

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA AGRÍCOLA



ESTUDIO DE EXTRACCIONES DE AROMAS, DESDE RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES DE ARÁNDANO UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS
COMO FASE EXTRACTANTE

FELIPE ANDRÉS BOSA BUSTOS

HABILITACIÓN PROFESIONAL
PRESENTADO A LA FACULTAD DE
INGENIERÍA AGRÍCOLA DE LA
UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN,
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL

CHILLÁN-CHILE

2024

**ESTUDIO DE EXTRACCIONES DE AROMAS, DESDE RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES DE ARÁNDANO UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS
COMO FASE EXTRACTANTE**

Aprobado por:

Gastón Ignacio Merlet Venturelli
Ingeniero Civil en Química, Dr.
Profesor Asociado

Profesor Guía

Johannes Petrus Florentius De Bruijn
Ingeniero en Alimentos, Dr.
Profesor Asociado

Profesor Asesor

Christian Gabriel Folch Cano
Profesor de Química y Ciencias Naturales, Dr.
Profesor Asociado

Profesor Asesor

Juan Cañumir Veas
Ingeniero Agrónomo, Ph. D.
Profesor Asociado

Director de Departamento

María Eugenia González Rodríguez
Ingeniero Agrónomo, Ph. D.
Profesor Asociado

Decana

ÍNDICE DE MATERIAS

	Página
Resumen	1
Abstract	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. HIPÓTESIS.....	7
3. OBJETIVOS.....	7
3.1 Objetivo general.....	7
3.2 Objetivos específicos.....	7
4. ANTECEDENTES TEÓRICOS	8
4.1 Arándano	8
4.2 Propiedades fisicoquímicas del arándano	9
4.3 Compuestos aromáticos	12
4.4 Método de extracción	13
4.4.1 Destilación	14
4.4.2 Adsorción.....	15
4.4.3 Fluidos supercríticos.....	16
4.4.4 Extracción líquido-líquido.....	17
4.5 Líquido iónico.....	19
4.6 Propiedades de los líquidos iónicos como solventes.....	22
4.7 Desventajas de los líquidos iónicos como solventes	23
5. METODOLOGÍA.....	25
5.1 Solución modelo del residuo agroindustrial del arándano	26
5.2 Método analítico para la cuantificación aromas.....	26
5.3 Extracción líquido-líquido de aromas del residuo agroindustrial del arándano.	27
5.3.1 Solventes de extracción.....	27
5.3.2 Curvas de calibración	28
5.3.3 Medición de densidad del líquido iónico	29

5.3.4 Procedimiento experimental de extracción líquido-líquido.....	31
5.4 Cuantificación de los compuestos extraídos.....	32
5.4.1 Cromatografía de gases (GC).....	33
5.4.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	34
5.5 Estudio de la reextracción de aromas desde la fase extractante cargada.....	35
5.6 Variables respuesta.....	36
5.6.1 Coeficiente de distribución.....	36
5.6.2 Selectividad.....	37
5.6.3 Porcentaje de extracción.....	38
5.6.4 Karl Fischer.....	39
6. Resultados y discusión.....	40
6.1 Propiedades químicas de los compuestos de la muestra problema.....	40
6.2 Resultados experimentales con solventes.....	42
6.2.1 Análisis mediante cromatografía de gases.....	42
6.2.2 Coeficientes de distribución.....	50
6.2.3 Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con líquidos iónicos y solventes orgánicos.....	56
6.2.4 Determinación de la concentración de agua en solventes orgánicos y líquidos iónicos con compuestos aromáticos mediante Karl Fischer.....	63
6.2.5 Análisis comparativo con antecedentes bibliográficos.....	66
7. CONCLUSIONES.....	70
8. BIBLIOGRAFÍA.....	72
9. ANEXOS Y APÉNDICES.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

En el texto	Página
Tabla 1. Compuestos característicos del aroma del arándano.....	11
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos utilizados en esta investigación.....	25
Tabla 3. Magnitudes físicas y sus respectivas unidades utilizadas en el valor de la densidad	30
Tabla 4. Condiciones experimentales.....	33
Tabla 5. Resultados de las concentraciones de linalool y porcentaje de extracción con solventes.....	43
Tabla 6. Coeficientes de distribución D de los solventes evaluados en la extracción de compuestos aromáticos.....	50
Tabla 7. Coeficientes de distribución D de los solventes evaluados en la extracción de etanol.....	67
En el Anexo	Página
Tabla 8. Coeficientes de distribución D de los líquidos iónicos evaluados en la extracción de distintos compuestos aromáticos.....	68
Tabla 9. Curvas de calibración de los compuestos utilizados.....	82
Tabla 10. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con cloroformo.....	86
Tabla 11. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con diclorometano	86
Tabla 12. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con éter dietílico.	87
Tabla 13. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con N-hexano.....	87
Tabla 14. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [P _{6,6,6,14}][Tf ₂ N].....	88

Tabla 15. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [BMIM][Tf ₂ N]	89
Tabla 16. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [P _{6,6,6,14}][DCA]	89

ÍNDICE DE FIGURAS

	. Página
Figura 1. Esquema de un proceso de separación por solvente.....	19
Figura 2. Estructuras de los cationes más comunes en los LIs	21
Figura 3. Porcentajes de extracción de compuestos aromáticos con solventes orgánicos y líquidos iónicos	47
Figura 4. Coeficiente de distribución de los distintos compuestos aromáticos	53
Figura 5. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con cloroformo.....	56
Figura 6. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con diclorometano	57
Figura 7. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con éter dietílico	57
Figura 8. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con n-hexano.....	58
Figura 9. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [P _{6,6,6,14}][Tf ₂ N].....	59
Figura 10. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [BMIM][Tf ₂ N]	60
Figura 11. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [P _{6,6,6,14}][DCA]	60
Figura 12. Concentración de agua en distintos compuestos aromáticos.....	64
En el Anexo	Página
Figura 13. Curva de calibración linalool.....	83
Figura 14. Curva de calibración etanol	83
Figura 15. Curva de calibración Z-3-Hexen-1-ol.....	84
Figura 16. Curva de calibración alcohol bencílico.....	84
Figura 17. Curva de calibración 1-hexanol.	85
Figura 18. Curva de calibración hexanal	85

ÍNDICE DE ECUACIONES

	Página
Ecuación 1. Determinación de la densidad.....	30
Ecuación 2. Concentración en la fase orgánica.....	36
Ecuación 3. Coeficiente de distribución.....	37
Ecuación 4. Selectividad.....	38
Ecuación 5. Porcentaje de extracción.....	38

**ESTUDIO DE EXTRACCIONES DE AROMAS, DESDE RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES DE ARÁNDANO UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS
COMO FASE EXTRACTANTE**

