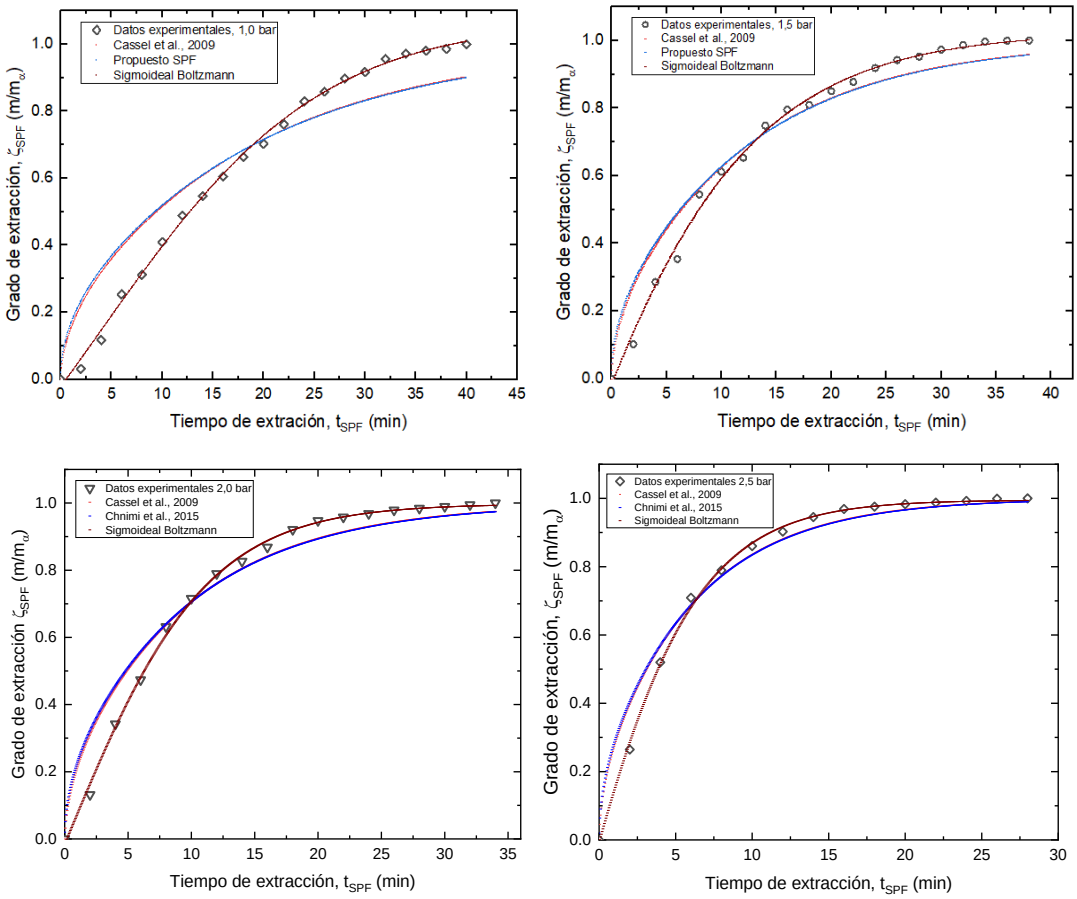



*Figura 43*. Ajuste de datos experimentales a los modelos dinámicos para FVP (Tabla 20)

$$\frac{m_1}{1,46649} = 1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{4L^2}\left(3,38018\times10^{-8}\right)t\right]$$

$$\frac{m_{1,5}}{2,06985} = 1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{4L^2}\left(5,2322\times10^{-8}\right)t\right]$$

$$\frac{m_2}{2,6866} = 1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{4L^2}\left(6,8844\times10^{-8}\right)t\right] \quad (157)$$

$$\frac{m_{2,5}}{2,9591} = 1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{4L^2}\left(11,1352\times10^{-8}\right)t\right]$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla 20

*Modelos de trasferencia de masas para* EAE-FVP *de la cáscara del fruto de C. sinensis en función de presión de vapor saturado.*

| Modelo | | P = 1 bar | P = 1,5 bar | P = 2,0 bar | P = 2,5 bar |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_\infty$ (mL/100g) | | 1,46649 | 2,06985 | 2,6866 | 2,9591 |
| Cassel E et al., (2009) | $D_{eff} \times 10^8$ $(m^2/s)$ | 4,84959 | 7,21182 | 9,41723 | 14,75320 |
| | $SE \times 10^9$ | 4.34595 | 4,5445 | 6,48787 | 8,46116 |
| | $\chi^2$ | 0,01064 | 0,00411 | 0,00387 | 0,00174 |
| | RSS | 0,21287 | 0,07804 | 0,06581 | 0,02436 |
| | $R^2_{Adj}$ | 0,90394 | 0,95751 | 0,9606 | 0,98116 |
| Modelo propuesto | $D_{eff} \times 10^8$ $(m^2/s)$ | 3,38018 | 5,23220 | 6,88438 | 11,1352 |
| | $SE \times 10^9$ | 3,0021 | 4,01431 | 6,08006 | 1,01618 |
| | $\chi^2$ | 0,0095 | 0,00501 | 0,00518 | 0,00354 |
| | RSS | 0,018996 | 0,09526 | 0,08798 | 0,04959 |
| | $R^2_{Adj}$ | 0,91428 | 0,94814 | 0,94733 | 0,96164 |
| Ho et al., 2005 | $h$ | 0,0764±0,003 | 0,2095±0,01 | 0,37618±0,02 | 0,7461±0,06 |
| | $m_S$ | 3,1158±0,22 | 2,9548±0,10 | 3,615±0,139 | 3,6215±0,107 |
| | $\chi^2$ | 0,00241 | 0,00458 | 0,01289 | 0,01338 |
| | RSS | 0,04582 | 0,08244 | 0,20622 | 0,17394 |
| | $R^2_{Adj}$ | 0,98988 | 0,98894 | 0,98183 | 0,98464 |

SE, es el error estándar

La ecuación 158, muestra el ajuste al modelo de Cassel et al., (2009) utilizando los datos para la EAE-FVP. Por otro lado, podemos advertir que, el mismo autor utilizó esta ecuación para predecir de recuperación de AEs mediante DCV de romero (*Rosmarinus officinalis* L.), albahaca (*Ocimum basilicum* L.) y lavanda (*Lavandula dentata* L.), para el cual se reportó el parámetro D de $4{,}36\times10^{-11}$ $m^2/s$ para AE de *R. officinalis* L., $5{,}96\times10^{-11}$ $m^2/s$ para *O. basilicum* L. y $3{,}32\times10^{-11}$ $m^2/s$ para *L. dentata*, cuando la caldera genera vapor saturado a T = 366,65 K y P = 1,01 bar con un flujo de vapor de 3,4 mL/min. Mientras tanto para condiciones operativos similares de la EAE-FVP se tiene una difusividad de $4{,}84959\times10^{-8}$ $m^2/s$, corroborando que la transferencia de masa del AE en la extracción de AE por FVP es mucho más rápida.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

$$\zeta_{SPF_1} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}\left[1-\exp\left(\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{L^2}\left(4{,}849\times10^{-8}\right)t\right)\Big/(2n+1)^2\right]}{\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{(2n+1)^2}\right]}$$

$$\zeta_{SPF_{2,5}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}\left[1-\exp\left(\frac{-\pi^2(2n+1)^2}{L^2}\left(14{,}753\times10^{-8}\right)t\right)\Big/(2n+1)^2\right]}{\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{(2n+1)^2}\right]} \quad (158)$$

En la Figura 44, se puede apreciar la variación de la difusividad del AE durante el proceso de FVP en función de la presión de los ciclos de pulsos de vapor suministrados en la cámara de extracción, ajustándose para los modelos de Cassel et al., (2009) y el modelo propuesto. Los modelos polinómicos ajustados de $D_{eff} = f(P,\varepsilon)$ se presentan en las Ecs. 159 y 160, así como los estadísticos del modelo en la Tabla 21.

Ambos modelos ajustan adecuadamente la relación de la difusión con la presión, con la media de cuadrados del error (MSS) y $R^2_{Adj}$ de $1{,}2711\times10^{-14}$; 0,9698 y $1{,}9614\times10^{-13}$; 0,97 para los modelos de Cassel y la propuesta para FVP respectivamente.

$$D_{eff} = 6{,}065\times10^{-8} - 4{,}0248\times10^{-13}P + 2{,}9737\times10^{-17}P^2 \quad (159)$$

$$D_{eff} = 2{,}3704\times10^{-7} - 1{,}5728\times10^{-12}P + 1{,}16713\times10^{-17}P^2 \quad (160)$$

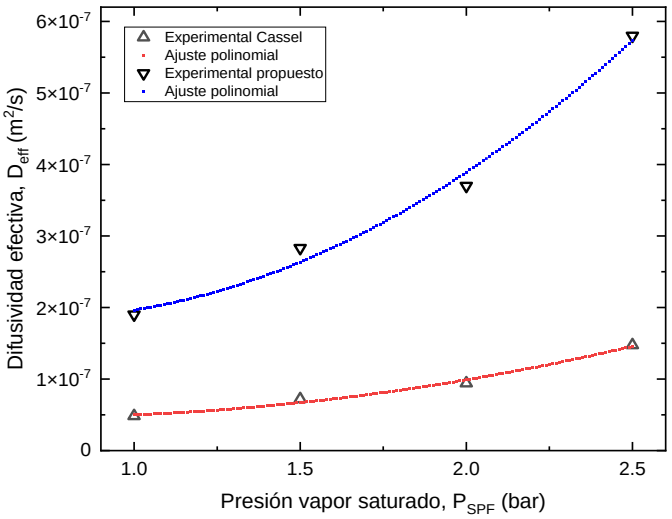



*Figura 44*. Variación de la difusividad efectiva como función de la presión de los ciclos de pulsos de vapor en FVP



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla 21

*Parámetros de ajuste para el modelo polinómico de la variación de la* $D_{eff}$ *con la presión de ciclos de pulsos de vapor para la* EAE-FVP *de la cáscara del fruto de C. sinensis.*

| Parámetros | Cassel et al., 2009 | Propuesta |
|---|---|---|
| **A** ($m^2/s$) | 6,06503E-08 | 2,37044E-07 |
| **B** [$Kg\,m/s^3$] | -4,02481E-13 | -1,5728E-12 |
| **C** [$Kg^2/s^5$] | 2,97373E-18 | 1,16713E-17 |
| $\chi^2$ | 5,403E-17 | 8,30206E-16 |
| RSS | 5,40E-17 | 8,30206E-16 |
| $R^2$ | 0,98993 | 0,99001 |
| $R^2_{\text{Adj}}$ | 0,96980 | 0,97004 |
| MS | 1,2711E-14 | 1,9614E-13 |

Otro aspecto importante en la dinámica del proceso, es la determinación de la energía de activación en el proceso de extracción. Por tanto, se han ajustado a un modelo tipo Arrhenius, Ec. 161, que relacione la difusividad efectiva ($D_{eff}$) con la temperatura absoluta (T),

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{161}$$

$$\ln\left(D_{eff}\right) = \ln\left(D_0\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} \tag{162}$$

donde, $D_{eff}$ , es la difusividad efectiva de AE, (m2/s)

$E_a$ , es la energía de activación, (J/mol)

$D_0$ , es el factor pre-exponencial de la Ec. de Arrhenius, (m2/s)

R, es la constante universal de los gases (8,31446 J/mol K)

En la Figura 45, se aprecia la relación de la temperatura absoluta inversa (1/T) con el logaritmo de la difusividad efectiva. Por otro lado, en la Tabla 22 los parámetros de ajuste a los modelos Ecs. 161 y 162. Observamos que, el factor pre-exponencial para el modelo Cassel et al., (2009) y el modelo propuesto para EAE-FVP fueron 0,216358 y 0,884661 $m^2/s$ respectivamente.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

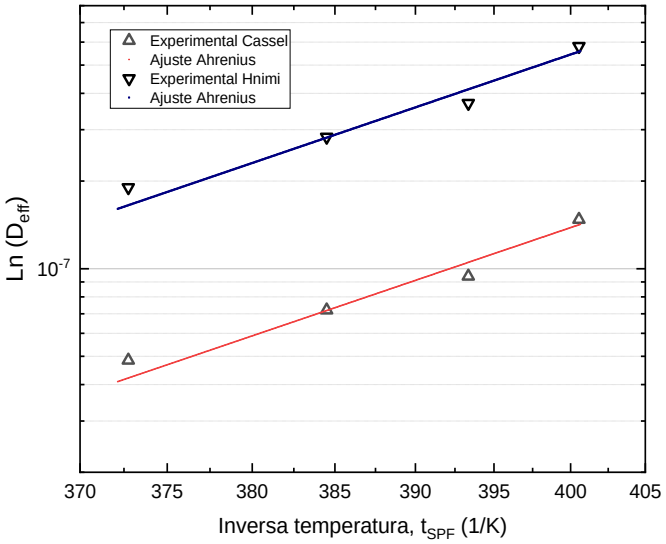



*Figura 45*. Variación de la temperatura absoluta con la difusividad efectiva en la extracción de AE de la cáscara *de C. sinensis* por FVP

Tabla 22

*Parámetros de ajuste y modelo de Arrhenius para la extracción de AE por FVP.*

| Parámetros | Cassel et al., 2009 | Propuesto |
|---|---|---|
| $D_0$, $(m/s^2)$ | 0,216358 | 0,884661 |
| $E_0$, $(J/mol)$ | 54089,784 | 47712,7012 |
| $\chi^2$ | 0,01013 | 0,01007 |
| RSS | 0,02027 | 0,02013 |
| $R^2$ | 0,96907 | 0,96943 |
| $R^2_{Adj}$ | 0,9536 | 0,95414 |
| Modelo | $D_{eff} = 0,2163\ \exp\left(-\frac{54089,784}{R\,T}\right)$ | $D_{eff} = 0,88466\ \exp\left(-\frac{47712,7012}{R\,T}\right)$ |

El modelo dinámico de la variación de la masa de AE extraído en el tiempo, representado por un modelo segundo orden (Ec. 163), considerando dos procesos simultáneos: una extracción rápida al principio y una extracción lenta en la última etapa hasta el final del proceso de extracción (Marković et al., 2019). Integrando la Ec. 105, se llega a la siguiente expresión

$$\frac{m}{m_\infty} = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{m_S}} \qquad (163)$$

donde, $h = k_2\ m_S^2$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

La velocidad de extracción, $h$, la capacidad de lavado $m_S$ y la constante de segundo orden de extracción $k$, se ajustaron a los datos experimentales, Figura 46 y Tabla 23.

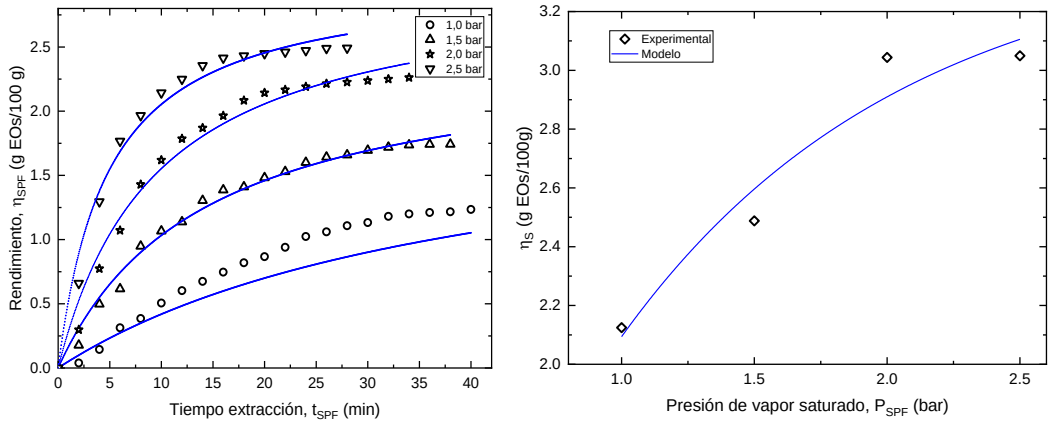



*Figura 46*. a) Dinámica del rendimiento en AE extraído ajustado del modelo segundo orden; y b) capacidad de extracción saturada, $\zeta_S$ y la presión de vapor saturado P, para extracción de AE de la cáscara del fruto de *C. sinensis* por FVP

Tabla 23

*Parámetros para el modelo segundo orden* (Ho et al., 2005), *extracción AE por FVP*

| P (bar) | $\zeta_S$ (g/L) | k (L/g min) | h (g/Lmin) | $\chi^2$ | $R^2$ | $R^2_{Adj}$ | RSS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 | 3,1158±0,227 | 0.0079 | 0.0765 ± 0.003 | 0,00241 | 0.99039 | 0.98988 | 0.04582 |
| 1.5 | 2,9548±0,100 | 0.0240 | 0.2095 ± 0.011 | 0,00458 | 0.98952 | 0.98894 | 0.08244 |
| 2.0 | 3,61511±0,139 | 0.0288 | 0.3762 ± 0.028 | 0,01289 | 0.9829 | 0.98183 | 0.20622 |
| 2.5 | 3,6216±0,1075 | 0.0569 | 0.7461 ± 0.063 | 0,01338 | 0.98464 | 0.98345 | 0.17394 |

Por otro lado, en la Figura 47, se presenta la variación de la constante $k_2$ como función de la presión de los ciclos de vapor en el proceso FVP, observándose un comportamiento exponencial, que permite establecer los parámetros del factor pre-exponencial, similar al modelo de Arrhenius, Ec. (164 y 165) considerando vapor saturado, que relacione la presión y temperatura absoluta.

