

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

“PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE SUSTANCIAS AROMATIZANTES Y AROMAS A PARTIR DE MATRICES NATURALES. TÉCNICA DE RECTIFICACIÓN A VACÍO”



Autor: Víctor José Puertas Gracia

Directora: Dra. Laura Gil Puig (Solutex GC, S.L.)

Ponente: Dra. Clara Herrerías Larripa

Zaragoza, Septiembre 2018

RESUMEN

El presente trabajo de Fin de Máster “*Procesos de extracción de sustancias aromatizantes y aromas a partir de matrices naturales. Técnica de rectificación a vacío*” se enmarca dentro de las actividades realizadas por la Cátedra Solutex de Química Sostenible, llevándose a cabo en las instalaciones de la empresa Solutex GC, S.L. con sede en Mallén (Zaragoza).

Se ha realizado la destilación de un aceite esencial de lúpulo mediante la técnica de rectificación a vacío, con el objetivo de concentrar linalol, un compuesto de gran interés comercial.

Así mismo, se investiga cómo afecta la técnica y las condiciones llevadas a cabo durante el proceso, en el ratio de enantiómeros de dicho compuesto.

Índice

1. LA EMPRESA	1
2. OBJETIVOS	2
3. INTRODUCCIÓN	3
3.1 Fitoquímicos y aceites esenciales	3
3.2 Lúpulo y sus aceites esenciales.....	4
3.3 Linalol.....	6
3.3.1 <i>Obtención de linalol a partir de β-pineno vía mirceno</i>	7
3.3.2 <i>Obtención de linalol a partir de α-pineno</i>	9
4. TÉCNICA DE RECTIFICACIÓN A VACÍO	11
5. PARTE EXPERIMENTAL	12
5.1 Instrumentación	12
5.2 Condiciones de proceso	14
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
7. CONCLUSIONES	22
8. BIBLIOGRAFÍA	23

1. LA EMPRESA

Solutex GC, S.L. es una compañía de base tecnológica fundada en el año 2004. Se dedica desde entonces a la extracción, purificación y fraccionamiento de productos naturales de alta calidad para su uso en farmacia, nutrición y cosmética.

La empresa tiene su principal sede en Mallén, (Zaragoza) donde se llevan a cabo los procesos de producción y logística, además del I+D. Fuera de España, Solutex tiene otro laboratorio en Bombay (India) y oficinas comerciales en Quebec (Canadá), y Carolina del Norte (Estados Unidos) desde donde se exporta al resto del mundo.

Los usos principales a los que van destinados los productos de Solutex son: saborizantes y aromatizantes, elaboración de cosméticos y perfumes, complementos nutricionales y principios activos farmacéuticos.

2. OBJETIVOS

El Trabajo de Fin de Máster “**Procesos de extracción de sustancias aromatizantes y aromas a partir de matrices naturales. Técnica de rectificación a vacío**” está encuadrado en las actividades realizadas dentro de la Cátedra Solutex de Química Sostenible, cuyos objetivos son apoyar e incentivar proyectos de investigación, realización de tesis doctorales y fomentar la participación de proyectos de fin de carrera en el ámbito de la química sostenible.

En este trabajo, se abordará el diseño de procesos de extracción de diferentes compuestos aromáticos a partir de fuentes naturales vegetales, principalmente aceites esenciales de interés en la industria alimentaria.

El objetivo académico principal consistirá en lograr **la máxima extracción de linalol a partir de un aceite esencial de lúpulo, manteniendo el ratio de enantiómeros R/S de dicha sustancia mediante la técnica de rectificación a vacío.**

Por otro lado, los objetivos personales de este Trabajo de Fin de Máster serán:

- Adquirir los conocimientos necesarios en el manejo de las instalaciones piloto de la unidad de rectificación a vacío.
- Interpretación de los resultados de análisis, obteniendo la capacidad de extraer conclusiones.
- Conocer el funcionamiento de la fábrica, así como sus sistemas de gestión de la calidad y su implementación (hojas de registro, informes, logbooks...).
- Conocer los proyectos que se llevan a cabo en el departamento de I+D así como la capacidad de proponer nuevos.
- Ser capaz de interpretar manuales, procedimientos y manejo de diversos equipos (planta de destilación molecular, reactores, bombas de vacío...)
- Adquirir experiencia en el mundo laboral

3. INTRODUCCIÓN

3.1 Fitoquímicos y aceites esenciales

Los fitoquímicos son un conjunto de sustancias que se encuentran en la mayoría de las plantas cuyas funciones no son nutritivas, sino que actúan como antioxidantes, estimulantes de enzimas y en diversas acciones hormonales, además de servir como mecanismo de defensa contra la depredación de microorganismos, insectos y herbívoros.¹ Se han identificado miles de estas sustancias hasta la fecha siendo catalogadas en distintos grupos como: fenoles, polifenoles, terpenoides, alcaloides, glucósidos, aceites esenciales... Estos últimos, y las fracciones enriquecidas en sustancias aromatizantes a partir de ellos, son los más utilizados a nivel comercial en la actualidad, fundamentalmente debido a su uso en cosmética y perfumería, aunque también en alimentación y medicina, con una producción global que generó más de 5.900 millones de dólares en 2016.² Cuantitativamente, los contenidos de aceites esenciales en la parte correspondiente de la planta (flores, frutos, hojas, semillas...) son más bien bajos, frecuentemente inferiores a 10 ml/kg, por lo que es necesario una gran cantidad de materia prima para obtenerlos.⁴

Los aceites esenciales están compuestos por una mezcla líquida compleja de sustancias volátiles, clasificadas en terpenoides y no terpenoides, las cuales son responsables de proporcionar los aromas distintivos asociados a cada planta.³ Los terpenoides, compuestos mayoritarios en los aceites esenciales, provienen del ácido mevalónico y están formados por la unión de un número entero de unidades de isopreno.⁴ La mayoría de ellos, presentan estructuras cíclicas, las cuales difieren entre sí no solo en diferentes grupos funcionales sino en su esqueleto básico de carbono. Son los más importantes a nivel comercial y existe una amplia gama de ellos como son por ejemplo el limoneno, linalol, geranial, carvona, mentol, etc. Aunque son extensamente conocidos por sus propiedades aromáticas en plantas, determinados terpenoides tienen funciones vitales para el ser humano, como es el caso de la vitamina A, coenzima Q₁₀, escualeno... En la **figura 1** se muestran algunos terpenoides encontrados en aceites esenciales.

