

PROCESO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE *LIPPIA ORIGANOIDES*

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con métodos para extraer, separar y purificar compuestos de interés obtenidos a partir de aceites esenciales y extractos de plantas, particularmente con un método continuo para recuperar compuestos de interés a partir de material vegetal, el cual consiste de las etapas de reducir el material vegetal a un tamaño de partícula deseado, extraer los aceites esenciales del material vegetal, destilar los aceites esenciales para obtener una fracción pesada y una liviana y secar el material vegetal sobrante para luego someterlo a un nuevo paso de extracción por solventes para recuperar otros compuestos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las plantas son una fuente de una gran cantidad de compuestos con múltiples usos a nivel industrial. Industrias de cosméticos, alimentos, fármacos, así como la pecuaria, agrícola, veterinaria entre otras se ven beneficiadas por la gran cantidad de compuestos que es posible obtener de las plantas.

Por tal motivo, desde tiempos inmemoriales, se han desarrollado diferentes procesos para extraer y purificar compuestos a partir de las plantas. Estos procesos consisten en su mayoría en operaciones unitarias independientes que buscan aislar de manera separada las moléculas de interés. Los procesos no siempre logran separar y purificar de manera eficiente múltiples compuestos valiosos de una misma matriz, ya que la obtención de un compuesto de interés en particular, en algunos casos, causa la degradación de otro.

Entre los métodos desarrollado para la extracción de productos naturales de plantas encontramos el de la solicitud de patente WO 1994/026853, la cual se incorpora acá en su totalidad como referencia, que enseña un método de extracción de microondas que comprende las etapas de colocar el material biológico en un recinto sin ningún disolvente y exponerlo a radiación de microondas para liberar al menos parte del producto natural y separar después el material biológico residual del producto natural extraído. Adicionalmente, comprende las etapas de aplicar presión reducida en dicho recinto durante dicha etapa de radiación de microondas y calentar el recinto durante al menos

la mayor parte de la etapa de radiación de microondas para compensar la caída de temperatura resultante de la evaporación del agua del material biológico.

De igual forma, se han desarrollado dispositivos con sus métodos correspondientes para poder extraer principios activos de fuentes naturales, como el divulgado por la solicitud de patente US 2013/0197216, la cual se incorpora acá en su totalidad como referencia. Esta solicitud divulga un dispositivo y método para extraer principios activos de fuentes naturales, utilizando un extractor de contraflujo asistido por un sistema de transducción de sonido, que permite aplicar un campo sonoro de cavitación en la zona que contiene el material formado por la materia prima de El producto natural y un medio de extracción con disolvente. De acuerdo con la invención, el dispositivo (11) comprende: una carcasa inclinada (12) que contiene un transportador helicoidal (13) que tiene una pluralidad de palas (17), incluyendo dicha carcasa un extremo inferior (15) y un extremo superior); Una tolva (21) para introducir el material, que está dispuesta en la parte superior del extremo inferior (15) de tal manera que está inclinada en un ángulo θ con respecto a la superficie de la carcasa (12), incluyendo dicha tolva de alimentación (21) Un segundo transportador helicoidal (22); Una tolva de salida (31) para liberar el material tratado, cuya tolva está situada en el extremo superior (16) de la carcasa (12); Una primera línea de carga (23) para cargar el medio de extracción con disolvente, cuya línea de carga está situada en el extremo superior (16); Una línea de descarga (26) para descargar el extracto líquido, que está situada en el extremo inferior (15) y está provista de una pantalla (27) que filtra el extracto líquido; Y un sistema de transducción de sonido (29) para producir ultrasonidos, que está situado en el extremo inferior (15) en una parte de superficie (28). El método comprende las siguientes etapas: (a) preparar la materia prima; (B) suministrar el producto y el disolvente al dispositivo, en modo de contraflujo; (C) aplicar un campo sonoro al producto junto con el disolvente; (D) extraer el producto con el líquido de extracción, en modo de contraflujo; y (e) recoger el extracto líquido y el material agotado.

