



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE ACEITES  
ESENCIALES A PARTIR DE SUS PROPIEDADES TÉRMICAS.**

**AUTORA: DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA**

**DIRECTOR: RODRÍGUEZ MAECKER, ROMAN, DR. PH.D.**

**LATACUNGA**

**2018**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el proyecto de investigación, **“PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE ACEITES ESENCIALES A PARTIR DE PROPIEDADES TÉRMICAS”** realizado por **DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 08 de marzo de 2018



ROMAN NICOLAY RODRIGUEZ MAECKERS  
DIRECTOR



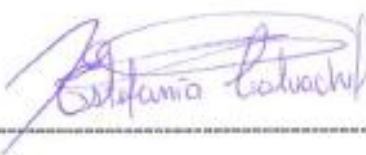
**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, **Daniela Estefania Calvache García**, con cédula de ciudadanía N° 1720929783 declaro que el presente proyecto de investigación, **“PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE ACEITES ESENCIALES A PARTIR DE SUS PROPIEDADES TÉRMICAS”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 08 de marzo de 2018



---

**DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA**  
C.C.:1720929783

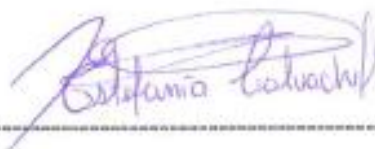


**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

Yo, **DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “**PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE ACEITES ESENCIALES A PARTIR DE SUS PROPIEDADES TÉRMICAS**” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 08 de marzo de 2018



-----  
DANIELA ESTEFANIA CALVACHE GARCÍA

C.C.:1720929783

## DEDICATORIA

La vida está llena de retos que a lo largo de nuestro desarrollo influyen en la caracterización como seres humanos y profesionales, es por eso que al concluir este desafío, dedico mi esfuerzo,

A

Dios quien me ayudó a cumplir con mi sueño.

Mis amados padres, quienes han sido mi total inspiración y motivación para obtener este logro.

Mis hermanos, son mis fieles compañeros a lo largo de toda esta travesía.

Mi sobrina, el ser dulce que llenó de alegría mi vida.

Mi ser especial, quien forjó en mí carácter y decisión.

Mi Tutor , quien ha fomentado disciplina, emprendimiento y densenvolvimiento.

Mis amigos, quienes han sido mis segundos hermanos.

## AGRADECIMIENTO

El esfuerzo va acompañado de solidaridad, este valor humano se refleja en personas que han aportado significativamente a este logro, por tal motivo mis más sinceros agradecimientos,

A

Dios, por ser un apoyo espiritual importante que me ha brindado luz en momentos de oscuridad y por darme la dicha de tener un hogar maravilloso.

Mis padres Fernandito y Marthita, por darme todo el amor y apoyo incondicional, son los seres que me han impulsado a ser una mujer con valores y de éxito, gracias por todo, son maravillosos, los amo.

Mis hermanos Paolita y Sebitas, les agradezco por fomentar en mí, sus enseñanzas y consejos para lograr mi superación en su totalidad.

Mi sobrina Emy, por brindarme su cariño y su dulzura, gracias por confiar en mí.

Mi ser especial Pablito, por haber sido la persona que me apoyó en todas las etapas de este logro, por compartir conmigo alegrías y tristezas y por brindarme todo su amor.

Mi tutor PhD. Román Rodríguez, por dedicar su tiempo en mí e impulsarme a tener nuevos retos que me permitan crecer personalmente, así como también ser un aporte para la sociedad.

Mi co-tutor Ing. David Luna, por compartir todos sus conocimientos y brindarme su apoyo tanto académico como moral.

Mis amigos Joha, José y Jona, por compartir conmigo innumerables experiencias que forjaron nuestra amistad y nos ayudaron a valorar varios aspectos personales.

Mi familia Abuelita, Tíos, y primos, por nunca dejarme sola y siempre expresarme su preocupación y cariño.

Mis profesores, gracias por compartir sus conocimientos y ayudarme a tener una visión clara para mi vida.

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>CARÁTULA.....</b>	<b>i</b>
<b>CERTIFICACIÓN.....</b>	<b>ii</b>
<b>AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....</b>	<b>iii</b>
<b>DEDICATORIA.....</b>	<b>v</b>
<b>AGRADECIMIENTO .....</b>	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDO .....</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE ECUACIONES .....</b>	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xvii</b>

**CAPÍTULO I**

<b>GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	1
1.2. Descripción del problema.....	2
1.3. Propuesta.....	3
1.4. Objetivos.....	4
1.4.1. Objetivo General.....	4
1.4.2. Objetivos Específicos.....	4

**CAPÍTULO II**

<b>FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>5</b>
2.1 Fundamentación Teórica.....	5
2.1.1. Aceites esenciales.....	5
2.1.3. Características químicas de los aceites esenciales.....	6

2.1.4.	Métodos de obtención de aceites esenciales. ....	8
a.	Destilación por arrastre de vapor de agua. ....	8
b.	Disolución en grasa (Enfleurage). ....	9
c.	Extracción mediante disolventes. ....	9
2.1.5.	Clasificación de aceites esenciales. ....	10
a.	De acuerdo a su consistencia. ....	10
b.	Por su Origen. ....	11
c.	Por la naturaleza química de los componentes mayoritarios. ....	11
2.1.6.	Aplicaciones de aceites esenciales. ....	12
2.1.7.	Aceites esenciales en el Ecuador. ....	12
2.1.8.	Técnicas de Análisis Térmico. ....	15
2.1.9.	Analizador Termogravimétrico (TGA). ....	17
a.	Características del equipo. ....	19
b.	Funcionalidad del equipo. ....	21
c.	Aplicaciones. ....	22
2.1.10.	Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). ....	23
a.	Características del equipo. ....	24
b.	Funcionalidad del Equipo. ....	26
c.	Aplicaciones. ....	27
2.1.11.	Propiedades Térmicas. ....	28
2.1.12.	Entalpía. ....	29
a.	Entalpía de Vaporización. ....	29
2.1.13.	Capacidad calorífica. ....	30
a.	Capacidad calorífica a volumen constante (Cv) ....	30
b.	Capacidad calorífica a presión constante (Cp). ....	31
2.1.14.	Cinética. ....	31
a.	Cinética de descomposición-vaporización. ....	32
b.	Cinética de descomposición química. ....	33



2.2.	Estado del Arte.....	34
------	----------------------	----

### **CAPÍTULO III**

	<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>38</b>
3.1	Materiales y equipos.....	38
3.1.1	Materiales.....	38
3.1.2	Equipos.....	38
3.2	Métodos.....	39
3.2.1	Recolección de aceites esenciales.....	39
3.2.2	Técnicas Calorimétricas.....	39
a.	Técnica aplicada en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	41

### **CAPÍTULO IV**

	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>44</b>
4.1.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	44
4.2.	Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). .....	52
4.3.	Propuesta de clasificación de aceites esenciales a partir de propiedades térmicas. ...	58

### **CAPÍTULO V**

	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>71</b>
5.1	Conclusiones.....	71
5.2	Recomendaciones.....	72
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>78</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Datos iniciales obtenidos de las curva TG y DTG del termograma proporcionado por el Analizador termogravimétrico para el aceite esencial de albahaca .....	46
Tabla 2.	Valores calculados a partir de la tabla 1, para la construcción del Gráfico de Arrhenius, para el aceite esencial de albahaca. ....	47
Tabla 3.	Cinética de evaporación para cada aceite esencial.....	50
Tabla 4.	Propiedades térmicas de aceites esenciales a partir de los termogramas del DSC. ....	56
Tabla 5.	Composición de cada aceite esencial .....	59
Tabla 6.	Clasificación de aceites esenciales en base al componente mayoritario de su composición.....	62
Tabla 7.	Energía de Activación (ascendente) de aceites esenciales.....	63
Tabla 8.	Entalpía de Vaporización de Aceites Esenciales .....	66
Tabla 9.	Clasificación de aceites esenciales en función de $E_a$ y $H_{vap}$ . ....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Grupos Funcionales presentes en aceites esenciales. ....	7
Figura 2 Método de destilación por arrastre de vapor de agua. ....	8
Figura 3 Aplicaciones de aceites esenciales en diferentes industrias. ....	12
Figura 4 Exportaciones de Ecuador de Aceites Esenciales.....	13
Figura 5 Importaciones de Ecuador de Aceites Esenciales.....	14
Figura 6 Principales técnicas de análisis térmico.....	15
Figura 7 Curva termogravimétrica de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ .....	17
Figura 8 Termograma diferencial y convencional. ....	18
Figura 9 Analizar Termogravimétrico. ....	19
Figura 10 Esquema de la termobalanza. ....	20
Figura 11 Tipos de formas de crisoles. ....	21
Figura 12 Preparación de la muestra.....	22
Figura 13 Termograma de un polímero. ....	24
Figura 14 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	25
Figura 15 Esquema de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). ....	25
Figura 16 Monitoreo del DSC.....	26
Figura 17 Aplicaciones DSC.....	27
Figura 18 Aceites Esenciales proporcionados por la empresa Isabrubotanik S.A. ....	39
Figura 19 Materiales utilizados para manipulación de Aceites Esenciales en el Analizador Termogravimétrico (TGA).....	41
Figura 20 Kit proporcionado por el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). ....	43

Figura 21 Balanza Analítica Boeco, modelo BBY 21 .....	43
Figura 22 Termograma TG (curva roja) y DTG (curva azul) del aceite esencial de albahaca.....	45
Figura 23 Gráfico de Arrhenius para el aceite esencial de albahaca.....	48
Figura 24 Termograma TG (curva roja) y DTG (curva azul) del aceite esencial de naranja. ....	52
Figura 25 Termograma DSC del aceite esencial de albahaca .....	54
Figura 26 Termograma DSC del aceite esencial de manzanilla .....	58
Figura 27 Energía de Activación (KJ/mol) de Aceites Esenciales .....	65
Figura 28 Entalpía de Vaporización de Aceites Esenciales .....	68

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Entalpía.....	29
Ecuación 2 Forma Diferencial de Entalpía .....	29
Ecuación 3 Clausis-Clapeyron .....	29
Ecuación 4 Langmuir .....	30
Ecuación 5 Antoine.....	30
Ecuación 6 Capacidad Calorífica a Volumen Constante .....	30
Ecuación 7 Calor a partir de cv .....	31
Ecuación 8 Capacidad Calorífica a Presión Constante .....	31
Ecuación 9 Entalpía a partir de cp.....	31
Ecuación 10 Velocidad de descomposición-vaporización.....	32
Ecuación 11 Velocidad de descomposición-vaporización para orden cero.....	33
Ecuación 12 Teoría de Arrhenius.....	33
Ecuación 13 Teoría de Arrhenius en forma logarítmica natural .....	33
Ecuación 14 Joseph. H. Flynn para orden n.....	34
Ecuación 15 Joseph. H. Flynn -Leo A. Wall incluida velocidad de calentamiento...	34
Ecuación 16 Pérdida de peso.....	34
Ecuación 17 Ecuación de Arrhenius .....	48
Ecuación 18 Constante cinética en función del peso con respecto al tiempo .....	48
Ecuación 19 Gráfica de Arrhenius.....	48
Ecuación 20 Ecuación de una recta.....	49

Ecuación 21 Valor de la Gráfica de Arrhenius .....	49
Ecuación 22 Ecuación para determinar $E_a$ .....	49
Ecuación 23 Ecuación para determinar $A$ .....	49

**ÍNDICE DE ABREVIATURAS.**

- A Factor de frecuencia.
- AE Aceite esencial.
- cp. Capacidad calorífica, a presión constante.
- °C Grados Centígrados
- DSC Calorímetro Diferencial de Barrido.
- Ea Energía de activación.
- Hvap Entalpía de evaporación.
- J Joule.
- K Grados Kelvin.
- T-ebu Temperatura de ebullición.
- T-evap Temperatura de evaporación.
- TGA Analizador termogravimétrico.

## RESUMEN

La materia prima ecuatoriana se exporta en grandes cantidades, lo cual disminuye el porcentaje de investigaciones que aportarían para aumentar la rentabilidad económica del país. En el Ecuador se han realizado investigaciones para obtener aceites esenciales utilizando diferentes técnicas de producción pero no se ha tomado en cuenta el enfoque térmico pertinente para la caracterización de los mismos. El papel que tienen los aceites esenciales aumenta a medida que se van descubriendo nuevas formas de aplicación, y el desarrollo de la sociedad ha demandado que se implementen sustancias alternativas en la mayoría de productos de consumo, pero solicitando información precisa acerca de las propiedades que tienen dichas sustancias. El estudio de las moléculas que poseen los aceites esenciales permite la manipulación y diferenciación para ser ocupados en algunas manufacturas como alimenticia, farmacéutica, y cosmética. En este proyecto, mediante la evaluación de las propiedades térmicas de los aceites esenciales se pudo proponer una posible clasificación. Las propiedades térmicas que se analizaron fueron energía de activación, frecuencia de colisiones, calor específico, entalpía de vaporización, temperatura de ebullición, temperatura de evaporación y tipo de reacción; para lo cual se utilizó el Analizador Termogravimétrico (TGA) y Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC); las variables que intervinieron en estos procesos fueron velocidad de calentamiento (10 °C/min), flujo de temperatura (20-900 °C), masa inicial (7,5 µl), masa final (depende de cada aceite esencial), y puntos de inflexión de cada curva térmica. La propuesta de clasificación de aceites esenciales está en función de la volatilidad (Energía de activación y entalpía de evaporación), en donde se diferenció tres grupos, volatilidad alta, media y baja.

### **PALABRAS CLAVE:**

- **ACEITES ESENCIALES**
- **ANÁLISIS TÉRMICOS**
- **PROPIEDADES TÉRMICAS**
- **CLASIFICACIÓN DE ACEITES ESENCIALES**



## ABSTRACT

The Ecuadorian raw material is exported in large quantities, which decreases the percentage of research that would contribute to increase the economic profitability of the country. In Ecuador, research has been carried out to obtain essential oils using different production techniques, but the relevant thermal approach for their characterization has not been taken into account. The role of essential oils increases as new forms of application are discovered, and the development of society has demanded that alternative substances be implemented in most consumer products, but requesting precise information about the properties they have. said substances. The study of the molecules that possess the essential oils allows the manipulation and differentiation to be occupied in some manufactures such as food, pharmaceutical, and cosmetics. In this project, by evaluating the thermal properties of essential oils, a possible classification could be proposed. The thermal properties that were analyzed were activation energy, frequency of collisions, specific heat, enthalpy of vaporization, boiling temperature, evaporation temperature and type of reaction; for which the Thermogravimetric Analyzer (TGA) and Differential Scanning Calorimeter (DSC) were used; the variables that intervened in these processes were heating rate ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), temperature flow ( $20\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), initial mass ( $7.5\text{ }\mu\text{l}$ ), final mass (depends on each essential oil), and inflection points of each thermal curve. The proposed classification of essential oils is a function of volatility (Activation energy and enthalpy of evaporation), where three groups were distinguished, high, medium and low volatility.

### KEYWORDS:

- **ESSENTIAL OILS**
- **THERMAL ANALYSIS**
- **THERMAL PROPERTIES**
- **CLASSIFICATION OF ESSENTIAL OILS**

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1. Introducción.

Los primeros estudios realizados para la obtención de aceites esenciales se realizaron aproximadamente hace 3500 años A.C., cuando el hombre utilizaba ciertas especies para la cocción de sus alimentos, como elementos curativos, cicatrizantes, entre otros; y es desde esa época que el ser humano primitivo tuvo que desarrollar sus habilidades sensorio-intuitivos para lograr la supervivencia. Algunas civilizaciones como los egipcios, griegos, romanos y chinos han tenido una gran incidencia en el desarrollo de la aromaterapia, y se han destacado grandes investigadores. (Castañeda, Muñoz, Martínez, & Stanschenko, 2007).

La determinación de las propiedades térmicas de aceites esenciales no se han desarrollado de manera global, sino que las investigaciones realizadas han tenido enfoques diferentes, como por ejemplo el estudio de la composición química, densidad, y velocidad de reacción. Sin embargo, con la actualización de la tecnología se desarrollaron varios instrumentos que sirvieron para proponer estudios profundos de estas sustancias; así fue que en el año de 1966 Joseph H. Flynn determinó la energía de activación a partir de una curva térmica originada de un equipo llamado Analizador Termogravimétrico y gracias a esta apertura de investigación, se fueron incorporando nuevos análisis para caracterizar de manera específica a los aceites esenciales.

Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura de algunos materiales orgánicos e inorgánicos (Sandoval, Rodríguez, & Fernández, 2005). La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de ellas, los estudios realizados utilizando este proceso han sido significativos para medir las variaciones energéticas asociadas a los cambios físicos y químicos en las partículas. En 1992 se determinó la importancia de este método en el campo de la Ciencia de los Materiales, y esto condujo a realizar una serie de análisis para mejorar los productos obtenidos en casi todas las industrias. (Suriñach, Baró, Bordas, Clavaguera, &

Clavaguera-Mora, 1992). La utilización del DSC en aceites esenciales es reconocida actualmente porque se han realizado investigaciones que mejoran el medio ambiente.

El estudio de análisis térmicos proporciona características únicas que son indispensables para la diferenciación entre productos. La exposición de estos conocimientos se desarrolla velozmente y los resultados están contribuyendo a la mejora local. Actualmente la mayoría de industrias buscan satisfacer las necesidades del consumidor, pero obligadas a cumplir normas que permiten cuidar y conservar el medio ambiente. La utilización de aceites esenciales en dichas manufacturas contribuye con dicha obligación.

El estudio del comportamiento térmico de aceites esenciales no se ha realizado de manera clara, sino que se han realizado por separado, es decir investigaciones anteriores han utilizado solamente una técnica calorimétrica o técnicas empíricas basándose en algunas suposiciones; pero en este tema se emplea dos técnicas calorimétricas que permitirán proponer una clasificación de estas sustancias.

## **1.2. Descripción del problema.**

Los procesos y operaciones involucrados en cada industria son indispensables para determinar la economía de un sector específico. El impulso a la utilización de nuevas materias verdes permite significativamente reemplazar productos convencionales que están afectando tanto al ser humano como al medio ambiente.

Los aceites esenciales en el mercado internacional tienen una gran importancia, debido a los múltiples usos que han tomado posesión dentro de las industrias. Ecuador está determinando estrategias para posesionarse en diferentes mercados ya que existe en el suelo una gran variedad de productos únicos que pueden ser comercializados en la mayoría de países.

El estudio de las moléculas que poseen los aceites esenciales ha dado como resultado la manipulación y diferenciación para ser ocupados en algunas manufacturas. Los aceites esenciales poseen varias propiedades y dependiendo de éstas varían su aplicabilidad; dentro de este grupo de características se encuentra la volatilidad, que es la velocidad a la cual un aceite esencial se evapora cuando se encuentra expuesto al

aire. Las investigaciones para poder calcular este parámetro no se han realizado aún, ya que los índices de evaporación requieren modelos matemáticos y medidas exactas que puedan demostrar y afianzar como se produce dicho proceso. El cálculo de esta propiedad permitirá plantear una clasificación cuantitativa de aceites esenciales.

Adicionalmente se debe tomar en cuenta que Ecuador cuenta con varias empresas que se dedican a la elaboración de aceites esenciales, y la importancia de realizar esta investigación radica en realizar nuevos estudios que permitan mejorar dichos productos nacionales en cuanto a calidad y uso; para aumentar la productividad nacional, y generar exportaciones masivas a nivel mundial.

Es importante mencionar que a través de esta propuesta se está cumpliendo con el eje de la matriz productiva en la que establece la “Diversificación productiva basada en el desarrollo de industrias estratégicas-refinería, astillero, petroquímica, metalurgia y siderúrgica y en el establecimiento de nuevas actividades productivas-maricultura, biocombustibles, productos forestales de madera que amplíen la oferta de productos ecuatorianos y reduzcan la dependencia del país”, permitiendo mejorar la producción del país a través del conocimiento y talento humano. (Senplades, 2012).

El presente trabajo proporciona información nueva que permite caracterizar y seleccionar aceites esenciales de manera precisa; para ser utilizados y aprovechados en diferentes industrias como primera instancia de manera local, ya que la materia prima requerida para realizar dichos productos se encuentra disponible en el país.

### **1.3. Propuesta.**

El trabajo de investigación se basa en estudiar las propiedades térmicas de aceites esenciales para tener una clasificación de manera cuantitativa y distribuirlos en forma eficaz en diferentes industrias como farmacéuticas, perfumería, alimenticia, química, petroquímica, textil, entre otras.

Para llevar a cabo dicha propuesta es necesario efectuar una revisión bibliográfica de aceites esenciales, en cuanto a su obtención, propiedades, aplicaciones, producción nacional e internacional, y estudios previos para tener en

cuenta la información proporcionada hasta la actualidad.

Se analizará los resultados para proponer la clasificación con sus respectivas aplicaciones en diferentes industrias.