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{164}$$

$$\ln\left(k_2\right) = \ln\left(k_0\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} \tag{165}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

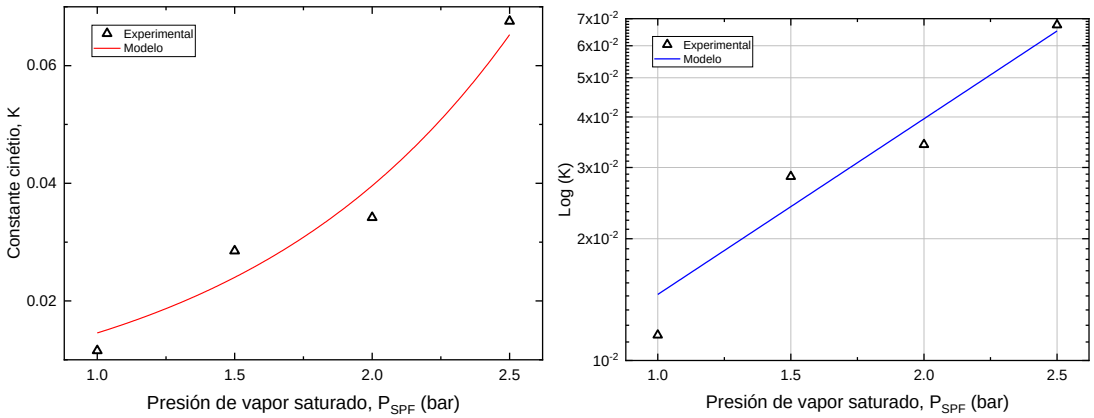



*Figura 47*. Relación entre la presión de vapor saturado y la constante de velocidad de extracción de segundo orden, ln (k), para la extracción de AE de la cáscara del fruto de C. sinensis por FVP

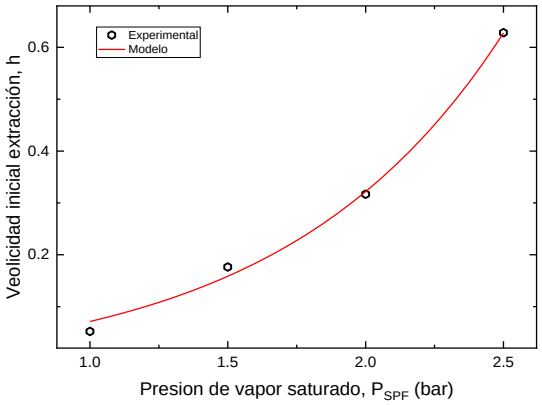



*Figura 48*. Relación entre la velocidad de extracción inicial, h y la presión de vapor saturado P, para extracción de AE de la cáscara C. sinensis por FVP

En la Figura 48, se muestra la relación entre la velocidad de extracción de AE por pulsos de vapor (h) como función de la presión de vapor saturado en los ciclos de FVP, observándose una variación exponencial de 0,0765 ± 0,003 g/Lmin para 1,0 bares de presión a 0,7461 ± 0,063 g/Lmin para 2,5 bares. Estos datos, son similares a los presentados por Sartor et al., (2011), para la DCV de aceite esencial de hojas de Romero (Sartor et al., 2011).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

## 4.6 Composición del aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* obtenido por flujo de vapor pulsante (FVP)

En la Tabla F.3 del Anexo F, se observa la composición de los componentes mayoritarios en el AE de la cáscara de *C. sinensis* extraídos por FVP, así mismo en la Figura 49, la cromatografía correspondiente del EO obtenidos.

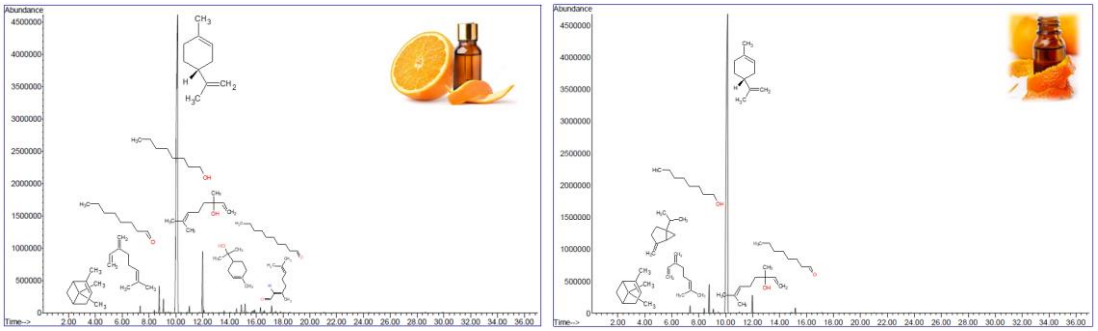


*Figura 49*. Cromatografía de muestras de AE de la cáscara *C. sinensis* extraídos por FVP. a) Muestra 13 y b) muestra 14

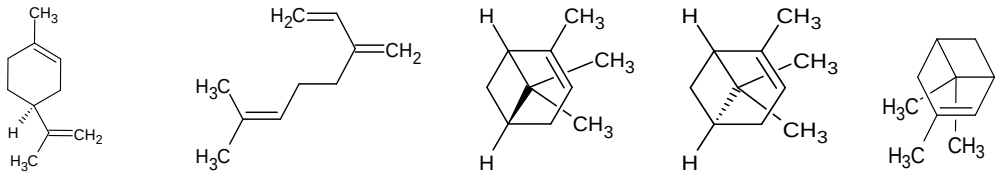
Los grupos funcionales están conformados por hidrocarburos monoterpenos de 89,18 al 97,47 %; hidrocarburos sesquiterpenos de 0,11 a 0,33 %; monoterpenos oxigenados de 2,44 a 10,82 % y los sesquiterpenos oxigenados de 0,02 a 0,10 %. Los componentes químicos mayoritarios en los hidrocarburos monoterpenos (Fig. 50) son, el isómero D-Limoneno con 86,1391 a 93,0922 %, seguido de β-mirceno 2,2274 a 2,8374 %. El pineno se presenta en dos isómeros, (+)-α-pineno ó (1R)-2,6,6-trimetilbiciclo (3.1.1) hept-2-eno de 0,4442 a 0,7607 %, (-)-α-Pineno ó (1S)-2,6,6-trimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-eno de 0,535 a 0,7974 %, Biciclo [3.1.1] hept-2-eno, 3,6,6-trimetil de 0,02 a 0,4842 %, β-Felandreno (Biciclo [3.1.0] hexane, 4-metileno- (1-metilethil)- de 0,06 a 0,475 %, Biciclo[3.1.0]hexane, 4-metilene-1-(1-metiletil)- de 0,373 a 0,45 %. El alto contenido de D-limoneno, monoterpeno cíclico, en el AE extraído de la cáscara de *C. sinensis*, es importante por ser considerado como responsable de la actividad quimiopreventiva y antineoplásica, cuya administración oral controlada, activa la 3A1 (ALDH3A1), protegiendo las células madre/progenitoras salivales (SSPC) de los aldehídos tóxicos (Gentile et al., 2020; Nair S et al., 2018). Por otro lado, se menciona que, pueden inhibir el crecimiento tumoral mediante la inhibición de la señalización dependiente de p21 e inducir apoptosis mediante la inducción de la vía de señalización beta del factor de crecimiento transformante (Yu et al., 2018). Reportes en la literatura, consideran que, D-limoneno tienen aplicaciones como antioxidante, antidiabético, anticanceroso,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

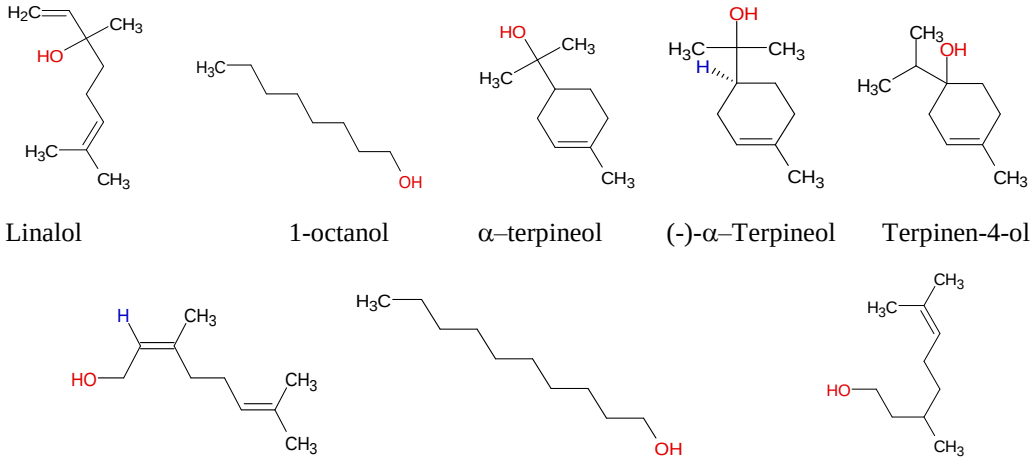
antiinflamatorio, cardioprotector, gastro protector, hepatoprotector, inmunomodulador, anti fibrótico, anti genotóxico, etc., y por sus propiedades aromáticas de calidad, como aditivo de sabor y fragancia (Anandakumar et al., 2021; Park et al., 2011).



D-limoneno β-mirceno (-)-α-Pineno (+)-α-Pineno Bicyclo(3.1.1)hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-

*Figura 50*. Estructura molecular de los monoterpenos en el AE extraídos por FVP

El segundo grupo de componentes químicos mayoritarios en el AE extraído por FVP son los terpenoides (Fig. 51), donde los alcoholes representan de 1,56 a 7,28 % del total, de ellos el linalol ó 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl de 1,2312 a 5,1716 %, 1-Octanol de 0,144 a 0,8465 %, α-Terpineol de 0.0968 a 0,5113 %, L-α-Terpineol de 0,2383 a 0.31 %, Terpinen-4-ol de 0,03 a 0,1502 %, Nerol ó 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, (Z)- de 0,1 a 0,1664 %, 1-Decanol de 0,04 a 0,1992 %, y Citronellol de 0,1312 a 0,1714 %.



Linalol 1-octanol α–terpineol (-)-α–Terpineol Terpinen-4-ol

Nerol 1-decanol Citronelol

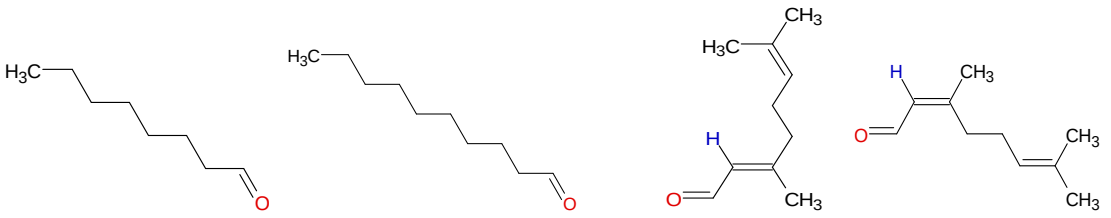
*Figura 51*. Estructura molecular 2D de alcoholes en AE de C. sinensis extraídos por FVP

Los aldehídos (Fig. 52) en el AE de cáscara de *C. sinensis* extraídos por FVP varían de 0,85 a 3,3 %, donde el Octanal es el de mayor proporción de 0,2448 a 1,5435 %, seguido de Decanal de 0,4514 a 0,7576 %, (E)-citral ó 2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E) de 0.0767 a 0.5231 %, (Z)-citral ó (2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (Z) de 0.0918 a 0.3956 %, finalmente 6-Octenal, 3,7-dimethyl-, (R); (R)-(+)-Citronellal de 0.1007 a 0.1635 %.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

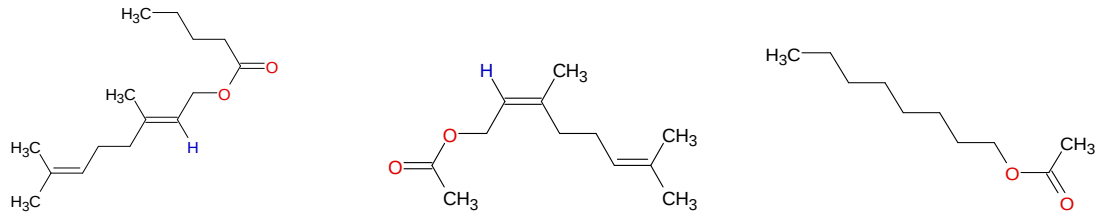
UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO




Octanal Decanal (E)-Citral (Z)-Citral

*Figura 52*. Estructura molecular 2D de aldehídos en AE de C. sinensis extraídos por FVP

Los ésteres (Fig.53) en el AE extraído representan componentes en menor proporción variando de 0.019 a 0.08 %. El mayor componente fue Geranil valerato o Ácido pentanoico, 3,7-dimetil-2,6-octadienil ester, (E)- de 0.0799 a 0.0799 %, seguido de Acetato de neril ó 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimetil-, acetato, (Z)- de 0.0708 a 0.08 %, Acetato de octil ó Ácido acético, octil ester de 0.03 a 0.04 %.




Geranil valerato Acetato de neril Acetato de octil

*Figura 53*. Estructura molecular 2D de ésteres en EO de C. sinensis extraídos por FVP

Realizando la comparación de los promedios de terpenos (Hidrocarburos hemiterpenos, monoterpenos y sesquiterpenos) y terpenoides (Monoterpenos oxigenados) de los aceites esenciales extraídos por hidrodestilación y por flujo de vapor pulsante, podemos apreciar que con la HD se tiene 88,82 ± 2,56 % de terpenos y 11,09 ± 2,54 % de terpenoides, mientras que con la extracción de FVP, 94,564 ± 0,745 % de terpenos y 5,436 ± 0,745 % de terpenoides. Cabe mencionar que en la HD solo se ha analizado dos muestras y con FVP catorce (14) muestras, así mismo según la Fig. 53 cuando la presión de vapor saturado suministrado por los pulsos, son de 0,5 a 1,0 bar los terpenos son 90,032 a 90,432 % y los terpenoides 9,968 a 9,568 %, consiguiéndose EO de mejor calidad en componentes oxigenados respecto a la HD, mientras que a una presión de 2,5 bar, los terpenos se incrementan en 94,209 a 93,44 % y los terpenoides se reducen en 5,791 a 6,556 %.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# CONCLUSIONES

En la investigación se han analizado modelos cinéticos y dinámicos que representen adecuadamente el rendimiento y relación terpeno:terpenoide en la extracción de aceite esencial por flujo de vapor pulsante (FVP), validando el prototipo a escala bando construido para tal fin, arribando a las siguientes conclusiones:

1. La cinética de extracción de aceite esencial de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP), muestra que el ascenso asintótico inicial es mínimo y tiende a desaparecer cuando la presión de los ciclos de pulsos de vapor se incrementa de 1,0 a 2,5 bar, pasando a un incremento proporcional súbito representados adecuadamente con modelos de segundo orden, hecho que no ocurre en la HD. Por otro lado, el modelo de transferencia de masa propuesto representa adecuadamente la dinámica del proceso de extracción por FVP, con un coeficiente de difusión estimado de $D_{eff} = 6{,}884 \times 10^{-8}\ \mathrm{m^2/s}$;

2. Para un factor de deseabilidad general de 0,753, el rendimiento máximo en aceite esencial extraído de la cáscara de *Citrus sinensis* por flujo de vapor pulsante (FVP) fue de 2,27 ± 0,08 g AE/100 g b.s, y una relación terpeno:terpenoide mínimo de 21,39 ± 1,5 g:g, a las condiciones operativas óptimas: número de pulsos de vapor 55; tiempo de extracción después de la primera gota de AE 36,40 minutos; presión de vapor saturado de 1,8 bares y tamaño promedio de la cáscara de *C. sinensis* de 0,56 $\mathrm{cm^2}$;

3. El rendimiento de extracción de aceite esencial de la cáscara de *C. sinensis* por flujo de vapor pulsante es superior en 21,8 % respecto a la extracción por hidrodestilación, con una reducción de tiempo de 180 min para la HD a 36,4 min para FVP. La relación terpeno: terpenoide en el AE extraído por HD fue de 6,32 a 10,75 g:g, mientras que para la extracción por FVP fue de 8,24 a 36,50 g:g, compuesto por 89,18 al 97,47 % de hidrocarburos monoterpenos, del 0,11 a 0,33 % de hidrocarburos sesquiterpenos, del 2,44 a 10,82 % de monoterpenos oxigenados y del 0,02 a 0,10 % de sesquiterpenos oxigenados, siendo de calidad comparable a los extraídos por hidrodestilación en un equipo Clevenger.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# RECOMENDACIONES

Con base en los resultados, las discusiones y el análisis de datos realizados, estas recomendaciones se pueden tomar en cuenta para actualizar los estudios futuros para la estandarización del proceso FVP aplicado a matrices vegetales provenientes de semillas, hojas, ramas, cortezas y árboles. Estas últimas por sus características morfológicas y de resistencia celular presentan complejidad para la extracción de AEs por métodos de HD y DCV. Por tanto, se considera desarrollar los siguientes estudios:

1. Formular modelos fenomenológicos considerando cascadas de ciclos de pulsos de vapor saturado a presión para representar el proceso de extracción de AEs contenido en diversas matrices vegetales;
2. Desarrollar sistemas de control inteligente multiparamétrico para monitorear en línea las condiciones operativas considerando como un proceso MIMO;
3. Desarrollar escalamiento del proceso en banco a planta piloto, con el fin de evaluar el efecto de scale-up en los parámetros operativos y el rendimiento y calidad del proceso, así como estudios técnico-económicos comparativos del FVP con DCV, HD, EAM y EFS incluido la huella de carbono en el impacto ambiental.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# BIBLIOGRAFÍA

Adams, R. P. (2017). Identification of essential oil components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. In *Allured publishing* (4Th ed.). Allured publishing.