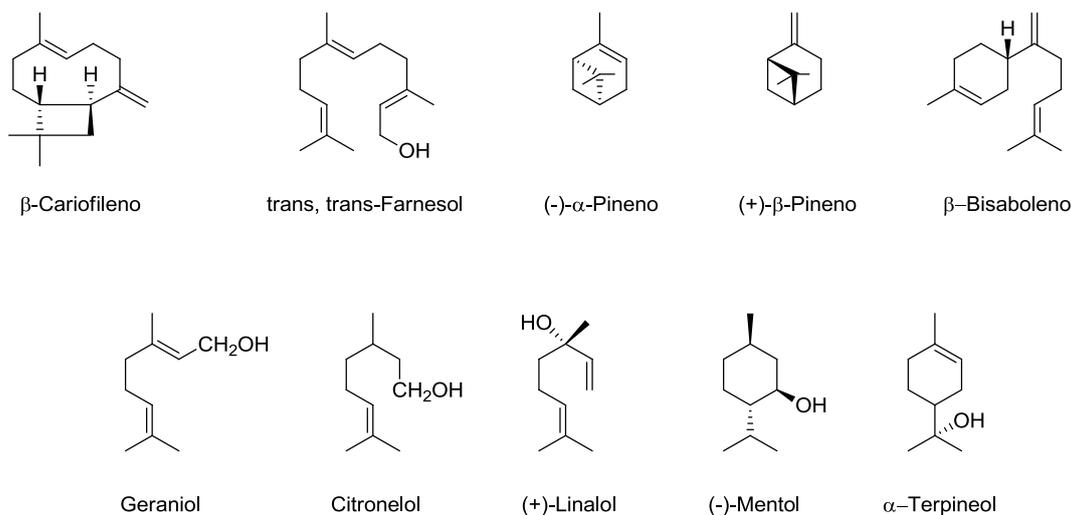


Figura 1. Algunos terpenoides encontrados en aceites esenciales

3.2 Lúpulo y sus aceites esenciales

El lúpulo común (*Humulus lupulus*) es una especie de planta dioica que pertenece al género *Humulus* de la familia de Cannabaceae. La planta se cultiva en regiones climáticas moderadas, entre 35° y 55° de latitud de ambos hemisferios, siendo su principal destino (alrededor del 97%) la elaboración de cerveza.⁶ La producción mundial de lúpulo se encuentra dominada por Alemania y Estados Unidos. Ambos países representan en torno al 75-80% de la producción total, siendo otros importantes productores, países como República Checa, Polonia, Reino Unido, Ucrania, China, Eslovenia, Australia y Nueva Zelanda.⁶

La flor del lúpulo, también denominada cono, es la única parte de la planta que se utiliza tanto para la elaboración de la cerveza como para la extracción de aceites esenciales. Sólo las flores de las plantas femeninas pueden secretar una especie de polvo resinoso de color amarillento conocido como lupulina en las cuales se sintetizan y se acumulan las sustancias amargas y aromáticas características del lúpulo: las resinas y los aceites esenciales.

En la **Tabla 1** se muestra la composición química promedio global típica de los conos de lúpulo secos.⁶ Las flores de lúpulo no fecundadas, es decir sin semillas, son generalmente más ricas en aceites esenciales y resinas que aquellas que sí están fecundadas. Esto es por lo que las plantas de lúpulo macho, se eliminan físicamente de los campos de cultivo con el fin de evitar la polinización de las plantas femeninas y, por lo tanto, la producción de semillas.

Constituyentes	Cantidad (%)
Resinas	15-30
Aceites esenciales	0,5-3
Proteínas	15
Monosacáridos	2
Polifenoles	4
Pectinas	2
Aminoácidos	0,1
Ceras y esteroides	Trazas-25
Humedad	8
Madera	10
Celulosa, etc.	43

Tabla 1. Composición química promedio de conos de lúpulo secos⁶

Existe una gran cantidad de variedad de aceites de lúpulo disponibles comercialmente con características algo distintivas, que pueden atribuirse a la diferente composición de sus aceites esenciales. Esta composición es compleja y varía dependiendo de factores intrínsecos y extrínsecos durante el cultivo, las condiciones de procesamiento, la edad de la planta, la oxidación y el método de extracción utilizado para aislar el aceite esencial.^{5,6} Cada tipo de aceite de lúpulo puede contener hasta 1000 sustancias diferentes aunque principalmente se componen de los terpenos mirceno ó β -mirceno, humuleno o α -humuleno y cariofileno o β -cariofileno que corresponden al 80-90% del aceite esencial, siendo el β -mirceno con diferencia el mayoritario (hasta 70%).⁶ La **Figura 3** muestra la estructura química de estos compuestos. El resto de componentes minoritarios está compuesto por alcoholes, aldehídos, epóxidos, cetonas, ácidos, otros hidrocarburos, etc.

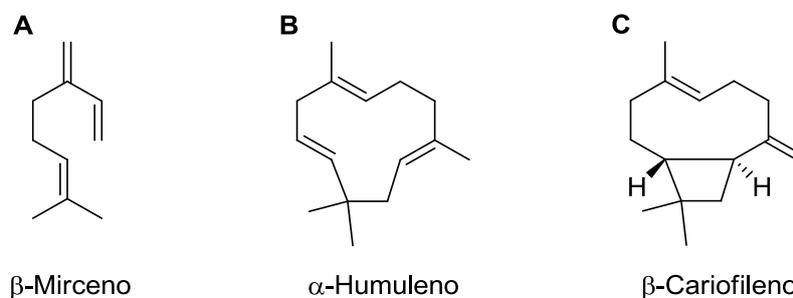


Figura 3. A) β -Mirceno B) α -Humuleno C) β -Cariofileno

3.3 Linalol

Entre los componentes minoritarios de los aceites esenciales de lúpulo, se encuentra el linalol (3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol), un alcohol terpénico líquido de color amarillo pálido cuya concentración en el aceite esencial puede alcanzar hasta un 1%.⁷