STUDY OF AROMA EXTRACTIONS FROM AGROINDUSTRIAL
BLUEBERRY WASTE USING IONIC LIQUIDS AS EXTRACTING PHASE

Palabras Claves: solventes verdes, revalorización de residuos,
termodinámica

Resumen

En el presente estudio se evaluó la eficiencia de los líquidos iónicos (LIs), [BMIM][Tf₂N], [P_{6,6,6,14}][Tf₂N] y [P_{6,6,6,14}][DCA], en la extracción de compuestos aromáticos como linalool, hexanal, n-hexanol, alcohol bencílico, cis-3-hexen-1-ol y etanol, los cuales tienen un alto valor comercial por sus aplicaciones en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética. La recuperación de estos compuestos desde residuos del arándano plantea desafíos que requieren enfoques sostenibles. Para ello, se realizaron experimentos de extracción líquido-líquido utilizando soluciones acuosas de los compuestos aromáticos en contacto con solventes. La eficiencia de la extracción se determinó mediante cromatografía de gases, con la cual se cuantificaron concentraciones de los compuestos en la fase acuosa. Las soluciones acuosas se prepararon con concentraciones conocidas de los compuestos (250-1.000 ppm), y se analizaron para validar el método analítico, obteniendo valores de R² que

confirmaron la confiabilidad de la técnica utilizada. Los resultados indican que la extracción de compuestos aromáticos es más eficiente cuando se utilizan líquidos iónicos en comparación con solventes orgánicos convencionales, como cloroformo, n-hexano, éter dietílico y diclorometano. Además, se calcularon los coeficientes de distribución (D) de los compuestos aromáticos para evaluar la eficiencia y selectividad de los solventes en extracciones líquido-líquido. Los líquidos iónicos mostraron valores de coeficientes de distribución y selectividad más altos, lo que se atribuye a su alta capacidad para interactuar con los compuestos aromáticos y facilitar su transferencia hacia la fase extractante. Este comportamiento resalta el potencial de los líquidos iónicos como una alternativa sostenible para la revalorización de residuos agroindustriales, abriendo nuevas oportunidades para desarrollar procesos más eficientes y sostenibles en la extracción de compuestos bioactivos de interés comercial.

STUDY OF AROMA EXTRACTIONS FROM AGRO-INDUSTRIAL WASTE OF BLUEBERRY USING IONIC LIQUIDS AS EXTRACTANT PHASE

Keywords: green solvents, waste revaluation, thermodynamics

Abstract

In the present study, the efficiency of ionic liquids (ILs), [BMIM][Tf₂N], [P_{6,6,6,14}][Tf₂N] and [P_{6,6,6,14}][DCA], in the extraction of aromatic compounds such as linalool, hexanal, n-hexanol, benzyl alcohol, Z-3-hexen-1-ol and ethanol, which have a high commercial value due to their applications in the food, pharmaceutical and cosmetic industries, was evaluated. The recovery of these compounds from blueberry waste means challenges that require a sustainable approach. For this purpose, liquid-liquid extraction experiments were carried out using aqueous solutions of the aromatic compounds in contact with solvents. The extraction efficiency was determined by gas chromatography, able to quantify the concentrations of compounds in the aqueous phase. Aqueous solutions were prepared with concentrations of the compounds between 250 and 1.000 ppm and analyzed to validate the analytical method, obtaining R² values that confirmed the reliability of the technique used. The results indicate that the extraction of aromatic compounds is more efficient when using ionic liquids compared to conventional organic solvents, such as chloroform, n-hexane, diethyl ether, and dichloromethane. Furthermore, the distribution coefficients (D) of the aromatic compounds were

calculated to evaluate the efficiency and selectivity of the solvents in liquid-liquid extractions. Ionic liquids showed higher distribution and selectivity coefficients, which is attributed to their high capacity to interact with aromatic compounds and facilitate their transfer to the extracting phase. This behavior highlights the potential of ionic liquids as a sustainable alternative for the valorization of agro-industrial waste, offering new opportunities to develop more efficient and sustainable processes for the extraction of bioactive compounds of commercial interest.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente demanda por tecnología e innovación para la producción de aromas y fragancias (AF) presentes en hierbas naturales, flores y frutas, para ser utilizados en diversas industrias, principalmente en el sector farmacéutico, alimentario y cosmético (Castro-Muñoz, 2019). La importancia de los AF en la fabricación de alimentos radica no solo en su contribución al aroma o sabor, sino también en sus beneficios para la salud humana, como su actividad antioxidante, anticancerígena, anti-obesidad y anti-mutagénica (Rekha et al., 2013). En el sector alimentario han ayudado a prolongar la vida útil de productos alimenticios, minimizando la actividad de los agentes microbianos y mejorando su capacidad de resistencia bacteriana. Para cumplir con la creciente demanda, las industrias se ven obligadas a utilizar moléculas sintéticas, que se basan en múltiples pasos de reacción y, a menudo, requieren catalizadores y reactivos costosos. Sin embargo, debido a la "quimiofobia" de los consumidores, existe la necesidad de reemplazar estos sabores y fragancias sintetizados químicamente por compuestos extraídos naturalmente. En los últimos años, la superficie cultivada de arándanos ha aumentado significativamente, y Chile ha sido uno de los principales exportadores a nivel mundial. Sin embargo, en la actualidad, el país ha enfrentado una pérdida de competitividad en este mercado debido a diversos factores, como el aumento de la producción en otros países y las exigencias comerciales internacionales (FIA, 2023). La composición de los

residuos agroindustriales de arándanos es muy similar a la fruta fresca. Por tanto, el proceso de revalorización de estos residuos es interesante desde el punto de vista económico y punto de vista ambiental, como la extracción de AF por ejemplo desde las aguas de lavado. Los solventes orgánicos poseen propiedades perjudiciales para el medio ambiente y la salud por tener propiedades inherentes a ellos como su inflamabilidad, toxicidad y falta de biodegradabilidad. Por lo tanto, realizar procesos productivos reemplazando los solventes orgánicos por alguna alternativa verde, que ayude a disminuir las emisiones a la atmósfera, proporcione un ambiente de trabajo saludable y, al mismo tiempo, mejore la eficiencia de los procesos, reduciendo los costos (Baeza et al., 2018). En este sentido los líquidos iónicos (LIs, por sus siglas en inglés de “Ionic Liquids”) son compuestos químicos que poseen una baja presión de vapor a temperaturas moderadas, lo que los hace menos volátiles que los solventes orgánicos convencionales. Los LIs se denominan “solventes verdes”, debido a sus propiedades fisicoquímicas, facilidad de recuperación y adaptación, en donde es posible el diseño de líquidos iónicos, además no son tóxicos y son biodegradables mediante la adecuada selección del catión y anión (Holbrey et al., 1999). En este contexto, en el siguiente trabajo de tesis se buscará explorar la extracción de AF de los residuos de arándanos utilizando líquidos iónicos y evaluar su potencial como alternativa sostenible y económica a la producción de compuestos sintéticos. Además, se estudiará la composición química de los residuos de arándanos y se evaluará su potencial para la producción de otros productos de valor agregado.