Agarwal, P., Sebghatollahi, Z., Kamal, M., Dhyani, A., Shrivastava, A., Singh, K. K., Sinha, M., Mahato, N., Mishra, A. K., & Baek, K. H. (2022). Citrus Essential Oils in Aromatherapy: Therapeutic Effects and Mechanisms. In *Antioxidants*. https://doi.org/10.3390/antiox11122374

Ahammad, M. J., & Alam, J. M. (2017). A numerical study of two-phase miscible flow through porous media with a Lagrangian model. *Journal of Computational Multiphase Flows*. https://doi.org/10.1177/1757482X17701791

Ai, G., Ng, H. W., & Liu, Y. (2016). Effect of the Joule-Thomson cooling on the leak-before-break approach. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2016.03.008

Ait Amer Meziane, I., Maizi, N., Abatzoglou, N., & Benyoussef, E. H. (2020). Modelling and optimization of energy consumption in essential oil extraction processes. *Food and Bioproducts Processing*. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.018

Al-Harrasi, A., & Bhatia, S. (2022). Role of Essential Oils in the Management of COVID-19. In *Role of Essential Oils in the Management of COVID-19*. https://doi.org/10.1201/9781003175933

Allaf, T., & Allaf, K. (2014). Fundamentals of Process-Intensification Strategy for Green Extraction Operations. In *Green Extraction of Natural Products: Theory and Practice*. https://doi.org/10.1002/9783527676828.ch5

Allaf, T., Tomao, V., Besombes, C., & Chemat, F. (2013). Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.005

Amenaghawon, N. A., Okhueleigbe, K. E., Ogbeide, S. E., & Okieimen, C. O. (2014). Modelling the Kinetics of Steam Distillation of Essential Oils from Lemon Grass (Cymbopogon Spp.). *International Journal of Applied Science and Engineering Int. J. Appl. Sci. Eng*.

Anandakumar, P., Kamaraj, S., & Vanitha, M. K. (2021). D-limonene: A multifunctional compound with potent therapeutic effects. In *Journal of Food Biochemistry*. https://doi.org/10.1111/jfbc.13566



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Andrade, M. A., Braga, M. A., Cesar, P. H. S., Trento, M. V. C., Espósito, M. A., Silva, L. F., & Marcussi, S. (2018). Anticancer Properties of Essential Oils: An Overview. *Current Cancer Drug Targets*. https://doi.org/10.2174/1568009618666180102105843

Applequist, W. (2004). Citrus. The Genus Citrus. *Economic Botany*. https://doi.org/10.1663/0013-0001(2004)058[0749:bredfa]2.0.co;2

Arranz, E., Jaime, L., López de las Hazas, M. C., Reglero, G., & Santoyo, S. (2015). Supercritical fluid extraction as an alternative process to obtain essential oils with anti-inflammatory properties from marjoram and sweet basil. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.012

Assami, K., Pingret, D., Chemat, S., Meklati, B. Y., & Chemat, F. (2012). Ultrasound induced intensification and selective extraction of essential oil from Carum carvi L. seeds. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.09.003

Auta, M., Musa, U., Tsado, D. G., Faruq, A. A., Isah, A. G., Raji, S., & Nwanisobi, C. (2018). Optimization of citrus peels D-limonene extraction using solvent-free microwave green technology. *Chemical Engineering Communications*. https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1419206

Aziz, Z. A. A., Ahmad, A., Setapar, S. H. M., Karakucuk, A., Azim, M. M., Lokhat, D., Rafatullah, M., Ganash, M., Kamal, M. A., & Ashraf, G. M. (2018). Essential Oils: Extraction Techniques, Pharmaceutical And Therapeutic Potential - A Review. *Current Drug Metabolism*. https://doi.org/10.2174/1389200219666180723144850

Bai, M., Jin, X., Cen, Z., Yu, K., Yu, H., Xiao, R., Deng, J., Lai, Z., Wu, H., & Li, Y. (2021). GC–MS and FTIR spectroscopy for the identification and assessment of essential oil components of five cinnamon leaves. *Revista Brasileira de Botanica*. https://doi.org/10.1007/s40415-021-00751-7

Barbieri, C., & Borsotto, P. (2018). Essential Oils: Market and Legislation. In *Potential of Essential Oils*. https://doi.org/10.5772/intechopen.77725

Barin, I. (2008). Thermodynamic Functions and Relations. In *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Verlagsgesellschaft mbH. https://doi.org/10.1002/9783527619825.ch1

Barros, F. M. C., Almeida, P. C., Scopel, R., do Espirito Santo, A. T., Lucas, A. M., Bordignon, S. A. L., Cassel, E., Vargas, R. M. F., & von Poser, G. (2016). Chromenes from Ageratum conyzoides: Steam distillation, supercritical extraction,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

and mathematical modeling. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1086798

Bennici, A., & Tani, C. (2004). Anatomical and ultrastructural study of the secretory cavity development of Citrus sinensis and Citrus limon: Evaluation of schizolysigenous ontogeny. *Flora*. https://doi.org/10.1078/0367-2530-00174

Berka-Zougali, B., Besombes, C., Allaf, T., & Allaf, K. (2014). Extraction of essential oils and volatile molecules. In *Food Engineering Series*. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8669-5_6

Bertouche, S., Tomao, V., Ruiz, K., Hellal, A., Boutekedjiret, C., & Chemat, F. (2012). First approach on moisture determination in food products using alpha-pinene as an alternative solvent for Dean-Stark distillation. *Food Chemistry*. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.158

Besombes, C., Berka-Zougali, B., & Allaf, K. (2010a). Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. *Journal of Chromatography A*. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.050

Besombes, C., Berka-Zougali, B., & Allaf, K. (2010b). Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. *Journal of Chromatography A*, *1217*, 6807–6815. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.050

Besombes, C., Berka-Zougali, B., Allaf, T., & Allaf, K. (2011). Instant controlled pressure drop in extraction of myrtle, lavandin and buckthorn essential oils. *6th International CIGR Technical Symposium - Towards a Sustainable Food Chain: Food Process, Bioprocessing and Food Quality Management*.

Bilski, J., Kowalczyk, B., Marchlewska, A., & Zurada, J. M. (2020). Local Levenberg-Marquardt Algorithm for Learning Feedforwad Neural Networks. *Journal of Artificial Intelligence and Soft Computing Research*. https://doi.org/10.2478/jaiscr-2020-0020

Birchenhall, C., Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. (1994). Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing. *The Economic Journal*. https://doi.org/10.2307/2234664

Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., & Klingenberg, D. J. (2015). Introductory Transport Phenomena. *Wiley*.

Biswal, B., Øren, P. E., Held, R. J., Bakke, S., & Hilfer, R. (2009). Modeling of multiscale porous media. *Image Analysis and Stereology*. https://doi.org/10.5566/ias.v28.p23-



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

34

Blake, T. D., & Batts, G. N. (2019). The temperature-dependence of the dynamic contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.006

Bora, H., Kamle, M., Mahato, D. K., Tiwari, P., & Kumar, P. (2020). Citrus essential oils (CEOs) and their applications in food: An overview. In *Plants*. https://doi.org/10.3390/plants9030357

Bourgou, S., Rahali, F. Z., Ourghemmi, I., & Tounsi, M. S. (2012). Changes of peel essential oil composition of four tunisian citrus during fruit maturation. *The Scientific World Journal*. https://doi.org/10.1100/2012/528593

Boutemak, K., Bezzina, M., Périno-Issartier, S., & Chemat, F. (2009). Extraction by steam distillation of artemisia herba-albs essential oil from algeria: Kinetic study and optimization of the operating conditions. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. https://doi.org/10.1080/0972060X.2009.10643768

Bunch, B. H., & Hellemans, A. (2004). The History of Science and Technology. In *Scientific Publishing, Inc.*

Bustamante, J., van Stempvoort, S., García-Gallarreta, M., Houghton, J. A., Briers, H. K., Budarin, V. L., Matharu, A. S., & Clark, J. H. (2016). Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. *Journal of Cleaner Production*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.108

Can Başer, K. H., & Buchbauer, G. (2021). Handbook of essential oils: Science, technology, and applications, thrid edition. In K. H. Can Başer & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications, Third Edition* (Third). Taylor & Francis Group, LLC. https://doi.org/10.1201/b19393

Cannon, J. B., Cantrell, C. L., Astatkie, T., & Zheljazkov, V. D. (2013). Modification of yield and composition of essential oils by distillation time. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.021

Cassel, E., Vargas, R. M. F., Martinez, N., Lorenzo, D., & Dellacassa, E. (2009). Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.04.017

Castro, M. A., Rodenak-Kladniew, B., Massone, A., Polo, M., De Bravo, M. G., & Crespo, R. (2018). Citrus reticulata peel oil inhibits non-small cell lung cancer cell proliferation in culture and implanted in nude mice. *Food and Function*. https://doi.org/10.1039/c7fo01912b



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Cerpa, M. G., Mato, R. B., & Cocero, M. J. (2008). Modeling steam distillation of essential oils: Application to lavandin super oil. *AIChE Journal*. https://doi.org/10.1002/aic.11438

Chemat, F., Abert Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Nutrizio, M., Režek Jambrak, A., Munekata, P. E. S., Lorenzo, J. M., Barba, F. J., Binello, A., & Cravotto, G. (2020). A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products. In *Green Chemistry*. https://doi.org/10.1039/c9gc03878g

Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. In *International Journal of Molecular Sciences*. https://doi.org/10.3390/ijms13078615

Chhikara, N., Kour, R., Jaglan, S., Gupta, P., Gat, Y., & Panghal, A. (2018). Citrus medica : nutritional, phytochemical composition and health benefits – a review . *Food & Function*. https://doi.org/10.1039/c7fo02035j

Chu, K. H. (2020). Fitting the Gompertz equation to asymmetric breakthrough curves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103713

Cruz Sánchez, E., García-Vargas, J. M., Gracia, I., Rodríguez, J. F., & García, M. T. (2022). Pilot-Plant-Scale Extraction of Antioxidant Compounds from Lavender: Experimental Data and Methodology for an Economic Assessment. *Processes*. https://doi.org/10.3390/pr10122708

Da Silva, C., Peces, M., Faundez, M., Hansen, H., Campos, J. L., Dosta, J., & Astals, S. (2022). Gamma distribution function to understand anaerobic digestion kinetics: Kinetic constants are not constant. *Chemosphere*, *306*, 135579. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135579

Dao, T. P., Do, H. T., Le, Q. K., van Gia Phap, N., Bach, L. G., van Muoi, N., & Cang, M. H. (2020). Kinetic Studies on Extraction of Essential Oil from Lemongrass Leaves (Cymbopogon citratus) by Steam Distillation Industrial Scale. *Asian Journal of Chemistry*. https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22227

Dao, T. P., Tran, N. Q., Tran, T. T., & Lam, V. T. (2021a). Assessing the kinetic model on extraction of essential oil and chemical composition from lemon peels (Citrus aurantifolia) by hydro-distillation process. *Materials Today: Proceedings*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.069

Dao, T. P., Tran, N. Q., Tran, T. T., & Lam, V. T. (2021b). Assessing the kinetic model on extraction of essential oil and chemical composition from lemon peels (Citrus



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

aurantifolia) by hydro-distillation process. *Materials Today: Proceedings*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.069

Das, M. K., Mukherjee, P. P., & Muralidhar, K. (2018). *Porous Media Applications: Biological Systems*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69866-3_5

de Sousa, D. P., Damasceno, R. O. S., Amorati, R., Elshabrawy, H. A., de Castro, R. D., Bezerra, D. P., Nunes, V. R. V., Gomes, R. C., & Lima, T. C. (2023). Essential Oils: Chemistry and Pharmacological Activities. *Biomolecules*, *13*(7), 1144. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/biom13071144

Değirmenci, H., & Erkurt, H. (2020). Relationship between volatile components, antimicrobial and antioxidant properties of the essential oil, hydrosol and extracts of Citrus aurantium L. flowers. *Journal of Infection and Public Health*. https://doi.org/10.1016/j.jiph.2019.06.017

Duman, E., Soltanbeigi, A., & Özcan, M. M. (2016). Chemical compositions of essential oil of some Citrus spp. (Sour, Lemon, Kumquat, Mandarin and Orange) peels. *Zeitschrift Fur Arznei- Und Gewurzpflanzen*.

Elgharbawy, A. A. M., Hayyan, M., Hayyan, A., Basirun, W. J., Salleh, H. M., & Mirghani, M. E. S. (2020). A grand avenue to integrate deep eutectic solvents into biomass processing. In *Biomass and Bioenergy*. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105550

Escobedo, F. A., & Chen, Z. (2001). Simulation of isoenthalps and Joule-Thomson inversion curves of pure fluids and mixtures. *Molecular Simulation*. https://doi.org/10.1080/08927020108024513

Falcão, M. A., Fianco, A. L. B., Lucas, A. M., Pereira, M. A. A., Torres, F. C., Vargas, R. M. F., & Cassel, E. (2012). Determination of antibacterial activity of vacuum distillation fractions of lemongrass essential oil. In *Phytochemistry Reviews*. https://doi.org/10.1007/s11101-012-9255-3

Favela-Hernández, J. M. J., González-Santiago, O., Ramírez-Cabrera, M. A., Esquivel-Ferriño, P. C., & Camacho-Corona, M. D. R. (2016). Chemistry and pharmacology of Citrus sinensis. *Molecules*. https://doi.org/10.3390/molecules21020247

Feyzia, E., Eikania, M. H., Golmohammada, F., & Tafaghodinia, B. (2017). Extraction of essential oil from Bunium Persicum (Boiss.) by instantcontrolled pressure drop (DIC). *Journal of Chromatography A*, 9. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.11.033

Filly, A., Fernandez, X., Minuti, M., Visinoni, F., Cravotto, G., & Chemat, F. (2014).



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. *Food Chemistry*. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.139

Fitriady, M. A., Sulaswatty, A., Agustian, E., Salahuddin, & Aditama, D. P. F. (2017). Steam distillation extraction of ginger essential oil: Study of the effect of steam flow rate and time process. *AIP Conference Proceedings*. https://doi.org/10.1063/1.4973159

Franco-Vega, A., Reyes-Jurado, F., Cardoso-Ugarte, G. A., Sosa-Morales, M. E., Palou, E., & López-Malo, A. (2016). Sweet orange (Citrus sinensis) oils. In *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00089-4

Friso, D., Grigolato, S., & Cavalli, R. (2011). Energetic and exergetic analysis of steam production for the extraction of coniferous essential oils. *Biomass and Bioenergy*. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.044

Gavin, H. P. (2013). The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems. *Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University*. https://doi.org/10.1080/10426914.2014.941480

Gawde, A., Cantrell, C. L., Zheljazkov, V. D., Astatkie, T., & Schlegel, V. (2014). Steam distillation extraction kinetics regression models to predict essential oil yield, composition, and bioactivity of chamomile oil. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.001

Gentile, D., Berliocchi, L., Russo, R., Bagetta, G., & Corasaniti, M. T. (2020). Effects of the autophagy modulators d-limonene and chloroquine on vimentin levels in SH-SY5Y cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.09.073

Gerbaud, V., Shcherbakova, N., & Da Cunha, S. (2020). A nonequilibrium thermodynamics perspective on nature-inspired chemical engineering processes. *Chemical Engineering Research and Design*. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.037

Ghasem, N. (2018). Modeling and Simulation of Chemical Process Systems. In *Modeling and Simulation of Chemical Process Systems*. https://doi.org/10.1201/b22487

Gmehling, J., Kleiber, M., Kolbe, B., & Rarey, J. (2019). Chemical Thermodynamics for Process Simulation. In *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. https://doi.org/10.1002/9783527809479



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Golkarnarenji, G., Naebe, M., Badii, K., Milani, A. S., Jamali, A., Bab-Hadiashar, A., Jazar, R. N., & Khayyam, H. (2019). Multi-Objective Optimization of Manufacturing Process in Carbon Fiber Industry Using Artificial Intelligence Techniques. *IEEE Access*. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2914697

Golmohammadi, M., Borghei, A., Zenouzi, A., Ashrafi, N., & Taherzadeh, M. J. (2018). Optimization of essential oil extraction from orange peels using steam explosion. *Heliyon*. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00893

Gonçalves, D., Teschke, M. E. E., Koshima, C. C., & Da Costa Rodrigues, C. E. (2016). Fractionation of citrus essential oil by liquid-liquid extraction using a perforated rotating disc contactor. *Separation and Purification Technology*. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.002

González-Mas, M. C., Rambla, J. L., López-Gresa, M. P., Amparo Blázquez, M., & Granell, A. (2019). Volatile compounds in citrus essential oils: A comprehensive review. In *Frontiers in Plant Science*. https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00012

Gunst, R. F., Myers, R. H., & Montgomery, D. C. (1996). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. *Technometrics*. https://doi.org/10.2307/1270613

Haghbakhsh, R., Raeissi, S., & Duarte, A. R. C. (2021). Group contribution and atomic contribution models for the prediction of various physical properties of deep eutectic solvents. *Scientific Reports*. https://doi.org/10.1038/s41598-021-85824-z

Hanif, M. A., Nisar, S., Khan, G. S., Mushtaq, Z., & Zubair, M. (2019). Essential Oil Research - Trends in Biosynthesis, Analytics, Industrial Applications and Biotechnological Production. In S. ( Federal University of Maranhão)Malik (Ed.), *Springer Nature Switzerland*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16546-8

Hefnawy, M. M., Sultan, M. A., Al-Johar, H. I., Kassem, M. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2012). Multi-objective optimization strategy based on desirability functions used for electrophoratic separation and quantification of rosiglitazone and glimepiride in plasma and formulations. *Drug Testing and Analysis*. https://doi.org/10.1002/dta.260

Heo, J. H., Shin, H., Nam, W., Om, J., & Jeong, C. (2013). Approximation of modified Anderson-Darling test statistics for extreme value distributions with unknown shape parameter. *Journal of Hydrology*. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.008

Ho, Y. S., Harouna-Oumarou, H. A., Fauduet, H., & Porte, C. (2005). Kinetics and model building of leaching of water-soluble compounds of Tilia sapwood. *Separation and*



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*Purification Technology*. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.03.007

Honig, J. M. (2013). Thermodynamics: Principles characterizing physical and chemical processes, 4th edition. In *Thermodynamics: Principles Characterizing Physical and Chemical Processes, 4th Edition*. https://doi.org/10.1016/C2013-0-00153-3

Ilag, P., Sapali, S. N., & Shikalgar, N. (2023). Design, Development and Experimentation of Distillation Unit for Essential Oil. *Materials Today: Proceedings*. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.333

Iqbal, K. (2013). Fundamental Engineering Optimization Methods. *Journal of Chemical Information and Modeling*.