#### **1.4. Objetivos.**

##### **1.4.1. Objetivo General.**

- Proponer la clasificación de aceites esenciales a partir de sus propiedades térmicas por medio del Analizador Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

##### **1.4.2. Objetivos Específicos.**

- Analizar en el TGA la cinética de evaporación mediante las curvas térmicas TG y DTG proporcionadas en el análisis para cada aceite esencial.
- Analizar en el DSC el calor específico, tipo de reacción y entalpía de vaporización mediante el termograma térmico proporcionado por el software del equipo.
- Proponer una clasificación de los aceites esenciales en base a los resultados obtenidos.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE

#### 2.1 Fundamentación Teórica.

##### 2.1.1. Aceites esenciales.

Los aceites esenciales son sustancias químicas volátiles que se encuentran constituidas por varias moléculas orgánicas como hidrocarburos (compuestos terpénicos), alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres y fenoles (Zekaria, 2006); los cuales son producidos por canales secretores de las plantas, es decir, lugares donde la planta origina estas sustancias de manera interna (secreción interna) o externa (secreción externa); es así que se pueden localizar en las flores, en las hojas, en la raíz, en todo el árbol, en las cáscaras de los frutos, y en las resinas que exuden. (Peña, 2011). Las propiedades que poseen cada aceite dependen de factores como el lugar de origen, el hábitat en que se desarrolle, el momento de la recolección, el método de extracción, entre otras.

Se llaman aceites por su naturaleza física y porque su consistencia es bastante parecida a la de los aceites grasos (aceites fijos), pero se distinguen de ellos, ya que al dejar caer unas gotas de aceite esencial sobre una superficie, estas se volatilizan fácilmente sin dejar ninguna huella, ni mancha grasosa. (Cadavid & de Jesus, 2010)

El nombre de cada aceite esencial proviene de la misma designación de la planta de origen; en algunos casos se puede extraer de diferentes partes de la planta el aceite, por lo que el nombre varía. Adicionalmente para algunos nombres es necesario emplear la nomenclatura botánica para evitar confusiones. (Judd, Campbell, Kellogg, Stevens, & Donoghue, 1999)

Durante la vida útil de los aceites esenciales, el proceso de almacenamiento es importante, ya que pueden sufrir alteraciones ya sea por rancidez o polimerizaciones, por ello se debe tomar las precauciones necesarias, en este caso, estas sustancias deben

estar separadas del agua o estar refrigeradas.(Flores, 2010)

### **2.1.2. Características físicas de los aceites esenciales.**

Las propiedades físicas de los aceites esenciales engloban varias características que permiten diferenciarlas entre sí. Una diferencia significativa es que poseen olor penetrante y pronunciado; son de aspecto oleoso, tienen un sabor caustico, dulce o amargo. La mayoría tienen densidades inferiores a la del agua, es decir, debajo del 1 g/cm<sup>3</sup>.

Constituyen del 0,1 al 1% del peso seco de la planta. Son líquidos con escasa solubilidad en agua, solubles en alcoholes y en disolventes orgánicos. Cuando están frescos, y a temperatura ambiente, son incoloros, debido a que cuando se oxidan se resinifican y toman un color amarillento oscuro. (López Luengo, 2004)



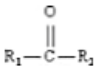
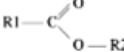

Los aceites esenciales son volátiles, es decir, pasan fácilmente de estado líquido a estado gaseoso a temperatura ambiente o mayor. Son ópticamente activos; presentan peso específico de 0,8 a 2,0 a temperatura de 15 °C; los puntos de ebullición se encuentran dentro del rango de 150 a 300 °C; el índice de refracción de 1,45 a 1,5. Cabe mencionar que se alteran fácilmente bajo la acción de la luz, tornándose oscuros y modificando su perfume.(Cadavid & de Jesus, 2010)

La ruptura de las glándulas del aceite esencial, o simplemente la exposición al calor, ayuda a emitir estos olores de esencias volátiles. Esta característica es importante ya que en época de verano se pueden obtener mayores fragancias. Existen pocas plantas que florecen en invierno, y esto ocurre porque el aire es más denso, produciendo que las moléculas se muevan a menor velocidad; dando como resultado que los aceites sean menos evaporables y por ende sea más difícil percibir su olor. (Loughran & Bull, 2000)

### **2.1.3. Características químicas de los aceites esenciales.**

La composición de los aceites esenciales abarcan dos grandes grupos, el primero se encuentra constituido por compuestos no terpenoides, es decir sustancias alifáticas de cadena corta, sustancias aromáticas, sustancias que poseen en su estructura azufre y sustancias nitrogenadas; es importante tener en cuenta que estas

moléculas no tienen mucha importancia en relación a los terpenoides en cuanto a usos y aplicaciones. Por otro lado, el segundo grupo está formado por compuestos denominados terpenos, los cuales están constituidos por monoterpenos ( $C_{10}$ ), sesquiterpenos ( $C_{15}$ ) y los diterpenos ( $C_{20}$ ). Según los grupos funcionales que presenten se obtienen características específicas de los aceites. En la figura 1, se puede visualizar dichos grupos. (Van Ginkel, 2003)

Compuesto	Grupo funcional	Ejemplo	Propiedades
Alcohol		Mentol, geraniol	Antimicrobiano, antiséptico, tonificante, espasmolítico
Aldehído		Citral, citronelal	Espasmolítico, sedante, antiviral
Cetona		Alcanfor, tuyona	Mucolítico, regenerador celular, neurotóxico
Éster		Metil salicilato	Espasmolítico, sedativo, antifúngico
Éteres	-C - O - C -	Cineol, ascaridol	Expectorante, estimulante
Éter fenólico	Anillo - O - C	Safrol, anetol, miristicina	diurético, carminativo, estomacal, expectorante
Fenol		Timol, eugenol, carvacrol	Antimicrobiano Irritante Estimulante inmunológico
Hidrocarburo	Sólo contiene C y H	Pineno, limoneno	Estimulante descongestionante antivírico, antitumoral

**Figura 1 Grupos Funcionales presentes en aceites esenciales.**

Fuente: (Escudero, 1999)

En la figura 1, se puede observar que los hidrocarburos son compuestos que contienen carbono e hidrogeno en su estructura, estas moléculas están presentes de forma mayoritaria en los aceites esenciales, por ejemplo en el limoneno. En cuanto a los aldehídos, son compuestos muy reactivos, que están localizados principalmente en cítricos formando una molécula llamada citral. Por otro lado existen compuestos que se encuentran de manera escasa en algunos aceites esenciales, es el caso de los fenoles, los más representativos son el timol y el carvacrol, que se localizan en tomillos y orégano. (Pengelly, 2004)

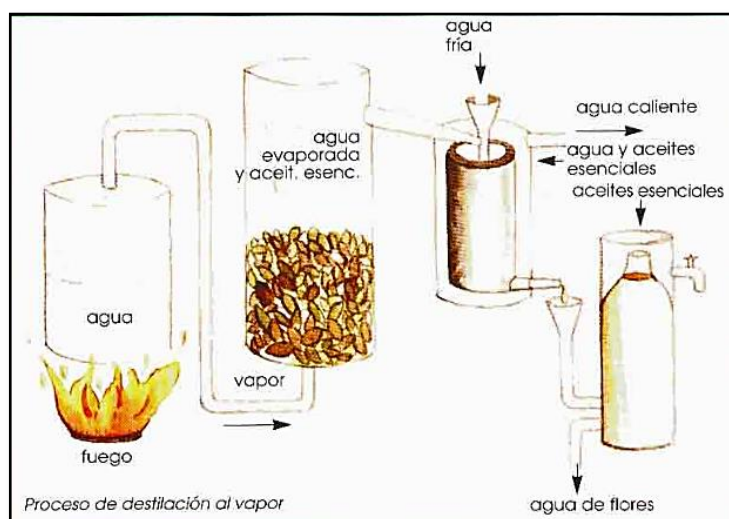


#### 2.1.4. Métodos de obtención de aceites esenciales.

Existen diversas técnicas que varían según la parte de la planta que se trata, su fragilidad y sus características botánicas. En los países de China y Persia la extracción de aceites se practicaba hace miles de años. Existen indicios que los egipcios hace 4000 años ya sabían extraer el aceite de la madera del cedro, utilizando un método convencional que consistía en colocar la muestra en un jarrón de arcilla, y elaborar una rejilla con hilos de lana para colocársela en la superficie del jarrón; cuando se suministraba calor al recipiente el aceite se evaporaba y se impregnaba en la lana para posteriormente ser prensada y así obtener la esencia. La maceración es otro método que se utilizaba en la antigüedad para extraer el aceite esencial; consistía en sumergir la planta en aceite caliente, dejar reposar durante unos minutos y finalmente filtrar la muestra para ser almacenada en recipientes de arcilla (Padrini & Lucheroni, 2000). En la actualidad se practican tres métodos importantes para la extracción del aceite esencial, estos son:

##### a. Destilación por arrastre de vapor de agua.

Este proceso se utiliza cuando en los aceites esenciales predomina una molécula volátil, y ésta se transporta con mayor facilidad a través de las partículas de vapor de agua en movimiento, adicionalmente (GUTIÉRREZ). En la figura 2, se visualiza dicho método.



**Figura 2 Método de destilación por arrastre de vapor de agua.**

**Fuente:** (Padrini & Lucheroni, 2000)

El proceso de destilación consiste en separar dos líquidos inmiscibles mediante una vaporización a temperaturas inferiores a las de ebullición de los componentes a separar; es así que, en la ilustración 2, la muestra vegetal se coloca en una rejilla para no degradar al aceite, la cual está situada en la parte superior en donde hierve el agua, cuando las partículas de vapor ascienden arrastran con ellas la esencia y se dirigen a un recipiente refrigerante en donde la temperatura desciende y provoca la separación de las moléculas oleosas de las partículas de vapor, las mismas que sufren un proceso de condensación, en decir pasan a estado líquido. En este caso el aceite flota sobre el agua ya que es más ligero y presenta diferente peso específico; finalmente para obtener el aceite puro se utiliza un grifo para evacuar el hidrolato (agua de flores) obtenida en el proceso. Cabe recalcar que este método es económico, asegura que no exista un recalentamiento del aceite y requiere equipos fácilmente utilizables. (GUTIÉRREZ; Padrini & Lucheroni, 2000)

#### **b. Disolución en grasa (Enfleurage).**

Por lo general esta técnica es utilizada cuando se desea extraer el aceite esencial de flores u hojas aromáticas, como por ejemplo del jazmín, rosa, azahar, entre otras. Tiene como principio absorber los aromas debido a que las grasas disuelven los aceites; el proceso consiste en colocar cierta cantidad de flores sobre una superficie de grasa durante algunos días en donde la esencia es solubilizada en el aceite que actúa como vehículo extractor; inicialmente se obtiene una mezcla de aceite esencial y grasa la cual es separada a continuación por métodos físico-químicos, una de las técnicas empleadas radica en lavar con alcohol para quitar las esencias absorbidas en donde el alcohol se evapora, para finalmente obtener aceite esencial altamente concentrado. Este es un método muy eficaz y de elevados costos, pero se utiliza con frecuencia por las industrias dedicadas a la elaboración de perfumes. (A. Martínez, 1996; Palomarez Ardila & Perdomo Acevedo, 2015)

#### **c. Extracción mediante disolventes.**

Esta técnica se originó como un proceso por lotes (batch) en Europa en 1870, y a partir de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron avances tecnológicos que permitieron emprender sistemas de extracción continua para obtener un proceso de calidad en materiales oleaginosos de bajo contenido de aceite. Los procesos basados

en extracción por solvente consisten comúnmente en realizar extracciones sucesivas del material oleaginoso previamente quebrado, laminado, molido o prensado, mediante lavados en contracorriente con diferentes solventes (Grasso, 2013).

Es trascendental conocer que la selectividad de los disolventes orgánicos dependen de características como: baja solubilidad en agua, poseer alta capacidad de solvatación hacia la sustancia que se va a extraer y tener bajo punto de ebullición para facilitar su eliminación posterior. (Albarracín Montoya & Gallo Palma, 2003)

La aplicación de esta técnica en aceites esenciales se fundamenta en colocar la muestra seca y molida en contacto con un disolvente orgánico (alcohol, cloroformo, hexano, entre otros); estos solventes solubilizan la esencia pero al mismo tiempo solubilizan y extraen otras sustancias que pueden ser grasas o ceras, dando como resultado la obtención de un producto denominado oleorresina. Es importante destacar que este proceso se realiza a escala de laboratorio, ya que a nivel industrial resulta costoso por el valor del disolvente, el aceite no es totalmente puro y adicionalmente se corre el riesgo de explosión o incendio. (Peredo, Palou, & López, 2009)

#### **2.1.5. Clasificación de aceites esenciales.**

La clasificación de aceites esenciales se basa en tres criterios, dependiendo de la consistencia, del origen y naturaleza química de los componentes mayoritarios.

##### **a. De acuerdo a su consistencia**

Los aceites esenciales pueden ser:

- **Esencias fluidas.-** Son líquidos volátiles a temperatura ambiente.
- **Bálsamos.-** Se caracterizan por tener un alto contenido de ácido benzoico y cinámico, tiene una consistencia más espesa, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización.
- **Resinas.-** Son productos amorfos sólidos o semisólidos de naturaleza química compleja, estos aceites pueden ser de origen fisiológico o fisiopatológico.

- **Oleorresinas.-** Tienen el aroma de las plantas en forma concentrada y son típicamente líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas, generalmente son mezclas homogéneas de resinas y aceites esenciales; Se utilizan extensamente para la sustitución de especias de uso alimenticio y farmacéutico por sus ventajas.
- **Gomorresinas.-** Como su nombre lo describe, son extractos naturales obtenidos de un árbol o planta; están compuestos por mezclas de gomas y resinas. (A. Martínez, 1996; ZAMBRANO DELGADO & DEL VALLE SOLORZANO, 2015)

#### **b. Por su Origen**

De acuerdo a su origen los aceites esenciales pueden ser naturales, y sintéticos.

- **Naturales.-** Este grupo está conformado por aceites que se obtienen directamente de la naturaleza y que no sufren ningún tipo de proceso o transformación, por tal motivo tienen un costo sumamente elevado.
- **Sintéticos.-** Generalmente la obtención de aceites esenciales sintéticos requieren procesos químicos (síntesis química) para su obtención; y por lo tanto son económicamente viables.(Bermudez, 2009; González Villa, 2004)

#### **c. Por la naturaleza química de los componentes mayoritarios**

La compleja composición de los aceites esenciales permite realizar una clasificación de acuerdo al componente químico dominante; es así que existen:

- **Aceites esenciales monoterpenoides.-** Es decir aceites que tienen en su estructura diez átomos de carbono (C<sub>10</sub>).
- **Aceites esenciales sesquiterpenoides.-** Se caracterizan por estar constituidos de quince átomos de carbono (C<sub>15</sub>).
- **Aceites esenciales fenilpropanoides.-** Estos compuestos son ricos en fenilpropanos, es decir con nueve átomos de carbono (C<sub>9</sub>).(Cerpa, Mato, & Cocero, 2007; Sánchez, 2006)

### 2.1.6. Aplicaciones de aceites esenciales.

Las aplicaciones de aceites esenciales han ido tomando protagonismo en diferentes industrias. En la antigüedad tenían mayor enfoque en la aromaterapia; es decir, era un tipo de medicina alternativa para curar ciertas dolencias (Tisserand & Borges, 1994). A medida que se fue desarrollando la tecnología, las industrias empezaron a innovar nuevos productos, para los cuales necesitaban algunas esencias para obtener mayor valor agregado a sus productos finales.

Actualmente la mayoría de manufacturas requieren la presencia de aceites esenciales como es el caso de industria alimenticia para conservar alimentos; se utilizan con frecuencia en la industria farmacéutica, en donde los aceites actúan como antiinflamatorios o antisépticos; entre otras (Bermudez, 2009). En la figura 3 se muestra la aplicación de los aceites esenciales dentro de las diferentes industrias.

APLICACIONES DE ACEITES ESENCIALES EN LAS INDUSTRIAS			
Industrias que requieren aceites esenciales para:			
Fragancias	Aromas o sabores	Actividades químicas	Medicina complementaria
Perfumes	Alimentos: confitería	Biosidas: bactericidas e insecticidas	Antiséptico
Cosméticos	Lácteos	Disolventes	Antiparasitaria
Aseo y limpieza	Cárnicos	Petroquímicos: se utilizan los terpenos como vehículos de flotación y lubricantes.	Con efecto sobre el sistema nervioso central
Plásticos	Condimentos		Con efecto sobre el sistema respiratorio
Textiles	Bebidas		Antiinflamatorios
Pinturas			
Papelería			

**Figura 3 Aplicaciones de aceites esenciales en diferentes industrias.**

Fuente: (Cadavid & de Jesus, 2010; Flores, 2010)

### 2.1.7. Aceites esenciales en el Ecuador.

Ecuador se encuentra en un área geográfica rica en especies vegetales, lo cual permite realizar varios estudios que puedan ser útiles para el desarrollo del país

utilizando dichas plantas. Actualmente se han implementado estrategias que motivan a desarrollar nuevas investigaciones con el uso de la tecnología disponible en el país.

Las plantas medicinales, su uso y potencial para la exportación es un tema que ha tomado fuerza últimamente en el Ecuador. Se estima que en el país son conocidas aproximadamente 500 especies de plantas entre medicinales y aromáticas, de ellas 228 son registradas como las más utilizadas y unas 125 como las más comercializadas. (Aparicio Baidal & Calle Benites, 2011)

Existen varias empresa que se dedican a la elaboración de aceites esenciales como Isabrubotanik S.A., Biocolm, Bio Pro, Inexa, entre otras , pero la mayoría de ellas tienen como objetivo principal exportar dichos productos de manera masiva y así generar mejores oportunidades para el Ecuador. Se tiene datos registrados que detallan las exportaciones desde el año 2012 hasta el 2015; la figura 4, registra dicha información.

Fecha País Importador	2012	2013	2014	2015
México	44.565	12.373		
Perú	17.929.694	9.627.464	3.810.956	292.432
Colombia	14.177.988	7.970.585	2.679.243	819.579
Estados Unidos	106.453	386.579	1.988.924	478.749
Venezuela	722.668		13.607	
Cuba	665.130	255.743	223.238	60.375
Desconocido	3.922	1.056.433	856.447	136.725
Bolivia	570.496	194.034	89.694	5.161
Panamá	415.390	67.808	131.878	36.628
Países Bajos	154.840	76.516	219.691	50.802
Otros	1.590.735	767.472	87.620	24.664
<b>Total</b>	<b>36.381.883</b>	<b>20.415.006</b>	<b>10.101.300</b>	<b>≠ 1.905.113</b>

**Figura 4 Exportaciones de Ecuador de Aceites Esenciales.**

**Fuente:** (ZAMBRANO DELGADO & DEL VALLE SOLORZANO, 2015)

Las exportaciones realizadas durante los años que detalla la Ilustración 4, indica que las cantidades totales de exportación han ido disminuyendo, ya que la materia prima como tal, ha salido del país de manera virgen y esto ha llevado a que la elaboración de productos terminados que en este caso son aceites esenciales se

reduzca; no obstante, se debe destacar que existen actualmente nuevas ideas para incrementar esta industria, y así potencializar el mercado interno y por ende al país.

Por otro lado la mayoría de productores de aceites esenciales buscan disminuir la cantidad de importaciones que realiza el país; y en la figura 5 se puede observar el volumen que ha adquirido Ecuador durante los últimos años.

Fecha País Exportador	2012	2013	2014	2015
Colombia	142.557.512	152.816.247	115.821.072	13.333.246
México	50.823.137	47.673.692	49.780.791	9.535.488
Estados Unidos	26.197.651	21.036.116	23.769.515	4.070.582
Perú	22.064.765	23.217.117	19.183.462	1.594.492
Panamá	13.046.493	17.168.150	14.824.098	2.441.159
Chile	7.360.620	12.169.639	15.082.217	2.037.061
Desconocido	223.475	7.031.478	24.295.904	8.613.533
España	8.709.569	5.452.990	5.461.100	1.197.673
Brasil	7.445.873	5.735.009	5.761.445	615.192
Italia	6.081.644	4.679.668	4.419.738	809.294
Otros	37.526.050	25.153.502	22.494.303	4.235.546
<b>Total</b>	<b>322.036.789</b>	<b>322.133.608</b>	<b>300.893.646</b>	<b>≠ 48.483.264</b>

**Figura 5 Importaciones de Ecuador de Aceites Esenciales.**  
Fuente: (ZAMBRANO DELGADO & DEL VALLE SOLORZANO, 2015)

La figura 5, presenta las importaciones que se han realizado en Ecuador, siendo notorio que la mayoría de movimientos de mercado pertenecen a países latinoamericanos, con la excepción de España e Italia.

La economía ecuatoriana recientemente está basada en cuatro pilares principales, estos son: la diversificación productiva, agregación de valor en la producción existente, sustitución selectiva de importaciones con bienes y servicios, y finalmente fomentar las exportaciones de productos nuevos. Las características nombradas anteriormente permitirán al país utilizar los recursos naturales así como también los recursos intelectuales basados en la participación de toda la población, para generar nuevos avances productivos y así mejorar la calidad de vida ecuatoriana y por ende de los países involucrados en este mercado. (Ecuador, 2009)

### 2.1.8. Técnicas de Análisis Térmico.

El propósito de estas metodologías es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico, llamadas termogramas, en donde se pueden visualizar picos, discontinuidades, cambios de pendientes, entre otros, para relacionar los eventos térmicos de la muestra. (Manals-Cutiño, Penedo-Medina, & Giralt-Ortega, 2011)

Se pueden distinguir varios métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. En la figura 6, se observan algunas de ellas.