2. HIPÓTESIS

El uso de líquidos iónicos como extractante incrementará la eficiencia en la extracción de compuestos aromáticos relevantes para arándanos, desde soluciones acuosas diluidas, en comparación con solventes orgánicos convencionales. Además, se espera que la eficiencia varíe en función de las propiedades fisicoquímicas de cada líquido iónico estudiado.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- Estudiar el desempeño de sistemas de extracción líquido-líquido, utilizando líquidos iónicos, para la recuperación de aromas desde soluciones modelos representativas de residuos de arándano.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar el método analítico para la cuantificación de la concentración de los diferentes aromas.
- Obtener los coeficientes de distribución de los distintos sistemas ternarios agua, líquido iónico y compuesto aromático.
- Plantear metodologías para la re-extracción de aromas desde la fase extractante cargada.

4. ANTECEDENTES TEÓRICOS

4.1 Arándano

En los últimos años, la superficie cultivada de arándanos ha aumentado rápidamente en todo el mundo. Se ha estimado que la superficie mundial cultivada de arándanos ha aumentado un 40% en los últimos 5 años (Yang et al., 2022). Actualmente, Chile se mantiene como uno de los principales exportadores de arándanos a nivel mundial, destacando por su alta producción. En la temporada 2023-2024, las exportaciones alcanzaron 83.321 toneladas, lo que representa un aumento significativo en comparación con la temporada 2022-2023, que registró 75.000 toneladas. Las principales regiones productoras siguen siendo Biobío y Ñuble, que lideran la producción nacional del arándano (FIA, 2023). Este crecimiento se debe a la fuerte demanda internacional y a la mejora en las técnicas de cultivo y exportación, posicionando a Chile como un referente en la industria de los arándanos a nivel mundial (Blueberries Consulting, 2024). Además, la generación de residuos ligados a este producto es interesante de estudiar, por la gran cantidad que se genera, y también por su composición, que es muy similar a la de la fruta fresca (Pino et al., 2009). Los arándanos se consumen como fruta fresca, pero una gran fracción de la producción total se procesa para producir jugo y vino (Morán, 2019). Alrededor del 20-30 % de la fruta termina como orujo (residuos que contienen semillas y pieles) que son ricos en fenoles y sustancias activas (Cheng, 2020).

La extracción de nutrientes a partir de los residuos de arándanos permite el aprovechamiento de recursos renovables de alto valor agregado, como antioxidantes (antocianinas, flavonoides y polifenoles), vitaminas y ácidos grasos esenciales.

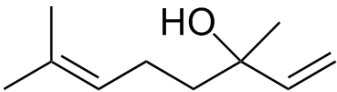
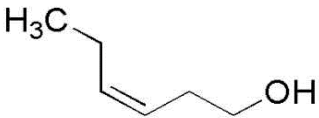
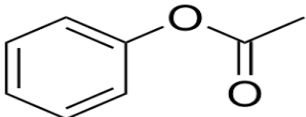
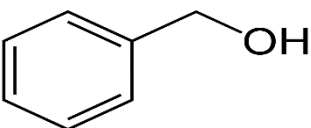
Estos compuestos bioactivos e ingredientes funcionales son de gran interés para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, y su recuperación también contribuye al reciclaje de los desechos, desempeñando un papel fundamental en el desarrollo de una bioeconomía circular (Liu et al., 2021). La extracción de los aromas de los residuos agroindustriales de los arándanos se convertirá en un nuevo canal para generar ingresos para agricultores y empresas, también una forma importante de abordar los problemas de los desechos de arándanos que producen contaminación ambiental.

4.2 Propiedades fisicoquímicas del arándano

El arándano es descrito como una fuente potencial de pectina, coloide natural, soluble en agua, que puede precipitar, secarse y volver a disolver sin afectar sus propiedades fisicoquímicas, aportando textura y mejorando las propiedades organolépticas de los alimentos (Linden et al., 1996). Además de estas propiedades funcionales, el arándano se caracteriza por un perfil aromático complejo, compuesto por una variedad de compuestos volátiles responsables de su distintivo aroma y sabor. La tabla 1 presenta los compuestos característicos del aroma del arándano, incluyendo alcoholes, aldehídos y cetonas que contribuyen a sus propiedades organolépticas.

En términos nutricionales y medicinales, el arándano posee atributos que incrementan su consumo diario. Este es un producto libre de grasas, sodio, colesterol, rico en fibras, refrescante, tónico, astringente, diurético y con vitamina C; además de ácido hipúrico, lo que determina que sea una fruta con muchas características deseables desde el punto de vista nutricional. Los pigmentos que confieren el característico color azul al fruto, las antocianinas, actúan sobre la actividad celular humana al reducir la acción de los radicales libres, relacionados con el envejecimiento, el cáncer, las enfermedades cardíacas y el Alzheimer. Estas propiedades son altamente valoradas en mercados de alto poder adquisitivo, donde las decisiones de compra están influenciadas principalmente por factores no económicos (Velásquez, 2014).

Tabla 1. Compuestos aromáticos característicos del aroma del arándano.

Compuesto	Estructura química	Aroma
Linalool		Cítrico, floral, dulce, arándano
E-2-Hexen-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{OH}$	Frutal, aromático, dulce.
Z-3-Hexen-1-ol		Fresco, floral.
Acetaldehído de fenilo		Frutal, cítrico, herbáceo.
Etanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Cítrico, floral, fresco.
Alcohol bencílico		Floral, dulce, fresco.

4.3 Compuestos aromáticos

Son moléculas orgánicas que poseen una estructura cíclica conjugada que confiere propiedades particulares y una amplia gama de aplicaciones en la industria. Estos compuestos se caracterizan por su aroma distintivo y se utilizan en diversos sectores, desde la alimentación, la perfumería hasta la farmacología y la química fina. Los compuestos aromáticos presentes en el arándano, como E-2-Hexen-1-ol, Hexanol, Linalool, Acetaldehído de fenilo, Alcohol bencílico, Z-3-Hexen-1-ol y Etanol, contribuyen a su aroma característico y a sus propiedades sensoriales únicas (Pino & Roncal, 2009). Cada uno de estos compuestos aporta una contribución específica al aroma general del arándano, lo que lo distingue y lo hace reconocible. Los compuestos E-2-Hexen-1-ol, y Z-3-Hexen-1-ol aportan notas verdes y frescas al aroma del arándano. Por otro lado, el Linalool proporciona un aroma floral y dulce, mientras que el acetaldehído de fenilo contribuye con notas almizcladas y frutales. El Alcohol bencílico aporta un aroma dulce y floral, mientras que el Etanol puede estar presente en pequeñas cantidades y contribuir con un aroma más neutral (Pino & Roncal, 2009).

Estos compuestos aromáticos son de gran importancia en la industria alimentaria, ya que no solo influyen en el sabor y el aroma de los productos finales, sino que, también contribuyen a la experiencia sensorial y al disfrute de los alimentos. En la industria de la perfumería y la cosmética, estos compuestos son aún más valorados por su capacidad para crear fragancias únicas y agradables (Castro-Muñoz et al., 2020).