Ishfaq, M., Akhtar, B., Muhammad, F., Sharif, A., Akhtar, M. F., Hamid, I., Sohail, K., & Muhammad, H. (2020). Antioxidant and wound healing potential of essential oil from Citrus reticulata peel and its chemical characterization. Medicinal values of peels essential oil. *Current Pharmaceutical Biotechnology*. https://doi.org/10.2174/1389201021999200918102123

ISO. (2011). *Oil of sweet orange [Citrus sinensis (L.) Osbeck], obtained by physical extraction of the peel. ISO 3140:2011*. Technical Committes ISO/TC 54 Essential Oils. https://www.iso.org/standard/46430.html

ITC, T. M. (2021). *Trade statistic for international business development*. List of Importing Markets for the Product Exported by Peru. https://www.trademap.org/Country_SelProductCountry.aspx?nvpm=3%7C604%7C%7C%7C%7C3301%7C%7C%7C4%7C1%7C1%7C2%7C1%7C3%7C2%7C1%7C1%7C1

Jaeger, R., & Cuny, E. (2016). Terpenoids with special pharmacological significance: A review. In *Natural Product Communications*. https://doi.org/10.1177/1934578x1601100946

Jana, A. K. (2011). Chemical Process Modelling and Computer Simulation. In *Chemical and Engineering News* (Second).

Jugreet, B. S., Suroowan, S., Rengasamy, R. R. K., & Mahomoodally, M. F. (2020). Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. In *Trends in Food Science and Technology*. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.04.025

Jukić, D., Kralik, G., & Scitovski, R. (2004). Least-squares fitting Gompertz curve. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. https://doi.org/10.1016/j.cam.2003.12.030



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Kamal, G. M., Anwar, F., Hussain, A. I., Sarri, N., & Ashraf, M. Y. (2011). Yield and chemical composition of Citrus essential oils as affected by drying pretreatment of peels. *International Food Research Journal*.

Kant, R., & Kumar, A. (2022). Review on essential oil extraction from aromatic and medicinal plants: Techniques, performance and economic analysis. In *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100829

Khooshechin, S., Moosavian, M. A., Safdari, J., & Mallah, M. H. (2017). Mass transfer investigation in a horizontal-vertical pulsed packed extraction column. *RSC Advances*. https://doi.org/10.1039/c7ra07999k

Koretsky, M. D. (2013). Engineering and Chemical Thermodynamics. In *John Wiley & Sons, Inc.* (Second). John Wiley & Sons, Inc.

Kristiawan, M., Sobolik, V., Al-Haddad, M., & Allaf, K. (2008). Effect of pressure-drop rate on the isolation of cananga oil using instantaneous controlled pressure-drop process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.08.011

Kristiawan, M., Sobolik, V., & Allaf, K. (2006). Application of instantaneous auto-vaporization process for essential oil extraction: Case of Indonesian Ylang-Ylang flowers. *CHISA 2006 - 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*.

Kubeczka, K.-H. (2020). History and Sources of Essential Oil Research. In *Handbook of Essential Oils*. https://doi.org/10.1201/9781351246460-2

Kusuma, H. S., & Mahfud, M. (2018). Kinetic studies on extraction of essential oil from sandalwood (Santalum album) by microwave air-hydrodistillation method. *Alexandria Engineering Journal*. https://doi.org/10.1016/j.aej.2017.02.007

Ladaniya, M. S. (2008a). Citrus Fruit. In *Citrus Fruit*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374130-1.X5001-3

Ladaniya, M. S. (2008b). FRUIT MORPHOLOGY, ANATOMY, AND PHYSIOLOGY. In *Citrus Fruit*. https://doi.org/10.1016/b978-012374130-1.50007-3

Lawson, J., & Erjavec, J. (2016). Basic Experimental Strategies and Data Analysis for Science and Engineering. In *Basic Experimental Strategies and Data Analysis for Science and Engineering*. https://doi.org/10.1201/9781315374529

Lee, D. H., Jeong, I. J., & Kim, K. J. (2018). A desirability function method for optimizing mean and variability of multiple responses using a posterior preference articulation approach. *Quality and Reliability Engineering International*.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

https://doi.org/10.1002/qre.2258

Leffingwell. (2021). *Flavor & Fragrance sales*. Givaudan Half Year 2019 Sales. http://www.leffingwell.com/

León Méndez, G., Osorio Fortich, M. del R., & Useche, E. S. R. M. (2015). Comparación de dos métodos de extracción del aceite esencial de C itrus sinensis L. *Revista Cubana de Farmacia*.

Li, Q., Yu, Y., & Tang, S. (2020). Multiphase lattice Boltzmann method and its applications in phase-change heat transfer. In *Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin*. https://doi.org/10.1360/TB-2019-0769

Lock, O., Perez, E., Villar, M., Flores, D., & Rojas, R. (2016). Bioactive compounds from plants used in peruvian traditional medicine. *Natural Product Communications*.

Lucchesi, M. E., Chemat, F., & Smadja, J. (2004). Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: Comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.05.083

Lynam, K. (2010). Potential Allergens in Aromatherapy Oils by GC/MS Using an Agilent J & W DB-XLB Capillary Column. *Agilent Technologies Publication*.

Magalhães, M. L., Ionta, M., Ferreira, G. Á., Campidelli, M. L. L., Nelson, D. L., Ferreira, V. R. F., Rezende, D. A. de C. S., & Cardoso, M. das G. (2020). Biological activities of the essential oil from the Moro orange peel (Citrus sinensis (L.) Osbeck). *Flavour and Fragrance Journal*. https://doi.org/10.1002/ffj.3561

Maharaj, S., & McGaw, D. (2020). Mathematical model for the removal of essential oil constituents during steam distillation extraction. *Processes*. https://doi.org/10.3390/PR8040400

Mahato, N., Sharma, K., Koteswararao, R., Sinha, M., Baral, E. R., & Cho, M. H. (2019). Citrus essential oils: Extraction, authentication and application in food preservation. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1384716

Marinković, V. (2020). A novel desirability function for multi-response optimization and its application in chemical engineering. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. https://doi.org/10.2298/CICEQ190715007M

Marković, M. S., Milojević, S., Bošković-Vragolović, N. M., Pavićević, V. P., Babincev, L., & Veljković, V. B. (2019). A new kinetic model for the common juniper essenstial oil extraction by microwave hydrodistillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.06.022



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Marquardt, D. W. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. https://doi.org/10.1137/0111030

Marriott, P. J., Shellie, R., & Cornwell, C. (2001). Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. In *Journal of Chromatography A*. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01314-0

Martinello, A. M., Pagliero, L. C., & Allevi, A. C. (2015). Deterpenation of Orange Essential Oil by Molecular Distillation. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. https://doi.org/10.14445/22315381/ijett-v30p231

Martins, P. F., Medeiros, H. H. R., Sbaite, P., & Wolf Maciel, M. R. (2013). Enrichment of oxyterpenes from orange oil by short path evaporation. *Separation and Purification Technology*. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.011

Masyita, A., Mustika Sari, R., Dwi Astuti, A., Yasir, B., Rahma Rumata, N., Emran, T. Bin, Nainu, F., & Simal-Gandara, J. (2022). Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. *Food Chemistry: X*. https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100217

Mateus, E., Lopes, C., Nogueira, T., Lourenço, J., & Curto, M. (2006). Pilot Steam Distillation of Rosemary (Rosmarinus officinalis L.) from Portugal. *Silva Lusitana*.

Matzopoulos, M. (2014). Dynamic Process Modeling: Combining Models and Experimental Data to Solve Industrial Problems. In *Process Systems Engineering*. https://doi.org/10.1002/9783527631209.ch61

Meziane, I. A. A., Bali, N., Belblidia, N. B., Abatzoglou, N., & Benyoussef, E. H. (2019). The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2019.100226

Milojevic, S., Radosavljevic, D., Pavicevic, V., Pejanovic, S., & Veljkovic, V. (2013). Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. *Hemijska Industrija*. https://doi.org/10.2298/hemind121026009m

Moncada, J., Tamayo, J. A., & Cardona, C. A. (2014). Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Citronella (Cymbopogon winteriana) and Lemongrass (Cymbopogon citrus): A Colombian case to evaluate different extraction technologies. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.035



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Moncada, J., Tamayo, J. A., & Cardona, C. A. (2016). Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Oregano (Origanum vulgare) and Rosemary (Rosmarinus officinalis) in Colombia. *Journal of Cleaner Production*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.067

Mongomery, D. C. (2017). Montgomery: Design and Analysis of Experiments. In *John Willy & Sons*.

Moré, J. J. (1978). *The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory*. https://doi.org/10.1007/bfb0067700

Moreno, J., López, G., & Siche, R. (2010). Modeling and optimization of extraction process of eucalyptus essential oil (Eucalyptus globulus). *Scientia Agropecuaria*. https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2010.02.05

Muhammad Mushtaq, A., Salim-ur, R., Faqir, muhammad A., & Ehsan Elahi, B. (2006). Comparative Physical Examination of Various Citrus Peel Essential Oils. *International Journal of Agriculture and Biology*.

Nair S, A., SR, R. K., Nair, A. S., & Baby, S. (2018). Citrus peels prevent cancer. *Phytomedicine*. https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.08.011

Nazlina, Z., Chan, M. K., Angelynn, J. G., & ... (2017). Kinetic Study of Hydrodistillation of Citrus Sinensis and Quality of the Oil. *International Journal of Engineering & Technology*.

Ohloff, G., Pickenhagen, W., & Kraft, P. (2022). Scent and Chemistry. The Molecular World of Odors. In *Wiley -VCH GmbH* (Second). Wiley -VCH GmbH.

Ortiz, J. M. (2002). Botany: Taxonomy, Morphology and Physiology of Fruits, Leaves and Flowers. in: *Dugo G and Di Giacomo A (Eds). Citrus: The Genus Citrus. London; New York: Taylor and Francis.*

Otsu, T., & Taniguchi, G. (2020). Kolmogorov–Smirnov type test for generated variables. *Economics Letters*. https://doi.org/10.1016/j.econlet.2020.109401

Oyedeji, A. O., Okunowo, W. O., Osuntoki, A. A., Olabode, T. B., & Ayo-folorunso, F. (2020). Insecticidal and biochemical activity of essential oil from Citrus sinensis peel and constituents on Callosobrunchus maculatus and Sitophilus zeamais. *Pesticide Biochemistry and Physiology*. https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2020.104643

Özgüven, M., Gülseren, G., & Müller, J. (2019). Investigation of the Efficiency of Drying Conditions for Essential Oil Production from Aromatic Plants. *Makara Journal of Science*, *23*(3), 148–154. https://doi.org/10.7454/mss.v23i3.11262



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Palomino-Infante, A. (2016). *Aislamiento de aceites esenciales con flujo pulsante de vapor* [Universidad NacionalMayor de San Marcos]. http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/5392/Palomino_ir-Resumen.pdf?sequence=3&isAllowed=y

Paluri, S., Phinney, D. M., & Heldman, D. R. (2018). Recent advances in thermophysical properties—measurements, prediction, and importance. In *Current Opinion in Food Science*. https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.10.005

Park, H. M., Lee, J. H., Yaoyao, J., Jun, H. J., & Lee, S. J. (2011). Limonene, a natural cyclic terpene, is an agonistic ligand for adenosine A2A receptors. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.11.121

Pimentel, F. A., Cardoso, M. D. G., Salgado, A. P. S. P., Aguiar, P. M., Silva, V. D. F., De Morais, A. R., & Nelson, D. L. (2006). A convenient method for the determination of moisture in aromatic plants. *Quimica Nova*. https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200031

Pires, V. P., Almeida, R. N., Wagner, V. M., Lucas, A. M., Vargas, R. M. F., & Cassel, E. (2019). Extraction process of the Achyrocline satureioides (Lam) DC. essential oil by steam distillation: modeling, aromatic potential and fractionation. *Journal of Essential Oil Research*. https://doi.org/10.1080/10412905.2019.1569564

Pourreza, H., Jamkhaneh, E. B., & Deiri, E. (2021). A family of Gamma-generated distributions: Statistical properties and applications. *Statistical Methods in Medical Research*. https://doi.org/10.1177/09622802211009262

Ramachandran, P. A. (2018). Mass Transfer Processes: Modeling, Computations, and Design. In *Pearson Education, Inc.* Pearson Education, Inc.

Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications. In *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications*. https://doi.org/10.1002/9781118341704

Rashidi, S., Eikani, M. H., & Ardjmand, M. (2018). Extraction of Hyssopus officinalis L. essential oil using instant controlled pressure drop process. *Journal of Chromatography A*. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.020

Rasmuson, A., Andersson, B., Olsson, L., & Andersson, R. (2014). Mathematical modeling in chemical engineering. In *Cambridge University Press*. https://doi.org/10.1017/CBO9781107279124

Rassem, H., Nour, A., & R. M., Y. (2016). Techniques For Extraction of Essential Oils



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

From Plants: A Review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*.

Ravi, R. (2020). Chemical Engineering Thermodynamics: Theory & Applications. In *CRC Press*. CRC Press.

Rezzoug, S. A., & Louka, N. (2009). Thermomechanical process intensification for oil extraction from orange peels. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.05.008

Romdhane, M., & Tizaoui, C. (2005). The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (Pimpinella anisum) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. https://doi.org/10.1002/jctb.1221

Rubulotta, G., & Quadrelli, E. A. (2019). Terpenes: A Valuable Family of Compounds for the Production of Fine Chemicals. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00011-2

Sandler, S. I. (2017). Chemical, Biochemicai, and Engineering Thermodinamics. In *John Wiley & Sons, Inc* (Fifth).

Sartor, R. B., Secchi, A. R., Soares, R. D. P., & Cassel, E. (2011). Dynamic simulation of rosemary essential oil extraction in an industrial steam distillation unit. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. https://doi.org/10.1021/ie1015848

Semerdjieva, I. B., Shiwakoti, S., Cantrell, C. L., Zheljazkov, V. D., Astatkie, T., Schlegel, V., & Radoukova, T. (2019). Hydrodistillation Extraction Kinetics Regression Models for Essential Oil Yield and Composition in Juniperus virginiana, J. Excelsa, and J. Sabina. *Molecules*. https://doi.org/10.3390/molecules24050986

Sharma, N., & Tripathi, A. (2008). Effects of Citrus sinensis (L.) Osbeck epicarp essential oil on growth and morphogenesis of Aspergillus niger (L.) Van Tieghem. *Microbiological Research*. https://doi.org/10.1016/j.micres.2006.06.009

Singh, B., Singh, J. P., Kaur, A., & Yadav, M. P. (2021). Insights into the chemical composition and bioactivities of citrus peel essential oils. In *Food Research International*. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110231

Singh, P., Shukla, R., Prakash, B., Kumar, A., Singh, S., Mishra, P. K., & Dubey, N. K. (2010). Chemical profile, antifungal, antiaflatoxigenic and antioxidant activity of Citrus maxima Burm. and Citrus sinensis (L.) Osbeck essential oils and their cyclic monoterpene, DL-limonene. *Food and Chemical Toxicology*. https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.04.001

Singh, S. (2020). Effect of drying on the yield and chemical composition of essential oils obtained from Mentha Longifolia leaves. *MOJ Food Processing & Technology*.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

https://doi.org/10.15406/mojfpt.2020.08.00244

Sintim, H. Y., Burkhardt, A., Gawde, A., Cantrell, C. L., Astatkie, T., Obour, A. E., Zheljazkov, V. D., & Schlegel, V. (2015). Hydrodistillation time affects dill seed essential oil yield, composition, and bioactivity. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.058

Smith, E. (2020). Intrinsic and extrinsic thermodynamics for stochastic population processes with multi-level large-deviation structure. *Entropy*. https://doi.org/10.3390/e22101137

Sovová, H., & Aleksovski, S. A. (2006). Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. https://doi.org/10.1002/ffj.1729

Strano, M. C., Calandra, M., Aloisi, V., Rapisarda, P., Strano, T., & Ruberto, G. (2014). Hot water dipping treatments on Tarocco orange fruit and their effects on peel essential oil. *Postharvest Biology and Technology*. https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.01.026

Stuart, G. R., Lopes, D., & Oliveira, J. V. (2001). Deterpenation of Brazilian orange peel oil by vacuum distillation. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. https://doi.org/10.1007/s11746-001-0385-x

Suresh, A., Velusamy, S., Ayyasamy, S., & Rathinasamy, M. (2021). Techniques for essential oil extraction from kaffir lime and its application in health care products—A review. In *Flavour and Fragrance Journal*. https://doi.org/10.1002/ffj.3626

Svoboda K P., G., S. T., M., S. P., & D., S. A. (2000). Secretory structures of aromatic and medicinal plants. A review and atlas of micrographs. In *International Journal of Aromatherapy*. https://doi.org/10.1016/s0962-4562(00)80017-x

Taktak, O., Ben Youssef, S., Abert Vian, M., Chemat, F., & Allouche, N. (2021a). Physical and Chemical Influences of Different Extraction Techniques for Essential Oil Recovery from Citrus sinensis Peels . *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. https://doi.org/10.1080/0972060x.2021.1925596

Taktak, O., Ben Youssef, S., Abert Vian, M., Chemat, F., & Allouche, N. (2021b). Physical and Chemical Influences of Different Extraction Techniques for Essential Oil Recovery from Citrus sinensis Peels. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. https://doi.org/10.1080/0972060X.2021.1925596

Talon, M., Caruso, M., & Gmitter, F. G. (2020). The genus Citrus. In *The Genus Citrus*. https://doi.org/10.1016/c2016-0-02375-6

Taylor, R., & Krishna, R. (1993). Multicomponent mass transfer. In *John Wiley & Sons*,



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*Inc.* John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/aic.690410124

Teixeira, M. A., Rodríguez, O., Mota, F. L., MacEdo, E. A., & Rodrigues, A. E. (2011). Evaluation of group-contribution methods to predict VLE and odor intensity of fragrances. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. https://doi.org/10.1021/ie200290r

Tosun, I. (2019). Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications. In *Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications*. https://doi.org/10.1201/b22432

Tranchida, P. Q., Bonaccorsi, I., Dugo, P., Mondello, L., & Dugo, G. (2012). Analysis of Citrus essential oils: State of the art and future perspectives. A review. In *Flavour and Fragrance Journal*. https://doi.org/10.1002/ffj.2089

Turek, C., & Stintzing, F. C. (2013). Stability of essential oils: A review. In *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12006

Valderrama, F., & Ruiz, F. (2018). An optimal control approach to steam distillation of essential oils from aromatic plants. *Computers and Chemical Engineering*. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.05.009

Vera Candioti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. (2014). Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. In *Talanta*. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034

Verma, R. S., Padalia, R. C., Chauhan, A., Upadhyay, R. K., & Singh, V. R. (2017). Optimization of distillation conditions for better recovery of Acorus calamus L. essential oil. *Journal of Essential Oil Research*. https://doi.org/10.1080/10412905.2016.1222973

Voo, S. S., Grimes, H. D., & Lange, M. B. (2012). Assessing the biosynthetic capabilities of secretory glands in citrus peel. *Plant Physiology*. https://doi.org/10.1104/pp.112.194233

Vrabec, J., Kumar, A., & Hasse, H. (2007). Joule-Thomson inversion curves of mixtures by molecular simulation in comparison to advanced equations of state: Natural gas as an example. *Fluid Phase Equilibria*. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.05.024

Wang, R., Wang, R., & Yang, B. (2009). Extraction of essential oils from five cinnamon leaves and identification of their volatile compound compositions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2008.12.002



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Wang, Y., Wang, S., Fabroni, S., Feng, S., Rapisarda, P., & Rouseff, R. (2020). Chemistry of citrus flavor. In *The Genus Citrus*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812163-4.00022-X

Wang, Z. D., Li, L. H., Xia, H., Wang, F., Yang, L. G., Wang, S. K., & Sun, G. J. (2018). Optimisation of steam distillation extraction oil from onion by response surface methodology and its chemical composition. *Natural Product Research*. https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1327863

Winterbone, D. E., & Turan, A. (2015). Advanced Thermodynamics for Engineers: Second Edition. In *Advanced Thermodynamics for Engineers: Second Edition*. https://doi.org/10.1016/C2013-0-13437-X

World Health Organization. (2003). The International Pharmacopoeia. In *World Health Organization* (3th ed.). World Health Organization.