Property under study	Method	Abbreviation (Remarks)
Temperature	Heating/Cooling Curve Analysis	
Temperature difference	Differential Thermal Analysis	DTA
Heat	Calorimetry	(Needs an extensive sub-classification system because of the variety and variability of calorimetric techniques)
	Differential Scanning Calorimetry	DSC
Mass	Thermogravimetric Analysis	TGA
	Thermogravimetry	TG
Dimension/mechanical properties	Thermomechanical Analysis	TMA (See sub-classification)
Pressure	Thermomanometric Analysis	
Electrical properties	Thermoelectrical Analysis	TEA (See sub-classification)
Magnetic properties	Thermomagnetic Analysis	
Optical properties	Thermooptical Analysis	TOA (See sub-classification)
Acoustic properties	Thermoacoustic Analysis	TAA (See sub-classification)
Chemical composition/ crystalline structure/ microstructure		(See sub-classification)

**Figura 6 Principales técnicas de análisis térmico.**

Fuente: (Cheng, 2002)

Las características que se deben tomar en cuenta para realizar un análisis térmico son las siguientes (Carrasco & Isabel, 2013):

- Se pueden analizar muestras que tengan formas físicas diferentes, como: sólidas, líquidas, en gel, en polvo, gránulos, fibras, telas, film, entre otras.



- Generalmente el peso requerido para el análisis térmico comprende entre 0,1µg a 10mg.
- Se usa una programación determinada de temperatura y condiciones necesarias en el proceso de análisis de la muestra.
- Dependiendo al tipo de análisis que se programe, puede durar minutos e inclusive horas.
- La atmósfera que se utiliza en este tipo de técnicas es seleccionada por el analista en conjunto a las características anteriormente nombradas.

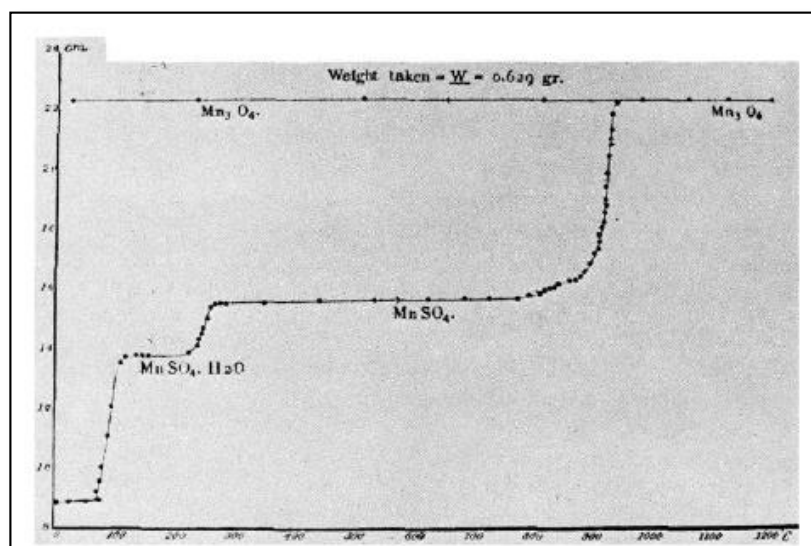
Las técnicas de análisis térmico son muy versátiles, lo que implica que existe una amplia gama de fenómenos que pueden ser estudiados a partir de ellos; son aplicables en campos como ciencia, tecnología de polímeros, catálisis, industria farmacéutica, ciencia de materiales, industria metalúrgica, tecnología de materiales carbonosos, petrología, entre otros (ALVARADO VAZQUEZ, 2008). Específicamente se puede analizar:

- Caracterización de materiales.- se realiza mediante la determinación de temperatura de transición vítrea que normalmente es calculada en polímeros, materiales cerámicos y vidrios.
- Determinación de datos térmicos.- calor específico, conductividad térmica, calor de fusión, puntos de fusión y ebullición de sustancias.
- Análisis cualitativo y cuantitativo.- para estos análisis se usa los termogramas obtenidos después de que la muestra fue analizada; el análisis cualitativo permite identificar netamente a la muestra, mientras que el análisis cuantitativo determinan la cantidad presente de cada componente en la sustancia analizada.
- Control de calidad o ensayos de pureza.- para identificar este parámetro el análisis se basa en el pico resultante del termograma mientras más agudo sea el pico mayor pureza tendrá la muestra.

Existen dos técnicas importantes para realizar análisis térmicos, el primer método se denomina Termogravimetría (TG) en donde, los cambios en peso predominan la configuración de la técnica; está también el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), los cuales se caracterizan por presentar cambios de energía fundamentales. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia. (L. R. Martínez, 2006)

### 2.1.9. Analizador Termogravimétrico (TGA).

El primer indicio del desarrollo de la técnica de termogravimetría, fue en el año de 1915 por el japonés Kôtarô Honda, quien detectó los cambios de masa durante cierto rango de temperatura a la cual era sometida la muestra, utilizando una balanza que tenía un brazo de cuarzo y otro de porcelana, obteniéndose así la primera curva térmica de sulfato de magnesio tetrahidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); en la figura 7 se observa el termograma del análisis. Años más tarde, el profesor Guichard en 1923, mejora la técnica propuesta por el japonés, adicionando la inmersión de la muestra en una atmósfera predeterminada de un gas. Estos acontecimientos anteriormente nombrados sentaron las bases necesarias para fundamentar la técnica de termogravimetría que se conoce hasta la actualidad. (Cheng, 2002; Urrutia)



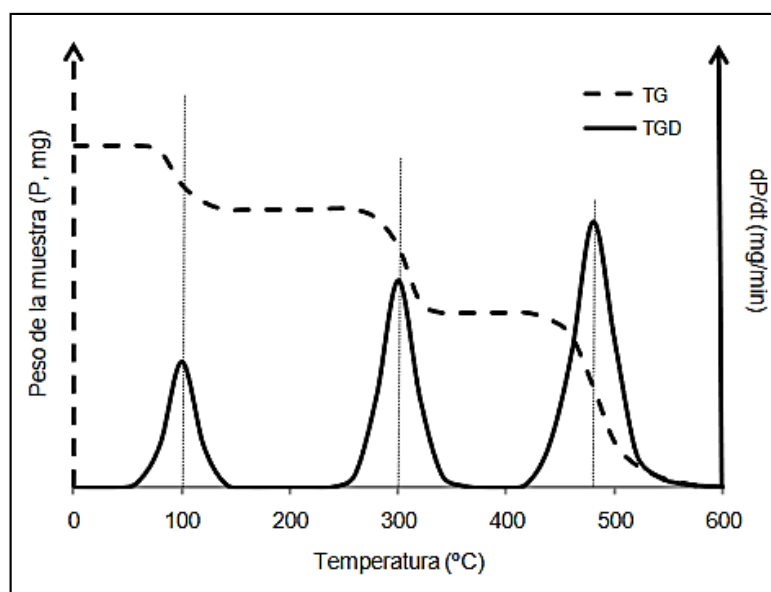
**Figura 7 Curva termogravimétrica de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

Fuente: (Cheng, 2002)

Las siglas TGA hacen referencia a la terminación en inglés “*thermal gravimetric analysis*” y se define como la técnica en la cual se mide la variación de masa de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede ser isoterma en el cual se mantiene la temperatura constante durante un tiempo determinado o dinámico que se refiere a mantener el proceso de calentamiento a una velocidad constante. Es importante destacar que la atmósfera en la que se realizan las medidas puede ser oxidante (aire) o inerte ( $N_2$ , He). (Volonté & Quiroga, 2013)

Este método genera una curva de descomposición térmica, llamada también termograma, en el que se registra la representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o temperatura. Se suelen distinguir tramos horizontales en los cuales el peso permanece constante y tramos en donde la pendiente desciende indicando la velocidad de pérdida de peso.

Cuando se utiliza esta técnica con frecuencia se suele determinar un termograma diferencial (TGD), que consiste en derivar las curvas térmicas en función del tiempo o de la temperatura; es decir, las curvas TGD relacionan la velocidad de pérdida de peso con la temperatura. Para tener claro esta descripción, la figura 8 proporciona dicha información.



**Figura 8 Termograma diferencial y convencional.**

Fuente: (Volonté & Quiroga, 2013)

En la figura 8, se aprecia que el TG (línea punteada) proporciona un cambio de masa en relación al tiempo o temperatura de manera general; mientras que el TGD (línea recta) permite tener mayor resolución que en la curva normal, permitiendo calcular los picos de manera exacta. (Volonté & Quiroga, 2013)

**a. Características del equipo.**

El analizador Termogravimétrico (TGA) generalmente consta de una balanza, horno, sistema de purgas y procesador. El modelo Pyrix™ 1 es de diseño vertical que utiliza un equilibrio de alta sensibilidad y un horno de respuesta rápida. El equilibrio se encuentra por encima del horno y se aísla térmicamente del horno. Un hilo de suspensión de precisión se suspende de la balanza hacia abajo en el horno. Al final del hilo de la cola está el plato de la muestra. La posición de la cacerola de la muestra en el horno es extremadamente reproducible. En la figura 9, se visualiza el equipo.

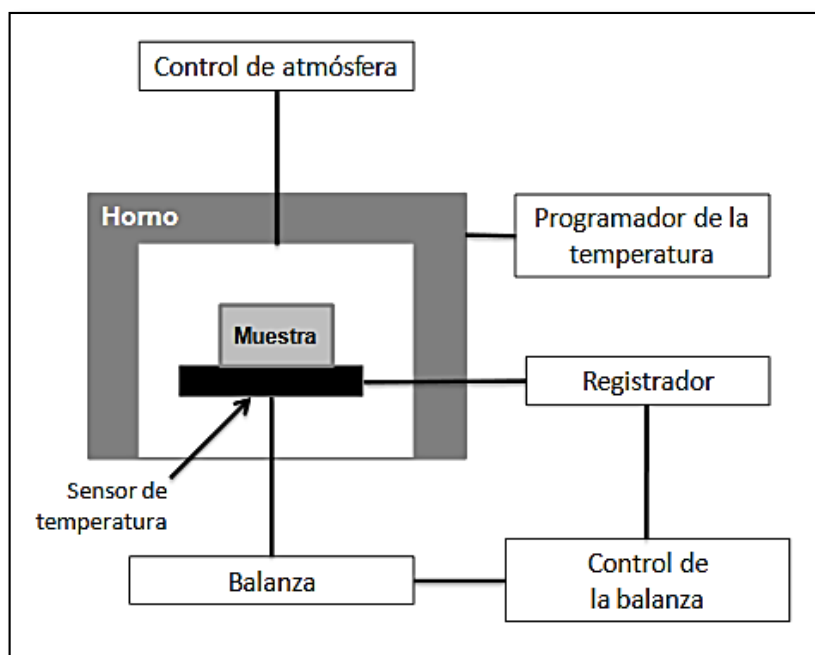


**Figura 9 Analizar Termogravimétrico.**

Fuente: (Manual TGA Perkin-Elmer)

El registro continuo de las curvas se los realiza a través de las termobalanzas,

en la figura 10, se presenta un esquema de la termobalanza que engloba las cuatro partes anteriormente nombradas. (ALVARADO VAZQUEZ, 2008)



**Figura 10 Esquema de la termobalanza.**

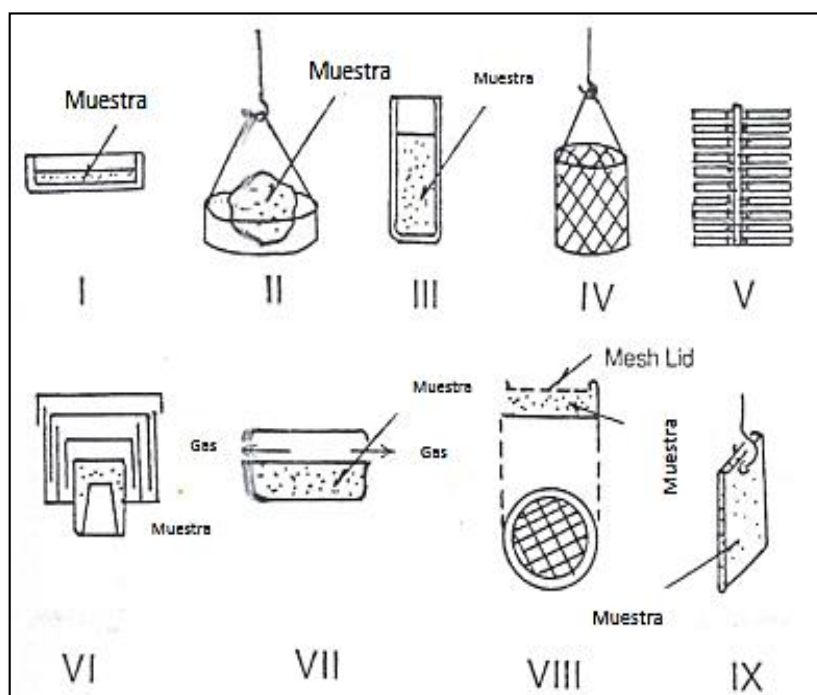
Fuente: (Volonté & Quiroga, 2013)

Dentro de las características principales de este equipo están (Manual TGA Perkin-Elmer):

- Capacidad para muestra: 200 mg (350 mg incluyendo el soporte para la muestra)
- Sensibilidad de la balanza: 0.1  $\mu\text{g}$
- Intervalo de temperatura: Temperatura ambiente (T.A.) a 1500  $^{\circ}\text{C}$
- Velocidad de calentamiento: T.A. a 1000  $^{\circ}\text{C}$  0.1 a 100  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Velocidad de calentamiento: T.A. a 1500  $^{\circ}\text{C}$  0.1 a 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Enfriamiento de horno: Aire a presión (1500 to 50  $^{\circ}\text{C}$  in < 30 min, 1000  $^{\circ}\text{C}$  in , 20 min)
- Termopares: Platino / Platino - Rodio 13% (Tipo R)

- Calibración de temperatura: Estándares Metálicos (1 a 5 puntos) o Punto de Curie
- DTA: Sensibilidad 0.001 °C
- Exactitud/Precisión Calorimétrica:  $\pm 2\%$  (basada en los estándares metálicos)
- Crisoles para muestra: Platino: 40  $\mu\text{L}$ , 110  $\mu\text{L}$ . Alumina: 40  $\mu\text{L}$ , 90  $\mu\text{L}$

Existen varios tipos de crisoles, pueden ser en forma de plato, cilíndrico, crisol con agujeros entre otros. La figura 11 muestra la variación de crisoles.



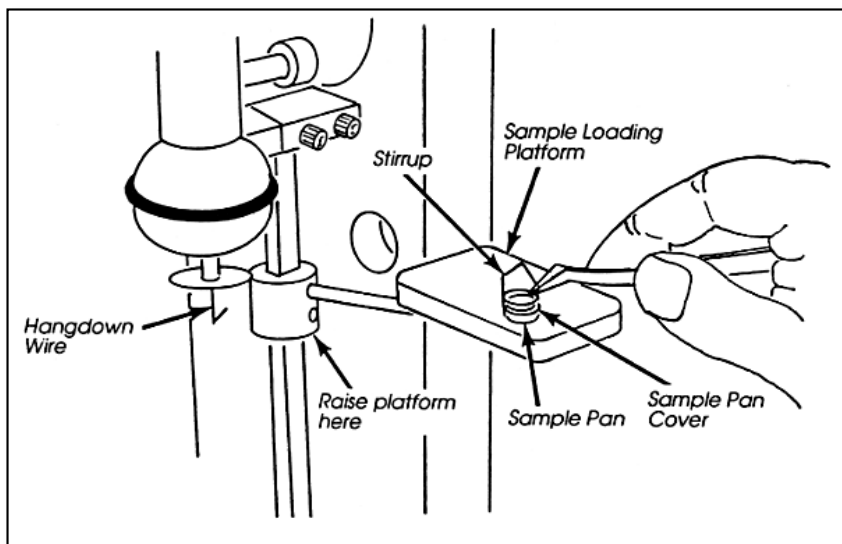
**Figura 11 Tipos de formas de crisoles.**

Fuente: (Haines, Reading, & Wilburn, 1998)

#### **b. Funcionalidad del equipo.**

Para llevar a cabo el análisis térmico en el TGA, primero se prepara la muestra, seguidamente se realiza una programación de temperatura y finalmente se corre la muestra. La preparación de una muestra implica colocar la cantidad inicial de muestra sobre un crisol (platino) y luego colocar dicha cápsula dentro del horno, y se utiliza la termobalanza para pesar la masa inicial de muestra (Volonté & Quiroga, 2013). La

figura 12, refleja la preparación de la muestra.



**Figura 12 Preparación de la muestra.**

Fuente: (Manual TGA Perkin-Elmer)

### c. Aplicaciones.

Entre las aplicaciones más importantes del TGA se pueden destacar (Balart, López, García, & Parres, 2003; Dean, Settle, Willard, & Hobart, 1990):

- Estudio de la estabilidad térmica de materiales en atmósfera inerte.
- Análisis de la composición de una muestra (contenido en humedad, volátiles, etc.)
- Determinación de la temperatura de las transformaciones.
- Estudio de la estabilidad oxidativa de materiales.
- Estudio de los perfiles de degradación de polímeros.
- Control de calidad: Efecto de aditivos.
- Estudios de cinética de degradación y análisis de los productos.
- Identificación de materiales.

### **2.1.10. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).**

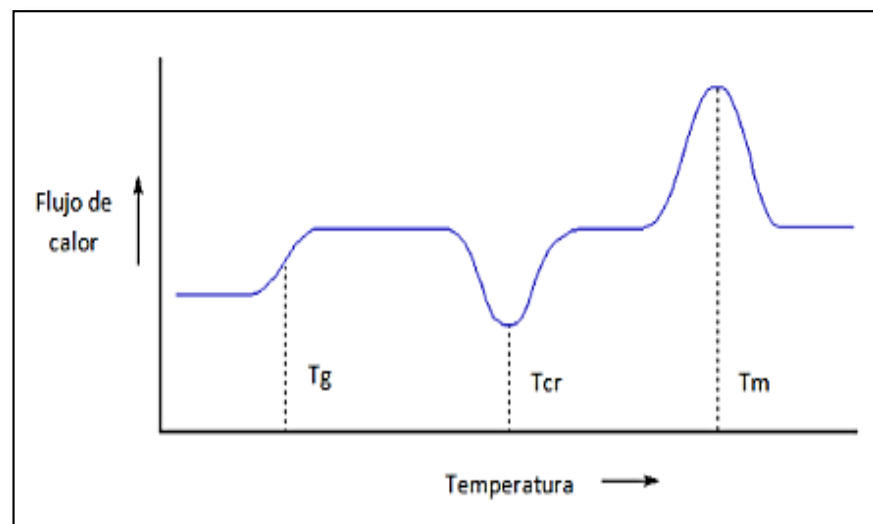
La calorimetría, etimológicamente del latín calor y del griego metrón (medida), se puede definir de manera sencilla como la medida del calor. Debido a que los procesos físicos, químicos y biológicos generan o absorben calor cuando se llevan a cabo, la medida del calor puede proporcionar información sobre la forma como se desarrollan los mismos, informa si el proceso es exotérmico (libera calor) o endotérmico (absorbe calor) y su duración. La calorimetría es entonces una técnica, en la que se mide de forma precisa cantidades de calor. (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) consiste en evaluar las transformaciones físicas y químicas en función de la cantidad de calor que es suministrada a la muestra, este fenómeno ocurre debido a un diferencial de entalpía que existe entre una cápsula (crisol) que contiene la muestra estudiada y otra cápsula vacía que sirve de referencia.

El equipo mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura; la cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto ofrece una medida calorimétrica directa. (Martínez Navarrete, 1998)

Dependiendo al tipo de curva que nos proporcione este equipo se pueden determinar varios parámetros, por ejemplo la capacidad calorífica, temperatura de transición vítrea, cristalización, temperatura de fusión entre otras. En la figura 13 se refleja el termograma de un polímero, en donde se pueden apreciar estas medidas.





**Figura 13 Termograma de un polímero.**

**Fuente:** (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015)

Se debe tomar en cuenta que para obtener una curva eficaz, existen factores que pueden afectar dicho análisis, a continuación se enlistan algunos de ellos (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015; Pérez Jácome, 2011):

- Factores de tipo Instrumenta.- Velocidad de calentamiento, geometría de las células, tipo de sensor de temperatura, tipo de registro de termograma.
- Factores de la muestra.- Tamaño de la muestra, grado de división de la muestra, empaquetamiento, control atmósfera ambiente.

**a. Características del equipo.**

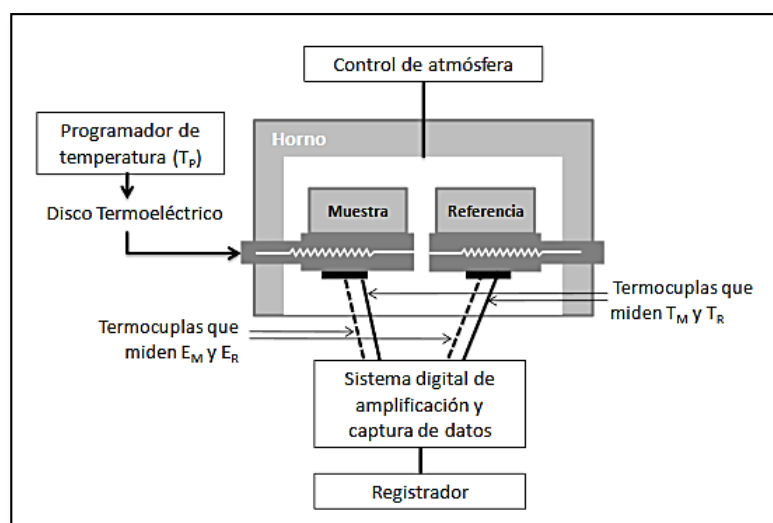
El DSC consta generalmente de porta muestras, horno, programador, control de atmósfera, control de enfriamiento y dispositivo de registro; dicho esquema se representa en la figura 14.