El linalol está presente en los aceites esenciales de más de 200 especies de plantas, siendo una de las sustancias más aromáticas.⁷ Es por ello que se trata de un ingrediente muy usado en perfumería formando parte de las notas más altas de los perfumes. Se encuentra añadido en muchos productos cosméticos como lociones corporales, champús, geles de ducha, lacas para el cabello, etc.⁸ También se agrega a detergentes domésticos, productos para el cuidado de muebles, ceras, así como a alimentos y bebidas procesados con la finalidad de aromatizar el producto. Asimismo, se ha demostrado recientemente que el linalol posee propiedades ansiolíticas, analgésicas y antiinflamatorias entre otras.⁸ Además, el linalol es un intermedio importante en la síntesis de vitamina A y E, por lo que se han desarrollado distintos procesos para su síntesis que se exponen más adelante. Se estima que el consumo mundial anual de linalol supera las 1000 toneladas por año.⁹

Debido a que posee un carbono quiral, existen dos enantiómeros: 3S-(+)-Linalol también llamado coriandrol y 3R-(-)-Linalol conocido como licareol (**Figura 4**). Estos enantiómeros tienen un olor característico diferente. El coriandrol se percibe como un olor dulce, floral, con notas cítricas y afrutadas, mientras que el licareol tiene un aroma amaderado similar a la lavanda. En el aceite esencial de lúpulo, se encuentra mayoritariamente el licareol, más activo, con un umbral de olor aproximadamente 10 veces más bajo que el coriandrol.⁸

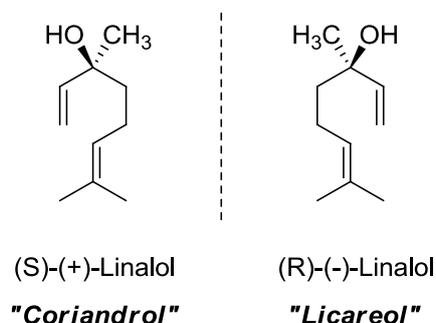


Figura 4. Isómeros del linalol

El linalol se puede obtener principalmente por dos métodos: mediante la separación por diferentes técnicas de destilación a partir de aceites esenciales y mediante síntesis química a partir de α -pineno y β -pineno.

En el primer caso, el método, el pH y el tiempo de destilación son parámetros críticos tanto para su separación como para evaluar la quiralidad del linalol. Éste se somete a una racemización total o parcial en función de la temperatura y el pH del medio de destilación con un cambio en las proporciones enantioméricas. Una de las materias primas más utilizadas en perfumería por sus notas florales, suaves y frescas es la lavanda que se caracteriza por un exceso del enantiómero R (95.1-98.2%). Por ejemplo, la hidrodestilación prolongada (más de 1,5 h) de las flores de lavanda y un pH bajo (aproximadamente 5,5) del medio de extracción conduce a una racemización parcial de linalol. El exceso enantiomérico disminuye con la generación de hasta un 8% del enantiómero S.⁷

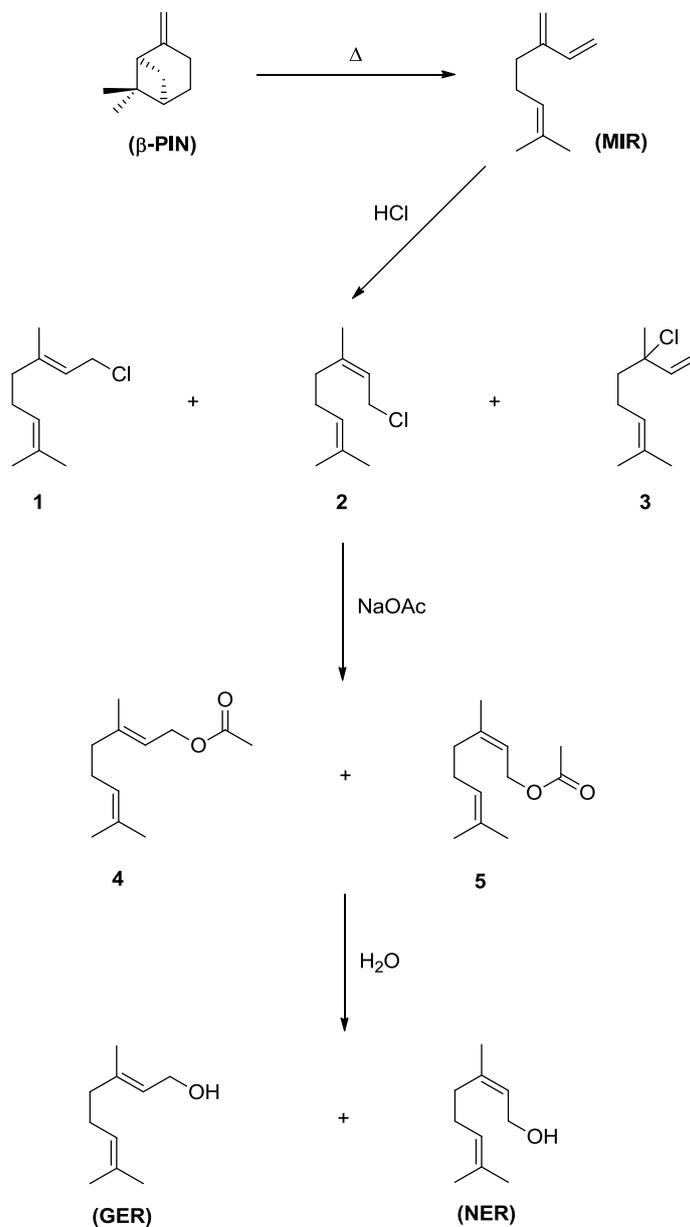
3.3.1 Obtención de linalol a partir de β -pineno vía mirceno

Tanto el α -pineno como el β -pineno son compuestos que se obtienen como subproductos de la fabricación del papel.¹⁰ Cuando el β -pineno (**β -PIN**) se calienta a 500 °C, el anillo de ciclobutano se rompe via retro-cicloadición [2+2] y produce mirceno (**MIR**).

La adición de cloruro de hidrógeno a mirceno proporciona una mezcla de cloruros de geranilo, nerilo y linalilo, (**1**), (**2**) y (**3**), respectivamente. Estos compuestos pueden hidrolizarse directamente, pero la reacción con el anión acetato es más eficiente que con el hidróxido y, por lo tanto, los ésteres de acetato suelen ser los productos iniciales en las síntesis comerciales.