Por último, la patente US 4.301.251, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia, enseña un proceso para producir aceite de rosa que comprende un tratamiento enzimático preliminar de la materia prima vegetal - flores de rosa fresca o desechos de la extracción de rosas en un medio acuoso a una relación entre la materia prima y el agua de 1: 1,5-3,0, respectivamente, a una temperatura que varía de 40°C A 45 ° C y un pH natural de la materia prima con agua durante 2 a 4 horas utilizando preparaciones enzimáticas que comprenden productos de biosíntesis de microorganismos del género *Trichoderma* o *Geotrichum* y que contienen betaglucósido-hidrolasas activas específicas con respecto a glucósidos y enzimas rosados Hidrolizar polisacáridos estructurales de plantas, tomados por separado o en combinación en una

cantidad de 0,1 a 0,5% en peso de la materia prima de partida; Después la materia prima vegetal tratada se somete a hidrodestilación y el producto deseado se recupera del hidrodestilado resultante.

Puesto que es de particular interés para las industrias antes mencionadas aprovechar al máximo la materia prima, con el fin de obtener más y mejor producto. Se hace necesario desarrollar procesos industriales continuos que permitan aprovechar integralmente a las plantas, de tal manera que su extracción se pueda llevar a cabo dependiendo de las familias de compuestos a extraer.

Una planta que resulta de particular interés, debido al rendimiento y variedad de los compuestos que se pueden obtener junto con el número de industrias que los usan, es la *Lippia origanoides*. La presente invención resuelve el aprovechamiento integral de la *Lippia origanoides* como materia prima para la obtención de productos naturales, requeridos por diversas industrias (cosmética, alimentos, farmacéutica, pecuaria, agrícola, veterinaria, entre otras).

FIGURAS

Figura 1 Es un diagrama esquemático del proceso de acuerdo con la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el diseño de un proceso que permite la extracción, separación y purificación de compuestos de interés presentes en *Lippia origanoides*. La configuración de operaciones unitarias, correspondientes a los métodos verdes de destilación y extracción descritos en el proceso, de acuerdo con la presente invención, proporcionan alto valor agregado a los productos mediante la posibilidad de concentrar tres familias de moléculas de interés: fracción liviana de aceite esencial compuesta por precursores de fenilpropanos, fracción compuesta por fenilpropanos con actividad biológica y fracción de extracto compuesto por flavonoides.

El proceso está orientado a aislar los componentes más valiosos como timol, carvacrol, *p*-cimeno, gamma terpineno, pinocenbrina y naringenina de la planta, con el propósito de obtener productos con concentraciones de familia de compuestos entre el 80 y 99 %. La manera como está dispuesto el desarrollo permite obtener mayores cantidades de fenilpropanos y flavonoides presentes en la planta por unidad de medida de la materia

prima. Todos los residuos de la planta como resultado de las etapas de extracción son aprovechados como subproductos o son reutilizados en el proceso.

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención, proporcionar un proceso donde existe un fraccionamiento *in situ*. Es también, un objeto de la presente invención, proporcionar un proceso en donde este fraccionamiento se lleve a cabo durante la etapa de destilación. Es además un objeto de la presente invención, el proporcionar elementos de decisión para determinar si la extracción inicial del material vegetal se debe efectuar mediante arrastre vapor o mediante hidrodestilación.

El proceso de acuerdo con la presente invención permite obtener extractos y aceites esenciales de *Lippia origanoides* con mayor valor agregado debido a que permite concentrar los compuestos más valiosos presentes en la planta como lo son los fenilpropanos timol y carvacrol, sus precursores *p*-cimeno y gama-terpineno, así como flavonoides.

Por último, es un objeto de la presente invención el proporcionar un proceso de aprovechamiento integral de *Lippia origanoides* el cual reutiliza la biomasa residual de la planta en el mismo proceso de obtención de aceites esenciales y extractos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con lo establecido arriba, el proceso de esta invención está orientado a aislar los componentes más valiosos como timol, carvacrol, *p*-cimeno, gamma terpineno, pinocembrina y naringenina de la planta, para obtener productos de concentración entre el 80 y 99 %. La manera como está dispuesto el desarrollo permite obtener mayores cantidades de fenilpropanos y flavonoides presentes en la planta por unidad de medida de la materia prima. Todos los residuos de la planta como resultado de las etapas de extracción son aprovechados como subproductos o son reutilizados en el proceso.