**Figura 14 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).**

Fuente: (Manual DSC Mettler Toledo)

Existen dos tipos de DSC, el primero es utilizando el equipo DSC por flujo de calor, el cual mide la diferencia de cantidad de calor entre la muestra y la referencia, cuando la temperatura de la muestra aumenta o disminuye linealmente. El segundo se trata de un DSC por compresión de potencia, en el que la muestra y el material de referencia son calentados por calefactores separados, manteniendo sus temperaturas iguales, la figura 15, refleja este equipo.

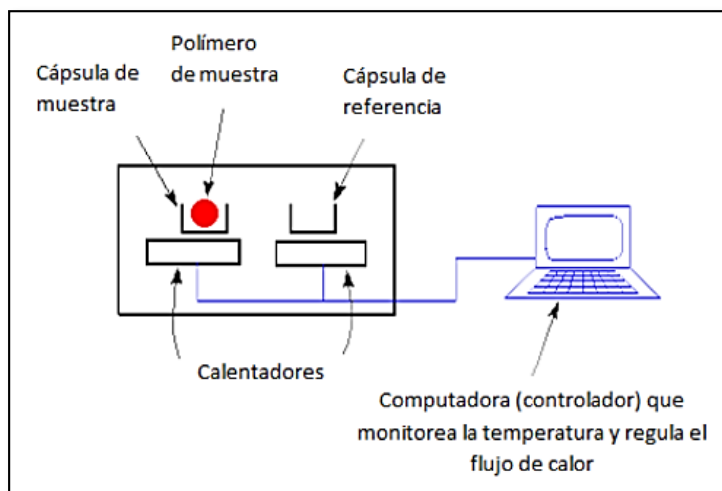


**Figura 15 Esquema de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).**

Fuente: (Manual DSC Mettler Toledo)

### b. Funcionalidad del Equipo.

El Calorímetro Diferencial de barrido es un equipo que tiene dos calentadores individuales y un controlador que permite regular el flujo de calor y el monitoreo de la temperatura. Para realizar este tipo de análisis se deposita en las cápsulas tanta la muestra de estudio y la muestra de referencia (muestra inerte que no sufre cambios de fase), cuando se calientan las cápsulas el programa empieza a correr asegurándose que las muestras tengan la misma velocidad de calentamiento, para pedir la energía subintrada a la muestra y finalmente reflejar dicha medida en el termograma, tal como se muestra en el figura 16.



**Figura 16 Monitoreo del DSC.**  
Fuente: (Coello Ortiz & Garces Barcia, 2015)

La preparación de la muestra consiste en colocar la sustancia en crisoles con una capacidad entre 10 – 50  $\mu\text{l}$ . Normalmente los crisoles se sellan con una tapa de para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, se proyecte fuera del crisol contaminando el equipo.

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable en cuanto a peso y forma, los cuales influyen en la calidad y precisión de la medida. En muchos casos, debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra.

### c. Aplicaciones.

Este equipo permite (Ruiz, 2013):

- Detección de transiciones vítreas.
- Medida de temperaturas de fusión.
- Medida de temperaturas de cristalización.
- Detección del punto de curado.
- Estudios de polimorfismo.
- Medidas de capacidades caloríficas.

Adicionalmente se puede resumir dichas aplicaciones en la figura 17.

<b>Tipo de Muestra</b>	<b>Tipo de Información</b>
Aceites, grasas y alimentos untables	Temperatura inicial de Fusión/ Cristalización/ Comportamiento Polimórfico. Estabilidad a la oxidación.
Harinas y almidón de arroz	Retrogradación/ Gelatinización/ Transición Vítreas (Tg).
Polvos vegetales	Transición Vítreas (Tg)
Pastas y geles que contiene polisacáridos o gomas	Calor específico (Cp), temperatura inicial de fusión y cristalización.
Proteínas	Desnaturalización/agregación
Azúcares	Temperatura de Cristalización/ Fusión/ Transición Vítreas.
Productos Congelados	Transición Vítreas/ Temperatura de Cristalización. Estabilidad de fase congelación.

**Figura 17 Aplicaciones DSC.**

Fuente: (Manual DSC Perkin-Elmer)

### 2.1.11. Propiedades Térmicas.

Las propiedades térmicas describen el comportamiento de las sustancias frente a la acción de la transferencia de calor y al someterse a diferentes condiciones de temperatura. Para algunos materiales conocer este comportamiento es extremadamente importante, ya que estas propiedades pueden ser usadas para inferir otras características físicas relevantes. Al ser el calor una forma de energía y tener relación con las propiedades termodinámicas de la materia es estudiada a través de la primera ley de la termodinámica, en la cual se cumple que “la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma”. (Cengel, Michael, Campos Olguín, & Colli Serrano, 2003)

Este principio general de conservación se estableció en 1850, pero el concepto de energía es una consecuencia directa de la segunda ley de Newton sobre el movimiento, en donde se definió al trabajo como el producto de la fuerza y el desplazamiento, teniendo como resultado la definición de energía cinética (que cambia con la velocidad) y energía potencial (que cambia con la altura), como formas de energía que están relacionadas con un marco de referencia exterior. (Smith, Van Ness, & Abbott, 1996)

El análisis termodinámico se divide en dos grupos de formas de energía las mismas que conforman la energía total de un sistema llamadas macroscópicas y microscópicas. Las formas macroscópicas son las que posee un sistema en relación a cierto marco de referencia exterior, como la energía cinética y potencial; mientras que las formas microscópicas de energía son las que se relacionan con la estructura molecular de un sistema y el grado de la actividad molecular permitiéndose así, ser independientes de los marcos de referencia externos. La suma de todas las formas microscópicas de energía se denomina energía interna. (Smith et al., 1996); cabe mencionar que a su vez la energía interna se divide en energía sensible, energía latente, energía química y energía nuclear.(Cengel et al., 2003).

- Energía sensible.- es la porción de la energía interna relacionada con la energía cinética de las moléculas.
- Energía Latente.- es la energía necesaria para mantener unidas a las moléculas en los sólidos, líquidos. (Pintó & Black, 2009)

- Energía Química.- es la porción de energía interna relacionada con los enlaces atómicos en una molécula. (Wolfe & DEL CONSUELO, 1996)

### 2.1.12. Entalpía.

Es el calor absorbido o desprendido por un sistema a presión constante. Se define mediante la ecuación:

$$H = U + PV \quad \text{Ecuación 1 Entalpía}$$

Donde, P es la presión del sistema y V, es el volumen molar del sistema. Ambas al ser propiedades intensivas hacen que la entalpía sea una propiedad intensiva La forma diferencial de la ecuación (1) se puede escribir (Cengel et al., 2003):

$$dH = dU + d(PV) \quad \text{Ecuación 2 Forma Diferencial de Entalpía}$$

#### a. Entalpía de Vaporización.

El cambio de entalpía de vaporización para una sustancia es una propiedad termodinámica que depende exclusivamente de la temperatura, y dicho cambio de entalpía está asociada con la energía latente o energía necesaria para superar las fuerzas moleculares necesarias para lograr la separación de las moléculas y lograr el cambio de fase de sólido a líquido o de líquido a gas (en algunos de casos de solido a gas). La ecuación 3, es una expresión de Clausis-Clapeyron, que se usa para calcular la entalpía de vaporización,  $\Delta H_{vap}$  de una sustancia. (Hazra, Dollimore, & Alexander, 2002; Smith et al., 1996)

$$\ln \left( \frac{P_2^v}{P_1^v} \right) = \left( \frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \right) \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad \text{Ecuación 3 Clausis-Clapeyron}$$

Donde:

$P_2^v$  = presión de vapor a la temperatura  $T_2$

$P_1^v$  = presión de vapor a la temperatura  $T_1$

La ecuación 3, puede ser aplicada siempre y cuando se conozcan las presiones de vapor, y para obtener dicho parámetro se utiliza la ecuación 4 que es una expresión

propuesta por Langmuir, la cual se describe a continuación (Price & Hawkins, 1998):

$$P^v = [\alpha^{-1}(2\pi R)^{1/2}] \left[ \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{dm}{dx} \right) \right] \quad \text{Ecuación 4 Langmuir}$$

Se debe tomar en cuenta que la presión de vapor para una sustancia dada es una propiedad termodinámica cuya dependencia es exclusiva de la temperatura. Para rangos de temperatura moderados la ecuación de Antoine, ecuación (5), es un excelente ajuste para correlacionar la presión de vapor con la temperatura. (Langmuir, 1950)

$$\ln(P^v) = A - \frac{B}{T+C} \quad \text{Ecuación 5 Antoine}$$

### 2.1.13. Capacidad calorífica.

Antes del desarrollo de la primera ley de la termodinámica y del concepto moderno del calor como energía en tránsito, se sabía por experiencia que cantidades iguales de diferentes sustancias requieren distintas cantidades de energía (calor) para elevar su temperatura; por lo que se deducía que mientras mayor fuera la cantidad de energía (calor) mayor sería su capacidad calorífica. Esta propiedad capacidad calorífica o calor específico debe definirse fijando un proceso a través del cual se transfiere la energía, es decir a volumen ( $C_v$ ) o presión constante ( $C_p$ ). (Holman et al., 1980; Smith et al., 1996)

#### a. Capacidad calorífica a volumen constante ( $C_v$ )

La capacidad calorífica a volumen constante de una sustancia, se define como el cambio en la energía interna de una sustancia por cambio unitario de temperatura a volumen constante y se escribe:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{Ecuación 6 Capacidad Calorífica a Volumen Constante}$$

Esta definición aplica para capacidad calorífica molar o calor específico cuando es por unidad de masa, y esto depende de cómo se ha definido la energía interna molar o específica. Es importante mencionar que la energía interna se puede modificar mediante la transferencia de energía en forma de calor o de trabajo y por ello sería más

adecuado usar el término energía específica en lugar de calor específico, ya que este último significa que la energía se transfiere en forma de calor y se almacena en forma de calor.

La ecuación 7, describe dicho comportamiento.

$$Q = \int C_v dT \quad (V \text{ constante}) \quad \text{Ecuación 7 Calor a partir de } c_v$$

### b. Capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ )

La capacidad calorífica a presión constante de una sustancia, se define como el cambio en la energía interna de una sustancia por cambio unitario de temperatura a presión constante y se escribe:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{Ecuación 8 Capacidad Calorífica a Presión Constante}$$

Haciendo uso de la definición de  $c_p$ , se puede definir como:

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (P \text{ Constante}) \quad \text{Ecuación 9 Entalpía a partir de } c_p$$

La ecuación 9 podrá ser usada en esta investigación para determinar los cambios de entalpía y capacidad calorífica a presión constante.

#### 2.1.14. Cinética.

La formación de nuevas sustancias requiere condiciones específicas que faciliten la transformación de las mismas; si en dichos requerimientos están involucrados procesos de reordenamiento y redistribución de los átomos se ha efectuado una reacción química. Para conocer como ocurre dicho proceso se estudia el modo y mecanismo, cambios físicos y energéticos, y la velocidad con que se forman los nuevos productos. (Levenspiel, 2002)

Las teorías que han sido propuestas para fundamentar los parámetros anteriormente nombrados se basan en resultados experimentales, y en métodos



termodinámicos y cinéticos. Por un lado la parte termodinámica explica los cambios de energía en un sistema específico; mientras que la parte cinética estudia la velocidad a la cual se establecen los productos, la aproximación del equilibrio y las contribuciones cuantitativas de cada constituyente que influyen en la determinación de dicha velocidad. (Avery, 1982; Izquierdo & Torres, 2004)

El estudio de la cinética química interviene en procesos químico-físicos al comprender como se rompen los enlaces químicos de las moléculas, en procesos químico-orgánicos ya que permite tener una guía para saber la estructura de las moléculas y las fuerzas que las mantiene unidas; adicionalmente permite conocer metodologías de transporte de calor y de materia. (Levenspiel, 2002)

#### **a. Cinética de descomposición-vaporización.**

El término descomposición implica la segregación y/o separación de una sola fase, en dos o más fases; se aplica también a otras entidades químicas tales como molécula normal y reacción intermedia. (McNaught & McNaught, 1997).

En el proceso de vaporización ocurre un cambio de fase y por tanto una pérdida de peso de la sustancia que se esté analizando. En términos cinéticos este proceso de vaporización ocurre con una velocidad cuya comprensión y conocimiento es usado en conjunto con otras propiedades térmicas para su caracterización, ya que de este modo se puede inferir la estructura molecular de la sustancia inicial. La mayoría de métodos usados para determinar los parámetros cinéticos proponen la ecuación (10), para la velocidad de descomposición- vaporización.

$$\frac{-dw}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) w^n \quad \text{Ecuación 10 Velocidad de descomposición- vaporización}$$

Donde:

w = peso fraccional de la muestra residual

$\frac{-dw}{dt}$  = velocidad de vaporización-descomposición

T = temperatura absoluta

A = factor pre-exponencial

$\Delta E$  = energía de activación

n = orden de la reacción

t = tiempo.

Si la reacción es de orden cero la ecuación (10) puede ser escrita como:

$$\frac{-dw}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 11 Velocidad de descomposición-vaporización para orden cero}$$

Donde la ecuación de Arrhenius está definida como:

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 12 Teoría de Arrhenius}$$

Por lo tanto

$$\frac{-dw}{dt} = k \quad \text{o} \quad \ln(k) = \ln\left(\frac{-dw}{dt}\right) = \ln A + \frac{-\Delta E}{RT}$$

### Ecuación 13 Teoría de Arrhenius en forma logarítmica natural

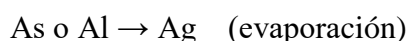
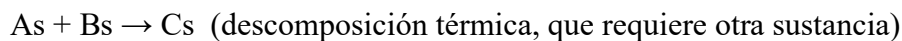
La ecuación (13) implica que para procesos de evaporación de orden cero una gráfica de la velocidad de descomposición-vaporización provee la energía de activación y el factor pre-exponencial para el proceso de vaporización.

#### b. Cinética de descomposición química.

La descomposición química es un mecanismo que se produce en algunos compuestos químicos para obtener dos o más sustancias químicas de estructura molecular inferior en relación a la inicial; esto puede ocurrir de manera espontánea o por medio de un agente externo. La importancia de las reacciones de descomposición es que a través de los compuestos químicos formados es posible conocer la estructura molecular del compuesto original. Existen algunos modelos de reacciones como (Coats & Redfern, 1964):



$As + Bs \rightarrow Cs + Dg$  (descomposición térmica, en donde requiere otra sustancia y produce una molécula gaseosa adicional.)



Tomando en cuenta los modelos anteriormente nombrados, se plantea las siguientes ecuaciones para determinar algunos parámetros cinéticos.

$$\frac{-d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 14 Joseph. H. Flynn para orden } n$$

$\alpha$  = es la fracción de masa descompuesta.

Para incluir la velocidad de calentamiento en la ecuación 15, Joseph H. Flynn and Leo A. Wall en 1996 propuso la siguiente ecuación:

$$\frac{-d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Ecuación 15 Joseph. H. Flynn -Leo A. Wall incluida velocidad de calentamiento}$$

$f(\alpha)$  = función del grado de conversión o pérdida de peso.

En donde para facilidad de cálculos, utilizó el método de separación de variables, para obtener finalmente (Flynn & Wall, 1966):

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dT \quad \text{Ecuación 16 Pérdida de peso}$$

## 2.2. Estado del Arte.

Las investigaciones realizadas en el país en aceites esenciales se enfocan en los procesos para su producción más no en las propiedades térmicas que estas sustancias poseen. Los registros de trabajos que se presentan hasta la actualidad en Ecuador no tienen relación con la investigación planteada, por dicho motivo se toman algunas referencias en las cuales se puede relacionar la información que se desea obtener en este trabajo.

En 1996, Joseph H. Flynn & Leo A. Wall determinaron la energía de activación a partir de datos termogravimétricos, utilizando una curva que se está conformada por la masa (eje y) con respecto a la temperatura (eje x). Los resultados de esta investigación establecieron que mediante la ecuación planteada por Arrhenius, se puede realizar un cálculo matemático (integración) para obtener de manera exacta la energía de activación tomando en cuenta la pérdida de masa con respecto a la temperatura, y la velocidad de calentamiento. Es así que se obtuvo una relación directamente proporcional entre la pérdida de peso y la energía de activación, concluyendo que a mayor grado de conversión, mayor energía de activación.

La biomasa es un contribuyente principal para mejorar y eliminar de cierta manera los productos convencionales que se utilizan en todo el mundo. Un análisis termogravimétrico de los residuos sólidos de la cáscara de palma realizado en el 2017 en la Universidad Tecnológica de Mara (Malasia) por H. Grafar, R. Zailani, M.A.A.Hamid Pahmi, S.N.A.M. Halidi. A.S. Abdullah & A.F.M. Yamin, pudo establecer características térmicas para identificar las fases que este material presenta cuando sufre una degradación térmica. El material volátil constituye el 55,64 %, carbono fijo y las cenizas están dadas por el 32,64% y finalmente el contenido de humedad representa el 12%. Adicionalmente se analizó la curva DTG (derivada de la curva termogravimétrica), para caracterizar la desvolatización de la cáscara de palma; en dicho termograma se identificaron dos picos, el uno se refiere a la descomposición de hemicelulosa a los 200 °C y el segundo a la descomposición de celulosa a los 280 °C, mostrando así que, por medio de dichos resultados la cáscara de palma puede ser utilizada como recurso para la generación de energía de biomasa.

Por otro lado en el año 2013, Belén Paricaguán, Carmen Albano, Jordana Palacios, Ronald Torres, Nelson Camacho, Jeison Infante & Migdalis Alvarado de la Escuela de Ingeniería Química e IMME (Venezuela), realizaron la degradación térmica de fibras de coco con tratamiento químico provenientes de mezclas de concreto para estudiar la cinética que presentan dichas moléculas. El proceso de descomposición térmica en ausencia de oxígeno de una sustancia lignocelulosa genera alquitrans, gases y carbón (Mohan, Pittman, & Steele, 2006). Teniendo los termogramas del TGA y DTA de las fibras de coco se determinó los parámetros cinéticos (energía de activación, factor pre-exponencial y orden de reacción) utilizando

el método integral formulado por Coast-Redfern en el cual se tomó como parámetros importantes la variación de masa con respecto a la temperatura y la velocidad de calentamiento constante. Los resultados obtenidos se enfocaron en las fibras de coco tratadas con polimetilmetacrilato (PMMA) y sin tratar, a diferentes concentraciones y días de curado teniendo las siguientes conclusiones; por un lado existe una mayor descomposición en la matriz de cemento obteniéndose una energía de activación de 88,2 KJ/mol a los 128 días de curado esto ocurre cuando las fibras están sin tratamiento, mientras que, con el tratamiento químico las fibras de coco están protegidas del ataque alcalino en diferentes días de curado.

La información que proporcionan los análisis térmicos permite determinar parámetros esenciales que son requeridos para la mayoría de industrias; es así que, en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Campinas (UNICAMO) en Brazil, Patricia Martins, Paula Sbaite, Cibelem Benites, y Maria Maciel en el año 2011 caracterizaron a tres aceites esenciales (naranja, limoncillo y albahaca) utilizando termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para obtener cuantificaciones cinéticas y valores de entalpía de vaporización. Las curvas TG/DTG permitieron calcular la energía de activación ( $E_a$ ) obteniéndose valores de 38,24 KJ/mol para el aceite esencial de naranja, 37,72 KJ/mol en el aceite esencial de limoncillo y 39,63 KJ/mol para el caso del aceite esencial de albahaca; mientras que para el factor de frecuencia ( $A$ ) se determinó  $728,58 \text{ s}^{-1}$ ,  $120,83 \text{ s}^{-1}$ , y  $220,72 \text{ s}^{-1}$  siguiendo el orden nombrado anteriormente. Por otro lado para el cálculo de entalpía de vaporización se analizaron los termogramas proporcionados por el DSC en el que se obtuvieron los siguientes valores: 277,39 J/g para el aceite esencial de naranja, 336,02 J/g aceite esencial de limoncillo y 305,89 J/g para el aceite esencial de albahaca. Los valores nombrados anteriormente permiten caracterizar al aceite esencial de forma cuantitativa térmica para conocer el punto preciso en el cual estos tienden a evaporarse.

Anasuya Hazra, David Dollimore y Kenneth Alexander del Departamento de farmacia y química de la Universidad de Toledo en Estados Unidos, realizaron un estudio en el año 2002 de tres aceites esenciales (lavanda, limón y canela) basados en termogravimetría que proporcionaron datos de energía de activación y presión de vapor. La investigación toma como referencia las sustancias puras que constituyen

dichos aceites esenciales para conseguir un punto inicial y así determinar los parámetros anteriormente nombrados, las sustancias patrón fueron cineola, cinamaldehído, limoneno y linalool. Los datos obtenidos de energía de activación fueron 45,10 KJ/mol, 33,20 KJ/mol y 33,90 KJ/mol para el aceite esencial de canela, limón y lavanda respectivamente asumiendo que el orden de reacción es cero ( $n=0$ ). Por otro lado para la determinación de la presión de vapor se requirió encontrar los valores de las constantes de Antonine (a, b, c), para lo cual se utilizó la ecuación planteada por Langmuir, en donde relaciona la tasa de pérdida de masa con respecto al peso molecular y la temperatura. Los valores calculados para las constantes se apoyaron en el software SPSS versión 10 en donde se obtuvieron: 14,09 (a), 1171,43 (b), -98,84 (c) para cineola; 12,61 (a), 540,96 (b), -245,24 (c) para cinamaldehído; 14,66 (a), 1592,66 (b), -45,66 (c) para limoneno y 10,49 (a), 785,22 (b) y -183,21 (c) para linalool.