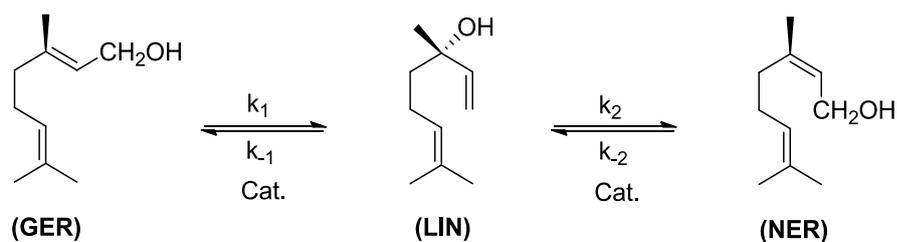
Los cloruros de geranilo y nerilo reaccionan a través de una reacción S_N2. El impedimento estérico alrededor del carbono que contiene cloro del cloruro de linalilo hace que la reacción S_N2 sea difícil y, por lo tanto, se produce una reacción S_N2'. Así, el producto de la mezcla de los tres cloruros es una mezcla de solo dos productos, acetato de geranilo (**4**) y acetato de nerilo (**6**). La hidrólisis de los acetatos produce finalmente geraniol (**GER**) y nerol (**NER**). Las dos desventajas principales de esta ruta son el coste del β -pineno en relación con el α -pineno y la presencia de trazas de materiales clorados

que deben eliminarse del producto. Las reacciones mencionadas se muestran en el **Esquema 1**.



Esquema 1. Obtención de geraniol y nerol a partir de β-pineno

Posteriormente, los dos compuestos finales se pueden interconvertir fácilmente por isomerización. La isomerización alílica de geraniol y nerol a linalol (**LIN**) y viceversa se efectúa calentando, usando pentaóxido de vanadio o catalizadores similares (**Esquema 2**).^{10,11}

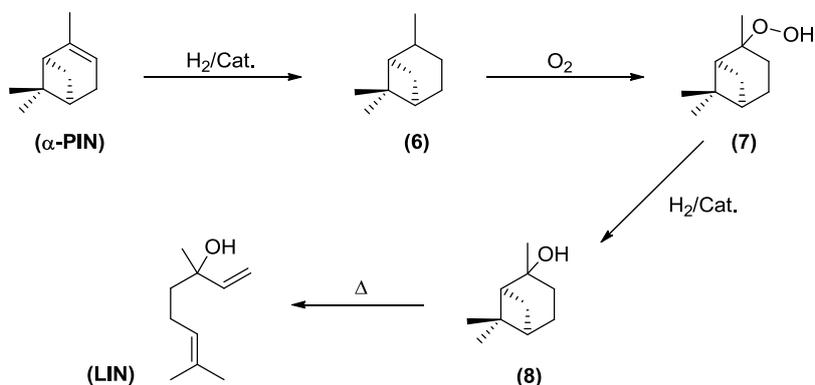


Catalizador: $(\text{RO})_3\text{VO}$

Esquema 2. Isomerización de linalol

3.3.2 Obtención de linalol a partir de α -pineno

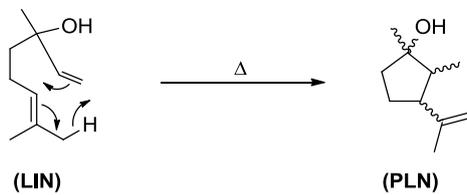
La hidrogenación del α -pineno (α -PIN), produce pinano (**6**) que puede oxidarse para dar el correspondiente hidroperóxido (**7**) que posteriormente se reduce por hidrogenación a 2-pinanol (**8**). La pirólisis de este alcohol da linalol (**LIN**). Esta secuencia de reacciones se muestra en el **Esquema 3**.



Esquema 3. Obtención de linalol a partir de α -pineno

La desventaja de este proceso reside en una reacción secundaria. El linalol (**LIN**) no es estable bajo las condiciones de pirólisis y parte de él se somete a una reacción intramolecular para dar una mezcla de alcoholes isoméricos conocidos como plinoles (**PLN**) (**Esquema 4**). Estos tienen puntos de ebullición cercanos al del linalol y dificultan la separación por destilación. Por lo tanto, la pirólisis se lleva a cabo por debajo de la conversión total para minimizar la formación de plinoles. Para separar los plinoles del linalol, es habitual isomerizar éste en geraniol (**GER**) (**Esquema 2**) y luego

destilar fraccionalmente ya que el punto de ebullición de los plinoles es lo suficientemente diferente del de geraniol para permitir la separación.



Esquema 4. Formación de plinoles a partir de linalol

4. TÉCNICA DE RECTIFICACIÓN A VACÍO

La destilación es una operación unitaria de separación cuyo objetivo es lograr separar mediante vaporización, una mezcla líquida de sustancias miscibles y volátiles en dos o más componentes aprovechando las diferencias en sus presiones de vapor.

En la práctica, la destilación puede llevarse a cabo según dos métodos principales. El primer método es la destilación simple, la cual consiste en la vaporización de una fracción definida del líquido, en una forma tal que el vapor que se forma está en equilibrio con el líquido residual. Se realiza en una sola etapa y es útil para separar aquellos compuestos cuyos puntos de ebullición difieran en al menos 60°C.

El segundo método es la destilación fraccionada, operación de destilación a contracorriente en varias etapas en donde el vapor que asciende por la columna, se pone en contacto con una corriente líquida denominada reflujo. Esta corriente líquida que desciende, es rica en el componente más volátil y produce un notable enriquecimiento de éste en el vapor que asciende. Esto, permite un mayor contacto entre los vapores que ascienden con el líquido condensado que desciende, mediante la utilización de diferentes "platos". En cada plato existe difusión espontánea del componente más volátil de la fase líquida a la fase vapor y del menos volátil en sentido inverso ya que las corrientes que se cruzan no están en equilibrio. De este modo, se logran separar compuestos cuya volatilidad es comparable.

Además, es posible conectar el equipo de destilación fraccionada a un sistema de vacío con el fin de que los componentes de la mezcla a separar, destilen a una temperatura inferior a su punto de ebullición normal. Esto es realmente ventajoso, ya que permite destilar a una temperatura considerablemente más baja compuestos muy poco volátiles o sustancias que se descomponen a temperaturas por debajo de su punto de ebullición normal.^{12,13}

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Instrumentación

Para la realización del presente trabajo de fin de máster, se han empleado los siguientes equipos que pertenecen a la empresa Solutex GC, S.L.:

- Rectificador a vacío: De Dietrich DN 80
- Sistema de refrigeración: Everest10-P-DI
- Bomba de Vacío: Edwards E2M80-PP
- Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama: Agilent 7890A

En la **Figura 5** se describe el equipo de rectificación a vacío piloto De Dietrich DN 80 que sea ha utilizado para la elaboración del presente trabajo. No se muestra ni el sistema de refrigeración ni la bomba de vacío, ya que se encuentran físicamente fuera del laboratorio.