El proceso de extracción de productos naturales a partir de *Lippia origanoides* de acuerdo con la presente invención, está enfocado en incrementar el valor agregado del aceite y extracto de la planta. Los fenilpropanoides timol y carvacrol junto con sus precursores biosintéticos *p*-cimeno y gamma-terpineno además de los flavonoides pinocembrina y naringenina, entre otros, son compuestos con gran bioactividad que se aíslan mediante el presente desarrollo.

El proceso comienza con la entrada del material vegetal de *Lippia origanoides* con humedad conocida. De acuerdo con la humedad y el interés de los productos del

proceso, se decide si la materia prima debe ser o no secada. El material vegetal fresco o seco es sometido a un tratamiento de reducción de tamaño de partícula. Los valores determinados de tamaño de partícula están entre 0,5 y 5 cm.

El material vegetal con tamaño de partícula reducido, se carga a un equipo de destilación, donde se lleva a cabo la separación del aceite esencial. El proceso de destilación puede ser por arrastre con vapor o por hidrodestilación, dos metodologías conocidas para la obtención de aceites esenciales.

La densidad de carga del material vegetal en el equipo de destilación está entre 200 y 320 kg/m³. Cuando el método de destilación es por arrastre con vapor la presión de vapor de la caldera y el flujo de vapor es de 50-110 psi 0,8-1.5 L/min. Con el método de destilación por hidrodestilación la cantidad de calor suministrada al sistema debe ser la necesaria para mantener el flujo de vapor entre 0,8 y 1 L/min. El proceso de destilación se lleva a cabo entre 60 y 150 minutos, dependiendo de la cantidad de aceite que posea la matriz. El aceite mezclado con el agua condensada se fracciona en el tiempo, el aceite recolectado en los 10 – 20 primeros minutos corresponde a la fracción liviana. Esta fracción corresponde al producto más volátil enriquecido en precursores de fenilpropanos tales como *p*-cimeno y gamma-terpineno. ($w_i = 0,5-0,6$). Después de colectada la fracción liviana, el aceite esencial obtenido del destilador corresponde a la fracción pesada, una mezcla con mayor contenido de fenilpropanos timol y carvacrol que la llamada fracción liviana. La misma metodología se emplea cuando el proceso se realiza por hidrodestilación, incrementando el tiempo de recolección hasta 30 minutos.

El aceite es separado del hidrolato en un decantador o sistema de vasos comunicantes. El hidrolato, que es una mezcla muy aromática de moléculas presentes en la *Lippia origanoides* que se disolvieron en el agua, es reutilizado en el proceso de destilación y posteriormente recuperado como subproducto. Una vez que el aceite esencial correspondiente a la fracción pesada es decantado, se introduce a una columna de destilación fraccionada en donde los fenilpropanos son concentrados a valores de fracción másica ($w_i=0,8-1$) en el fondo de la columna. Los condensados obtenidos en esta etapa de destilación fraccionada, se colectan en tope de la columna y son ricos en los precursores *p*-cimeno y gamma-terpineno. Por tal razón este producto se mezcla con la fracción volátil obtenida en los 10-30 primeros minutos de destilación por arrastre vapor o hidrodestilación, según sea el caso. Si la concentración de los fenilpropanos presentes en el aceite es mayor de 75% el proceso de fraccionamiento no se realiza, en su remplazo se realiza un proceso de cristalización lenta a -15°C, que mediante la disminución paulatina de la temperatura y la adición de un cristal de timol o carvacrol

dependiendo del quimiotipo, se logra concentrar la fracción másica de fenilpropano por encima de 0,9.

El material vegetal destilado es nuevamente secado y extraído por dos diferentes técnicas: la extracción hidroalcohólica y la extracción con dióxido de carbono supercrítico, dependiendo del tipo del flavonoide requerido, glucosidado o no. Con estas técnicas, ya conocidas, se obtienen concentraciones de flavonoides de 300-320 y 240-260 mg de flavonoides por gramo de extracto respectivamente.