Desde el punto de vista ecológico-ambiental la degradación de tereftalato de polietileno (PET) es un problema, ya que el consumo del mismo aumenta de manera paulatina y genera mayor contaminación ambiental. El Departamento de Polímeros de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), realizó una investigación utilizando termogravimetría para relacionar de manera exacta la variación de la masa con respecto a la temperatura de cuatro botellas de PET (tres solas y una con adición de material orgánico). Los resultados obtenidos concluyeron que la velocidad con la que se degrada la masa de la muestra que contiene material orgánico con respecto a la temperatura, es mayor en relación a la demás botellas cuando la temperatura varía entre 390 y 440 grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ). A través del cálculo de la energía de activación de cada muestra se deduce que las tres botellas de PET tradicional tienen valores altos en comparación de la muestra de botella PET que contiene material orgánico, dando como resultado que la implantación de residuos orgánicos reducen el tiempo de degradación del PET, ayudando así a la disminución de contaminación ambiental.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA.

En este capítulo se explica el proceso que se realizó para cumplir con el objetivo general planteado; es así que se detalla la recolección de materia prima y las técnicas calorimétricas utilizadas.

#### 3.1 Materiales y equipos.

##### 3.1.1 Materiales.

- 43 Aceites esenciales (Albahaca, apio, árbol de té, bergamota, canela, canelo, cardamomo, cedro, cedrón, ciprés, citronella, clavo, comino, cúrcuma, eneldo, eucalipto, eucalipto limonero, geranio, hierba buena, hierba luisa, jengibre, lavanda, lima, limón, mandarina, manzanilla, menta, molle, naranja, orégano, pachullí, palo de rosa, petitgrain, pimienta negra, pino, romero, rosa, salvia clara, sándalo, muña, tomillo, toronja, ylang ylang)
- Pipeta graduada de 10  $\mu$ l
- Papel absorbente.
- Crisoles de platino.
- Crisoles de aluminio.
- Guantes quirúrgicos.

##### 3.1.2 Equipos.

El Laboratorio de Investigación de Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE Latacunga, permitió la utilización de los siguientes equipos para llevar a cabo dicho proyecto de titulación.

- Analizador Termogravimétrico– Perkin Elmer, Estados Unidos, modelo Pyris 1 TGA.

- Calorímetro Diferencial de Barrido-Mettler Toledo, Estados Unidos modelo DSC 1 STAR® System.
- Balanza Analítica Digital-Boeco, Alemania, modelo BBY 21.

## 3.2 Métodos.

### 3.2.1 Recolección de aceites esenciales.

Las muestras fueron proporcionadas por la compañía Isabrubotanik S.A., teniéndose 43 aceites esenciales de diferentes especies que incluyen familias como: leñosas, cítricas, comestibles, entre otras; tal como se muestra en la figura 18.



**Figura 18 Aceites Esenciales proporcionados por la empresa Isabrubotanik S.A.**

### 3.2.2 Técnicas Calorimétricas.

Para realizar un análisis térmico existen técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura



controlada. Estas técnicas se aplican tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como: polímeros, productos inorgánicos, arcillas y minerales. Esta investigación está basada en el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

**a. Técnica aplicada en el equipo Analizador Termogravimétrico (TGA).**

Para analizar las muestras en el equipo TGA se realiza el siguiente procedimiento:

- Establecer un nuevo método, es decir se coloca las condiciones a las cuales se va analizar las muestras; en este caso la corrida está programada de la siguiente manera:
- El análisis inicia cuando la muestra es calentada desde la temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de 40 °C con una atmósfera inerte de 20 l/min de nitrógeno (N<sub>2</sub>) hasta llegar a 900°C y finalmente la temperatura se mantiene isotérmica durante 3 minutos con un flujo de aire de 20 ml/min, la velocidad de calentamiento dinámico fue de 10 °C/min para este método.
- Seleccionar el método planteado.
- Colocar el nombre de la sustancia analizar y guardar.
- Seleccionar la opción “subir horno” y colocar en 0.00 mg, es decir tarar el equipo.
- Seleccionar 7,5 µl del aceite esencial que se va analizar mediante una pipeta graduada.
- Colocar la muestra en el crisol de platino.
- Finalmente correr la muestra; cabe recalcar que la duración del análisis depende de la temperatura a la cual se programó, y para este caso el tiempo necesario de análisis fue de 1h 40 min.
- Registrar el peso inicial (w<sub>i</sub>) y final (w<sub>f</sub>) del análisis.
- Los datos del experimento son almacenados digitalmente en la carpeta seleccionada, cuando se realiza la programación inicial.
- Los implementos utilizados para realizar este análisis se muestran en la figura 19, en donde se observa las pinzas pertinentes y la pipeta graduada.



**Figura 19 Materiales utilizados para manipulación de Aceites Esenciales en el Analizador Termogravimétrico (TGA).**

**a. Técnica aplicada en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

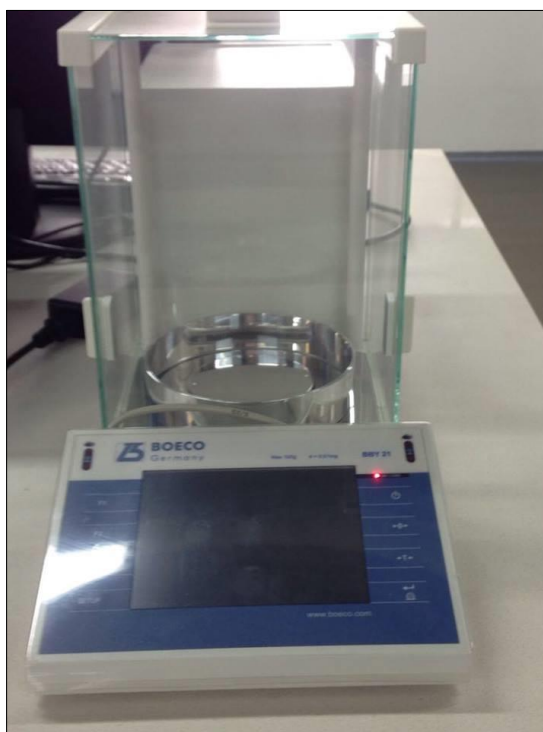
El análisis en el DSC tiene un proceso riguroso, el mismo que se detalla a continuación:

- Programar las condiciones a las cuales se desea analizar las muestras, y para este análisis la velocidad de calentamiento dinámico es de 10 K/min, en donde la temperatura inicial es de 40°C hasta alcanzar una temperatura máxima de 600°C, tomando en cuenta que el flujo de atmósfera inerte es de 50 ml/min de nitrógeno (N<sub>2</sub>).
- La preparación de la muestra se realiza de la siguiente manera:
- El equipo DSC, posee un kit que contiene todos los instrumentos necesarios para la manipulación de la muestra, es así que inicialmente se coloca guantes quirúrgicos de forma prioritaria para dar paso con el proceso de la preparación de la muestra.

- A continuación se selecciona un crisol (tapa y base) de aluminio con la ayuda de la pinza.
- En la tapa se realiza una pequeña perforación mediante una aguja que se encuentra en el kit del DSC.
- Pesar la base y la tapa con la perforación realizada en la balanza analítica digital y tarar.
- Seleccionar la base del crisol de aluminio y colocar los 8-9  $\mu$ l de aceite esencial y pesar nuevamente en la balanza analítica digital; registrar el peso final.
- Colocar la tapa en la base del crisol y sellar la muestra.
- Ubicar la muestra sellada en el plato del DSC.
- Colocar la muestra en el lado izquierdo, junto a la muestra de referencia.
- Seleccionar el método programado y colocar el nombre de la muestra que se va analizar.
- Anotar el peso final registrado.
- Correr la muestra.
- El tiempo de análisis depende de la programación planteada inicialmente, y para este análisis fue de 40 minutos.
- Los implementos utilizados para realizar este análisis se muestran en la figura 20 y 21, en donde se observa el kit del DSC y guantes quirúrgicos; y la balanza analítica-Boeco, modelo BBY 21 respectivamente.



**Figura 20** Kit proporcionado por el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).



**Figura 21** Balanza Analítica Boeco, modelo BBY 21

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 4.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados de los análisis termogravimétricos se pueden representar de dos formas, la primera es cuando la curva está representada por la masa o porcentaje en masa versus la temperatura a la cual se denomina curva termogravimétrica (TG), mientras que la segunda opción es mostrar la tasa de pérdida de masa con respecto a la temperatura, llamándose así derivada termogravimétrica (DTG)(Wagner, 2009). Por lo tanto, en este proyecto de titulación se utilizan las dos curvas para poder determinar la cinética de evaporación, es decir, se calcula la energía de activación y el factor de frecuencia.

Los aceites esenciales analizados sufren un descenso térmico en la curva TG, lo que indica que se produjo una pérdida de masa. El análisis de dichos termogramas se realizan considerando el punto inicial, es decir, el punto en donde la muestra empieza a descender, adicionalmente se determina el valor del pico de la primera derivada ya que es el punto donde existe la mayor tasa de cambio conocido como punto de inflexión. Por lo tanto, se toma el Onset X de la curva TG y el Peak X de la curva DTG, los cuales son calculados a través del Software que proporciona el mismo equipo en la opción Calc.

La figura 22 representa el aceite esencial de albahaca en donde se observa el detalle de las dos curvas; se identifica de color rojo la curva TG junto con valor del Onset X inicial de 81, 64 °C, mientras que de color azul se representa la curva DTG en compañía del valor del pico de la primera derivada Peak X que es de 156, 02 °C. Una vez determinados dichos valores, se toman como referencia para iniciar con los cálculos de los parámetros cinéticos de evaporación.

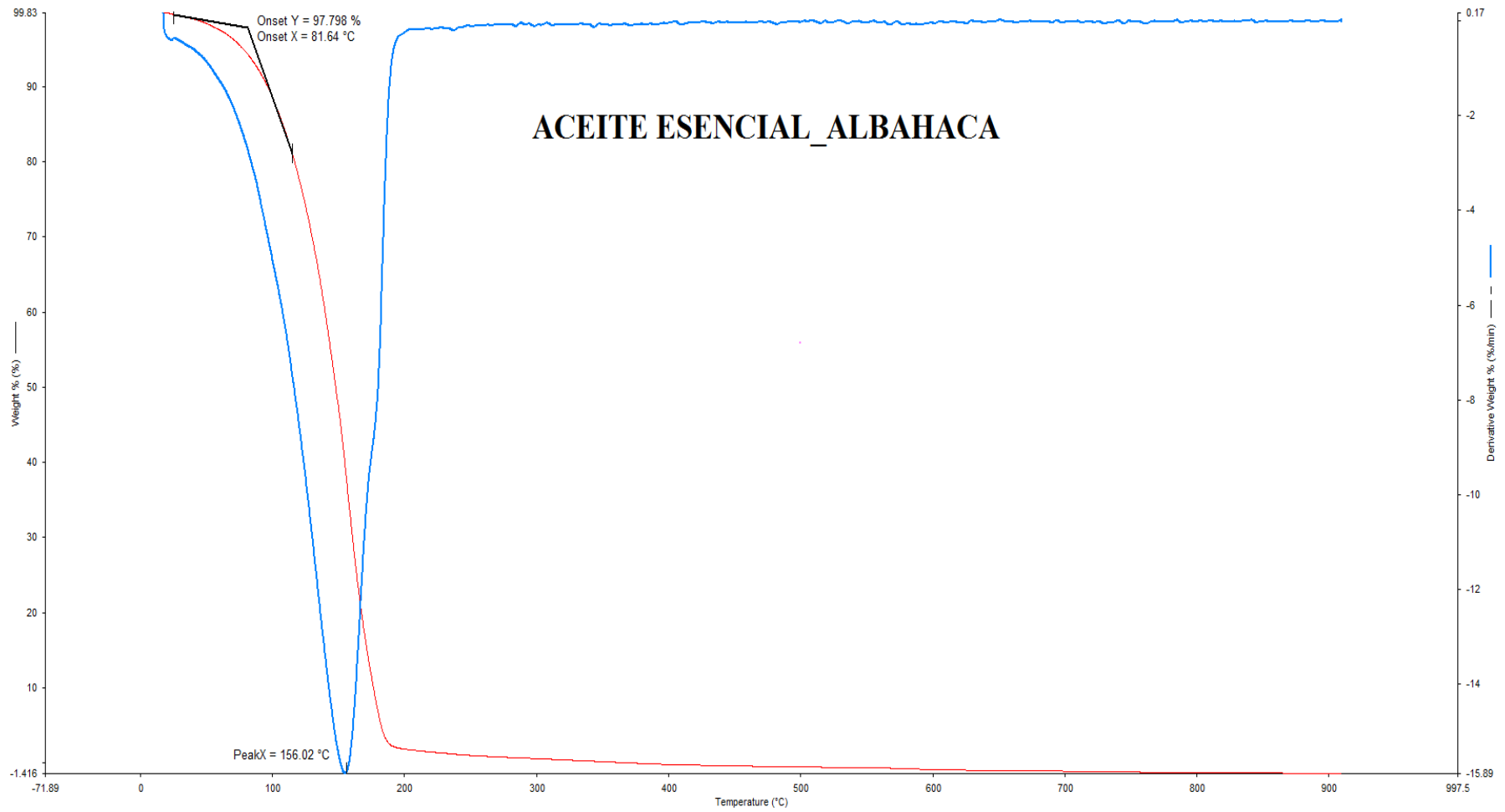


Figura 22 Termograma TG (curva roja) y DTG (curva azul) del aceite esencial de albahaca.

A través de los valores Onset X y Peak X, se realiza el siguiente procedimiento para calcular la energía de activación y el factor de frecuencia.

- Exportar la tabla de valores de la curva DTG del programa.
- Seleccionar los datos que abarcarán el rango establecido entre el Onset X y Peak X, que en este caso para el aceite esencial de albahaca los valores tomados iniciarán en 81,64 °C y terminarán en 156,02 °C,
- Formular una tabla en la que se registre: la temperatura (T) en grados Kelvin, pérdida de masa con respecto al tiempo (dw/dt), pérdida de masa con respecto al tiempo entre el peso inicial y peso final de la muestra (dw/dt/wi-wf), el inverso de la temperatura (1/T) y finalmente logaritmo natural de (dw/dt/wi-wf).
- Graficar el inverso de la temperatura (1/T) frente al logaritmo natural de (dw/dt/wi-wf).
- Obtener la ecuación de la recta.
- Despejar los valores de energía de activación (Ea) y factor de frecuencia (A), por medio de la ecuación determinada en el paso anterior.

Los ítems detallados anteriormente se pueden apreciar de manera óptima a través de la tabla 1 y tabla 2, en las cuales se detallan todos los valores necesarios para determinar la cinética de evaporación para el aceite esencial de albahaca.

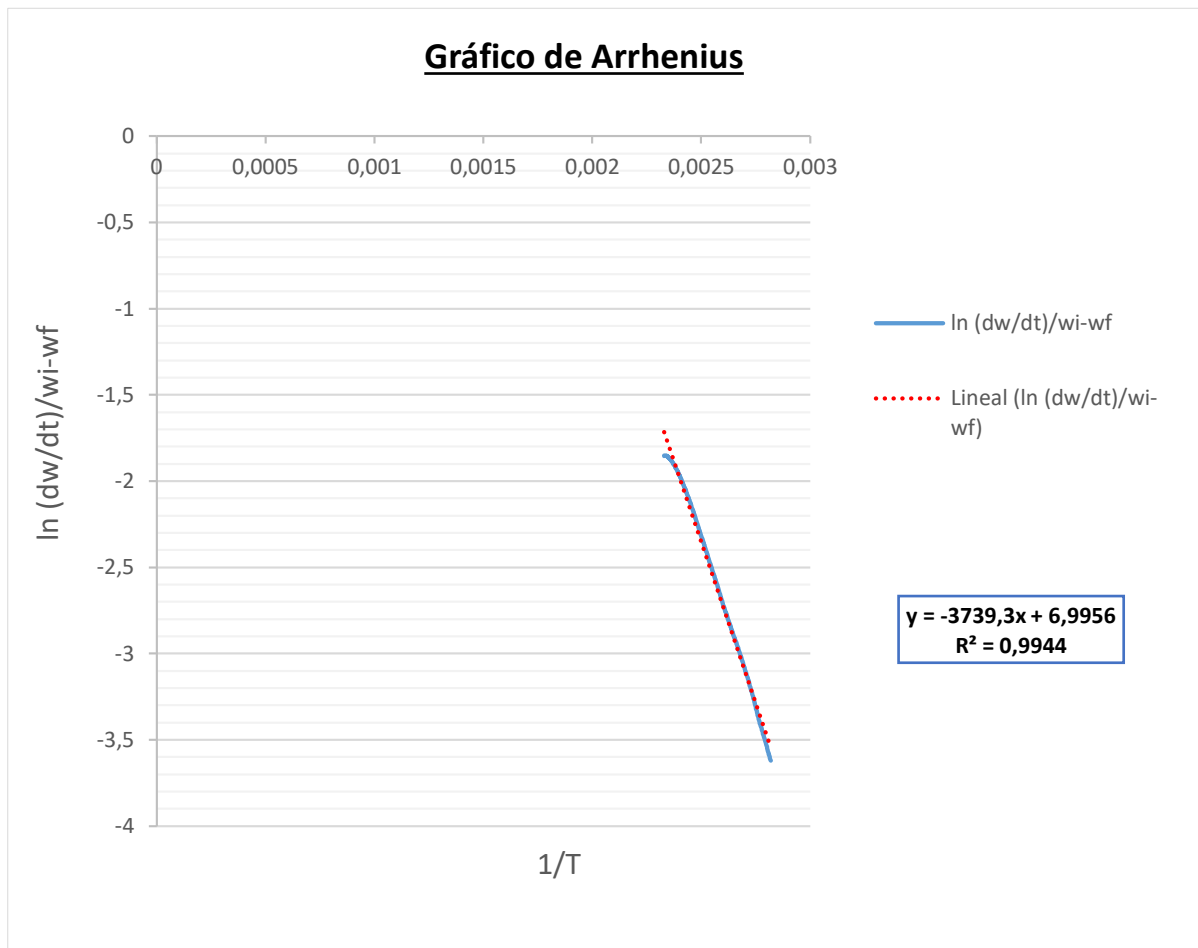
**Tabla 1.**  
**Datos iniciales obtenidos de las curva TG y DTG del termograma proporcionado por el Analizador termogravimétrico para el aceite esencial de albahaca**

Onset X (°C)	Peak X, (°C)	wi (mg)	wf(mg)	wi-wf
81,64	156,02	7,47	-0,105	7,575

**Tabla 2.**  
**Valores calculados a partir de la tabla 1, para la construcción del Gráfico de Arrhenius, para el aceite esencial de albahaca.**

T (°C)	T (°K)	dw/dt	$\frac{dw/dt}{w_i - w_f}$	1 / T (°K)	ln (dw/dt)/wi-wf
81,59	354,74	0,2030	0,02679868	0,00281897	-3,619402651
81,79	354,94	0,2040	0,026930693	0,00281738	-3,614488637
152,79	425,94	1,1790	0,155643564	0,00234775	-1,86018673
152,94	426,09	1,1800	0,155775578	0,00234692	-1,859338913
153,10	426,25	1,1810	0,155907591	0,00234604	-1,858491814
153,25	426,40	1,1820	0,156039604	0,00234522	-1,857645432
153,41	426,56	1,1830	0,156171617	0,00234434	-1,856799766
153,56	426,71	1,1840	0,15630363	0,00234351	-1,855954815
153,71	426,86	1,1840	0,15630363	0,00234269	-1,855954815
153,87	427,02	1,1850	0,156435644	0,00234181	-1,855110577
154,02	427,17	1,1860	0,156567657	0,00234099	-1,854267051
154,17	427,32	1,1870	0,15669967	0,00234017	-1,853424236
154,33	427,48	1,1870	0,15669967	0,00233929	-1,853424236
154,48	427,63	1,1880	0,156831683	0,00233847	-1,85258213
154,63	427,78	1,1880	0,156831683	0,00233765	-1,85258213
154,79	427,94	1,1880	0,156831683	0,00233678	-1,85258213
154,94	428,09	1,1880	0,156831683	0,00233596	-1,85258213
155,10	428,25	1,1880	0,156831683	0,00233508	-1,85258213
155,25	428,40	1,1880	0,156831683	0,00233427	-1,85258213
155,41	428,56	1,1890	0,156963696	0,0023334	-1,851740734
155,56	428,71	1,1880	0,156831683	0,00233258	-1,85258213
155,71	428,86	1,1880	0,156831683	0,00233176	-1,85258213
155,87	429,02	1,1880	0,156831683	0,00233089	-1,85258213
156,02	429,17	1,1870	0,15669967	0,00233008	-1,853424236





**Figura 23 Gráfico de Arrhenius para el aceite esencial de albahaca**

Finalmente para determinar  $E_a$  y  $A$ , se realiza de la siguiente manera:

$$k = Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación 17 Ecuación de Arrhenius}$$

$$k = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{dwt/dt}{wi-wf} \quad \text{Ecuación 18 Constante cinética en función del peso con respecto al tiempo}$$

Reemplazando la ecuación (14) en la ecuación (18), se obtiene la ecuación (19), que representa la Gráfica de Arrhenius :

$$\ln\left(\frac{dwt/dt}{wi-wf}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad \text{Ecuación 19 Gráfica de Arrhenius}$$

Tomando en cuenta la representación de una recta en forma de ecuación se tiene que:

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 20 Ecuación de una recta}$$

$$y = -3739,3x + 6,9956 \quad \text{Ecuación 21 Valor de la Gráfica de Arrhenius}$$

Reemplazando la ecuación (19) en la ecuación (20), se obtiene la ecuación (21) y ecuación (22)

$$m = -\frac{Ea}{R} \quad \text{Ecuación 22 Ecuación para determinar Ea}$$

$$-3739,3 = -\frac{Ea}{8,3143}$$

$$Ea = 31,090 \text{ kJ/mol}$$

$$b = \ln A \quad \text{Ecuación 23 Ecuación para determinar A}$$

$$6,9956 = \ln A$$

$$A = 1091,819 \text{ min}^{-1}$$

Por lo tanto, los valores obtenidos para la energía de activación y el factor de frecuencia para el aceite esencial de albahaca son 31,090 kJ/mol y 1091,819 min<sup>-1</sup>, respectivamente.