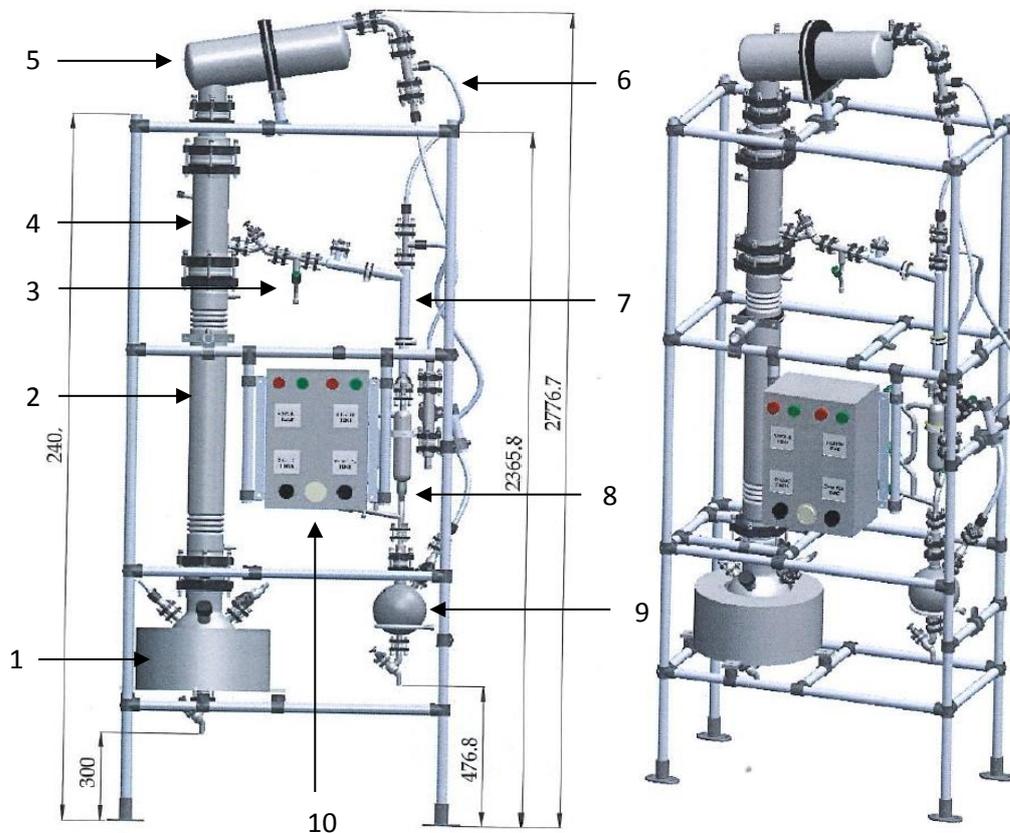


Figura 5. Esquema de la unidad de rectificación a vacío piloto Solutex

1. Balón de alimentación y manta calefactora
2. Columna de rectificación con camisa aislante
3. Toma de muestra
4. Separador de reflujo con camisa aislante
5. Condensador
6. Línea de venteo
7. Condensador de destilado
8. Colector
9. Matraz de recogida
10. Panel de control

El material a procesar se introduce en el balón de alimentación o reactor. El calor necesario para la destilación es proporcionado mediante la manta calefactora, cuya temperatura es programable desde el panel de control. El equipo consta de dos sondas de temperatura: una de ellas, se encuentra en el balón de alimentación con la que podemos leer la temperatura que existe dentro de dicho balón. La otra, se sitúa en el separador de reflujo la cual nos proporciona la temperatura de los vapores. Puesto que el equipo sólo permite trabajar en modo discontinuo, realizaremos 3 pruebas, con una cantidad de alimentación que se detalla en el siguiente apartado. La columna de rectificación a vacío posee 25 platos en los cuales se establecen los distintos equilibrios líquido-vapor mediante transferencia de calor. Los vapores ascienden a lo largo de la columna hasta llegar al condensador. Una vez allí, se enfrían y condensan. Parte de ese condensado vuelve a la columna y se mezcla con los vapores ascendentes con el fin de que éstos, se enriquezcan en los componentes más volátiles. La otra parte del condensado pasa a la zona de recogida mediante un embudo que se acciona con un imán.

Para la recogida del destilado el equipo consta de tres modos: reflujo, automático y destilado. En el modo reflujo, todo el condensado vuelve a la columna mientras que el modo destilado permite recoger todo el material destilado. El modo automático establece un ciclo en el que el embudo cambia de posición, tanto a reflujo como a destilado, en un ratio de tiempo programable.

El cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) se encuentra en los laboratorios INSERCO S.A. (con sede en Utebo, Zaragoza). Por lo tanto, no se han realizado medidas directamente, sino que las muestras son enviadas y analizadas por el personal especializado.

5.2 Condiciones de proceso

Las condiciones seguidas para cada una de las tres pruebas realizadas se muestran en las **tablas 2, 3 y 4**. La cantidad de materia prima de la que se dispone es de aproximadamente 7 kilogramos, por lo que se alimentan en las dos primeras pruebas una cantidad cercana a los 2,5 kilogramos y en la última prueba, 1,8 kilogramos aproximadamente.

