

Título de la Tesis: “Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gañán, Nicolás A.

Directores: Brignole, Esteban A. - Zygadlo, Julio A.

Resumen

En esta tesis se estudió el fraccionamiento de aceites esenciales obtenidos de plantas aromáticas comunes en el país mediante el uso de dióxido de carbono supercrítico, con el objetivo de obtener compuestos o fracciones con actividad biocida. Se seleccionaron tres plantas: *Tagetes minuta*, *Salvia officinalis* y *Mentha piperita*. La extracción del aceite esencial se realizó mediante hidrodestilación, determinándose su composición mediante cromatografía de gases. Como parte de esta tesis, se construyó un equipo experimental de alta presión, con el cual se realizaron mediciones de solubilidad y composición de la fase supercrítica para cada sistema [CO₂ + aceite esencial] en distintas condiciones de presión y temperatura (70–120 bar, 313–323 K), utilizando el método dinámico o de gas saturado. Se realizaron también ensayos de fraccionamiento semicontinuo para determinar la influencia de la composición en el grado de separación. Con los resultados experimentales obtenidos se validó un modelo termodinámico predictivo basado en la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS), previo ajuste de los parámetros necesarios con datos provenientes de otras fuentes. Utilizando dicho modelo como base, y reduciendo la complejidad de los sistemas en términos de dos o tres pseudo-componentes, se realizaron simulaciones de columnas de fraccionamiento de múltiples etapas en contra-corriente, analizando la influencia de las variables operativas (presión, temperatura, relación solvente/alimentación, relación de reflujo, etc.) con el objetivo de hallar condiciones recomendables de operación para separar los compuestos biocidas de interés. En el análisis, se utilizaron herramientas y consideraciones de la Ingeniería del Equilibrio de Fases. En el caso del aceite de *T. minuta* se procuró separar la fracción de cetonas insaturadas (ocimenonas); en el caso del aceite de *S. officinalis* se planteó la purificación de la fracción de monoterpenos oxigenados, separándolos a la vez de los hidrocarburos y de los sesquiterpenos; en el caso del aceite de *M. piperita* se planteó la separación de mentona y mentol. La actividad biocida de las fracciones obtenidas experimentalmente a partir del aceite de *T. minuta* fueron ensayadas frente a dos parásitos: el gorgojo del maíz y el nemátodo del nudo de la raíz.

Título de la Tesis: “Extracción y fraccionamiento de biocidas de origen natural mediante el uso de fluidos supercríticos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Gañán, Nicolás A.

Directores: Brignole, Esteban A. - Zygadlo, Julio A.

Abstract

The fractionation of essential oils from local aromatic species using supercritical carbon dioxide was studied, in order to obtain compounds or fractions with biocidal activity. Three species were chosen: *Tagetes minuta*, *Salvia officinalis* y *Mentha piperita*. The essential oil was extracted by hydrodistillation and its composition determined by gas chromatography. As a part of this project, a lab-scale high-pressure experimental apparatus was built. With this equipment, measurements of solubility and composition in the supercritical phase were performed for each [CO₂ + essential oil] system at different pressure and temperature conditions (70–120 bar, 313–323 K), using a dynamic or gas saturated method. Semi-continuous fractionation experiments were also carried out in order to determine the effect of composition in the separation performance. With the experimental data a predictive thermodynamic model based on the group contribution equation of state (GC-EOS) was validated, after fitting the necessary parameters with data from other sources. With this model as background, and reducing the systems complexity in terms of two or three pseudo-components, simulations of multistage counter-current columns were carried out, analyzing the influence of the operation parameters (pressure, temperature, solvent-to-feed ratio, reflux ratio, etc.), in order to find recommended conditions for the separation of the biocidal components. In this analysis, phase equilibrium engineering tools and considerations were applied. In the case of *T. minuta*, the goal was to isolate the unsaturated ketones fraction (ocimenones); in the case of *S. officinalis* the goal was the separation of the oxygenated monoterpenes fraction from both the hydrocarbon and the sesquiterpene fraction; finally in the case of *M. piperita* the separation between menthone and menthol was proposed. The biocidal activity of the fractions obtained experimentally from *T. minuta* oil was tested against the corn weevil and the root knot nematode.