El procedimiento anterior se aplica para todos los aceites esenciales, y esto se visualiza en el Anexo A. Se presenta también un cuadro resumen de la cinética de evaporación para cada uno de ellos a través de la tabla 3.

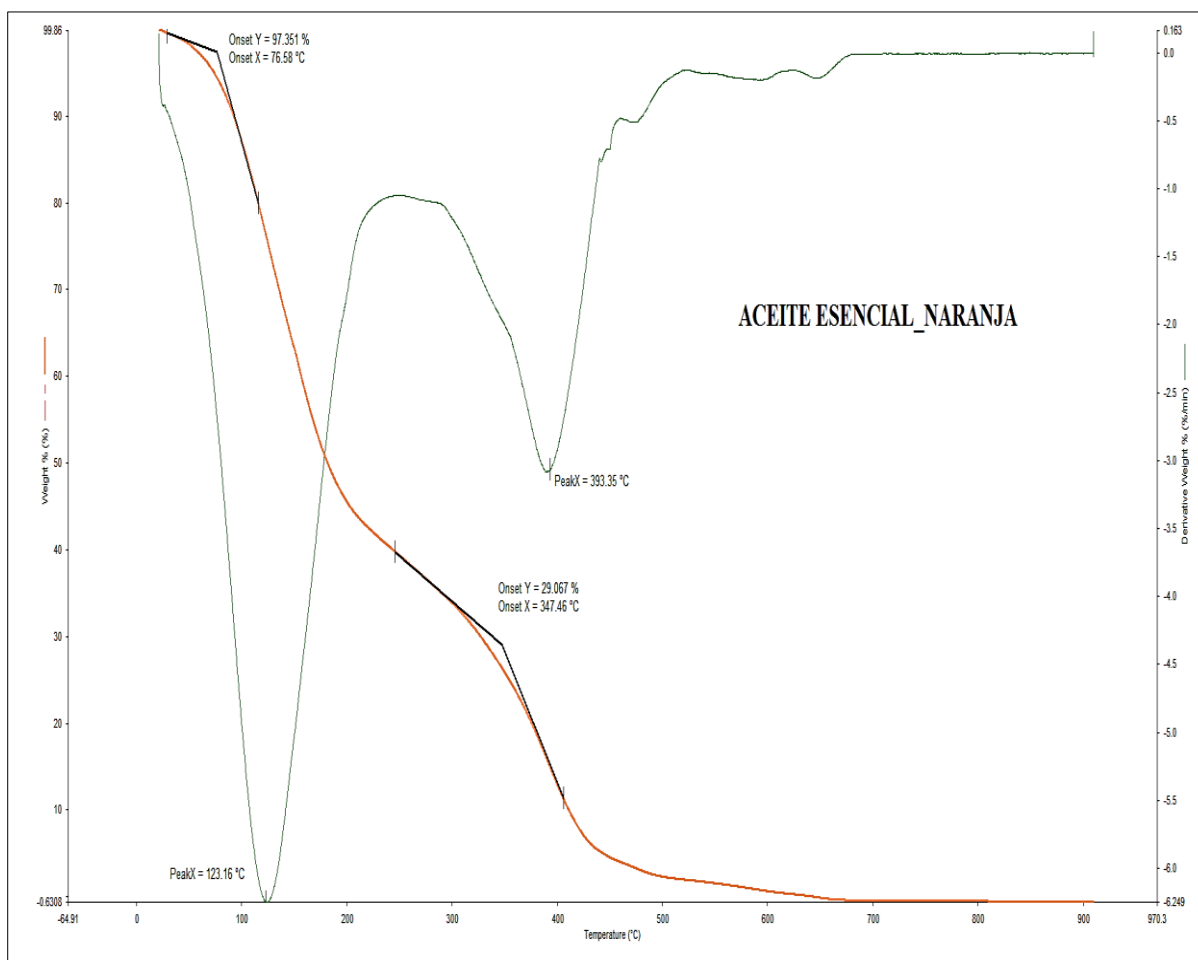
**Tabla 3.**  
**Cinética de evaporación para cada aceite esencial**

N°	Nombre de la muestra	Energía activación (Ea) ( kJ/mol)	Factor Pre exponencial (A) (min-1)
1	AE_albahaca	31,090	1091,819
2	AE_apio	28,523	775,726
3	AE_árbol_de_té	25,995	348,522
4	AE_bergamota	25,512	278,244
5	AE_canela	42,085	10118,290
6	AE_canelo	45,543	18348,443
7	AE_cardamomo	17,153	16,271
8	AE_cedro	52,674	137036,145
9	AE_cedrón	36,676	2602,428
10	AE_cipres	36,676	2602,428
11	AE_citronella	33,818	1818,741
12	AE_clavo	54,088	273484,438
13	AE_comino	31,347	801,993
14	AE_curcuma	35,175	532,030
15	AE_eneldo	22,631	61,295
16	AE_eucalipto	30,853	3126,908
17	AE_eucalipto_limonero	38,306	7465,144
18	AE_geranio	41,468	13187,174
19	AE_hierba_buena	29,968	766,703
20	AE_hierba_luisa	39,553	7345,918
21	AE_jengibre	25,805	97,028
22	AE_lavanda	35,602	4751,901
23	AE_lima	28,269	882,007
24	AE_limón	33,731	6562,980
25	AE_mandarina	33,308	5852,358
26	AE_manzanilla	43,267	4678,346
27	AE_menta	36,378	5490,639
28	AE_molle	32,629	280,788
29	AE_naranja (1er. Pico)	21,780	52,050

CONTINÚA 

	(2do. Pico)	40,023	52,050
<b>30</b>	AE_oregano	41,215	11707,676
<b>31</b>	AE_pachulí	43,142	8191,072
<b>32</b>	AE_palo_de_rosa	44,695	102129,817
<b>33</b>	AE_petitgrain	40,699	17845,381
<b>34</b>	AE_pimienta_negra	10,901	1,332
<b>35</b>	AE_pino	5,327	4,885
<b>36</b>	AE_romero	19,300	60,009
<b>37</b>	AE_rosa	46,086	54775,594
<b>38</b>	AE_salvia_clara	42,611	28395,899
<b>39</b>	AE_sándalo	58,985	341123,547
<b>40</b>	AE_muña	38,780	7315,129
<b>41</b>	AE_tomillo	19,963	27,807
<b>42</b>	AE_toronja	32,480	3962,379
<b>43</b>	AE_Ylang_Ylang	22,664	40,674

Existe una particularidad en el aceite esencial de naranja, ya que presenta dos picos en relación con el resto de aceites esenciales, dichos puntos de inflexión se evidencian porque se produce una descomposición multietapa; la figura 23 indica dicho proceso.



**Figura 24 Termograma TG (curva roja) y DTG (curva azul) del aceite esencial de naranja.**

**Fuente:** (Analizador Termogravimétrico)

La primera inflexión ocurre con un onset X de 76,58 °C y Peak X de 123,16 °C, atribuyéndose probablemente a la descomposición de limoneno, mientras que la segunda etapa sucede a mayor temperatura que la primera, obteniéndose así un onset X de 347,46°C y Peak X de 393,35 que correspondería al segundo elemento característico presente en el aceite esencial de naranja que es el linalool.

#### **4.2. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

Este tipo de análisis térmico implica la medición de temperatura y flujo de calor para determinar ciertas propiedades que están asociadas con dichas características como es el caso de la cristalización, fusión, evaporación, y reacciones químicas (oxidación,

hidrólisis) (Márquez, Maza, de Olivicultura, & Ctra, 2003).

Las propiedades determinadas a través del termograma proporcionado por el DSC fueron: temperatura de evaporación (T-evap.), calor específico a la temperatura de evaporación ( $c_p$ ), entalpia de vaporización (H-evap.), temperatura de ebullición (T-ebullición) y tipo de reacción química. Para el análisis de dichas propiedades se tomaron algunas referencias para su interpretación, como es el caso de la línea base, y el rango aproximado para el cálculo del calor específico. El procedimiento para llevar a cabo la interpretación es el siguiente:

- Tomar una referencia horizontal a lo largo de la gráfica, para tener mayor precisión durante la interpretación.
- Seleccionar la línea base que mejor se ajuste en la curva, esto se realiza tomando en cuenta la figura 7,31 proporcionada del Manual Thermal Analysis in Practice.
- Ajustar la referencia horizontal y la línea base; es decir verificar que estas se encuentren por encima del termograma.
- Seleccionar el punto de inicio y final del pico característico de la curva, y obtener los valores de Integral normalized, Onset, y Peak; que representan la entalpia de evaporación, temperatura de ebullición, y temperatura de evaporación, respectivamente. (Chiu, Chiang, Lo, Chen, & Chiang, 2009; Martins, Sbaite, Benites, & Maciel, 2011); (Wagner, 2009)

En la figura 24, se muestra un termograma del aceite esencial de albahaca obtenido del equipo DSC.

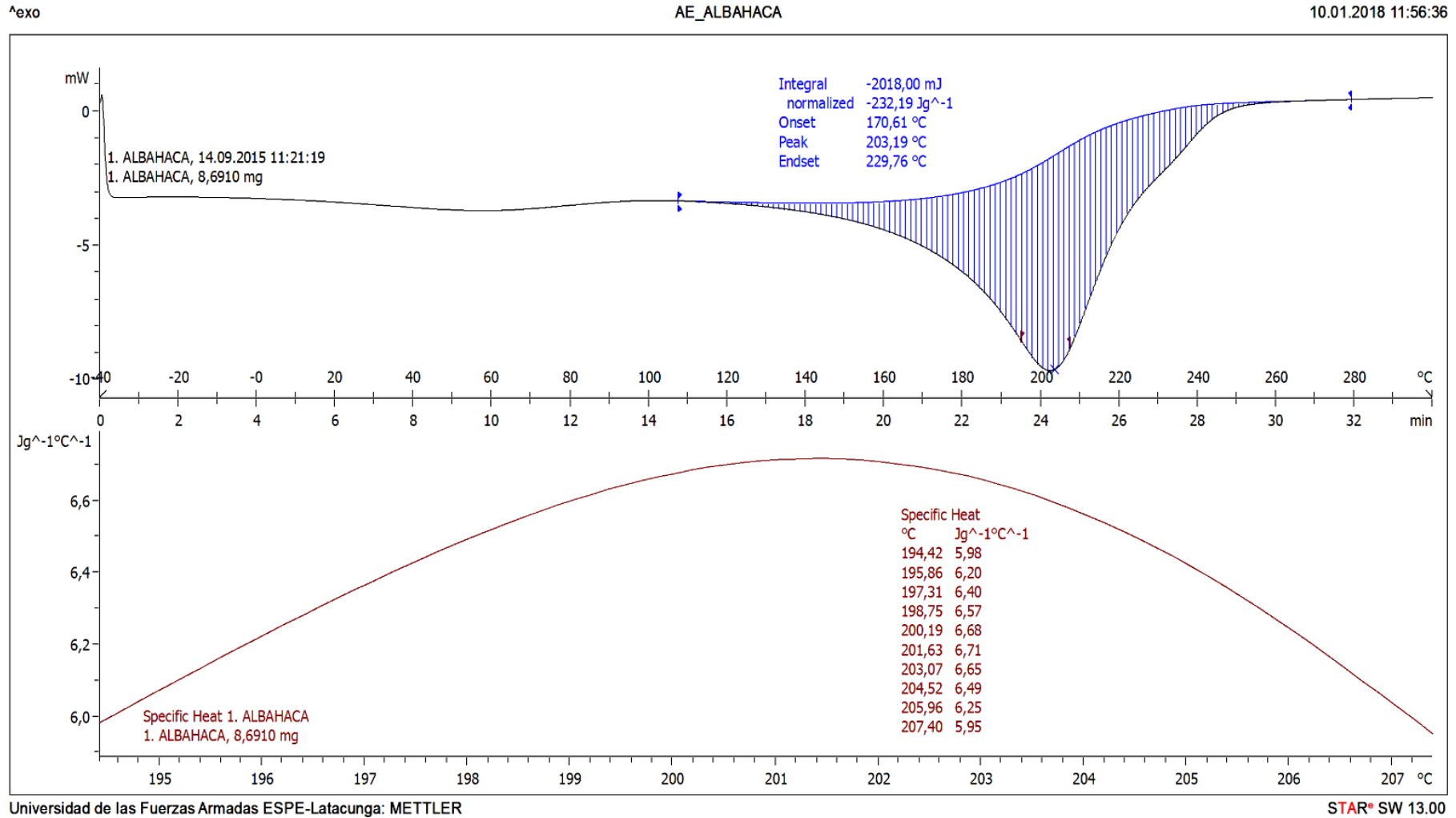


Figura 25 Termograma DSC del aceite esencial de albahaca

La figura 24 reporta dos curvas, la primera que es de color azul es una curva calorimétrica que representa la variación de energía en función de la temperatura o del tiempo; en ella se especifican las propiedades anteriormente nombradas, es decir que se calculó 232,19 J/g, 170,61°C, y 203,19°C, que corresponden a la entalpia de vaporización, temperatura de ebullición y temperatura de evaporación, respectivamente. Por otro lado, la curva roja representa el calor específico, que es determinado a partir de la temperatura de evaporación del aceite esencial de albahaca, obteniéndose 6,65 J/g°C.

El análisis de las curvas térmicas para los aceites esenciales restantes, se realiza de igual forma que la descrita anteriormente y se reporta en el Anexo B. Adicionalmente en la tabla 4 se resumen las propiedades determinadas para cada aceite esencial.



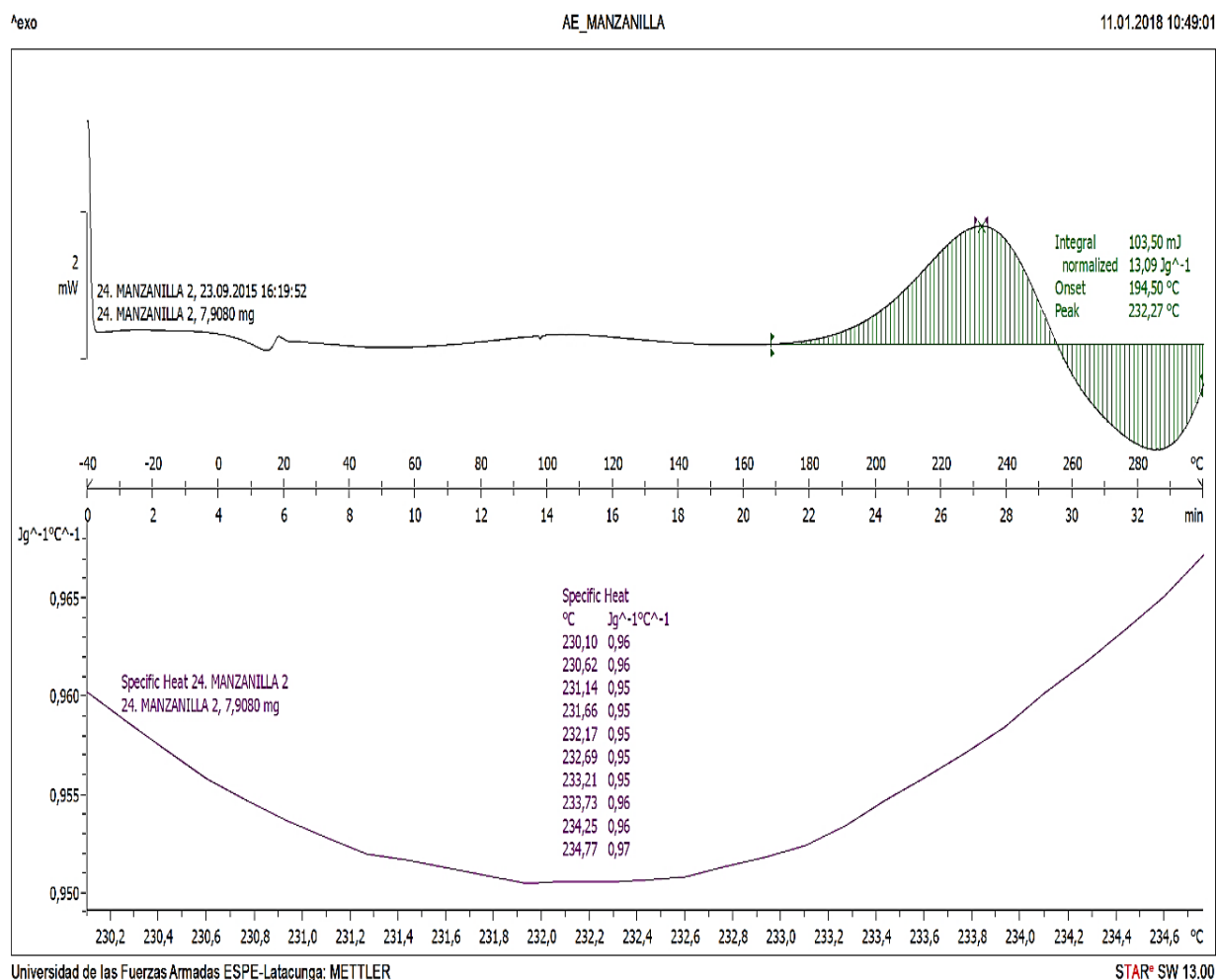
**Tabla 4.**  
**Propiedades térmicas de aceites esenciales a partir de los termogramas del DSC.**

Nº	NOMBRE DEL ACEITE ESENCIAL	Masa (mg)	°T-evap. (Peak) (°C)	cp @ °T-evap. (J/g°C)	H-evap. (J/g)	°T-ebu (Onset) (°C)	TIPO DE REACCIÓN
1	AE_albahaca	8,691	203,190	6,650	232,190	170,610	endotérmica
2	AE_apio	7,684	177,000	5,689	173,240	137,450	endotérmica
3	AE_árbol_de_té	9,832	186,630	11,190	251,220	172,430	endotérmica
4	AE_bergamota	8,748	191,160	7,320	243,950	162,160	endotérmica
5	AE_canela	9,110	251,970	8,380	280,800	224,790	endotérmica
6	AE_canelo	9,339	249,750	8,830	300,250	219,850	endotérmica
7	AE_cardamomo	8,411	204,090	5,930	303,750	149,780	endotérmica
8	AE_cedro	9,835	262,810	17,980	272,180	257,050	endotérmica
9	AE_cedrón	8,085	229,070	6,080	259,150	185,900	endotérmica
10	AE_ciprés	8,535	166,710	7,287	257,370	138,610	endotérmica
11	AE_citronella	8,348	213,860	9,050	264,300	190,210	endotérmica
12	AE_clavo	9,535	245,870	23,670	324,740	240,420	endotérmica
13	AE_comino	9,655	228,710	7,470	71,700	193,710	endotérmica
14	AE_curcumol	9,895	277,350	3,360	184,080	224,280	endotérmica
15	AE_eneldo	9,169	225,480	6,630	208,780	185,330	endotérmica
16	AE_eucalipto	9,481	165,420	19,919	241,370	159,980	endotérmica
17	AE_eucalipto_limonero	8,878	209,640	11,590	253,800	196,020	endotérmica
18	AE_geranio	8,002	222,800	7,690	252,410	189,790	endotérmica
19	AE_hierba_buena	9,333	221,560	7,550	241,760	185,590	endotérmica
20	AE_hierba_luisa	8,539	222,590	7,850	258,630	192,890	endotérmica

CONTINÚA 

<b>21</b>	AE_jengibre	8,829	253,810	4,400	238,530	200,610	endotérmica
<b>22</b>	AE_lavanda	8,440	202,430	10,675	235,270	188,570	endotérmica
<b>23</b>	AE_lima	8,412	174,300	11,060	292,100	161,100	endotérmica
<b>24</b>	AE_limón	8,494	169,210	30,270	299,450	165,790	endotérmica
<b>25</b>	AE_mandarina	8,139	168,750	46,680	287,820	166,060	endotérmica
<b>26</b>	AE_manzanilla	7,908	232,270	0,950	- 13,090	194,500	exotérmica
<b>27</b>	AE_menta	8,766	205,910	12,730	263,890	195,110	endotérmica
<b>28</b>	AE_molle	9,931	154,550	-0,740	-6,150	126,590	exotérmica
<b>29</b>	AE_naranja	8,991	184,300	5,250	222,160	138,730	endotérmica
<b>30</b>	AE_oregano	9,541	226,910	17,290	298,490	218,980	endotérmica
<b>31</b>	AE_pachulí	9,180	268,480	6,010	276,570	222,370	endotérmica
<b>32</b>	AE_palo_de_rosa	8,399	188,860	47,620	255,250	186,130	endotérmica
<b>33</b>	AE_petitgrain	8,817	206,900	10,510	253,350	190,370	endotérmica
<b>34</b>	AE_pimienta_negra	8,611	152,680	5,310	155,310	113,890	endotérmica
<b>35</b>	AE_pino	8,927	172,050	21,430	260,530	167,370	endotérmica
<b>36</b>	AE_romero	9,048	145,600	6,350	296,430	92,900	endotérmica
<b>37</b>	AE_rosa	8,760	217,090	19,100	302,650	209,470	endotérmica
<b>38</b>	AE_salvia_clara	9,164	210,860	10,630	238,870	195,760	endotérmica
<b>39</b>	AE_sándalo	9,188	288,120	9,870	287,650	269,420	endotérmica
<b>40</b>	AE_muña	7,687	208,550	12,340	302,090	191,760	endotérmica
<b>41</b>	AE_tomillo	9,133	214,100	5,200	358,150	205,980	endotérmica
<b>42</b>	AE_toronja	8,614	171,290	19,210	254,630	166,300	endotérmica
<b>43</b>	AE_Ylang_Ylang	9,235	253,700	3,600	216,250	194,310	endotérmica

En la tabla 4, se evidencia que el aceite esencial de manzanilla se diferencia de los otros aceites esenciales, ya que presenta un tipo de reacción exotérmica. Para constatar dicha característica, se muestra la figura 25.