Es necesario aumentar gradualmente la temperatura del sistema a medida que avanza el proceso para lograr extraer distintas fracciones que cada vez, son más ricas en componentes menos volátiles. Las condiciones de temperatura, varían entre las pruebas realizadas debido principalmente a que el vacío generado en el sistema, no es constante de una prueba a otra. Dado que todo el equipo se apaga diariamente, es necesario inertizar el sistema con nitrógeno al final de cada día, para así evitar la oxidación de linalol.¹⁴

Prueba 1

Condiciones de proceso	
Materia prima (g)	2499,62
Rango T ^a Reactor (°C)	22,1 – 87,0
Rango T ^a Vapor (°C)	14,8 – 31
Vacío (mbar)	0,4 – 1,7

Tabla 2. Condiciones de proceso prueba 1

Prueba 2

Condiciones de proceso	
Materia prima (g)	2504,66
Rango T ^a Reactor (°C)	21,0 – 153,2
Rango T ^a Vapor (°C)	12,1 – 43
Vacío (mbar)	0,4 – 1,7

Tabla 3. Condiciones de proceso prueba 2

Prueba 3

Condiciones de proceso	
Materia prima (g)	1854,45
Rango T ^a Reactor (°C)	24,6 – 187
Rango T ^a Vapor (°C)	13,0 – 27,3
Vacío (mbar)	1,5 – 0,6

Tabla 4. Condiciones de proceso para la prueba 3

Las condiciones utilizadas para la medida de las muestras por GC-FID, se muestran en los anexos. Estos datos, han sido proporcionados por los laboratorios INSERCO S.A, los cuales son los responsables de la optimización de las mismas. No se muestran las condiciones para la medida de enantiómeros por no disponer de datos.

Condiciones cromatográficas para la medida el análisis de composición

- **Cromatógrafo de gases de ionización de llama:** Agilent 7890 A con inyección simple y doble detector FID
- **Columnas:** Columna apolar Agilent HP-5
Columna polar Agilent HP-Innovax
- **Gas portador:** N₂ (6 bar)
- **Gases auxiliares:** Aire sintético (4 bar)
H₂ (2 bar)
- **Programa inyector**

T ^a inyector	Relac. Split	Flujo en columna	Flujo total	Flujo septum
250°C	30:1	0,55189 mL/min	19,109 mL/min	2 mL/min

- **Programa horno**

Etapa	T ^a inicial	t (s)	T ^a Final	t final	Rampa
1	60°C	0	240 °C	0	3 °C/min

- **Programa Detector**

T ^a detector	Flujo aire	Flujo H ₂	Flujo Make-up (N ₂)
370°C	350 mL/min	45 mL/min	15 mL/min

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como hemos mencionado, todos los resultados mostrados en este trabajo son proporcionados por INSERCO S.A., que se encarga del control de calidad así como del análisis de las distintas muestras que se requieran en la empresa. Para más información, se han incluido los cromatogramas de las medidas realizadas en los anexos. Algunos de ellos, se encuentran amplificadas en la región correspondiente al tiempo de retención del linalol.

Prueba 1

Las **Tablas 5, 6 y 7** muestran los resultados obtenidos en la destilación de la prueba 1. En la **tabla 5**, se puede apreciar la composición de la materia prima (Hop Oil Type Dry) así como las distintas fracciones obtenidas durante el proceso (FR1 a FR11) expresada en tanto por ciento en peso. También se muestra el rango de temperaturas de los vapores para cada fracción, que, junto a las pruebas analíticas, son indicadores de gran importancia para lograr una separación efectiva de linalol.

Los compuestos están ordenados en función de su punto de ebullición (de menor a mayor). Se observa, que las primeras fracciones obtenidas contienen principalmente mirceno en una cantidad muy elevada, alrededor del 94%.

No es hasta la fracción 7 donde podemos observar una cantidad de linalol apreciable (3,21%). A partir de esta fracción, comienza a destilarse linalol principalmente. La mayor concentración de este compuesto se consigue en las fracciones 8 y 9 en donde se observan cantidades del **62,24%** y **57,83%** lo que significa que el linalol se concentra **92** y **85** veces frente al valor inicial, ambas respectivamente. El rango de temperaturas de los vapores que se muestra en esas fracciones, nos sirve de indicativo de cuando comienza a destilarse linalol. Sabiendo este rango de temperaturas, la temperatura del balón de alimentación y la presión del sistema, podremos conocer las condiciones exactas para lograr una mayor extracción de linalol y así poder reproducirlas. Cabe destacar la temperatura del balón de alimentación (o reactor) en las fracciones con mayor porcentaje de linalol. Estas temperaturas oscilan en un rango de entre 46 a 87°C mientras que el punto de ebullición del linalol se encuentra alrededor de 198°C en condiciones normales. Gracias al vacío al generado en el sistema, conseguimos destilar linalol sin alcanzar temperaturas cercanas a su punto de ebullición.

	Rango Tª reactor (°C)	21,1 -	23,1 -	23,1 -	28,3 -	30,1 -	36,2 -	47,0 -	46,0 -	35,3 -	73,1 -	73,0 -
	Rango Tª vapor (°C)	14,8 -	19,3 -	20,1 -	15,2 -	14,3 -	11,1 -	11,1 -	22,2 -	23 -	25,3 -	28,5 -
	Hop Oil Type Dry	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5	FR6	FR7	FR8	FR9	FR 10	FR 11
Masa (g)		225, 17	385, 46	168, 76	356, 29	182, 44	72,30	11,80	2,02	3,64	17,79	6,94
Composición												
α-tujeno	0,13	0,20	0,18	0,15	0,08							
α-pineno	0,08	0,09	0,08	0,07	0,06						0,08	
Sabineno	1,01	1,21	1,19	1,01	1,00	0,55	0,26				1,09	
β-pineno	0,34		0,42		0,38	0,38		0,16	0,20	0,20	0,11	
No identificados	0,37	0,53	0,47	0,47	0,43	0,35	0,27					
Mirceno	78,19	94,12	94,46	93,94	94,92	94,55	92,03	17,40				
Metil-5-metilhexanoato	0,19	0,18	0,22	0,17	0,21	0,21	0,22	0,08				
Ácido propanóico, 2-metil-2-metil butil éster	0,96	1,03	1,02	1,15	1,08	1,40	2,06	1,76			0,07	
p-cimeno	0,64	0,68	0,67	0,74	0,73	0,91	1,22	0,26		0,08	0,08	
Limoneno	0,50	0,43	0,36	0,04		0,62	0,10	0,28	0,11	0,10	0,00	0,42
γ-terpineno				0,04			0,10	0,26	0,16	0,15	0,46	
α-terpineol	0,34	0,20	0,11	0,26	0,06	0,06	0,22	24,90			0,11	
No identificados	1,00	1,09	0,71	1,44	1,05	0,97	3,38	21,58	0,32	0,70	0,56	0,08
Linalol	0,68	0,07	0,08	0,21			0,08	3,21	62,24	57,83	8,87	
Ácido octanóico metil éster	0,25	0,09		0,08				7,02	0,96	0,15		
2-undecanona	0,10									0,27	0,11	0,11
Ácido 4-decenóico metil éster	0,87								0,14	1,26	28,60	31,60
2,6 octadienal, 2,6 dimetil 8 (tetrahidro-2-piraniloxo)	0,18										4,13	6,16
Metil geranato	0,09										0,08	0,08
Neril acetato	0,07								0,33	1,25	1,29	1,18
Geranil acetato	0,25										3,77	0,09
β-cariofileno	4,51									0,77	19,43	31,18
Humuleno	6,39										4,23	8,57
β-bisaboleno	0,16										0,05	0,06
Óxido cariofileno	0,07										0,11	0,21
1,5,5,8 tetrametil-12 oxabilcilco (9.1.0)-3,7 dieno	0,15											
No identificados	2,35	0,08		0,24			0,05	11,45	35,53	37,27	26,77	21,13