Xavier, V. B., Vargas, R. M. F., Cassel, E., Lucas, A. M., Santos, M. A., Mondin, C. A., Santarem, E. R., Astarita, L. V., & Sartor, T. (2011). Mathematical modeling for extraction of essential oil from Baccharis spp. by steam distillation. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.019

Xavier, V., Staudt, P., & e P. Soares, R. (2020). Predicting VLE and Odor Intensity of Mixtures Containing Fragrances with COSMO-SAC. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05474

Yu, X., Lin, H., Wang, Y., Lv, W., Zhang, S., Qian, Y., Deng, X., Feng, N., Yu, H., & Qian, B. (2018). D-limonene exhibits antitumor activity by inducing autophagy and apoptosis in lung cancer. *OncoTargets and Therapy*. https://doi.org/10.2147/OTT.S155716

Zhang, H., Huang, T., Liao, X., Zhou, Y., Chen, S., Chen, J., & Xiong, W. (2022). Extraction of Camphor Tree Essential Oil by Steam Distillation and Supercritical CO2 Extraction. *Molecules*, *27*(17), 5385. https://doi.org/10.3390/molecules27175385

Zhang, Q., Huo, R., Ma, Y., Yan, S., Yang, L., & Chen, F. (2020). A novel microwave-assisted steam distillation approach for separation of essential oil from tree peony (Paeonia suffruticosa Andrews) petals: Optimization, kinetic, chemical composition and antioxidant activity. *Industrial Crops and Products*. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112669

Zheljazkov, V. D., Shiwakoti, S., Jeliazkova, E. A., & Astatkie, T. (2016). Chemical profile and bioactivity of essential oil fractions as a function of distillation time. In



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

*ACS Symposium Series*. https://doi.org/10.1021/bk-2016-1218.ch010

Zografos, K., & Balakrishnan, N. (2009). On families of beta- and generalized gamma-generated distributions and associated inference. *Statistical Methodology*. https://doi.org/10.1016/j.stamet.2008.12.003

Zohuri, B. (2018). First Law of Thermodynamics. In *Physics of Cryogenics*. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814519-7.00005-7



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

# ANEXOS

Anexo A: Ubicación geográfica de la colecta de las muestras de Naranja

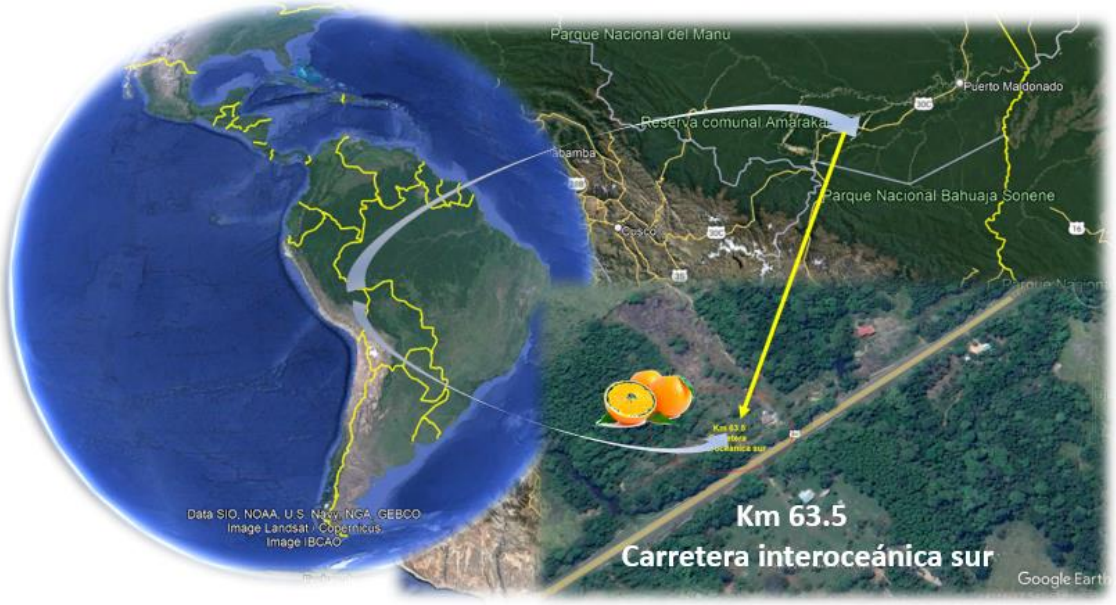


*Figura* A1 Ubicación del área de colecta de las muestras de fruto de naranja (*C. sinensis*) (Google Earth Pro)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

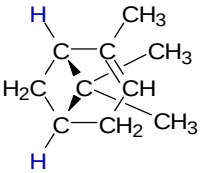
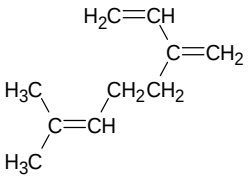
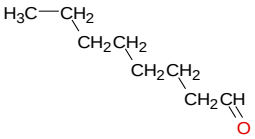
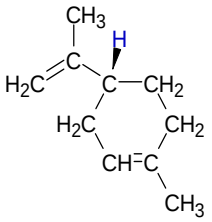
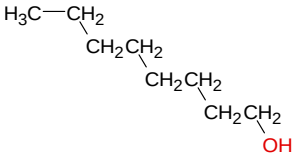
UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Anexo B. Propiedades Físico-químicas de los componentes mayoritarios en el aceite esencial de la cáscara de naranja (Citrus sinensis L Osbeck)

| Comp. | FM | MW | Densidad g/cm$^3$ (20 °C) | $T_C$ (K)* | $T_{bp}$ (K) | $P_C$ (Pa)* × $10^{-6}$ | $V_C$ (m$^3$/Kg -mol)* | Factor Acent. * |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α–Pineno | $C_{10}H_{16}$ | 136.234 | 0.879 ± 0.06 | 632.0 | 429.29 | 2.76 | 0.504 | 0.2862 |
| $\beta$ - mirceno | $C_{10}H_{16}$ | 136.234 | 0.769 ± 0.06 | | | | | |
| D-limoneno | $C_{10}H_{16}$ | 136.234 | 0.834 ± 0.06 | 660.0 | 449.65 | 2.75 | 0.524 | 0.3123 |
| Linalol | $C_{10}H_{18}O$ | 154.249 | 0.858 ± 0.06 | 638.6 | 471.65 | 2.61653 | 0.4180 | 0.7089 |
| α–Terpineol | $C_{10}H_{18}O$ | 154.249 | 0.934 ± 0.06 | 675.0 | 492.95 | 2.95001 | 0.5070 | 0.6992 |

* Cálculo de predicción utilizando las correlaciones de la Teoría de Contribución de Grupos UNIFAC.

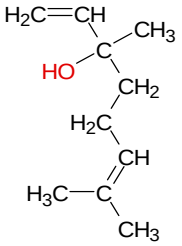
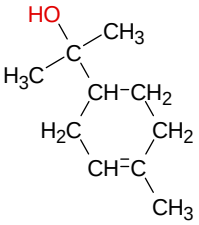
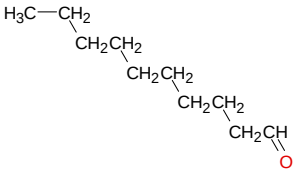
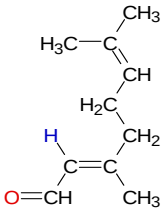
Grupos UNIFAC de componentes mayoritarios en los AEs de la cáscara de naranja dulce (*Citrus sinensis* L Osbeck)

| Componente (IUPAC) | CAS | Estructura (2D) | UNIFAC ID | UNIFAC GRUPO | UNIFAC N° |
|---|---|---|---|---|---|
| 1R-α-Pineno<br>(1R,5R)-2,6,6-trimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-ene | 7785-70-8 |  | 1<br>3095<br>3100<br>3105<br>8 | $\nu_{CH_3}$<br>$\nu_{c-CH_2}$<br>$\nu_{c-CH}$<br>$\nu_{c-C}$<br>$\nu_{CH=C}$ | 3<br>2<br>2<br>1<br>1 |
| $\beta$ – mirceno<br>7-metil-3-metilene-octa-1,6-diene | 123-35-3 |  | 1<br>2<br>5<br>7<br>8 | $\nu_{CH_3}$<br>$\nu_{CH_2}$<br>$\nu_{CH_2=CH}$<br>$\nu_{CH_2=C}$<br>$\nu_{CH=C}$ | 2<br>2<br>1<br>1<br>1 |
| Octanal | 124-13-0 |  | 1<br>2<br>21 | $\nu_{CH_3}$<br>$\nu_{CH_2}$<br>$\nu_{CHO}$ | 1<br>6<br>1 |
| D-Limoneno<br>(4R)-1-methil-4-(prop-1-en-2-il) ciclohex-1-eno | 5989-27-5 |  | 1<br>3095<br>3100<br>7<br>8 | $\nu_{CH_3}$<br>$\nu_{c-CH_2}$<br>$\nu_{c-CH}$<br>$\nu_{CH_2=C}$<br>$\nu_{CH=C}$ | 2<br>3<br>1<br>1<br>1 |
| 1 – Octanol | 111-87-5 |  | 1<br>2<br>3005 | $\nu_{CH_3}$<br>$\nu_{CH_2}$<br>$\nu_{OH}$ | 1<br>7<br>1 |
| Linalol | 78-70-6 | | 1 | $\nu_{CH_3}$ | 3 |



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

| Componente (IUPAC) | CAS | Estructura (2D) | UNIFAC ID | UNIFAC GRUPO | UNIFAC N° |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,7-dimetilocta-1,6-dien-3-ol | |  | 2 | $\nu_{CH_2}$ | 2 |
| | | | 4 | $\nu_{C}$ | 1 |
| | | | 5 | $\nu_{CH_2=CH}$ | 1 |
| | | | 8 | $\nu_{CH=C}$ | 1 |
| | | | 3005 | $\nu_{OH}$ | 1 |
| α– Terpineol<br>2-[(1R)-4-metilciclohex-3-en-1-yl] propan-2-ol | 98-55-5 |  | 1 | $\nu_{CH_3}$ | 3 |
| | | | 4 | $\nu_{C}$ | 1 |
| | | | 3095 | $\nu_{c-CH_2}$ | 3 |
| | | | 3100 | $\nu_{c-CH}$ | 1 |
| | | | 8 | $\nu_{CH=C}$ | 1 |
| | | | 3005 | $\nu_{OH}$ | 1 |
| Decanal | 112-31-2 |  | 1 | $\nu_{CH_3}$ | 1 |
| | | | 2 | $\nu_{CH_2}$ | 8 |
| | | | 21 | $\nu_{CHO}$ | 1 |
| Citral<br>(2E)-3,7-dimetilocta-2,6-dienal | 5392-40-5 |  | 1 | $\nu_{CH_3}$ | 3 |
| | | | 3095 | $\nu_{c-CH_2}$ | 1 |
| | | | 3100 | $\nu_{c-CH}$ | 1 |
| | | | 8 | $\nu_{CH=C}$ | 1 |
| | | | 3005 | $\nu_{OH}$ | 1 |

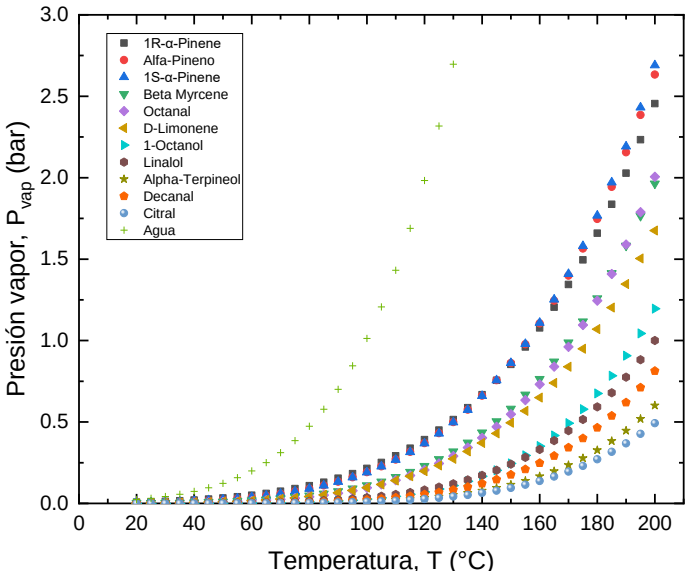



*Figura B1* Presión de vapor de componentes puros considerados en AEs.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

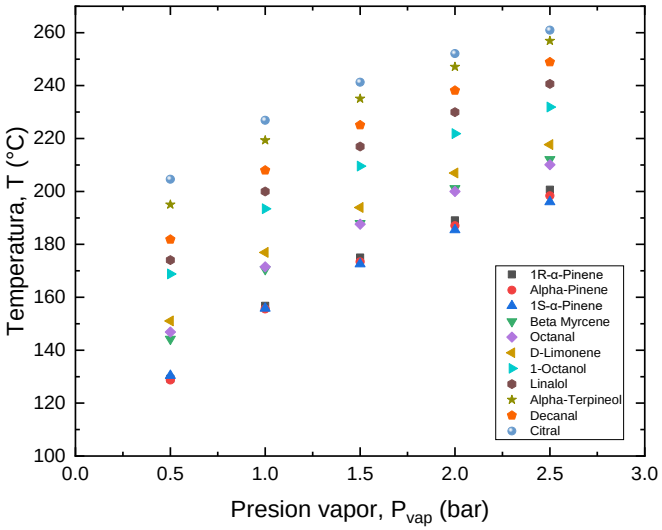



*Figura B2*. Presión de vapor de componentes puros considerados en AEs



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Anexo C. Algoritmo Levenberg – Marquardt (Bilski et al., 2020; Moré, 1978).

El Algoritmo Levenberg – Marquardt (L–M), basado en un procedimiento iterativo que combina el método de Gauss-Newton y el método de descenso más empinado, utilizado en el ajuste de datos por mínimos cuadrados para funciones no lineales.

$$Y = f\left(X, \beta\right) + \varepsilon \tag{C.1}$$

donde: $X = (x_1, x_2, \ldots, x_k)'$, son las variables independientes

$\beta = (\beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_k)'$ son los parámetros del modelo

Algoritmo de mínimos cuadrados, consiste en elegir los parámetros que minimizarían las desviaciones de la (s) curva (s) teórica (s) de los puntos experimentales. Este método también se denomina minimización de chi-cuadrado, definido de la siguiente manera:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n} \left[ \frac{Y_j - f\left(x_j^{'}, \hat{\beta}\right)}{\sigma_j} \right]^2 \tag{C.2}$$

donde: $x_j^{'}$, son el vector fila de la jth observaciones

Al ajustar una función modelo $\hat{y}(t;\mathbf{p})$ de una variable independiente t y un vector de n parámetros $\mathbf{p}$ a un conjunto de m puntos de datos $(t_j, y_j)$, es habitual y conveniente minimizar la suma de los cuadrados ponderados de los errores (o residuos ponderados) entre los datos $y_j$ y la función de ajuste de curva $\hat{y}(t;\mathbf{p})$.