**Figura 26 Termograma DSC del aceite esencial de manzanilla**

**Fuente:** (Calorímetro Diferencial de Barrido).

El pico endotérmico proporcionado por el termograma, indica que el aceite esencial de manzanilla absorbe calor desde el entorno para lograr el proceso de descomposición, es decir dicho mecanismo no produce energía al medio (Izquierdo & Torres, 2004). El mismo concepto se aplica para el aceite esencial de molle.

### 4.3. Propuesta de clasificación de aceites esenciales a partir de propiedades térmicas.

Las sustancias se caracterizan por la composición y propiedades que éstas poseen (Petrucci et al., 1977), la diferenciación entre ellas depende de los valores obtenidos al

cuantificar dichas propiedades. Es así que, para plantear la clasificación de aceites esenciales es necesario conocer los componentes que se encuentran en mayor proporción y así relacionar las propiedades de estas moléculas con respecto a las del aceite esencial.

En la tabla 5 se muestra la composición de cada aceite esencial, en donde se observa los porcentajes de los compuestos que se encuentran en mayor proporción. (Castro Mattos, 2012; Cicció, 1997)

**Tabla 5.**  
**Composición de cada aceite esencial**

N°	NOMBRE DEL ACEITE ESENCIAL	COMPUESTOS EN MAYOR PROPORCIÓN			
1	AE_albahaca	58,90 % linalool	9,28 % limoneno	7,04% cis $\alpha$ - bergamotene	24,78 % otros
2	AE_apio	68,11 % limoneno	29,39 % beta selinene	2,5 % otros	
3	AE_árbol_de_té	35,58 % 4-terpineol	21,24 % $\gamma$ -terpineno	12,96 % eucaliptol	30,22 % otros
4	AE_bergamota	37,13 % acetato linalilo	28,83 % limoneno	14,85 % linalool	19 19 % otros
5	AE_canela	36,23 % eugenol	32,15% cinamaldehyd o	11,00 % cariofileno	20,62 % otros
6	AE_canelo	21,9 % 4-terpineol	16,6% sabineno	8,3 % $\gamma$ -terpinene	53,2 % otros
7	AE_cardamomo	44,67 % $\alpha$ -terpinil acetato	36,37 % eucaliptol	4,70 % sabineno	14,26 % otros
8	AE_cedro	59,10 % $\beta$ - himachaleno	23,54 % $\alpha$ - himachaleno	14,18 % longifolene	3,18 % otros
9	AE_cedrón	35,02 % geranial	25,12 % neral	8,25 % ar-curcumene	31,61 % otros
10	AE_ciprés	33,40 % sabineno	26,20 % $\alpha$ - pineno	8,55 % 4-terpineol	31,85 % otros
11	AE_citronella	58,42 % citronelal	19,00 % geraniol	16,63 % citronelol	5,95 % otros
12	AE_clavo	81,27 % eugenol	12,41 % acetato de eugenol	6,31 % trans-cariofileno	0,01 % otros

CONTINÚA 

13	AE_comino	40,32 % cumin aldehído	17,84 % 1,4-p- metadien-7-al	13,92 % p-cimeno	27,92 % otros
14	AE_curcumol	10,55 % eucaliptol	9,67 % $\alpha$ - felandreno	3,65 % p-cimeno	76,13 % otros
15	AE_eneldo	71,15 % anhetole	10,57 % $\alpha$ - pineno	8,60 % fenchona	9,68 % otros
16	AE_eucalipto	72,15 % eucaliptol	22,18 % $\alpha$ - pineno	5,67 % limoneno	
17	AE_eucalipto limonero	65,67 % citronelal	31,44 % citronelol	2,88 % isopulegol	0,01 % otros
18	AE_geranio	43,18 % citronelol	17,12 % geraniol	11,38 % formiato de citronelilo	28,32 % otros
19	AE_hierba_buen a	68,94 % carvona	28,90 % limoneno	2,16 % otros	
20	AE_hierba_luisa	51,21 % geranial	40,60 % neral	3,77 % geraniol	4,42 % otros
21	AE_jengibre	30,70 % zingiberene	13,47 % $\beta$ - sesquifelandren o	11,77 % $\alpha$ -farneseno	44,06 % otros
22	AE_lavanda	50,83 % linalool	30,86 % linalil acetato	2,74 % eucaliptol	15,57 % otros
23	AE_lima	64,40 % limoneno	18,33 % $\gamma$ -terpineno	14,15 % sabineno	3,12 % otros
24	AE_limón	100 % limoneno			
25	AE_mandarina	78,95 % limoneno	17,69 % $\alpha$ - terpineno	3,36 % $\alpha$ -pineno	
26	AE_manzanilla	64,00 % oxido $\alpha$ - bisabolol	15,95 % $\beta$ -farneseno	20,05 % otros	
27	AE_menta	38,35 % mentol	28,40 % mentona	9,57 % p-3-menteno	
28	AE_molle	11,27 % p- cimeno	7,82 % limoneno	6,33 % canfeno	74,58 % otros
29	AE_naranja	91,51 % limoneno	8,49 % linalool		
30	AE_oregano	78,14 % carvacrol	12,31 % p- cimeno	6,53 % $\gamma$ -terpineno	3,02 % otros
31	AE_pachulí	19,21 % bulneseno	15,63 % $\alpha$ - guaiano	8,42 % seychellene	

CONTINUA 

32	AE_palo_de_rosa	100 % linalool			
33	AE_petitgrain	59,34 % acetato de linalilo	26,42 % linalool	6,83 % $\alpha$ -terpineol	7,41 % otros
34	AE_pimienta negra	18,76 % cariofileno	10,62 % mirceno	9,08 % $\alpha$ - felandreno	61,54 % otros
35	AE_pino	34,35 $\alpha$ -pineno	14,81 % limoneno	14,67 % sabineno	36,17 % otros
36	AE_romero	24,98 % $\alpha$ -pineno	22,97 % alcafor	20,81 % eucaliptol	31,24 % otros
37	AE_rosa	52,93 % citronelol	28,34 % geraniol	12,76 % linalool	5,97 % otros
38	AE_salvia_clara	65,17 % acetato de linalilo	25,88 % linalool	5,91 % $\alpha$ - terpineol	3,04 % otros
39	AE_sándalo	80% santalol	20 % otros		
40	AE_muña	52,31 % pulegona	24,81 % mentona	22,88 % otros	
41	AE_tomillo	46,11 % timol	33,80 % p-cimeno	8,43 % $\gamma$ - terpineno	11, 66 % otros
42	AE_toronja	100 % limoneno			
43	AE_Ylang_Ylang	15,67 % cariofileno	15,34 % germacreno d	10,75 % benzoato de bencilo	58,24 % otros

A partir de tabla 5, se puede realizar una clasificación en base al componente mayoritario de cada aceite esencial, el mismo que representa a una familia determinada. Estos datos se ven reflejados en la tabla 6. (Stashenko, 2009)

**Tabla 6.**  
**Clasificación de aceites esenciales en base al componente mayoritario de su composición.**

<b>FAMILIAS DE COMPUESTOS</b>	<b>COMPUESTOS CARACTERÍSTICOS</b>	<b>Aceites esenciales</b>
<b>Monoterpenoles y sus ésteres</b>	linalool, acetato de linalilo, $\alpha$ -terpinilacetato, eucaliptol, citronelol, mentol	Albahaca, canela, cardamomo, curcumol, eucalipto, geranio, lavanda, menta, palo de rosa, petitgrain, rosa, salvia clara.
<b>Hidrocarburos monoterpénicos</b>	limoneno, $\gamma$ -terpineno, sabineno, p-cimeno, $\alpha$ -pineno	Apio, árbol de té, ciprés, lima, limón, mandarina, molle, naranja, pino, romero, toronja
<b>Compuestos fenólicos y sus ésteres</b>	eugenol, carvacrol, timol	Canela, clavo, orégano, tomillo
<b>Hidrocarburos sesquiterpénicos</b>	$\beta$ -himachaleno, zingibereno, oxidado $\alpha$ -bisabolol, cariofileno	Cedro, jengibre, manzanilla, pimienta negra, ylang ylang
<b>Aldehídos Terpénicos</b>	geranial, citronelal	Cedrón, citronella, eucalipto limonero, hierba luisa
<b>Cetonas terpénicas</b>	carbona, pulegona	Hierba buena, muña
<b>Sesquiterpenoles y sus éteres</b>	santanol	Sándalo

Las propiedades térmicas determinadas anteriormente confirman dicha clasificación, ya que dentro de cada familia se tienen datos similares.

El grupo de monoterpenoles y sus ésteres está conformado por linalool, eucaliptol, citronelol, y mentol, estos compuestos tienen puntos de ebullición de 198,60, 176, 225, y 212 °C respectivamente (de Carvalho, Rodrigues V, & Ferreira VI, 2010; Tineo Córdova,

2012; Zhang & Tiefenbacher, 2015) ; haciendo una comparación de dicha propiedad con la del aceite esencial que lo conforma se tiene 170,61 (albahaca), 224,28 (curcumol), 189,79 (geranio) y 195,11 (menta) °C; por lo tanto el rango de valores obtenidos tanto de los compuestos principales como de los aceites esenciales son similares. Con este preámbulo se pueden relacionar todas las propiedades térmicas calculadas de los aceites esenciales con respecto a las propiedades de los componentes que lo conforman.

Un factor importante de los aceites esenciales es la volatilidad, ya que por medio de dicha propiedad se puede identificar la velocidad con la que se evapora dicha sustancia cuando se expone al aire, es ahí en donde las propiedades térmicas determinadas a través del TGA y DSC son útiles para identificar que aceite esencial se evapora con mayor rapidez. A continuación se presentan las tablas 7 y 8, en las cuales se proyecta de manera ascendente los valores obtenidos para la energía de activación y entalpía de vaporización respectivamente.

**Tabla 7.**  
**Energía de Activación (ascendente) de aceites esenciales**

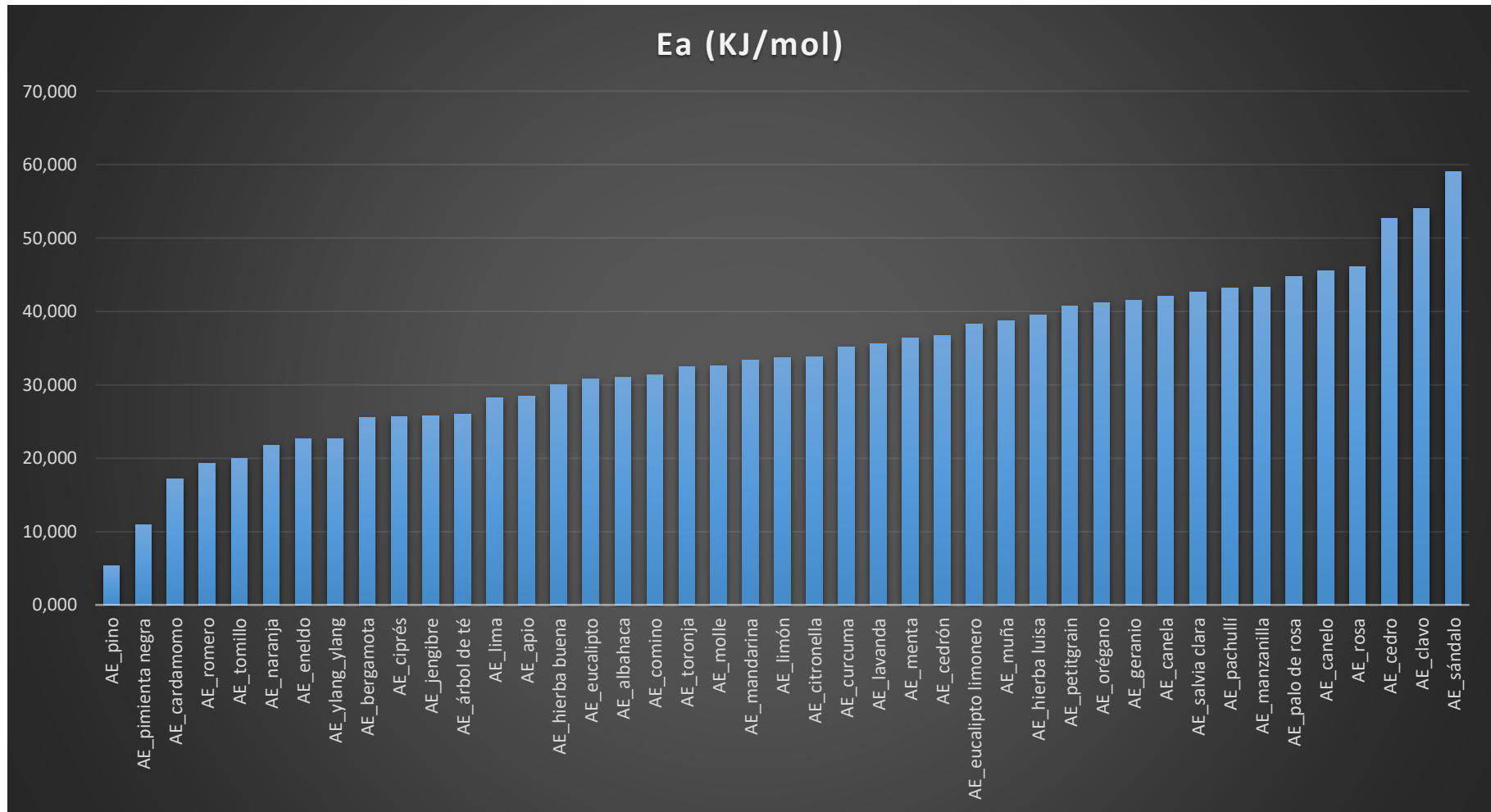
N°	Nombre del Aceite esencial	Ea (KJ/mol)
1	AE_pino	5,327
2	AE_pimienta negra	10,901
3	AE_cardamomo	17,153
4	AE_romero	19,300
5	AE_tomillo	19,963
6	AE_naranja	21,780
7	AE_eneldo	22,631
8	AE_ylang_ylang	22,664
9	AE_bergamota	25,512
10	AE_ciprés	25,686
11	AE_jengibre	25,805
12	AE_árbol de té	25,995
13	AE_lima	28,269
14	AE_apio	28,523
15	AE_hierba buena	29,968
16	AE_eucalipto	30,853
17	AE_albahaca	31,090
18	AE_comino	31,347
19	AE_toronja	32,480
20	AE_molle	32,629

CONTINÚA 



<b>21</b>	AE_mandarina	33,308
<b>22</b>	AE_limón	33,731
<b>23</b>	AE_citronella	33,818
<b>24</b>	AE_curcuma	35,175
<b>25</b>	AE_lavanda	35,602
<b>26</b>	AE_menta	36,378
<b>27</b>	AE_cedrón	36,676
<b>28</b>	AE_eucalipto limonero	38,306
<b>29</b>	AE_muña	38,780
<b>30</b>	AE_hierba luisa	39,553
<b>31</b>	AE_petitgrain	40,699
<b>32</b>	AE_orégano	41,215
<b>33</b>	AE_geranio	41,468
<b>34</b>	AE_canela	42,085
<b>35</b>	AE_salvia clara	42,611
<b>36</b>	AE_pachullí	43,142
<b>37</b>	AE_manzanilla	43,267
<b>38</b>	AE_palo de rosa	44,695
<b>39</b>	AE_canelo	45,543
<b>40</b>	AE_rosa	46,086
<b>41</b>	AE_cedro	52,674
<b>42</b>	AE_clavo	54,088
<b>43</b>	AE_sándalo	58,985

Se observa en la tabla 7 que el aceite esencial de pino, tiene energía de activación de 5,327 KJ/mol siendo el valor más pequeño en comparación con los otros aceites esenciales. Esto significa que la cantidad de energía para que las moléculas puedan romper sus enlaces es sumamente pequeña; adicionalmente este comportamiento tiene esa tendencia porque los componentes que forman dicho aceite esencial presentan puntos de ebullición de 177 °C ( $\alpha$ -pineno), y 176 °C (limoneno), los cuales son valores pequeños en relación con los valores de los componentes restantes de los aceites esenciales. Esta explicación es análoga para todos los aceites esenciales sobrantes. Para visualizar de manera gráfica como cambia dicha propiedad se proyecta la figura 27.



**Figura 27 Energía de Activación (KJ/mol) de Aceites Esenciales**

Por otro lado, la determinación de la entalpía de vaporización de los aceites esenciales permite conocer la energía necesaria para que la sustancia se evapore en su totalidad, teniendo en cuenta que mientras mayor sea este valor es porque la temperatura de ebullición es menor. En la tabla 8, se enlista de mayor a menor los valores obtenidos de esta propiedad para los 43 aceites esenciales estudiados. Cabe mencionar que las unidades en las que está expresada la entalpía de vaporización son Kilo joule por mol, para lo cual se calculó el peso molecular del aceite esencial en función de los componentes mayoritarios que lo conforman.

**Tabla 8.**  
**Entalpía de Vaporización de Aceites Esenciales**

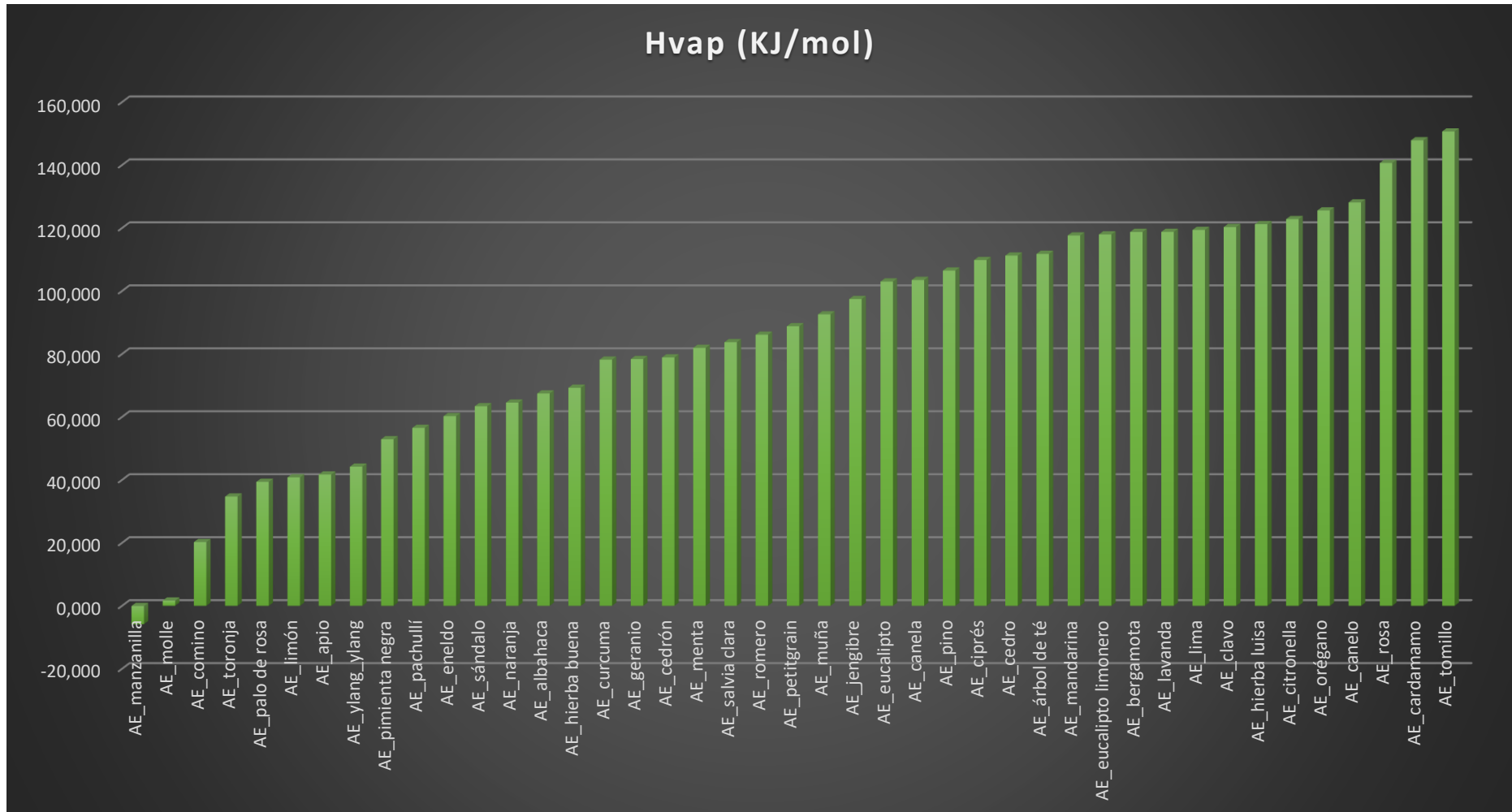
N°	Nombre del Aceite esencial	H-vap (KJ/mol)
1	AE_manzanilla	- 5,795
2	AE_molle	1,663
3	AE_comino	20,250
4	AE_toronja	34,691
5	AE_palo de rosa	39,372
6	AE_limón	40,797
7	AE_apio	41,682
8	AE_ylang_ylang	44,193
9	AE_pimienta negra	52,899
10	AE_pachullí	56,517
11	AE_eneldo	60,225
12	AE_sándalo	63,387
13	AE_naranja	64,535
14	AE_albahaca	67,449
15	AE_hierba buena	69,255
16	AE_curcuma	78,181
17	AE_geranio	78,373
18	AE_cedrón	78,903
19	AE_menta	81,943
20	AE_salvia clara	83,733
21	AE_romero	86,107
22	AE_petitgrain	88,809
23	AE_muña	92,585
24	AE_jengibre	97,449
25	AE_eucalipto	102,995
26	AE_canela	103,492
27	AE_pino	106,479

CONTINÚA 

<b>28</b>	AE_ciprés	109,822
<b>29</b>	AE_cedro	111,240
<b>30</b>	AE_árbol de té	111,788
<b>31</b>	AE_mandarina	117,632
<b>32</b>	AE_eucalipto limonero	117,959
<b>33</b>	AE_bergamota	118,750
<b>34</b>	AE_lavanda	118,762
<b>35</b>	AE_lima	119,381
<b>36</b>	AE_clavo	120,300
<b>37</b>	AE_hierba luisa	121,212
<b>38</b>	AE_citronella	122,833
<b>39</b>	AE_orégano	125,566
<b>40</b>	AE_canelo	128,120
<b>41</b>	AE_rosa	140,657
<b>42</b>	AE_cardamamo	147,853
<b>43</b>	AE_tomillo	150,663

Los valores de la tabla 8, indican que para 1 mol de aceite esencial de tomillo se necesita 150,663 KJ de energía en forma de calor para llevar a cabo el proceso de evaporación, siendo este valor es el mayor con respecto a los otros aceites esenciales, adicionalmente es importante tener en cuenta que como existe un cambio de fase en este caso de líquido a vapor, las moléculas de los componentes que conforman estos aceites esenciales se separan de manera abrupta, implicando el consumo de más energía y dando como resultado una reacción endotérmica (Atkins & Jones, 2006). La característica nombrada anteriormente se refleja en la tabla 4.