Extracto supercrítico enriquecido en flavonoides de 300-320 mg de flavonoides por gramo y 240-260 mg de flavonoides por gramo se obtienen en la etapa extractiva correspondiente al proceso de extracción supercrítica, una vez que el material vegetal ya ha sido destilado. Esta técnica se diferencia de las destilativas en que no se utiliza un solvente que solubiliza al extracto. Este producto es viscoso y no líquido ni volátil como la Fracción volátil enriquecida en precursores *p*-cimeno y gamma-terpineno o la Fracción pesada enriquecida con fenilpropanoides timol y carvacrol.

Todos los parámetros de diseño como flujos, presiones, temperatura de cada etapa del proceso se optimizan dependiendo de las condiciones de la planta.

Los productos y subproductos del proceso con sus aplicaciones se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Productos y subproductos obtenidos del aprovechamiento integral de *Lippia organoides*.

	Descripción	Utilidad
Productos	Fracción volátil enriquecida en precursores <i>p</i> -cimeno y gamma-terpineno. ($w_i = 0,5-0,6$)	Insumo de perfumería, aporte de notas cítricas.
	Fracción pesada enriquecida con fenilpropanoides timol y carvacrol ($w_i=0,8-1$)	Insumo para la industria cosmética y de aseo personal (enjuague bucal, jabones). Insumo para la industria alimenticia. Insumo para industria farmacéutica. Insumo para promotores de crecimiento animal (avícola, porcino, otros)
	Extracto hidroalcohólico enriquecido en flavonoides glucosídicos 300-320 mg flav/g	Insumo de la industria cosmética y de alimentos como antioxidante estable.
	Extracto supercrítico enriquecido en flavonoides 240-260 mg flav/g	Insumo de la industria de cosméticos y alimentos como antioxidante menos estable.
Subproductos	Hidrolato	Recirculación en el proceso de hidrodestilación. Base para la industria de ambientadores. Biorepelentes y bioplaguicidas agrícolas.

	Biomasa residual	Reutilización en el proceso como biocombustible o como abono compostado para cultivos de la misma planta u otras.
--	------------------	---

Si bien hasta ahora se ha realizado una descripción de una de las modalidades preferidas de la invención, la misma no tiene carácter limitante puesto que la invención solo es limitada por las reivindicaciones a continuación. El experto con habilidad en la materia entenderá que es posible realizar cambios y modificaciones al proceso divulgado en la presente solicitud. Este también puede ser modificado en sus condiciones o etapas sin alejarse del espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la extracción de compuestos de interés de plantas, que comprende los pasos de:

- a. Reducir el material vegetal a un tamaño de partícula adecuado;
- b. Cargar el material vegetal del paso a) en un equipo de destilación;
- c. Someter el material vegetal a una primera destilación;
- d. Separar los destilados en una fracción liviana y una fracción pesada;
- e. Secar el material vegetal del paso c); y
- f. Someter el material del paso e) a una extracción con solventes para recuperar otros compuestos;

Caracterizado porque, el proceso se lleva a cabo de manera continua.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso a) el tamaño de partículas está entre 0,5 cm y 5 cm.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el paso c) se puede realizar mediante un proceso de arrastre con vapor.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el paso c) se puede realizar mediante un proceso de hidrodestilación.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el paso c) comprende una etapa c1) separar durante los primeros 10 - 30 minutos una fracción liviana mezclada con agua.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la fracción obtenida en el paso c1) comprende una fracción volátil enriquecida en precursores de fenilpropanos *p*-cimeno y gamma-terpineno.

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción liviana obtenida en el paso d) se combina con la fracción liviana obtenida en el paso c1).

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la fracción pesada es pasada a una columna de fraccionamiento.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la fracción pesada es sometida a un proceso de cristalización.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el paso f) se realiza con mezcla hidroalcohólica.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el paso f) se realiza con dióxido de carbono supercrítico y etanol.

PROCESO DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE *Lippia origanoides*

Resumen

La presente invención se relaciona con un método continuo para recuperar compuestos de interés a partir de material vegetal, el cual consiste de las etapas de reducir el material vegetal a un tamaño de partícula deseado, extraer los aceites esenciales del material vegetal, destilar los aceites esenciales para obtener una fracción pesada y una liviana y secar el material vegetal sobrante para luego someterlo a un nuevo paso de extracción por solventes para recuperar otros compuestos.