Tabla 5. Composición de la materia prima y de las fracciones en % en peso

La **Tabla 6** recoge un balance de materia global y al linalol en el cual se observan pérdidas de más del 32% en el global. Esto es debido principalmente a la succión de cierta cantidad de vapores destilados por parte de la bomba de vacío ya que

se encuentran restos de los mismos en distintas zonas de la bomba. Las pérdidas en el caso del linalol corresponden a más de un 63%.

Balance de materia global		Balance de materia al linalol	
Mat. prima inicial	2499,62	Linalol inicial	17,00
Total destilado	1432,61	Total destilado	6,20
% total destilado	57,31	% total destilado	36,46
Mat. Prima no destilada	263,63	Linalol no destilado	10,8
Pérdidas	803,38	% pérdidas	63,54
% pérdidas	32,14		

Tabla 6. Balances de materia

Por otra parte, se ha analizado el ratio de enantiómeros de linalol para las fracciones 8, 9 y 10, las cuales contienen una cantidad considerable de linalol. Los resultados se muestran en la **tabla 7**. A modo de resumen, se ha incluido también la cantidad y el porcentaje de linalol obtenido en tales fracciones así como de la materia prima. Los resultados muestran una clara predominancia del licareol (enantiómero R) respecto del coriandrol (enantiómero S) en todas las fracciones analizadas. Como se observa, existe una ligera disminución del isómero R en relación a la materia prima. Estos datos, resultan congruentes ya que según Aprotosoai *et al*⁸, a medida que aumenta el tiempo de destilación y la temperatura, se tiende a la racemización parcial del linalol.

Fracción	Masa (g)	% Linalol	Ratio R/S
Mat. prima	2499,62	0.68	96.48/3.52
FR8	2.02	62.24	91.78/8.22
FR9	3.64	57.83	91.03/8.97
FR10	17.79	8.87	92.80/7.20

Tabla 7. Datos de linalol para la materia prima y las fracciones más concentradas

Prueba 2

Los resultados obtenidos de la prueba 2 se presentan en las **tablas 8, 9 y 10**. La tabla 8 muestra a modo de resumen, las composiciones obtenidas para cada una de las fracciones únicamente de los compuestos mayoritarios. Para mayor información, se ha incluido en los anexos la tabla completa (**tabla A**).

Respecto a la composición de las muestras, sigue la misma tendencia que aquellas obtenidas en la prueba 1. Las primeras fracciones contienen un alto contenido en mirceno mientras que las fracciones ricas en linalol comienzan a partir de la fracción 8.

	Rango Tª reactor (°C)	20,8	21,4	25,4	29,1	29,9	40,1	40,6	59,0	97,5	110	126	148	144
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Rango Tª vapor (°C)	11,8	13,2	15,0	15,7	16,0	18,1	19,5	20,7	21,4	21,6	25,0	28,1	27,6
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Hop Oil Type Dry	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5	FR6	FR7	FR8	FR9	FR 10	FR 11	FR 12	FR 13
masa (g)		366,86	505,85	322,66	158,63	69,56	34,31	4,06	6,41	5,40	2,88	11,44	12,15	12,72
Mirceno	78,19	78,61	93,17	92,33	93,09	88,83	87,96	51,72	46,92	0,14	0,07		0,10	
Linalol	0,68	0,22	0,28	0,38	0,34	0,75	0,88	0,68	5,92	28,26	18,93	39,75	15,74	1,14
β-cariofileno	4,51	0,46	0,27	0,13	0,09	0,12	0,07	0,04	0,12	1,19	0,13	0,50	3,66	11,76
Humuleno	6,39	0,09								0,10	0,51			

Tabla 8. Composición de la materia prima y de las fracciones en % en peso

La mayor concentración de linalol se logra en la fracción 11 con un contenido del **39,75%** en linalol, lo que significa un grado de concentración de aproximadamente **58** veces frente a la materia prima. No se logra alcanzar concentraciones de linalol tan elevadas como en la prueba 1 pero por otro lado, se observa que la cantidad de linalol destilada representa el 82,50 %. Las pérdidas por tanto son mucho menores que en la prueba anterior debido principalmente a la limpieza que se realizó a la bomba de vacío antes del inicio de la prueba.

Como ya se ha comentado, las temperaturas de los vapores nos pueden indicar en gran medida cuando se está logrando la extracción de linalol de la materia prima. En esta prueba se alcanzan temperaturas más altas para las fracciones en las que el linalol tiene una concentración mayor, en comparación con la prueba 1. El motivo de estos cambios se debe principalmente a que no se llega a lograr una disminución de presión en el sistema como en la prueba anterior.

Balance de materia global		Balance de materia al linalol	
Mat. prima inicial	2504,66	Linalol inicial	17,03
Total destilado	1512,93	Total destilado	14,05
% total destilado	60,40	% total destilado	82,50
Mat. Prima no destilada	364,88	Linalol no destilado	2,98
Pérdidas	626,85	% pérdidas	17,50
% pérdidas	25,03		

Tabla 9. Balances de materia

En cuanto al ratio de enantiómeros, se observa unos datos similares en cada una de las fracciones, manteniendo así la proporción y siguiendo el mismo patrón obtenido en la prueba 1.

Prueba 2			
Fracción	Masa (g)	% Linalol	Ratio R/S
Mat. prima	2504,66	0,68	96,48/3,52
FR8	6,41	5,92	92,09/7,91
FR9	5,40	28,26	91,74/8,26
FR10	2,88	18,93	92,26/7,74
FR11	11,44	39,75	92,64/7,36
FR12	12,15	15,74	93,82/6,18

Tabla 10. Datos de linalol para la materia prima y las fracciones más concentradas

Prueba 3

Los resultados obtenidos de la prueba 3 se presentan en las **tablas 11,12 y 13**. La tabla 11, muestra el porcentaje en peso de los compuestos mayoritarios y el linalol. Para más información, la tabla completa se encuentra en los anexos (**tabla B**).