Para tener una visualización clara de esta propiedad térmica se presenta la figura 28, en donde se muestran los valores de la entalpía de vaporización para los aceites esenciales estudiados en esta investigación.



**Figura 28 Entalpía de Vaporización de Aceites Esenciales**

La proceso de evaporación representa el fenómeno de volatilidad, ya que es la velocidad con la que se evapora una sustancia cuando ésta se expone al aire (Damian & Damian, 1997), dicha propiedad caracteriza a los aceites esenciales ya que por medio de ella se puede formular ciertas diferencias, y por tal motivo la clasificación de estas sustancias por medio de sus propiedades térmicas se resume en la tabla 9.

**Tabla 9.**  
**Clasificación de aceites esenciales en función de Ea y Hvap.**

Tipo de volatilidad	Propiedades Térmicas	
	Ea	H-vap
<b>Volatilidad baja</b>	Pino, pimienta negra, cardamomo, romero, tomillo, naranja, eneldo, ylang ylang, bergamota, ciprés, jengibre, árbol de té, y lima	Manzanilla, molle, comino, toronja, palo de rosa, limón, apio, ylang_ylang, pimienta negra, pachullí, eneldo, sándalo, naranja, albahaca, hierba buena, y cúrcuma
<b>Volatilidad media</b>	Apio, hierba buena albahaca, comino, toronja, molle, mandarina, limón, citronella, cúrcuma, lavanda, menta, cedrón, eucalipto limonero, muña, hierba luisa, y petitgrain.	Geranio, cedrón, menta, salvia clara, romero, petitgrain, muña, jengibre, eucalipto, canela, pino, ciprés, cedro, árbol de té, y mandarina.
<b>Volatilidad alta</b>	Orégano, geranio, canela, salvia clara, pachullí, manzanilla, palo de rosa, canelo, rosa, cedro, clavo, y sándalo.	Bergamota, lavanda, lima, clavo, hierba luisa, citronella, orégano, canelo, rosa, cardamomo, tomillo, y eucalipto limonero.

En la tabla 9 se aprecia los aceites esenciales que constituyen cada grupo de volatilidad en función de  $E_a$  y  $H_{\text{vap}}$ ; la característica de estas familias radica en que ciertos AE están en la mismo grupo y concuerdan en las propiedades térmicas; por ejemplo dentro del grupo que conforma volatilidad baja se encuentran los aceites esenciales de pimienta negra, pachullí, naranja, y eneldo, dichas sustancias coinciden en  $E_a$  y  $H_{\text{vap}}$ , este comportamiento se explica porque tanto la energía de activación como la entalpía de evaporación son propiedades que matemáticamente tienen similitud al momento de sus cálculos, y adicionalmente los valores obtenidos para cada una de ellas están en rangos que tienen similitud. Esta discusión también se aplica para el grupo que conforma volatilidad media y baja.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

#### 5.1 Conclusiones.

Los datos que se reflejan en la curva DTG son importantes para determinar el orden de reacción que tienen las sustancias. Todos los aceites esenciales que se analizaron en este trabajo de investigación presentaron un termograma DTG característico, en el que se observa que existe un retorno evidente desde el punto de inflexión máximo hasta la línea base, dicho análisis permite deducir que estas sustancias tienen una cinética de orden cero. Por tal motivo para la determinación de la cinética de evaporación (energía de activación y factor pre exponencial) de aceites esenciales se consideró que dicho proceso es de orden cero. (Hazra et al., 2002)

La propuesta de clasificación de aceites esenciales está en función de la volatilidad, en donde se diferenció volatilidad baja, volatilidad media y volatilidad alta; estos tres rangos permiten eludir que tipo de sustancia es, es decir, si el aceite esencial tiene volatilidad baja, entonces se trata de una sustancia ligera (viscosidad baja) porque se evapora con mayor rapidez, esta analogía se aplica y se interpreta para los dos grupos restantes.

La tabla 8 describe los valores de entalpía de vaporización de los aceites esenciales, en el cual se puede visualizar de forma ascendente la cantidad de calor que necesita cada sustancia para llevar a cabo su proceso de evaporación; por tal motivo mientras menos entalpía de evaporación requiera el aceite esencial, menor será el tiempo que ésta sustancia permanezca en el ambiente una vez que se ponga en contacto con el aire, es decir tienen una relación directamente proporcional.

Los aceites esenciales están formados por varios compuestos orgánicos tales como hidrocarburos y compuestos oxigenados, estas moléculas tienen una estructura basada en hidrógeno, carbono, y oxígeno. Cuando estos elementos se combinan lo realizan a través



de fuerzas intermoleculares, la mezcla de estas atracciones químicas dependen del tipo de enlace que se desee formar. Las propiedades térmicas permiten conocer el punto exacto en el que dichas fuerzas se rompen para producir nuevas moléculas. Si se trata de una mezcla como es en este caso de los aceites esenciales, las propiedades de estos compuestos netamente dependerán de las propiedades que tengan los elementos que conforman dicha mezcla.

Las propiedades térmicas calculas en esta investigación, permiten inferir la calidad del aceite esencial, ya que el punto de ebullición la energía de activación, la entalpia de vaporización y el calor específico permiten conocer, la temperatura de cambio de fase, el calor necesario para romper los enlaces y la cantidad de energía (depende de la cantidad de materia) que se requiere para que su proceso de almacenamiento, respectivamente.

## **5.2 Recomendaciones.**

El análisis termogravimétrico se utilizó exclusivamente para determinar la cinética de evaporación de cada aceite esencial, sería importante realizar una caracterización de la curva proporcionada por el equipo, para determinar otros parámetros que influyen en su tipificación, como por ejemplo, cuantificación de: pérdida de agua, pirólisis, oxidación, y porcentaje en peso de cenizas

La información de las propiedades térmicas analizadas para cada aceite esencial, formarían parte de la ficha técnica de cada sustancia, por lo tanto se recomienda formular dicho documento para tener un registro a nivel nacional de todas las características que se debe conocer acerca de los aceites esenciales; y por ende este sería un aporte importante a nivel mundial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albarracín Montoya, G. C., & Gallo Palma, S. G. (2003). *Comparación de dos métodos de extracción de aceite esencial utilizando Piper Aduncum (Cordoncillo) procedente de la zona cafetera*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- ALVARADO VAZQUEZ, K. (2008). *Aplicacion del analisis termico a la caracterizacion de materias textileS*.
- Aparicio Baidal, J. J., & Calle Benites, R. E. (2011). *Diseño de una planta de deshidratación de hierbas aromáticas*.
- Atkins, P., & Jones, L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*: Ed. Médica Panamericana.
- Avery, H. E. (1982). *Cinética química básica y mecanismos de reacción*: Reverté.
- Balart, R., López, J., García, D., & Parres, F. (2003). Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. *Universidad Politécnica de Valencia*.
- Bermudez, M. (2009). Uso industrial de plantas Aromáticas medicinales. *Unpublished ingeniería, Universidad Politécnica de Madrid*.
- Cadavid, M., & de Jesus, G. (2010). Aceites esenciales: una alternativa de diversificación para el eje cafetero: Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Carrasco, L., & Isabel, M. (2013). Estudio de adiciones de bismuto en aleaciones zinc-aluminio.
- Castañeda, M. I., Muñoz, A., Martínez, J. R., & Stanschenko, E. E. (2007). Estudio de la composición química y la actividad biológica de los aceites esenciales de diez plantas aromáticas colombianas. *Scientia et technica, 1(33)*.
- Castro Mattos, M. A. (2012). Comparación de los compuestos terpénicos del aceite esencial de muña (*minthostachys mollis*) extraídos de las hojas frescas y secas.
- Cengel, Y. A. B., Michael, A., Campos Olgún, V., & Colli Serrano, M. T. (2003). *Termodinámica*.
- Cerpa, M., Mato, R., & Cocero, M. (2007). Hidrodestilación de aceites esenciales. Modelado y caracterización. *AIChE Journal, 54(4)*, 909-917.
- Ciccío, J. F. (1997). Aceites esenciales de las hojas y de los frutos verdes de *Drimys granadensis* (Winteraceae). *Revista de Biología Tropical, 44(3)*, 29-33.
- Coats, A. W., & Redfern, J. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature, 201(4914)*, 68-69.
- Coello Ortiz, V., & Garces Barcia, C. (2015). *Análisis de propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz iniap aplicando el calorímetro*

*diferencial de barrido (dsc)*. Espol.

- Cheng, S. Z. (2002). *Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymers and plastics* (Vol. 3): Elsevier.
- Chiu, H.-H., Chiang, H.-M., Lo, C.-C., Chen, C.-Y., & Chiang, H.-L. (2009). Constituents of volatile organic compounds of evaporating essential oil. *Atmospheric Environment*, 43(36), 5743-5749.
- Damian, P., & Damian, K. (1997). *Aromaterapia: El olor y la psique: Utilización de los aceites esenciales para el bienestar físico y emocional*: Inner Traditions/Bear & Co.
- de Carvalho, G. L. C. L., Rodrigues V, N. M. R. A., & Ferreira VI, L. (2010). Uso de óleo de aroeira-vermelha sobre o desempenho e a morfometria intestinal de frangos de corte. *Ciência Rural*, 40(10).
- Dean, J. A. M., Settle, L. L., Willard, F. A., & Hobart, H. (1990). *Métodos instrumentales de análisis*: Compañía Editorial Continental.
- Ecuador, G. (2009). Plan nacional del buen vivir. *Obtenido de Constituyendo un Estado Plurinacional e Intercultural*: [http://issuu.com/publisenplades/docs/pnbv\\_2009-2013](http://issuu.com/publisenplades/docs/pnbv_2009-2013).
- Escudero, F. A. M. (1999). Las plantas de extractos. *Bases para un plan de desarrollo del sector [Medicinal and aromatic plants. Bases for a development plan of the sector]*. Mundi-Prensa, Madrid.
- Flores, M. (2010). Investigación de los aceites esenciales, sus características y finalidad de uso. Análisis del estado de su regulación en Chile y el Mundo. *Santiago de Chile: Universidad de Chile*.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 4(5), 323-328.
- González Villa, Á. A. (2004). *Obtención de aceites esenciales y extractos etanólicos de plantas del Amazonas*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Grasso, F. V. (2013). *Diseño del proceso: Pretratamiento enzimático para extracción de aceites vegetales en un extractor de columna*. Facultad de Ingeniería.
- GUTIÉRREZ, M. C. F. *INVESTIGACIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES, SUS CARACTERÍSTICAS Y FINALIDAD DE USO. ANÁLISIS DEL ESTADO DE SU REGULACIÓN EN CHILE Y EL MUNDO*. tesis en internet]. Santiago de Chile 2010 [acceso 02 de abril de 2016]. disponible en: [http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/qf-flores\\_mc/pdfAmont/qfflores\\_mc.pdf](http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/qf-flores_mc/pdfAmont/qfflores_mc.pdf).
- Haines, P., Reading, M., & Wilburn, F. (1998). Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, 1, 279-361.

- Hazra, A., Dollimore, D., & Alexander, K. (2002). Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 392, 221-229.
- Holman, J. P., de Morentín, P. d. A. M., Mena, T. d. J. L., Grande, I. P., Marañón, P. P. d. N. M. d., & Sánchez, A. S. (1980). Transferencia de calor.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas* (Vol. 16): Edicions Universitat Barcelona.
- Judd, W. S., Campbell, C. S., Kellogg, E., Stevens, P., & Donoghue, M. (1999). Plant systematics: a phylogenetic approach. *ecologia mediterranea*, 25(2), 215.
- Langmuir, I. (1950). *Phenomena, atoms and molecules: an attempt to interpret phenomena in terms of mechanisms or atomic and molecular interactions*: Philosophical Library.
- Levenspiel, O. (2002). *Ingeniería de las reacciones químicas*: Reverté.
- López Luengo, M. T. (2004). Los aceites esenciales: Aplicaciones farmacológicas, cosméticas y alimentarias. *Offarm: Farmacia y Sociedad*, 23(7), 88-91.
- Loughran, J., & Bull, R. (2000). *Aromatherapy and Subtle Energy Techniques: Compassionate Healing with Essential Oils*: Frog Books.
- Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*, 31(2), 180-190.
- Márquez, A. J., Maza, G. B., de Olivicultura, E., & Ctra, E. C. V. d. L. (2003). Aplicación de la calorimetría diferencial de barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen. *Grasas y aceites*, 54, 403-409.
- Martínez, A. (1996). Aceites esenciales. *J. Nat. Prod*, 59(1), 77-79.
- Martínez, L. R. (2006). Calorimetría y análisis térmico. *Laboratorio de Termofísica*, 1, 111.
- Martínez Navarrete, N. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*: Universidad Politécnica de Valencia.
- Martins, P., Sbaite, P., Benites, C., & Maciel, M. (2011). *Thermal characterization of orange, lemongrass, and basil essential oils*. Paper presented at the International Conference on Chemical and Process Engineering.
- McNaught, A. D., & McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669): Blackwell Science Oxford.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.

- Padrini, F., & Lucheroni, M. T. (2000). *Aceites esenciales: para recuperar la vitalidad, el bienestar, la belleza*: De Vecchi.
- Palomarez Ardila, B., & Perdomo Acevedo, D. (2015). Extracción y evaluación de rendimientos de los aceites esenciales del árbol aniba *perutilis hemsley* (comino) mediante el método de arrastre con vapor.
- Pengelly, A. (2004). *The constituents of medicinal plants: an introduction to the chemistry and therapeutics of herbal medicine*.
- Peña, J. R. A. (2011). *Manual de histología vegetal*: Editorial Paraninfo.
- Peredo, H., Palou, E., & López, A. (2009). Aceites esenciales: métodos de extracción. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 3(1), 24-32.
- Pérez Jácome, R. J. (2011). *Determinación de los métodos de identificación de desecho para la industria del Reciclaje*. SANGOLQUI/ESPE/2011.
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G., Perry, S. S., García-Pumarino, C. P., Cabo, N. I., & Renuncio, J. A. R. (1977). *Química general*: Fondo Educativo Interamericano.
- Pintó, R., & Black, P. (2009). *Algunos conceptos implícitos en la 1ª y la 2ª leyes de la termodinámica*: Universitat Autònoma de Barcelona.
- Price, D. M., & Hawkins, M. (1998). Calorimetry of two disperse dyes using thermogravimetry. *Thermochimica acta*, 315(1), 19-24.
- Ruiz, M. E. (2013). MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO. *Análisis farmacéutico*, 159.
- Sánchez, M. F. O. (2006). *Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes*: aiyana ediciones.
- Sandoval, A. A., Rodríguez, S., & Fernández, Q. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. *Dyna*, 72(146), 45-53.
- Senplades, S. (2012). Transformación de la Matriz Productiva, Revolución productiva a través del conocimiento y el talento humano. *Quito: SENPLADES/*.
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (1996). Chemical engineering thermodynamics. *Sat*, 18, 1-3.
- Stashenko, E. E. (2009). *Aceites esenciales*: Universidad Industrial de Santander.
- Suriñach, S., Baró, S., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1992, vol. 31, num. 1, p. 11-17.

- Tineo Córdova, F. C. (2012). Estudio experimental y modelamiento matemático para el proceso de extracción por lotes por arrastre con vapor de agua del aceite esencial libre del *Schimus molle* Linneo.
- Tisserand, R., & Borges, M. (1994). *El arte de la aromaterapia*: Ediciones Paidós Ibérica.
- Urrutia, D. L. ANÁLISIS TÉRMICO DE LA FASE SÓLIDA.
- Van Ginkel, A. (2003). Apuntes del Máster y Diplomatura de posgrado de la UAB “Plantas Medicinales y Fitoterapia. *Módulo, 2*, 50-55.
- Volonté, M. G., & Quiroga, P. (2013). Análisis farmacéutico.
- Wagner, M. (2009). *Thermal Analysis in Practice*. Schwerzenbach.
- Wolfe, D. H. H. Y., & DEL CONSUELO, M. (1996). *Química general, orgánica y biológica*: McGraw-Hill Interamericana.
- ZAMBRANO DELGADO, J. G., & DEL VALLE SOLORZANO, H. S. (2015). *Extracción de aceites esenciales de plantas autoctonas menta (Mentha Piperita L.), palo santo (Bursera Graveolens), hierba luisa (Cimbopongón Citratus) DE la provincia de manabi, con potenciales de industrialización*. Ing. Ulbio alcivar cedeño, mg. Sc.
- Zekaria, D. (2006). Los aceites esenciales: una alternativa a los antimicrobianos. *Laboratorios Calier*.
- Zhang, Q., & Tiefenbacher, K. (2015). Terpene cyclization catalysed inside a self-assembled cavity. *Nature Chemistry*, 7(3), 197-202.

**ANEXOS**

# **ANEXOS**

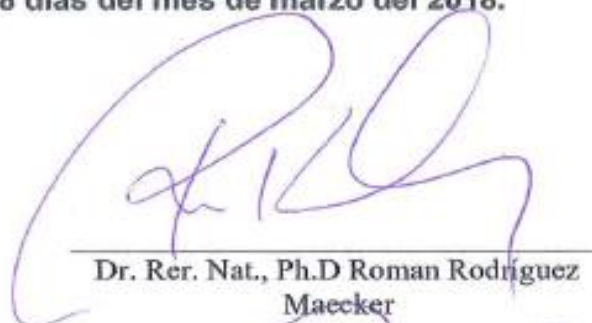


**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **DANIELA ESTEFANÍA CALVACHE GARCÍA**

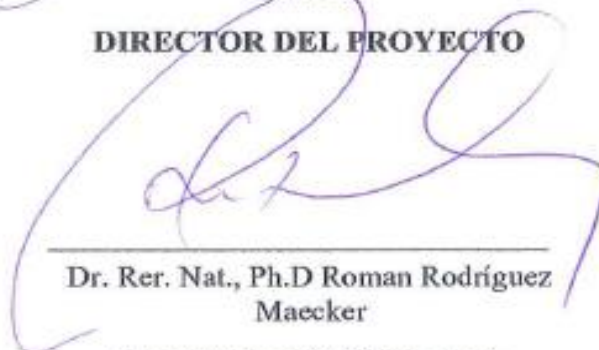
En la ciudad de Latacunga, a los **08 días del mes de marzo del 2018.**



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez  
Maecker

**DIRECTOR DEL PROYECTO**

**Aprobado por:**



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez  
Maecker

**DIRECTOR DE CARRERA**



Dr. Freddy Jaramillo Checa  
**SECRETARIO ACADÉMICO**