4.4 Método de extracción

Un método de extracción se refiere a un conjunto de técnicas y procedimientos utilizados en investigaciones científicas para obtener información o datos de una muestra en estudio (En et al., 2015). La extracción es la técnica más utilizada para separar un producto orgánico de una mezcla o de una fuente natural; también puede definirse como la separación de un componente de una mezcla por medio de un disolvente, en este método se separa el producto deseado y deja los subproductos en la mezcla o extrae los subproductos y deja el producto principal. Para ello, es necesario tener en cuenta la regla de solubilidad que dice que los solutos polares sólo pueden disolverse en disolventes polares y los solutos no polares en disolventes no polares. Las técnicas de extracción pueden variar según la naturaleza de la muestra y el objetivo de la investigación. Algunos de métodos de separación más comunes incluyen la destilación, adsorción, fluidos supercríticos, extracción líquido-líquido los cuales se describirán en específico a continuación.

4.4.1 Destilación

La destilación es una operación unitaria que consiste en separar dos o más componentes desde una mezcla líquida o gaseosa, aprovechando la diferencia de volatilidades de los componentes que forman la mezcla. Se consigue seleccionando la temperatura y presión de tal manera, que la fase líquida y vapor que se forman tengan concentraciones relativas diferentes. Cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades entre los componentes de la mezcla, mayor será la diferencia entre la composición del líquido y del vapor que se generan.

Así, la mezcla líquida a su punto de ebullición desprenderá vapores más ricos en componentes volátiles. Los vapores se condensarán aparte constituyendo el destilado (Valiente-Barderas, 1989). Este proceso es ampliamente utilizado como técnica de extracción, ya que permite aislar y purificar compuestos volátiles de mezclas complejas (Shahidi, 2015).

Desventajas de la destilación para la separación de aromas:

- Degradación térmica: Algunos compuestos aromáticos son sensibles al calor y pueden descomponerse o perder su aroma, durante el proceso de destilación debido a las altas temperaturas.
- Componentes volátiles: Los aromas son compuestos volátiles y pueden evaporarse fácilmente, lo que puede resultar en la pérdida de matices aromáticos durante la destilación.

- Tiempo y energía: La destilación requiere de periodos de tiempo largos para realizar su operación, y en algunos casos es necesario para realizar varias destilaciones hasta obtener el producto deseado (Seader & Henley, 2011).

4.4.2. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación donde un material sólido, retiene selectivamente ciertos componentes interés desde una fase líquida o gaseosa. El material adsorbente, debido a su estructura porosa y su alta área superficial, permite la acumulación de moléculas, átomos o iones del fluido en la superficie. Este proceso puede ocurrir mediante fuerzas de Van der Waals para la adsorción física, o mediante la formación de enlaces químicos, en el caso de la adsorción química. Solamente los sólidos con una superficie específica elevada serán adsorbentes de interés: carbón activo, gel de sílice, alúmina activada, zeolitas, etc. (Valiente-Barderas, 1989).

Desventajas de la adsorción para la separación de aromas:

- Compuestos volátiles: Durante el proceso de adsorción y recuperación de los aromas, hay pérdida de ciertos compuestos volátiles que se evaporan debido a la manipulación de las condiciones de temperatura y presión, lo que afecta la calidad del aroma.
- Capacidad limitada: La capacidad de adsorción del material puede ser limitada para ciertos compuestos aromáticos, lo que requiere un uso frecuente del adsorbente, aumentando los costos del proceso.

4.4.3. Fluidos supercríticos

Un fluido supercrítico es cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico termodinámico. Tiene la propiedad de difundirse a través de los sólidos como un gas, y de disolver los materiales como un líquido. Adicionalmente, puede cambiar la densidad con pequeños cambios en la temperatura o presión. Estas propiedades lo hacen conveniente como un sustituto de los solventes orgánicos en los procesos de extracción. Los fluidos supercríticos (FSC) tienen la capacidad de extraer ciertos compuestos químicos con el uso de determinados solventes específicos bajo la combinación de temperatura y presión (Velasco et al., 2007).

El proceso de extracción por fluidos supercríticos consta de las siguientes etapas:

1. Presurización: Se eleva la presión, por encima de la presión crítica de la sustancia a emplear como solvente.
2. Ajuste de temperatura: Se eleva o disminuye la temperatura, por cualquier medio físico o mecánico, para llevar el solvente a la temperatura adecuada de extracción (por encima de su temperatura crítica).

3. Extracción: El fluido supercrítico entra en contacto con la muestra que contiene el soluto de interés en el extractor.

4. Separación: El solvente se descomprime a una presión inferior a la crítica, lo que provoca cambios en las solubilidades y por consiguiente se obtiene la precipitación del soluto de interés de forma pura y sin trazas.

Desventajas de los fluidos supercríticos para la separación de aromas:

- Costos de equipos y operativos: Los equipos necesarios para trabajar con fluidos supercríticos suelen ser costosos. Además, los costos operativos son altos, debido a las condiciones extremas de alta presión y temperatura requeridas.
- Selectividad limitada: Los fluidos supercríticos pueden no ser selectivos en la extracción de compuestos específicos, lo que resulta en la coextracción de diferentes compuestos aromáticos y la necesidad de pasos adicionales para separarlos.

4.4.4 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido, también llamada extracción por solventes, consiste en la separación de uno o más componentes desde una solución líquida por contacto con otro líquido inmiscible (Treybal & Rodríguez, 1980). Una vez que la distribución ocurre, el sistema alcanzará el equilibrio y la concentración del soluto diferirá en ambos líquidos, debido a la diferencia de solubilidad en estos.

La extracción líquido-líquido es una de las distintas alternativas de separación y purificación de un compuesto, y es utilizada cuando el compuesto objetivo es termolábil (Perry & Green, 2008). En comparación con otros métodos de separación, como destilación y evaporación que entregan un compuesto puro en el extracto, la extracción líquido-líquido generan nuevas soluciones las cuales deben ser acompañadas de una reextracción con procesos de destilación o evaporación.

En la Figura 1, se presenta el diagrama del proceso de extracción líquido-líquido. En el inicio se presenta una mezcla de dos fases en un vaso de precipitado, la fase inferior (A + C) contiene el soluto (A) disuelto en el solvente C, mientras que la fase superior (B) es un nuevo solvente inmiscible con C. Luego la mezcla se transfiere a un recipiente con agitación, donde el soluto A comienza a transferirse de la fase C a la fase B. Luego de la agitación, la mezcla se deja en reposo, permitiendo que las fases se separen nuevamente por diferencia de densidades, obteniendo dos fases separadas, la fase superior contiene A + B (el soluto extraído en el nuevo solvente) y en la fase inferior contiene solo C (solvente original sin el soluto). La extracción líquido-líquido es una técnica empleada para separar componentes específicos de una mezcla líquida, como el caso de residuos agroindustriales derivados del arándano. Este trabajo propone el uso de líquidos iónicos como solventes verdes en sustitución de los solventes orgánicos convencionales.

Los líquidos iónicos, debido a su composición basada en cationes y aniones, poseen propiedades que les permiten extraer selectivamente compuestos aromáticos de la mezcla inicial.