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{j=0}^{m} \left[ \frac{y\left(t_j\right) - \hat{y}\left(t_j; p\right)}{\sigma_{y_j}} \right]^2 \tag{C.3}$$

$$\chi^2\left(\mathbf{p}\right) = y^{\mathrm{T}}\mathbf{W}y - 2y^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\hat{y} + \hat{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\hat{y} \tag{C.5}$$

donde $\sigma_{y_j}$ es el error de medición para el dato $y(t_j)$. Normalmente, la matriz de ponderación $\mathbf{W}$ es diagonal con $\mathbf{W}_{jj} = 1/\sigma_{y_j}^2$. Más formalmente, $\mathbf{W}$ se puede establecer a la inversa de la matriz de covarianza del error de medición, en el caso inusual de que se conozca. De manera más general, los pesos de $\mathbf{W}_{jj}$ se pueden configurar para perseguir otros objetivos de ajuste de curvas. Esta *medida de bondad de ajuste* con valores escalares se denomina *criterio de error de chi-cuadrado* porque la suma de los cuadrados de las variables distribuidas normalmente se distribuye como la distribución de chi-cuadrado.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Si la función $\hat{y}(t;\mathbf{p})$ es no-lineal en los parámetros del modelo $\mathbf{p}$, entonces la minimización de $\chi^2$ con respecto a los parámetros debe realizarse de forma iterativa. El objetivo de cada iteración es encontrar una perturbación $\mathbf{h}$ en los parámetros $\mathbf{p}$ que reduzca $\chi^2$.

El método de descenso en gradiente

El método de descenso más pronunciado es un método de minimización general que actualiza los valores de los parámetros en la dirección "cuesta abajo": la dirección opuesta a la pendiente de la función objetivo. El método de descenso de gradiente converge bien para problemas con funciones objetivas simples. Para problemas con miles de parámetros, los métodos de descenso de gradientes son a veces la única opción viable.

El gradiente de la función objetivo chi-cuadrado con respecto a los parámetros es

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} = 2\left(y-\hat{y}(\mathbf{p})\right)^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\left(y-\hat{y}(\mathbf{p})\right) \tag{C.6}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} &= -2\left(y-\hat{y}(\mathbf{p})\right)^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\left[\frac{\partial \hat{y}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\right] \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} &= -2\left(y-\hat{y}\right)^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\,\mathbf{J}\end{aligned} \tag{C.7}$$

donde la matriz $m\times n$ Jacobiana $\left[\partial\hat{y}/\partial\mathbf{p}\right]$ representa la sensibilidad local de la función $\hat{y}$ a la variación en los parámetros $\mathbf{p}$. Para simplificar la notación, la variable $\mathbf{J}$ se utilizará para $\left[\partial\hat{y}/\partial\mathbf{p}\right]$. Tenga en cuenta que en los modelos que son lineales en los parámetros, $\hat{y}=\mathbf{X}\,\mathbf{p}$, el jacobiano $\left[\partial\hat{y}/\partial\mathbf{p}\right]$ es la matriz de vectores base del modelo $\mathbf{X}$. La actualización del parámetro h que mueve los parámetros en la dirección de descenso más pronunciado está dada por

$$\mathbf{h}_{gd} = \alpha\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{W}\left(y-\hat{y}\right) \tag{C.8}$$

donde el escalar positivo determina la longitud del paso en la dirección de descenso más pronunciado.

El método Gauss-Newton



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

El método de Gauss-Newton es un método para minimizar una función objetivo de suma de cuadrados. Se supone que la función objetivo es aproximadamente cuadrática en los parámetros cercanos a la solución óptima. Para problemas de tamaño moderado, el método de Gauss-Newton suele converger mucho más rápido que los métodos de descenso de gradiente.

La función evaluada con los parámetros del modelo perturbados puede aproximarse localmente mediante una expansión de la serie de Taylor de primer orden.

$$\hat{y}(\mathbf{p}+\mathbf{h}) \approx \hat{y}(\mathbf{p}) + \left[\frac{\partial \hat{y}}{\partial \mathbf{p}}\right]\mathbf{h} = \hat{y} + \mathbf{J}\,\mathbf{h} \qquad \text{(C.9)}$$

Sustituyendo la aproximación $\hat{y}(p+h) \approx \hat{y}(p) + \mathbf{J}\,h$ en la ecuación (C.2) para $\chi^2(\mathbf{p}+h)$

$$\chi^2(\mathbf{p}+\mathbf{h}) \approx y^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\,y + \hat{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\,\hat{y} - 2(y-\hat{y})^{\mathrm{T}}\,\mathbf{W}\,\mathbf{J}\,\mathbf{h} + \mathbf{h}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\,\mathbf{J}\,\mathbf{h} \qquad \text{(C.10)}$$

La aproximación de Taylor de primer orden, Ec.C.9 da como resultado una aproximación para $\chi^2$ que es cuadrática en la perturbación $\mathbf{h}$. La Hessiana del criterio de ajuste de chi-cuadrado es aproximadamente $\mathbf{J}^T\mathbf{W}\,\mathbf{J}$.

La actualización del parámetro $\mathbf{h}$ que minimiza $\chi^2$ se encuentra a partir de $\partial\chi^2/\partial\mathbf{h} = 0$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}}\chi^2(\mathbf{p}+\mathbf{h}) \approx -2(y-\hat{y})^{\mathrm{T}}\,\mathbf{W}\mathbf{J} + 2\mathbf{h}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J} \qquad \text{(C.11)}$$

y las ecuaciones normales resultantes para la actualización de Gauss-Newton son

$$\left[\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J}\right]\mathbf{h}_{gn} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}(y-\hat{y}) \qquad \text{(C.12)}$$

Tenga en cuenta que los vectores del lado derecho en las ecuaciones normales para el método de descenso de gradiente Ec. C.8 y el método de Gauss-Newton Ec. C.12 son idénticos.

Método Levenberg-Marquardt

El algoritmo de Levenberg-Marquardt varía de forma adaptativa las actualizaciones de los parámetros entre la actualización del descenso del gradiente y la actualización de Gauss-Newton,

$$\left[\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J} + \lambda\mathbf{I}\right]\mathbf{h}_{lm} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}(y-\hat{y}) \qquad \text{(C.13)}$$



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

donde valores pequeños del *parámetro de amortiguación* $\lambda$ resulta en una actualización de Gauss-Newton y valores grandes de $\lambda$ dan como resultado una actualización de descenso de gradiente. El parámetro de amortiguación $\lambda$ se inicializa para que sea grande, de modo que las primeras actualizaciones sean pequeños pasos en la dirección de descenso más pronunciado. Si alguna iteración resulta en una peor aproximación $\left(\chi^2(\mathbf{p}+\mathbf{h}_{lm}) > \chi^2(\mathbf{p})\right)$, entonces $\lambda$ se incrementa. De lo contrario, a medida que la solución mejora, $\lambda$ disminuye, el método de Levenberg-Marquardt se aproxima al método de Gauss-Newton, y la solución normalmente se acelera al mínimo local.

En la relación de actualización de Marquardt, los valores de se normalizan a los valores de $\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J}$.

$$\left[\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J}+\lambda\mathrm{diag}\left(\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{J}\right)\right]\mathbf{h}_{lm}=\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\left(y-\hat{y}\right) \tag{C.14}$$

El Algoritmo Levenberg – Marquardt (L–M), considera:

1. Calcule el valor de $\chi^2(b)$ a partir de los valores iniciales dados: b;
2. Elija un valor modesto para $\lambda$, digamos $\lambda = 0,001$;
3. Resuelva la función Levenberg-Marquardt para $\delta b$ y evalúe $\chi^2(\beta+\delta b)$;
4. Si $\chi^2(\beta+\delta b) \geq \chi^2 b$, aumenta $\lambda$ en un factor de 10 y vuelve al paso 3;
5. Si $\chi^2(\beta+\delta b) \leq \chi^2 b$, disminuye $\lambda$ en un factor de 10, actualice los valores de los parámetros para que sean $\delta b$ y vuelva al paso 3;
6. Deténgase hasta que los valores de $\chi^2$ calculados en dos iteraciones sucesivas sean lo suficientemente pequeños (en comparación con la tolerancia)



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Anexo D: Los parámetros del modelo propuesto se determinaron a partir de los datos experimentales mediante regresión no lineal.

El ajuste adecuado del modelo a los datos experimentales se analizó mediante dos criterios estadísticos adicionales (RMSE y E) además del coeficiente de correlación r (ecuaciones (16) - (18)), que por sí solo no es un criterio suficiente para la evaluación de modelos matemáticos no lineales (Kashaninejad, Mortazavi, Safekordi y Tabil, 2007). El coeficiente de correlación (r), la raíz del error cuadrático medio (RMSE) y el módulo de desviación relativa media (E) se calcularon de la siguiente manera:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(C_{\text{pred},i} - C_{\text{exp},i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(C_{\text{pred},i} - C_{\text{exp},sr}\right)^2}} \tag{D.1}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_{\text{pred},i} - C_{\text{exp},i}\right)^2} \tag{D.2}$$

$$E = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{C_{\text{exp},i} - C_{\text{pred},i}}{C_{\text{exp},i}}\right| \quad [\%] \tag{D.3}$$

donde Cexp, i es el valor experimental del rendimiento de extracción, Cpred, i es el rendimiento de extracción previsto de compuestos fenólicos calculado con el modelo y N es el número de observaciones. El modelo se ajusta bien a los datos cuando RMSE $\rightarrow$ 0, r $\rightarrow$ 1 y E <10%.



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Anexo E. Solución numérica de la función de deseabilidad, Ec. 97.

| N° | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Relación Terpeno: Terpenoide | StdErr $\xi_{SPF}$ | Rendimiento (g AE/100 g) | StdErr $\eta_{SPF}$ | D |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 54.795 | 36.487 | 1.795 | 0.547 | 21.295 | 1.6 | 2.268 | 0.081 | 0.753 |
| 5 | 54.354 | 35.772 | 1.867 | 0.597 | 21.919 | 1.6 | 2.289 | 0.081 | 0.748 |
| 10 | 55.852 | 35.848 | 1.817 | 0.591 | 21.759 | 1.6 | 2.235 | 0.081 | 0.735 |
| 15 | 55.213 | 35.004 | 1.948 | 0.682 | 23.131 | 1.6 | 2.268 | 0.081 | 0.718 |
| 20 | 57.832 | 37.797 | 1.618 | 0.383 | 21.734 | 1.6 | 2.121 | 0.081 | 0.701 |
| 25 | 59.307 | 37.591 | 1.827 | 0.862 | 20.264 | 1.6 | 2.003 | 0.067 | 0.688 |
| 30 | 61.094 | 37.103 | 1.942 | 0.937 | 21.315 | 1.6 | 2.039 | 0.081 | 0.682 |
| 35 | 34.712 | 21.827 | 2.374 | 0.498 | 26.578 | 1.6 | 2.399 | 0.081 | 0.675 |
| 40 | 36.254 | 22.297 | 2.348 | 0.548 | 26.246 | 1.6 | 2.357 | 0.081 | 0.673 |
| 45 | 68.468 | 42.577 | 1.801 | 1.371 | 13.516 | 1.6 | 1.707 | 0.081 | 0.667 |
| 50 | 69.761 | 43.416 | 1.765 | 1.436 | 11.94 | 1.591 | 1.659 | 0.081 | 0.663 |
| 55 | 31.502 | 20.595 | 2.45 | 0.428 | 27.425 | 1.6 | 2.406 | 0.072 | 0.653 |
| 60 | 71.46 | 46.241 | 1.589 | 1.665 | 8.2 | 1.506 | 1.493 | 0.081 | 0.621 |
| 65 | 72.761 | 48.079 | 1.433 | 1.845 | 8.2 | 1.346 | 1.392 | 0.081 | 0.57 |
| 70 | 72.001 | 49.646 | 1.251 | 1.972 | 5.902 | 1.6 | 1.342 | 0.081 | 0.544 |
| 75 | 27.736 | 49.926 | 1.005 | 1.821 | 8.2 | 1.44 | 1.329 | 0.081 | 0.537 |
| 80 | 71.166 | 50.363 | 1.086 | 2.009 | 7.076 | 1.518 | 1.302 | 0.081 | 0.523 |
| 85 | 74.587 | 51.218 | 1.061 | 2.131 | 6.494 | 1.6 | 1.269 | 0.081 | 0.505 |
| 90 | 72.868 | 51.297 | 0.967 | 2.06 | 6.68 | 1.6 | 1.233 | 0.081 | 0.485 |
| 95 | 30.348 | 47.673 | 1.063 | 1.78 | 21.69 | 1.6 | 1.377 | 0.081 | 0.441 |
| 100 | 29.498 | 45.792 | 1.107 | 1.875 | 20.092 | 1.6 | 1.221 | 0.081 | 0.389 |

Donde: Z1 Número Pulsos; Z2 Tiempo extracción (min), Z3 Presión vapor saturado (bar); Z4 Tamaño Cáscara (cm2), D, Deseabilidad



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO

Anexo F. Constancia de los análisis por cromatografía del aceite esencial de C. sinensis

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE CIENCIAS
LABORATORIO DE CROMATOGRAFIA Y ESPECTROMETRÍA – Pabellón de Control de Calidad
AV. De la Cultura 733 CUSCO–PERÚ Contacto 973668855

## CONSTANCIA

El labotatorio de cromatografia y espectrometria deja contancia que:

El profesor Ing Jesús Flores Arizaca y los Bachilleres Esther Mayo Solís y Mitchel Giohanny Diaz Aguero de la escuela profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios, en cumplimiento de su proyecto de investigación en enero del 2019 han presentado al laboratorio para análisis por cromatografía de gases masas muestras de aceite esencial de naranja.

Se expide la siguiente constancia a solicitud de los interesados para los fines que vieran por conveniente.

Cusco, 16 de Marzo del 2022

Atte

Químico. Jorge Chiquenaira Pari
Analista del Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría – UNSAAC.
CQP - 514



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla F.1.

*Análisis GC-MS del aceite esencial de la cáscara de C. sinensis extraída por hidrodestilación.*

| N | Nombre de Componentes [1] | N° CAS [2] | Muestra 1 | | Muestra 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | R.T (min) | % | R.T (min) | % |
| 1 | 3-Buten-2-ol, 2-methyl- | 115-18-4 | 2.227 | 0.02 | 2.231 | 0.07 |
| 2 | Hexanal | 66-25-1 | | | 4.265 | 0.02 |
| 3 | 1H-1,2,4-Triazole | 288-88-0 | | | 5.301 | 0.01 |
| 4 | Alpha pinene+ (1R)-2,6,6-Trimetylbicyclo(3.1.1) | 80-56-8 | 7.348 | 0.54 | 7.361 | 0.53 |
| 5 | Beta Phellandrene | 555-10-2 | 8.397 | 0.22 | 8.405 | 0.25 |
| 6 | Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl | 4889-83-2 | 8.549 | 0.02 | 8.558 | 0.02 |
| 7 | Beta-Myrcene | 123-35-3 | 8.756 | 2.22 | 8.769 | 2.34 |
| 8 | 2-Chloroethylamine | 689-98-5 | 8.866 | 0.01 | | |
| 9 | Octanal | 124-13-0 | 9.074 | 1.18 | 9.086 | 0.76 |
| 10 | Alpha Phellandrene | 99-83-2 | 9.268 | 0.06 | 9.276 | 0.05 |
| 11 | 3-Carene | 13466-78-9 | 9.45 | 0.09 | 9.462 | 0.1 |
| 12 | Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)- | 586-63-0 | | | 9.636 | 0.03 |
| 13 | Cyclopentene, 4-ethenyl-1,5,5-trimethyl | 1727-69-1 | 9.623 | 0.04 | | |
| 14 | o-Cymene | 527-84-4 | 9.873 | 0.01 | | |
| 15 | D-Limonene | 5989-27-5 | 10.135 | 82.72 | 10.143 | 87.67 |
| 16 | 1,3-Pentadiene | 504-60-9 | | | 10.342 | 0.01 |
| 17 | beta.-Ocimene | 13877-91-3 | | | 10.439 | 0.04 |
| 18 | trans-.beta.-Ocimene | 3779-61-1 | 10.427 | 0.01 | | |
| 19 | gamma.-Terpinene | 99-85-4 | 10.845 | 0.08 | 10.858 | 0.05 |
| 20 | 1-Octanol | 111-87-5 | 11.006 | 0.59 | 11.01 | 0.39 |
| 21 | 1,2-Dimethyl cyclopropene | 14309-32-1 | 11.264 | 0.01 | | |
| 22 | Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- | 586-62-9 | 11.763 | 0.05 | 11.767 | 0.03 |
| 23 | 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl | 78-70-6 | 11.996 | 6.15 | 11.995 | 4.06 |
| 24 | Cycloheptane | 291-64-5 | | | 12.101 | 0.14 |
| 25 | Hydroperoxide, 1-methyl-1-phenylethyl | 80-15-9 | | | 12.74 | 0.01 |
| 26 | Nonanal | 124-19-6 | 12.093 | 0.23 | | |
| 27 | Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol, 4,6, 6-trimethyl-, [1S-(1.alpha.,2.beta,5.alpha.)]- | 18881-04-4 | 12.727 | 0.03 | | |
| 28 | trans-.beta.-Ocimene | 3779-61-1 | 12.782 | 0.01 | | |
| 29 | Tetracyclo[3.3.1.1(1,8).0(2,4)]decane | 1000185-58-7 | 13.163 | 0.02 | | |
| 30 | Cycloheptane, 1,3,5-tris(methylene)- | 68284-24-2 | | | 13.171 | 0.01 |
| 31 | Spiro[cyclopropane-1,2'-[6.7]diaza bicyclo[3.2.2]non-6-ene] | 121080-73-7 | 13.281 | 0.03 | | |
| 32 | 1-(2-Propenyl)cyclopentene | 37689-19-3 | | | 13.285 | 0.01 |