Se aprecia la misma tendencia obtenida en las anteriores pruebas. Alto contenido en mircenol en las primeras fracciones mientras que el linalol, comienza a estar presente de forma apreciable de la fracción 8 a la 11.

La mayor concentración de linalol se logra en la fracción 9 con un contenido del **42,65%** en linalol, lo que supone un grado de concentración de linalol de **63** veces respecto a la cantidad presente en la materia prima. Se observan pérdidas mayores que

en la prueba 2 aunque mucho menores que en la prueba 1, lográndose destilar un 64,79% de linalol (**tabla 12**). En cuanto al ratio de enantiómeros, sigue la misma línea comentada anteriormente (**tabla 13**).

	Rango Tª reactor (°C)	24,6	26,1	31,8	36,3	39,0	49,7	55,6	54,1	72,5	99,1	137	167	171
	Rango Tª vapor (°C)	13,0	18,1	17,9	19,2	18,4	17,7	18,1	20,0	21,9	24,0	24,5	22,7	26,0
	Hop Oil Type Dry	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5	FR6	FR7	FR8	FR9	FR 10	FR 11	FR 12	FR 13
masa (g)		250,68	259,72	153,42	88,05	85,00	61,20	23,64	8,15	12,93	8,11	5,66	4,91	2,28
Mirceno	78,19	94,00	94,25	95,19	95,67	94,78	91,54	79,66	34,09	0,06	0,06	0,05	0,18	
Linalol	0,68							0,33	3,06	42,65	26,18	3,28	0,35	
β-cariofileno	4,51	0,07		0,12							0,19	1,28	2,99	3,54
Humuleno	6,39													

Tabla 11. Composición de la materia prima y de las fracciones en % en peso

Balance de materia global		Balance de material al linalol	
Mat. prima inicial	1854,45	Linalol inicial	12,61
Total destilado	963,75	Total destilado	8,17
% total destilado	51,97	% total destilado	64,79
Mat. Prima no destilada	286,60	Linalol no destilado	4,44
Pérdidas	604,10	% pérdidas	35,21
% pérdidas	32,58		

Tabla 12. Balances de materia

Prueba 2			
Fracción	Masa (g)	% Linalol	Ratio R/S
Mat. prima	1854,45	0,68	96,48/3,52
FR8	8,15	3,06	-
FR9	12,93	42,65	91,89/8,11
FR10	8,11	26,18	93,03/6,97
FR11	5,66	3,28	-

Tabla 13. Datos de linalol para la materia prima y las fracciones más concentradas

7. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la técnica de rectificación a vacío para la extracción de linalol a partir de un aceite de lúpulo, lográndose obtener un grado de concentración de hasta 92 veces respecto a la cantidad de linalol en la materia prima, que resulta muy satisfactorio para los intereses de la empresa.

La destilación de linalol se establece en un rango de temperatura de los vapores que oscila entre 22 y 26°C.

Se produce una racemización parcial de linalol a medida que la temperatura del proceso aumenta, con una conversión al enantiómero minoritario que no supera el 6 %.

La obtención de los resultados obtenidos en este trabajo de fin de máster, abre una vía a la posible implementación a escala industrial y ofrece a la empresa una opción factible para la oferta de este servicio.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cowan, M.M., Plant Products as Antimicrobial Agents. *Clin. Microbiol. Rev.* **1999**; 12(4): 564–582.
- [2] ReportBuyer (2017). Essential oil – Global market outlook (2017-2023) Recuperado de: <https://www.reportbuyer.com/product/5126524/essential-oil-global-market-outlook-2017-2023>.
- [3] Pengelly, A., *The Constituents of Medicinal Plants: An introduction to the chemistry and therapeutics of herbal medicine*. Allen & Unwin, Crows Nest NSW, Australia. **2004**.
- [4] Bruneton J., *Farmacognosia: Fitoquímica, Plantas medicinales* (Villar A.M.: Carretero E.: Revuelta M. trad.) Acribia, S.A. Zaragoza, España. **2001**.
- [5] Preedy R.V., *Beer in Health and Disease Prevention*. Academic Press, **2008**.
- [6] Almaguer, C.; Schönberger, C.; Gastl, M.; Arendt E.K.; Becker T., Humulus lupulus: a story that begs to be told. A review. *J. Inst Brew.* **2014**, 120, 289-314.
- [7] Štěrba, K.; Čejka, P.; Čulík, J.; Jurková, M.; Krofta, K.; Pavlovič, M.; Mikyška, A.; Olšovská, J., Determination of Linalool in Different Hop Varieties Using a New Method Based on Fluidized-Bed Extraction with Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Detection. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2015**, 73(2):151-158.
- [8] Aprotosoai, A.C.; Hăncianu, M.; Costache, I.; Miron, A., Linalool: a review on a key odorant molecule with valuable biological properties. *Flavour Fragr. J.* **2014**, 29, 193–219.
- [9] Lapczynski, A.; Letizia, C.S.; Api, A.M., Addendum to Fragrance material review on linalool *Food and Chemical Toxicology*. **2008**, 46, S190–S192.
- [10] Sell C.S., *A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido. **2003**.
- [11] Semikolenov, V.A.; Ilyna, I.I.; Maksimovskaya, R.I., Linalool to geraniol/nerol isomerization catalyzed by (RO)₃VO complexes: studies of kinetics and mechanism *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. **2003**, 201–210.

[12] McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P., Operaciones Unitarias en Ingeniería Química (Guardiola E., Mirada F.; Negro C.; Oliet M.; Rodríguez F. trad.) McGraw-Hill, Madrid, España. **1998**.

[13] Mascarell, J.J., *Diseño de una columna de rectificación a vacío para la obtención de cerveza de bajo contenido alcohólico a partir de cervezas artesanales*. Universidad de Cádiz, Cádiz, España.

[14] Bäcktorp, C.; Johnson Wass, J.R.T.; Panas, I.; Sköld, M.; Börje, A.; Nyman, G. Theoretical Investigation of Linalool Oxidation *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12204-12212.