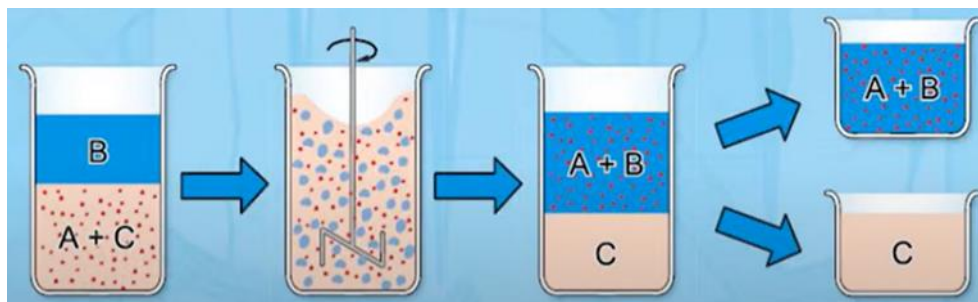


Figura 1. Esquema de un proceso de separación por solvente.

4.5 Líquido iónico

Los líquidos iónicos (LIs) son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño, por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles en comparación a las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas). Al formarse por dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión orgánico, muy asimétrico, no puede lograrse un empaquetamiento que dé lugar a una estructura compacta, como si lo es el caso del cloruro de sodio, el cual, por estar formado por iones simétricos, produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal del cloruro de sodio. Por lo que, para romper el empaquetamiento en los líquidos iónicos es necesaria una pequeña cantidad de energía, y este pequeño aporte energético se logra cuando se expone a temperaturas próximas a las ambientales (aproximadamente 20-25°C) y a presión atmosférica (Romero, 2008).

Los líquidos iónicos desempeñan un papel central como sustituto potencial de solventes orgánicos volátiles.

Los LIs son bien conocidos por su despreciable presión de vapor bajo condiciones ambientales (temperatura y presión atmosférica) y su excelente calidad de solvente para muchos tipos de compuestos. Esto se debe a que sus propiedades fisicoquímicas pueden ser ajustadas cuidadosamente con la selección de los iones, lo que determina las interacciones entre fuerzas electrostáticas y de Van der Waals específicas, principalmente influenciadas por la orientación espacial de estos iones.

Además, la mayoría de estas sales líquidas son fluidos nanoestructurados, compuestos por una fase polar que abarca las áreas de alta densidad de carga de aniones y cationes, y una región apolar, constituida por iones orgánicos alcalinos (Oliveira et al., 2012). En consecuencia, estos compuestos son atractivos, siendo capaces de acomodar solutos apolares (en el dominio apolar) y sustratos dipolares, iónicos (en el dominio polar), o incluso moléculas que presentan ambos tipos de distribución de carga (en la interfaz de estas nano regiones). Esta característica de la red de estructura local de los LIs, permite distinguir los líquidos moleculares y sales más comunes, mejorando el rendimiento, la selectividad y la separación del producto (Oliveira et al., 2012).

También se han investigado ampliamente en una variedad de aplicaciones: el uso como solventes o catalizadores para síntesis química, medios para la electrodeposición de metales, electrolitos para dispositivos electroquímicos como la batería, supercondensadores y, en particular, fluidos térmicos de almacenamiento e intercambio en centrales de concentración solar (Messali, 2016). La capacidad para variar y sintonizar algunas de sus propiedades fisicoquímicas en una aplicación particular puede realizarse a través diversas combinaciones catión-anión, así como también de su estructura química, existiendo un número de 10^{18} combinaciones (Keskin et al., 2007). En la Figura 2 se presentan las estructuras de cationes comúnmente usados como solventes.

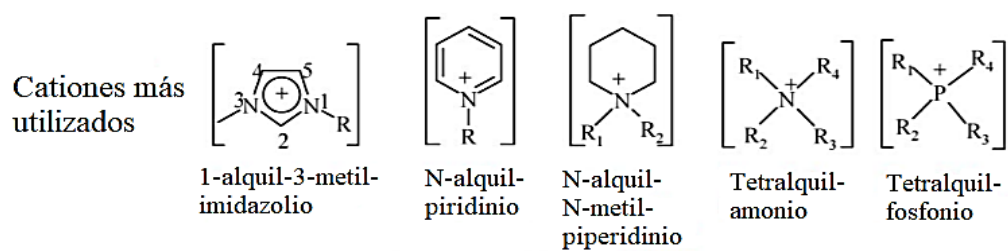


Figura 2. Estructuras de los cationes más comunes en los IL

4.6 Propiedades de los líquidos iónicos como solventes

Los líquidos iónicos poseen varias ventajas sobre los disolventes orgánicos convencionales, que los hacen compatibles con el medio ambiente (Keskin et al., 2007):

- Poseen la habilidad de disolver una serie de compuestos de naturaleza orgánica, inorgánica y organometálica;
- Son altamente polares;
- Poseen una presión de vapor casi nula, evitando pérdidas por evaporación;
- Son térmicamente estables hasta aproximadamente los 300°C;
- Poseen una alta conductividad térmica;
- Son una alternativa acuosa polar para los procesos de transferencia de masa entre fases;
- Su estructura orgánica permite que sus propiedades de solvente puedan modificarse para aplicaciones específicas variando la estructura y combinación catión-anión.

Dentro de los líquidos iónicos, existe una categoría que se caracteriza como hidrofóbicos. La hidrofobicidad de los LIs aumenta cuando se incrementa la longitud de la cadena alquílica. Sin embargo, la interacción de estos solventes con el agua y su grado de hidrofobicidad dependen en gran medida de los aniones. La presencia de agua en líquidos iónicos de anión $[\text{BF}_4]^-$ es mayor que $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, el cual este último es mucho más estable en presencia de agua y una ventaja mayor en carácter hidrofóbico (Keskin et al., 2007). Los líquidos iónicos en base a fosfonio poseen una alta estabilidad química siendo superiores que los LIs en base a pirrolidinio, amonio e imidazolio en el consecuente orden (Tian et al., 2012). Esta familia de LIs se caracterizan debido a su propiedad hidrofóbica, lo cual los hace insolubles en agua, facilitando su separación (Plechkova & Seddon, 2008).

4.7 Desventajas de los líquidos iónicos como solventes

Aunque los líquidos iónicos (LIs) poseen numerosas ventajas como su alta polaridad, estabilidad térmica y capacidad para disolver una amplia variedad de compuestos, también presentan varias desventajas, especialmente desde el punto de vista ambiental y de seguridad (Plechkova & Seddon, 2008).

- La estabilidad de los LIs en ambientes acuáticos y terrestres puede resultar en una acumulación prolongada de estas sustancias, afectando negativamente a los ecosistemas.

Aunque algunos LIs se consideran menos volátiles que los disolventes orgánicos tradicionales, su persistencia en el medio ambiente puede ser preocupante si no se gestionan adecuadamente.