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

| N | Nombre de Componentes [1] | N° CAS [2] | Muestra 1 | | Muestra 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | R.T (min) | % | R.T (min) | % |
| 33 | Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)- | 1461-27-4 | 13.454 | 0.02 | | |
| 34 | Citronellal | 106-23-0 | 13.598 | 0.19 | 13.607 | 0.12 |
| 35 | Cyclopentanemethanol | 3637-61-4 | 13.679 | 0.01 | | |
| 36 | 1-Nonanol | 143-08-8 | 14.055 | 0.06 | | |
| 37 | 1-Octanol | 111-87-5 | | | 14.063 | 0.02 |
| 38 | Terpinen-4-ol | 562-74-3 | 14.524 | 0.44 | 14.533 | 0.24 |
| 39 | alpha.-Terpineol | 98-55-5 | 14.892 | 0.81 | 14.9 | 0.53 |
| 40 | Decanal | 112-31-2 | 15.163 | 0.92 | 15.167 | 0.61 |
| 41 | Acetic acid, octyl ester | 112-14-1 | 15.252 | 0.04 | | |
| 42 | Acetic acid, hexyl ester | 142-92-7 | | | 15.264 | 0.02 |
| 43 | Cyclohexanone, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, trans- | 5948-04-9 | 15.37 | 0.05 | | |
| 44 | Naphth[2,3-b]oxirene, decahydro- | 21399-51-9 | | | 15.37 | 0.02 |
| 45 | 4-Allyl-1,6-heptadiene-4-ol Oxazole | 10202-75-2 | 15.577 | 0.01 | | |
| 46 | trans-Carveol | 1197-07-5 | 15.696 | 0.22 | | |
| 47 | trans-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol | 2102-62-7 | | | 15.704 | 0.11 |
| 48 | Citronellol | 106-22-9 | 15.801 | 0.22 | 15.797 | 0.11 |
| 49 | 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)- | 106-25-2 | 15.886 | 0.29 | 15.89 | 0.14 |
| 50 | 1,3,6-Heptatriene, 5-methyl- | 925-52-0 | 15.979 | 0.01 | | |
| 51 | Cyclopentanol, 1-(methylenecyclopropyl)- | 86951-58-8 | 16.051 | 0.01 | | |
| 52 | Citral[(2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (Z)) | 106-26-3 | 16.305 | 0.53 | 16.309 | 0.31 |
| 53 | (-)-Carvone | 6485-40-1 | 16.512 | 0.08 | 16.516 | 0.06 |
| 54 | 2,6-Octadien-1-ol, 2,7-dimethyl- | 22410-74-8 | | | 16.605 | 0.09 |
| 55 | Geraniol | 106-24-1 | 16.605 | 0.22 | | |
| 56 | 1-Octanol | 111-87-5 | | | 17.082 | 0.03 |
| 57 | 1-Decanol | 112-30-1 | 17.074 | 0.09 | | |
| 58 | Citral 2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E) | 141-27-5 | 17.146 | 0.71 | 17.15 | 0.42 |
| 59 | 3-Aminocrotononitrile | 1118-61-2 | | | 17.366 | 0.02 |
| 60 | 2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethenyl)-, (S)- | 16750-82-6 | 17.366 | 0.04 | | |
| 61 | 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4- (1-methylethenyl)-, (S)- | 18031-40-8 | 17.463 | 0.15 | 17.467 | 0.13 |
| 62 | p-Mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol | 29548-13-8 | 17.81 | 0.12 | 17.818 | 0.08 |
| 63 | Cyclopentene, 3-ethenyl- | 26727-45-7 | | | 18 | 0.01 |
| 64 | Acetonitrile,2-(methylimino) | 1000196-31-1 | 18 | 0.02 | | |
| 65 | 4-Penten-1-ol | 821-09-0 | 18.081 | 0.01 | | |
| 66 | 1,5-Pentanediol | 111-29-5 | 18.161 | 0.01 | 18.173 | 0.01 |
| 67 | 2-Methoxy-4-vinylphenol | 7786-61-0 | 18.499 | 0.07 | | |
| 68 | Benzeneacetonitrile, 4-fluoro- | 459-22-3 | | | 18.512 | 0.02 |
| 69 | 1H-Imidazo[4,5-b]pyridine | 273-21-2 | 20.474 | 0.01 | | |



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

| N | Nombre de Componentes [1] | N° CAS [2] | Muestra 1 | | Muestra 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | R.T (min) | % | R.T (min) | % |
| 70 | Pyrrolo(2,3-b)pyrazine | 4745-93-1 | | | 20.482 | 0.02 |
| 71 | Dodecanal | 112-54-9 | 21.032 | 0.05 | 21.045 | 0.06 |
| 72 | Ethinamate | 126-52-3 | 21.206 | 0.01 | | |
| 73 | 3,5-Octadiyne | 16387-70-5 | | | 21.214 | 0.01 |
| 74 | Oxazole | 288-42-6 | 21.785 | 0.01 | 21.793 | 0.01 |
| 75 | 4H-1-Benzopyran-4-one, 2-amino- | 38518-76-2 | 22.009 | 0.01 | | |
| 76 | 3-Methyl-benzotriazin-4-one | 22305-44-8 | | | 22.009 | 0.02 |
| 77 | 1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-, [1aR-(1a.alpha.,7.alpha.,7a.alpha.,7b.alpha.)]- | 17334-55-3 | 23.743 | 0.02 | | |
| 78 | 2,1-Benzisoxazole, 7-ethyl-3-methyl- | 108562-69-2 | | | 23.438 | 0.01 |
| 79 | 1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene- | 72747-25-2 | | | 23.747 | 0.03 |
| 80 | Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)- | 483-76-1 | 24.411 | 0.03 | 24.415 | 0.03 |
| 81 | Cyclohexanemethanol, 4-methylene- | 1004-24-6 | | | 28.618 | 0.04 |
| 82 | trans-.beta.-Ocimene | 3779-61-1 | 28.614 | 0.06 | 29.904 | 0.03 |
| 83 | 1,3,8-p-Menthatriene | 18368-95-1 | 29.908 | 0.06 | | |
| | Hidrocarburos hemiterpenos | | | 0.01 | | 0.02 |
| | Hidrocarburos monoterpenos | | | 86.20 | | 91.3 |
| | Monoterpenos oxigenados | | | 13.63 | | 8.55 |
| | Hidrocarburos sesquiterpenos | | | 0.05 | | 0.06 |
| | Relación cantidad de Terpenos: Terpenoides en el AE | | | 6.32 | | 10.75 |

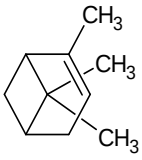
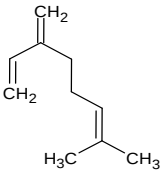
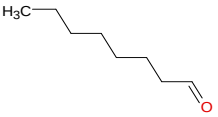
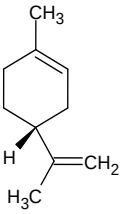
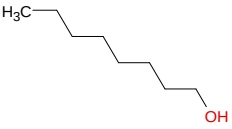
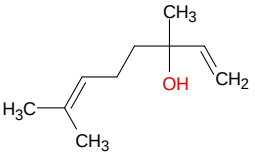
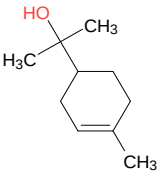
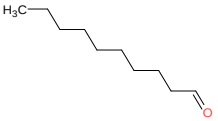
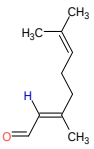


repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Tabla F.2.

*Estructura molecular de componentes mayoritarios AE de cáscara C. sinensis*

| Nombre | Fórmula molecular | Peso molecular (g/mol) | Estructura 2D |
|---|---|---|---|
| Alpha pinene + (1R)-2,6,6-Trimetylbicyclo(3.1.1) | $C_{10}H_{16}$ | 136.23 |  |
| Beta-Myrcene | $C_{10}H_{16}$ | 136.23 |  |
| Octanal | $C_8H_{16}O$ | 128.21 |  |
| D-Limonene | $C_{10}H_{16}$ | 136.23 |  |
| 1-Octanol | $C_8H_{18}O$ | 130.23 |  |
| 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl Linalol | $C_{10}H_{18}O$ | 154.25 |  |
| Alpha-Terpineol | $C_{10}H_{18}O$ | 154.25 |  |
| Decanal | $C_{10}H_{20}O$ | 156.26 |  |
| Citral 2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E) | $C_{10}H_{16}O$ | 152.23 |  |



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

Tabla F.3.

*Composición (%, p/p) de componentes mayoritarios en el AE de la cáscara de C. sinensis extraídos por FVP.*

| Nombre de comp. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alpha pinene+ (1R)-2,6,6-Trimetylbicyclo(3.1.1) | 0.448 | 0.444 | 0.464 | | | 0.620 | 0.756 | 0.735 | 0.761 | 0.620 | | 0.684 | 0.617 | 0.650 |
| (1S)-2,6,6-Trimethyl bicyclo [3.1.1] hept-2-ene | | | | 0.663 | 0.535 | | | | | | 0.797 | | | |
| Beta phellandrene | 0.365 | 0.354 | 0.406 | 0.060 | | 0.391 | 0.437 | 0.465 | 0.475 | 0.417 | 0.435 | 0.419 | 0.404 | |
| Beta myrcene | 2.227 | 2.254 | 2.300 | 2.646 | 2.510 | 2.600 | 2.832 | 2.780 | 2.756 | 2.515 | 2.837 | 2.606 | 2.630 | 2.610 |
| Octanal | 1.544 | 1.521 | 1.267 | 0.778 | 0.652 | 0.830 | 0.532 | 0.430 | 0.452 | 0.473 | 0.245 | 0.308 | 0.250 | 0.390 |
| Alpha phellandrene | | | | 0.062 | | 0.060 | 0.061 | 0.060 | 0.059 | 0.065 | 0.057 | 0.055 | 0.060 | 0.060 |
| D-Limonene | 86.139 | 86.838 | 87.133 | 90.510 | 90.459 | 88.830 | 92.194 | 92.508 | 92.199 | 91.371 | 93.092 | 92.523 | 91.42 | 92.07 |
| 1-Octanol | 0.847 | 0.621 | 0.677 | 0.300 | 0.357 | 0.550 | 0.199 | 0.144 | 0.153 | 0.265 | 0.164 | 0.199 | 0.230 | 0.150 |
| 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl (Linalool) | 5.172 | 4.809 | 4.706 | 2.704 | 2.667 | 2.820 | 1.649 | 1.663 | 1.733 | 2.618 | 1.231 | 1.609 | 1.800 | 1.720 |
| Citronellal | 0.164 | 0.166 | 0.129 | 0.093 | 0.092 | 0.101 | 0.078 | 0.078 | 0.079 | 0.078 | 0.060 | 0.088 | 0.080 | 0.100 |
| alpha.-Terpineol | 0.502 | 0.456 | 0.511 | 0.262 | 0.316 | 0.310 | 0.138 | 0.128 | 0.160 | 0.238 | 0.097 | 0.164 | 0.180 | 0.130 |
| Decanal | 0.565 | 0.598 | 0.513 | 0.541 | 0.758 | 0.620 | 0.517 | 0.451 | 0.496 | 0.538 | 0.469 | 0.612 | 0.640 | 0.540 |
| 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)- | 0.160 | 0.146 | 0.166 | 0.163 | 0.114 | 0.120 | | | | | | | 0.100 | |
| Citral (2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E) ) | 0.523 | 0.501 | 0.452 | 0.220 | 0.235 | 0.250 | 0.100 | 0.083 | 0.124 | 0.138 | 0.077 | 0.148 | 0.140 | 0.100 |
| Suma total (%)* | 99.999 | 100.00 | 100.000 | 100.001 | 100.00 | 99.993 | 100.00 | 99.999 | 100.000 | 99.999 | 100.000 | 100.000 | 99.988 | 99.989 |
| Terpenos totales (%) | 89.179 | 90.032 | 90.432 | 94.521 | 94.209 | 93.444 | 96.694 | 96.864 | 96.565 | 95.464 | 97.503 | 96.670 | 95.859 | 96.459 |
| Terpenoides totales (%) | 10.821 | 9.968 | 9.568 | 5.479 | 5.791 | 6.556 | 3.306 | 3.136 | 3.435 | 4.536 | 2.497 | 3.330 | 4.141 | 3.541 |

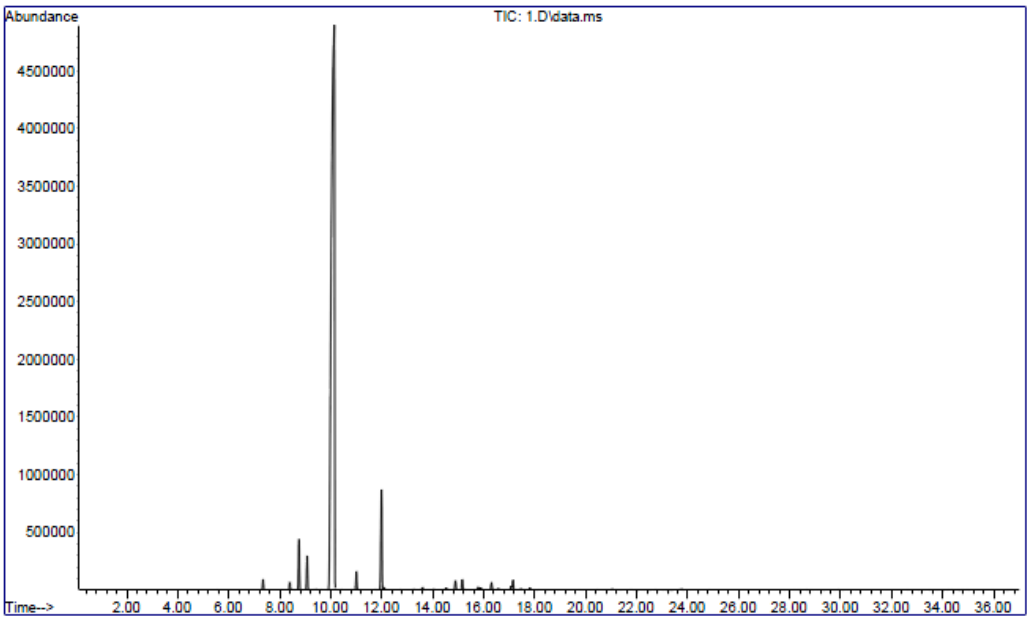


UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO
repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

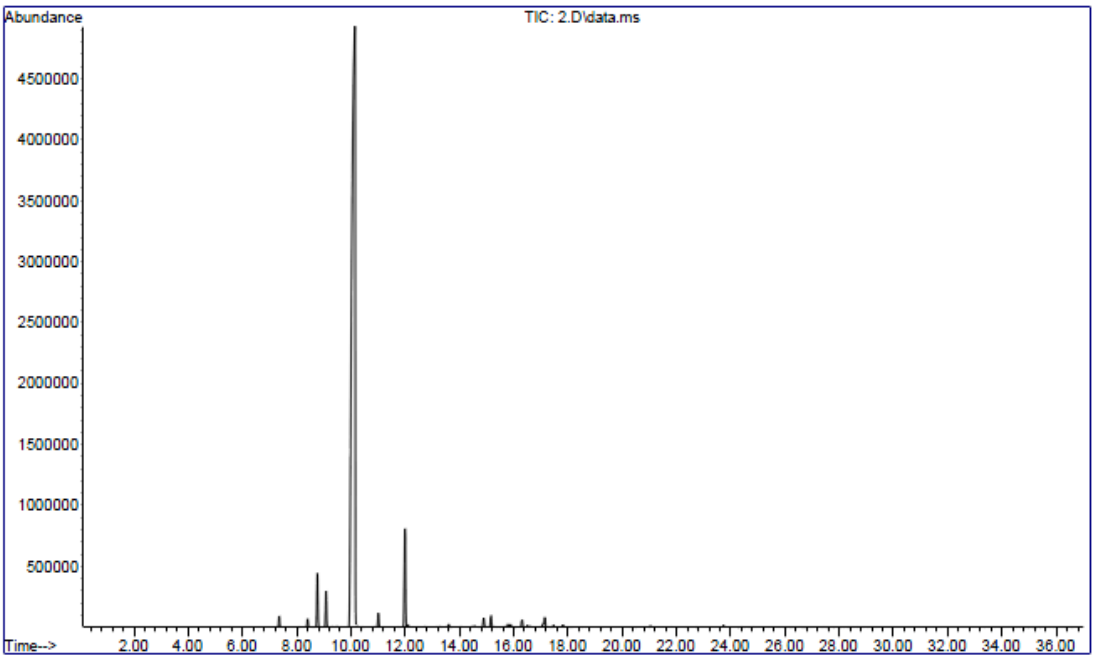
UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

Cromatogramas de las muestras de aceite esencial de Citrus sinensis

File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\1.D
Operator : JCHP
Acquired : 8 Jan 2019 12:08 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 1
Misc Info :
Vial Number: 1




File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\2.D
Operator : JCHP
Acquired : 8 Jan 2019 12:54 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 2
Misc Info :
Vial Number: 2