- Muchos líquidos iónicos presentan una baja biodegradabilidad, lo que significa que no se descomponen fácilmente en el medio ambiente.
- Los líquidos iónicos suelen ser más caros que los solventes tradicionales, debido a su síntesis más compleja y los costos asociados a su producción.
- En el caso de la fabricación de alimentos, los líquidos iónicos deben ser aprobados como GRAS (Generally Regarded As Safe) por las autoridades reguladoras, lo que limita el número de LIs que pueden ser utilizados.
- La reactividad de ciertos cationes o aniones de los LIs puede hacerlos corrosivos o reactivos con materiales comunes, lo que puede generar problemas operativos en equipos industriales o generar productos secundarios no deseados.
- Algunos LIs pueden dejar trazas residuales que pueden ser difíciles de eliminar, lo que puede ser un problema en aplicaciones donde la pureza es esencial, como en la industria alimentaria o farmacéutica. En ciertos casos, estos residuos pueden ser tóxicos o indeseables en productos finales.

5. METODOLOGÍA

Los compuestos a estudiar son Z-3-Hexen-1-ol de 96% pureza, 1-Hexanol 98% de pureza, Linalool 97% de pureza, Alcohol bencílico 99% de pureza, Etanol con 99% de pureza y Hexanal con un 98% de pureza, los cuales fueron adquiridos en Merck. La elección de estas moléculas se basó en una revisión bibliográfica, en la cual se destaca que estos compuestos son algunos de los más característicos presentes en los residuos de arándano (Diban et al., 2007).

La muestra problema corresponde a una serie de soluciones acuosas, cada una de las cuales contiene un compuesto aromático de interés disueltos en agua, en una concentración de 1.000 ppm, en la Tabla 2 se presentan los compuestos aromáticos ocupados en la investigación. En el caso del linalool se estudiaron diferentes concentraciones iniciales (300, 580 y 1.100 ppm) para comprobar el efecto que tiene la concentración inicial en la capacidad de extracción de los diferentes solventes.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos utilizados en esta investigación

Compuestos	Densidad (g/cm^3)	Presión de vapor (hPa)	Masa molar (g/mol)
Linalool	0,858	0,16	98,15
Hexanal	0,814	10	100,16
N-Hexanol	0,814	0,75	102,18
Etanol	0,789	59	46,07
Z-3-Hexen-1-ol	0,848	1,5	100,16
Alcohol bencílico	1,045	0,07	108,14

Fuente: Elaboración propia

5.1 Solución modelo del residuo agroindustrial del arándano.

Se utilizó un enfoque basado en la extracción líquido-líquido, empleando solventes específicos que ya habían sido previamente investigados y documentados en estudios sobre la extracción de compuestos aromáticos de residuos de arándano (Diban et al., 2007). Para simular una corriente líquida del residuo de arándano, se prepararon soluciones diluidas de 1100 ppm de cada compuesto de forma separada, con el fin de estudiar de manera individual su comportamiento con los solventes de extracción. Se tomó como referencia el trabajo de Nazely Diban y colaboradores (2007) para el análisis y la recuperación de estos compuestos.

5.2 Método analítico para la cuantificación de aromas.

Para determinar el método analítico se realizó una revisión bibliográfica, en donde se trabajó con soluciones acuosas, con los siguientes compuestos linalool, hexanal, Z-3-Hexen-1-ol, alcohol bencílico, etanol y 1-hexanol. Se propusieron y evaluaron diversos métodos analíticos para realizar la cuantificación de los compuestos aromáticos mencionados. Finalmente, se eligió la cromatografía de gases (GC) como método principal, debido a su capacidad para separar y cuantificar compuestos volátiles con alta precisión y sensibilidad. Para la cuantificación, se utilizó un detector de ionización de llama (FID), el cual permitió obtener los datos de respuesta necesarios para la elaboración de las curvas de calibración.

5.3 Extracción líquido-líquido de aromas desde solución simulada de residuo agroindustrial del arándano.

5.3.1 Solventes de extracción

Los reactivos utilizados en este proyecto incluyeron compuestos aromáticos inicialmente presentes en la fase acuosa. Para la fase orgánica se seleccionaron líquidos iónicos, como 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIM][Tf₂N]) con una pureza de 99,5%, trihexyl-tetradecyl-phosponium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([P_{6,6,6,14}][Tf₂N]) con una pureza de 98% y trihexyl-tetradecyl-phosponium-dicyanamide ([P_{6,6,6,14}][DCA]) con una pureza de 95%, obtenidos a través de IOLITEC. Los líquidos iónicos seleccionados fueron determinados en un trabajo previo de este grupo de investigación donde se trabajó en el diseño de una membrana de pervaporación asistido por COSMO-RS para la recuperación de aromas desde soluciones acuosas, donde se abordó la selección de líquidos iónicos (LIs) para la extracción de compuestos aromáticos de residuos de arándanos. La selección de los líquidos iónicos se basó en sus propiedades fisicoquímicas, como la inmiscibilidad y la solubilidad, además de su afinidad con los compuestos de interés. Se utilizaron herramientas como COSMO-RS para modelar y calcular coeficientes de actividad, lo que permitió identificar los LIs con mayor selectividad y eficiencia para procesos de pervaporación (Aguilera, 2024). Además, se emplearon solventes orgánicos convencionales usados en la

extracción de los compuestos aromáticos estudiados, como el éter dietílico, n-hexano, cloroformo y diclorometano, para evaluar la eficiencia del líquido iónico en la extracción de compuestos aromáticos. La selección de estos solventes para la comparación con líquidos iónicos permite establecer una referencia con métodos tradicionales de extracción, evaluando así la eficacia y ventajas potenciales de los líquidos iónicos en la recuperación de compuestos de interés (Canales et al., 2016).

5.3.2 Curvas de calibración.

Para poder realizar las curvas de calibración de los distintos compuestos de AF de los arándanos, se prepararon muestras de soluciones acuosas con los compuestos aromáticos en estudio, los cuales serían Hexanol, Alcohol bencílico, Linalool, Etanol, Z-3-hexen-1-ol y Hexanal. Esto con el fin de inyectar la muestra y evaluar en qué tiempo de residencia salen los compuestos y si es necesario separar los picos que muestra el cromatograma, una vez estudiado el método óptimo, se deben preparar muestras de los compuestos de forma individual a distintas concentraciones. Se comenzó con una concentración de 1.000 [ppm] y luego se fue diluyendo con agua *mili - Q* para lograr tener soluciones de 800[ppm], 600[ppm], 400[ppm] y finalmente 200[ppm].

Una vez preparadas las muestras, para generar las curvas de calibración se miden los compuestos de forma individual con el método óptimo seleccionado, esto se hace inyectando a un equipo de cromatografía de gases marca Perkin Elmer, modelo Clarus 500, con una columna 80/120 Carbopack y con soporte Carbowax 20M, utilizando Helio como gas Carrier y un detector FID para cada una de las muestras, considerando todas las concentraciones. A partir de los resultados de las áreas bajo la curva de los picos del cromatograma, se obtiene un promedio para establecer un área para cada una de las concentraciones medidas.

Luego de esto, se realiza un gráfico de área v/s concentración para linealizar los resultados y obtener la ecuación de la recta; mediante la cual se podrán estimar las concentraciones de las muestras obtenidas de los experimentos.

5.3.3 Medición de densidad del líquido iónico

La densidad es un parámetro fundamental que determina la capacidad de un líquido iónico para interactuar y separarse de una solución acuosa que contiene compuestos aromáticos. Se calculó la densidad del líquido iónico utilizando la ecuación 1. Este valor influye directamente en la fase en la que se posicionará el líquido iónico, afectando la eficiencia en la extracción y separación de los compuestos objetivo.

Para calcular la densidad del líquido iónico en este trabajo, se siguió el procedimiento que permitió determinar si la densidad era mayor o menor que la de la solución acuosa del compuesto aromático.

En primer lugar, se preparó un vial de 20 mL, al cual se le registró su masa inicial utilizando una balanza analítica marca KERN modelo ADJ 200-4 de alta precisión. A continuación, se añadieron 5 mL de líquido iónico al vial, empleando una micropipeta obtenida a través de Boro Lab. Una vez añadido el líquido iónico, el vial fue masado nuevamente, obteniendo la masa total del vial con el líquido. El valor de densidad obtenido fue comparado con la densidad de la solución acuosa del compuesto aromático, previamente determinada.

Este procedimiento no solo permitió obtener datos esenciales para la caracterización del líquido iónico, sino que también proporcionó información valiosa sobre la solubilidad y la interacción de las fases involucradas en el proceso de extracción de los compuestos aromáticos.

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_L} \quad [1]$$

Tabla 3. Magnitudes físicas y sus respectivas unidades utilizadas en el valor de la densidad.

Magnitud física	Unidad básica
Densidad [ρ]	<i>g/mL</i>
Masa del vial con el líquido iónico [m_2]	<i>g</i>
Masa del vial vacío [m_1]	<i>g</i>
Volumen del líquido iónico [V_L]	<i>mL</i>

Fuente: Elaboración propia

5.3.4 Procedimiento experimental de extracción líquido-líquido

Para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las fases en los sistemas de extracción líquido-líquido, se realizó una revisión bibliográfica. Se trabajó con diversos disolventes orgánicos, tales como diclorometano, cloroformo, éter dietílico y n-hexano, con el objetivo de identificar las condiciones experimentales más adecuadas. Los estudios revisados indican que, bajo condiciones de temperatura ambiente (25°C) y un tiempo de 30 minutos, las concentraciones de los compuestos aromáticos evaluados se distribuyen de manera más eficiente desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, alcanzando el equilibrio.

En un vial de 20 mL, se agregaron 5 mL de solución acuosa que contenía el compuesto aromático y 5 mL de líquido iónico, utilizando una micropipeta. Los extractantes utilizados fueron los líquidos iónicos [BMIM][Tf₂N], [P_{6,6,6,14}][Tf₂N], y [P_{6,6,6,14}][DCA]. A continuación, se incorporó una barra magnética al vial, el cual se sometió a agitación en un agitador magnético marca DLAB modelo MS-H380-Pro a 1.200 rpm durante 60 minutos a temperatura ambiente (25°C). Este procedimiento se repitió para cada compuesto aromático, y además empleando solventes orgánicos como el dietil éter, n-hexano, cloroformo y diclorometano, manteniendo las condiciones y métodos previamente descritos.

Después de la agitación de la mezcla, la solución contenida en el vial de 20 mL fue transferida a tubos de centrifuga de 15 mL. Las fases líquidas se separaron mediante centrifugación a 1.200 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente (25 °C), favoreciendo la separación entre la fase acuosa y los solventes orgánicos convencionales.

Posteriormente, se realizaron ensayos utilizando líquidos iónicos como fase extractante bajo las mismas condiciones iniciales (25 °C y 1.200 rpm). Sin embargo, se observó la formación de emulsiones que dificultaban la separación de las fases, lo que podría interferir en la obtención precisa de los resultados. Por este motivo, se modificaron las condiciones operacionales, aumentando la velocidad de centrifugación a 6.000 rpm y reduciendo la temperatura a 5 °C, con el fin de optimizar la separación de fases y mejorar la recuperación de los compuestos aromáticos.

Cabe destacar que la separación de las fases líquidas en sistemas con líquidos iónicos depende de su densidad relativa, por lo que el líquido iónico puede situarse en la parte superior o inferior del tubo, según su naturaleza y la del sistema evaluado.

5.4 Cuantificación de los compuestos extraídos

Para la cuantificación de los compuestos aromáticos, se consideraron diversos métodos analíticos, entre esta cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía gaseosa.

Tabla 4. Condiciones experimentales.

Compuesto	Linanol Hexanal Z-3-Hexen-1-ol 1-Hexanol Etanol Alcohol bencílico
Temperatura (°C)	25
Concentración (ppm)	250 500 1.000
Relación de fase (Ac/org)	1:1
Líquido iónico	[P _{6,6,6,14}][Tf ₂ N] [BMIM][Tf ₂ N] [P _{6,6,6,14}][DCA]
Solventes orgánicos	Éter dietílico N-hexano Cloroformo Diclorometano.

Fuente: Elaboración propia

5.4.1 Cromatografía de gases (GC)

Es una técnica de separación, considerada más eficiente que HPLC debido a que se requiere una menor cantidad de muestra para poder ser analizada. En la separación se hace pasar el analito en forma gaseosa a través de la columna, el cual es arrastrado por la fase móvil constituida por un gas inerte (helio, hidrógeno o nitrógeno) y donde la fase estacionaria es un sólido (cromatografía gas-sólido) o un líquido no volátil sostenido por un sólido inerte (cromatografía gas-líquido). Este tipo de cromatografía siempre se lleva a cabo en una columna empaquetada o tubular abierta. Las columnas tubulares abiertas de sílice fundida pueden ser de pared recubierta (GLC), de soporte recubierto (GLC) y de capa porosa (GSC) (McNair & Miller, 1998).

La GC se encuentra limitada al análisis de muestras que son volátiles debajo de 300°C, por lo tanto, los componentes de la muestra (analitos) son separados unos de otros por la diferencia de la volatilidad de los solutos y por la distinta capacidad de interacción de estos con la fase estacionaria (Harris, 2013).

5.4.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica útil para analizar compuestos aromáticos no volátiles o termoestables, como los presentes en aceites esenciales y extractos naturales.

Sin embargo, presenta desventajas frente a la cromatografía de gases (GC), especialmente para compuestos volátiles.

En primer lugar, la GC ofrece mayor resolución y eficiencia de separación debido a su capacidad para trabajar con altas temperaturas, lo que facilita la volatilización de los compuestos (Grob & Barry, 2004). Además, los detectores de GC, como el de ionización de llama (FID) o el espectrómetro de masas (MS), son más sensibles, permitiendo detectar compuestos aromáticos en concentraciones más bajas que los detectores de HPLC (Poole, 2012).

Además, el tiempo de análisis en HPLC es más largo que en GC, que se caracteriza por separaciones rápidas (Harris, 2015). Por lo tanto, aunque el HPLC es valioso para compuestos no volátiles, la GC es más eficiente y sensible para los compuestos aromáticos volátiles.