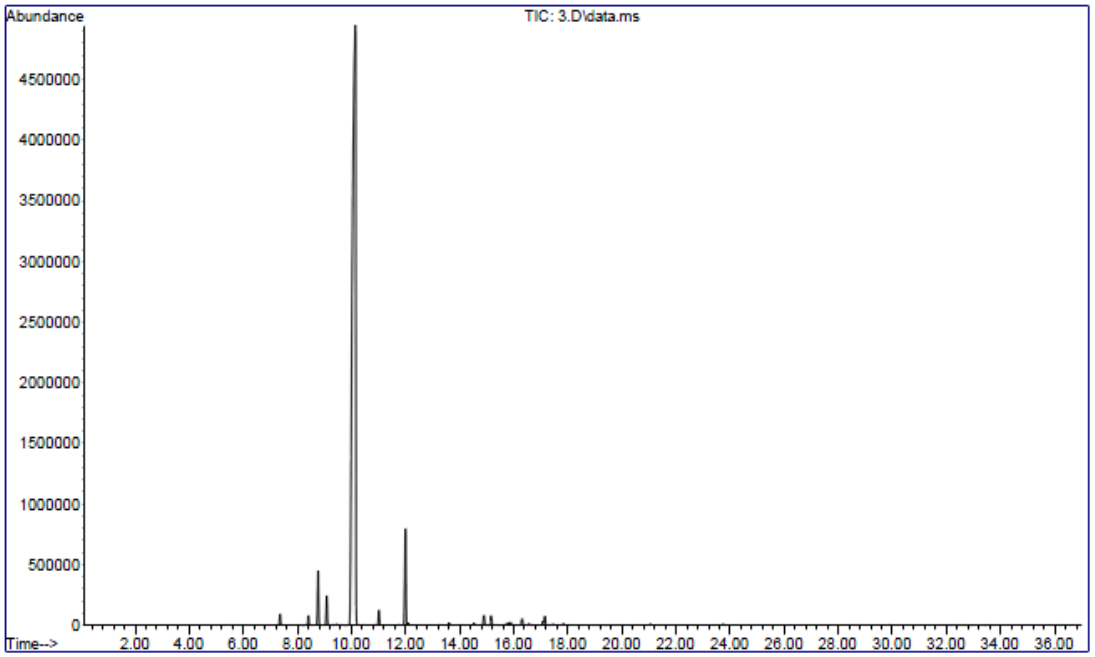




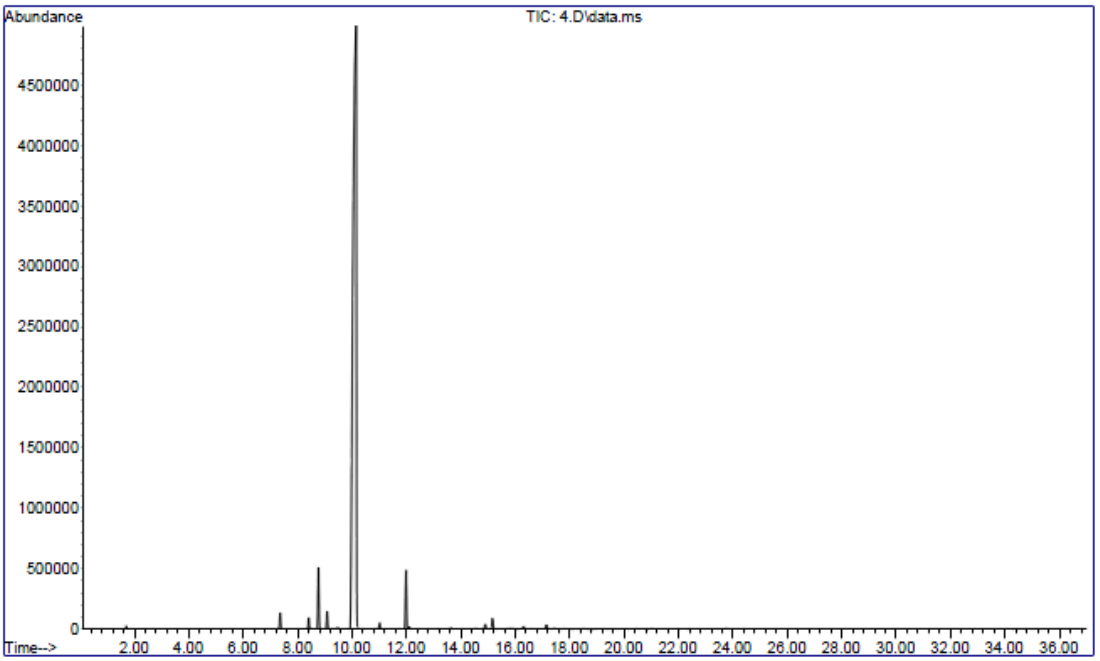

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\3.D
Operator : JCHP
Acquired : 8 Jan 2019 13:41 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 3
Misc Info :
Vial Number: 3




File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\4.D
Operator : JCHP
Acquired : 8 Jan 2019 14:28 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 4
Misc Info :
Vial Number: 4

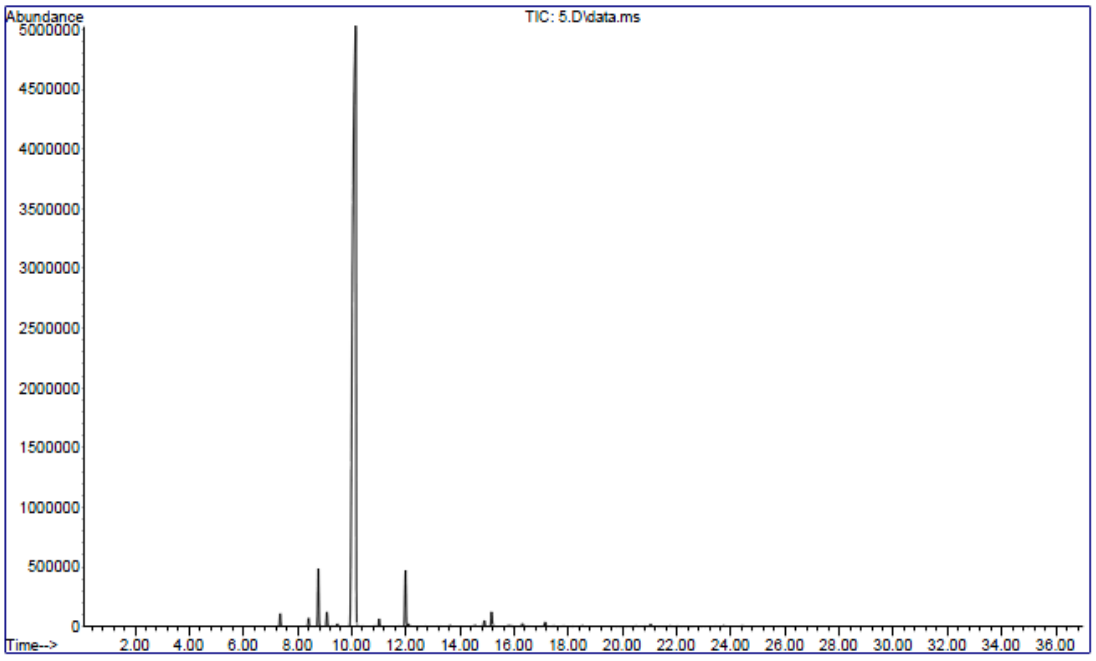




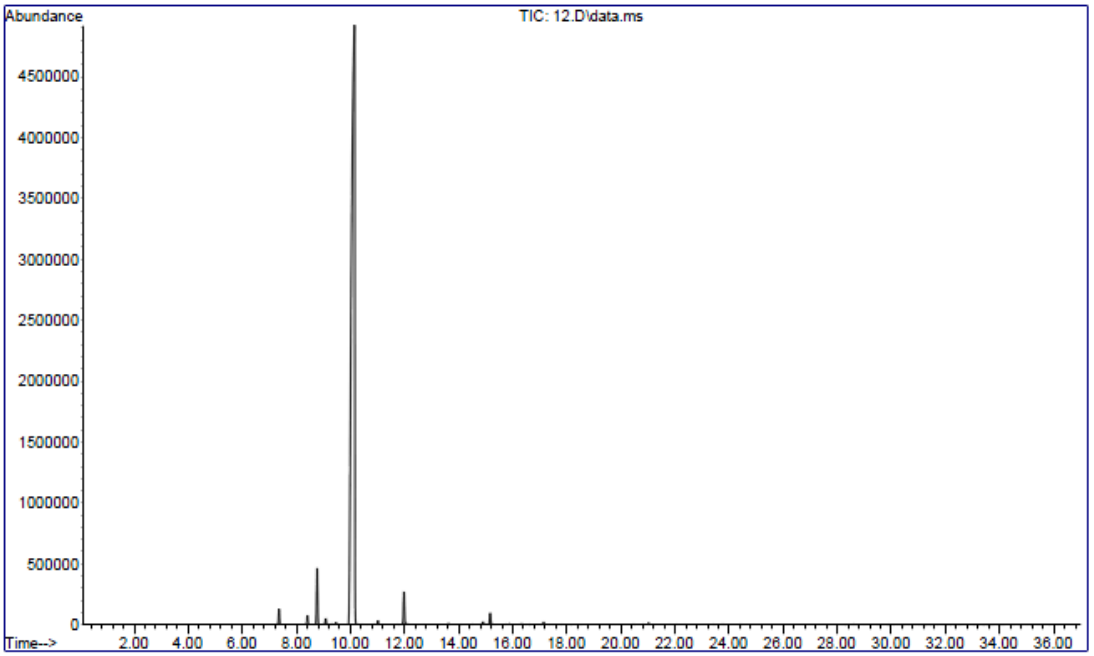

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\5.D
Operator : JCHP
Acquired : 8 Jan 2019 15:14 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 5
Misc Info :
Vial Number: 5




File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\12.D
Operator : JCHP
Acquired : 9 Jan 2019 15:31 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 12
Misc Info :
Vial Number: 4

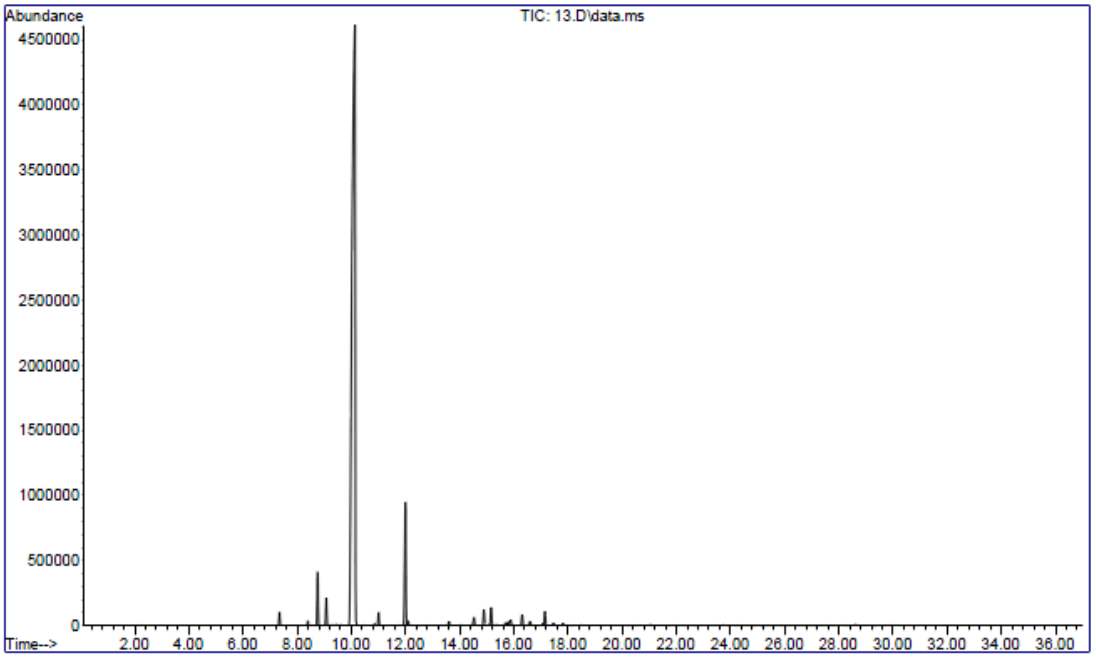




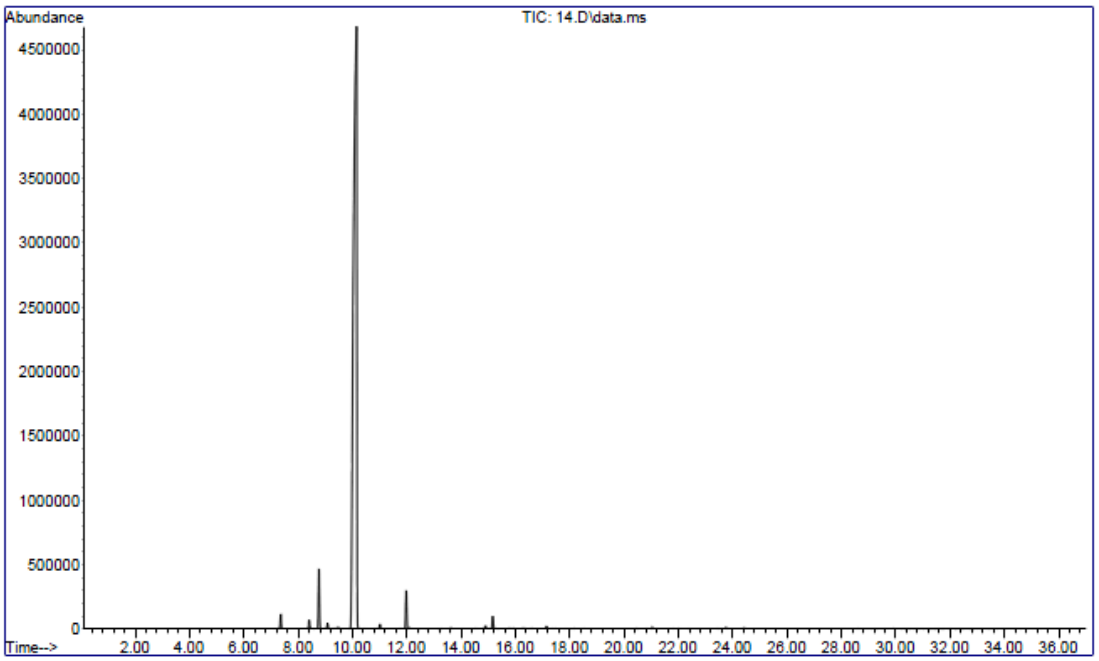

repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional
TESIS EPG UNA - PUNO

File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\13.D
Operator : JCHP
Acquired : 10 Jan 2019 9:35 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 13
Misc Info :
Vial Number: 5




File :D:\DATA MSD\ACEITES ESENCIALES\2019\AE-NARANJA-PM\14.D
Operator : JCHP
Acquired : 10 Jan 2019 10:20 using AcqMethod ACEITE ESENCIAL19.M
Instrument : UNSSAC
Sample Name: 14
Misc Info :
Vial Number: 6






repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO

Universidad Nacional del Altiplano Puno
Vicerrectorado de Investigación
Repositorio Institucional

## DECLARACIÓN JURADA DE AUTENTICIDAD DE TESIS

Por el presente documento, Yo **JESUS MANUEL FLORES ARIZACA** identificado(a) con N° DNI: **02296408** en mi condición de egresado(a) de la:
**MAESTRÍA EN CIENCIAS - INGENIERÍA QUÍMICA CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA**
con código de matrícula N° 982705, informo que he elaborado la tesis denominada:
**"MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AISLAMIENTO DE ACEITES ESENCIALES POR FLUJO DE VAPOR PULSANTE".**

Es un tema original.

Declaro que el presente trabajo de tesis es elaborado por mi persona y no existe plagio/copia de ninguna naturaleza, en especial de otro documento de investigación (tesis, revista, texto, congreso, o similar) presentado por persona natural o jurídica alguna ante instituciones académicas, profesionales, de investigación o similares, en el país o en el extranjero.

Dejo constancia que las citas de otros autores han sido debidamente identificadas en el trabajo de investigación, por lo que no asumiré como suyas las opiniones vertidas por terceros, ya sea de fuentes encontradas en medios escritos, digitales o Internet.

Asimismo, ratifico que soy plenamente consciente de todo el contenido de la tesis y asumo la responsabilidad de cualquier error u omisión en el documento, así como de las connotaciones éticas y legales involucradas.

En caso de incumplimiento de esta declaración, me someto a las disposiciones legales vigentes y a las sanciones correspondientes de igual forma me someto a las sanciones establecidas en las Directivas y otras normas internas, así como las que me alcancen del Código Civil y Normas Legales conexas por el incumplimiento del presente compromiso

Puno, 15 de Agosto del 2024.

FIRMA (Obligatorio)

Huella



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL ALTIPLANO
Repositorio Institucional

TESIS EPG UNA - PUNO

Universidad Nacional del Altiplano Puno | Vicerrectorado de Investigación | Repositorio Institucional

# AUTORIZACIÓN PARA EL DEPÓSITO DE TESIS O TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL

Por el presente documento, Yo **JESUS MANUEL FLORES ARIZACA** identificado(a) con N° DNI: **02296408**, en mi condición de egresado(a) del **Programa de Maestría o Doctorado:**
**MAESTRÍA EN CIENCIAS - INGENIERÍA QUÍMICA CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA,**
informo que he elaborado la tesis denominada:

**"MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE AISLAMIENTO DE ACEITES ESENCIALES POR FLUJO DE VAPOR PULSANTE".**

para la obtención de ☒ **Grado.**

Por medio del presente documento, afirmo y garantizo ser el legítimo, único y exclusivo titular de todos los derechos de propiedad intelectual sobre los documentos arriba mencionados, las obras, los contenidos, los productos y/o las creaciones en general (en adelante, los "Contenidos") que serán incluidos en el repositorio institucional de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno.

También, doy seguridad de que los contenidos entregados se encuentran libres de toda contraseña, restricción o medida tecnológica de protección, con la finalidad de permitir que se puedan leer, descargar, reproducir, distribuir, imprimir, buscar y enlazar los textos completos, sin limitación alguna.

Autorizo a la Universidad Nacional del Altiplano de Puno a publicar los Contenidos en el Repositorio Institucional y, en consecuencia, en el Repositorio Nacional Digital de Ciencia, Tecnología e Innovación de Acceso Abierto, sobre la base de lo establecido en la Ley N° 30035, sus normas reglamentarias, modificatorias, sustitutorias y conexas, y de acuerdo con las políticas de acceso abierto que la Universidad aplique en relación con sus Repositorios Institucionales. Autorizo expresamente toda consulta y uso de los Contenidos, por parte de cualquier persona, por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales de autor y derechos conexos, a título gratuito y a nivel mundial.

En consecuencia, la Universidad tendrá la posibilidad de divulgar y difundir los Contenidos, de manera total o parcial, sin limitación alguna y sin derecho a pago de contraprestación, remuneración ni regalía alguna a favor mío; en los medios, canales y plataformas que la Universidad y/o el Estado de la República del Perú determinen, a nivel mundial, sin restricción geográfica alguna y de manera indefinida, pudiendo crear y/o extraer los metadatos sobre los Contenidos, e incluir los Contenidos en los índices y buscadores que estimen necesarios para promover su difusión.

Autorizo que los Contenidos sean puestos a disposición del público a través de la siguiente licencia:

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visita: https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

En señal de conformidad, suscribo el presente documento.

Puno, 15 de Agosto del 2024.

FIRMA (Obligatorio)

Huella



repositorio.unap.edu.pe
No olvide citar adecuadamente esta tesis