5.5 Estudio de la reextracción de aromas desde la fase extractante cargada.

Una vez que los compuestos aromáticos han sido extraídos de la solución acuosa y se encuentran en el líquido iónico, es necesario proceder con una reextracción para recuperar dichos compuestos y permitir su posterior utilización. En este contexto, se consideran alternativas sustentables comenzando con el método de vacío. Este método es especialmente útil cuando se trabaja con líquidos iónicos como fase extractante, ya que estos tienen una presión de vapor casi nula, lo que reduce significativamente las pérdidas por evaporación durante el proceso (Zhao et al., 2019).

El uso del vacío en las extracciones permite una separación eficiente de los compuestos aromáticos sin la necesidad de aumentar la temperatura, al aplicar vacío, la presión sobre el sistema se reduce, lo que provoca la evaporación de los compuestos deseados a temperaturas más bajas que las que se emplearían bajo condiciones normales de presión. Esto es particularmente ventajoso cuando se trabaja con líquidos iónicos, que no volatilizan fácilmente. De esta manera, el vacío facilita la extracción de los compuestos de interés en su forma pura, sin la contaminación con otros componentes no deseados, lo que a su vez asegura una mayor eficiencia en la recuperación y una pureza superior de los aromas extraídos (Tang et al., 2012).

5.6 Variables respuesta

5.6.1 Coeficiente de distribución

El coeficiente de distribución D es el parámetro principal utilizado para determinar la capacidad de un solvente en la extracción de compuestos aromáticos. En los procesos de extracción líquido-líquido, la eficiencia de la transferencia del compuesto de interés hacia la fase orgánica puede evaluarse a través de este coeficiente, el cual se define como la relación entre la concentración del compuesto en la fase orgánica C_{Org} y su concentración final en la fase acuosa en equilibrio C_{fAc} (Schuur et al., 2018).

Para obtener C_{fOrg} , se hace un balance de masa en donde si los volúmenes de las fases acuosa y orgánica son iguales, la división se hace 1, obteniendo la C_{fOrg} restando la concentración inicial en la fase acuosa C_{iAc} con la concentración final en equilibrio C_{fAc} , como se observa en la ecuación 2.

$$V_{Ac} \cdot C_{iAc} + V_{org} \cdot 0 = V_{Ac} \cdot C_{fAc} + V_{org} \cdot C_{fOrg}$$

$$V_{Ac} \cdot (C_{iAc} - C_{fAc}) = V_{org} \cdot (C_{fOrg} - 0)$$

$$C_{fOrg} = \frac{V_{Ac}}{V_{org}} (C_{iAc} - C_{fAc})$$

[2]

$$C_{fOrg} = C_{iAc} - C_{fAc}$$

A partir de este valor, el coeficiente de distribución se calculó mediante la ecuación 3:

$$D = \frac{[C_{org}]_{eq}}{[C_{Ac}]_{eq}} \quad [3]$$

En donde:

$[C_{org}]_{eq}$: La concentración del compuesto de interés en la fase orgánica extractante en el equilibrio, en [ppm].

$[C_{Ac}]_{eq}$: La concentración del compuesto de interés en la fase acuosa en el equilibrio, en [ppm].

5.6.2 Selectividad

La selectividad en un proceso de extracción líquido-líquido se define como la capacidad de un solvente para discriminar entre distintos solutos en función de su afinidad química y fisicoquímica (Schuur et al., 2018). En el caso de la extracción de compuestos aromáticos desde solventes orgánicos, la selectividad se expresa como la relación entre los coeficientes de distribución de los compuestos de interés, lo que permite evaluar la eficiencia relativa del solvente en la separación (Li et al., 2020). La selectividad es un parámetro clave en la optimización de procesos de extracción, ya que determina la capacidad del solvente para enriquecer preferencialmente un compuesto respecto a otro en la fase extractora (Zhao et al., 2019).

En este estudio, la selectividad se calculó a partir de los coeficientes de distribución de los compuestos aromáticos presentes en los solventes evaluados mediante la ecuación 4. Valores de $s > 1$ indican que el compuesto A es preferentemente extraído en comparación con B , mientras que valores menores a 1 indican una mayor preferencia para componente B por parte del solvente (Han & Row, 2022).

$$S = \frac{D_A}{D_B} \quad [4]$$

Donde:

S : La selectividad entre los compuestos A y B

D_A y D_B : Los coeficientes de distribución de los compuestos A y B .

5.6.3 Porcentaje de extracción

En el porcentaje de extracción se determinó a través de la disminución de concentración del componente de interés que tendrá la fase acuosa.

Suponiendo que toda la masa pérdida en el acuoso será retenida por la fase orgánica, se calculó según la ecuación 5:

$$\%E = \frac{C_{i_{Ac}} - C_{f_{Ac}}}{C_{i_{Ac}}} * 100 \quad [5]$$

Donde:

$\%E$: El porcentaje de extracción.

$C_{i_{Ac}}$: La concentración inicial del aroma en la fase original, antes de que se haya realizado la extracción.

$C_{f_{Ac}}$: La concentración del aroma en la fase remanente, después de la extracción.

5.6.4 Karl Fischer

El método de Karl Fischer es una técnica analítica ampliamente utilizada para la determinación precisa de agua en una variedad de matrices, incluyendo solventes orgánicos, productos farmacéuticos y alimentos (Moehrle, 2020).

En este trabajo, se empleó este método para cuantificar el contenido de agua en diferentes solventes convencionales y líquidos iónicos después de estar en contacto con una solución acuosa que contenían compuestos aromáticos como linalool, etanol, 1-hexanol, alcohol bencílico, hexanal y cis-3-hexen-1-ol. La determinación del contenido de agua en los solventes es un parámetro crítico, ya que la presencia de humedad puede afectar la estabilidad de los compuestos disueltos, modificar su reactividad y alterar las condiciones de extracción en procesos posteriores (Schindler et al., 2019).

6. Resultados y discusión

6.1 Propiedades químicas de los compuestos de la muestra problema

Linalool

El linalool es una molécula que contiene un grupo funcional alcohol (-OH), lo cual la hace polar. La presencia de este grupo funcional le confiere propiedades físicas y químicas que la hacen soluble en solventes polares como el agua. El Linalool es considerado como un compuesto que tiene tanto propiedades hidrofílicas (con afinidad por el agua) como hidrofóbicas (con repulsión por el agua). Esto se debe a que tiene una parte de su estructura que es hidrofílica y otra parte que es hidrofóbica. Estas características hacen que el linalool sea adecuado para evaluar la eficiencia de los métodos de extracción líquido-líquido propuestos en este estudio (Smith et al., 2020).

Etanol

El etanol es un compuesto que tiene propiedades tanto hidrofílicas como hidrofóbicas. Esto significa que puede interactuar tanto con sustancias polares (como el agua) como con sustancias no polares.

En general, el etanol se considera más hidrofílico que hidrofóbico debido a su capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el agua, es una molécula polar debido a la presencia de un grupo hidroxilo (-OH) en su estructura. Esta característica hace que el Etanol sea soluble en agua y que interactúe con otras moléculas polares (Morrison et al., 2014).

Hexanal

El hexanal es un compuesto orgánico que pertenece a la familia de los aldehídos alifáticos. Posee una estructura molecular lineal formada por una cadena de seis átomos de carbono y un grupo funcional de aldehído (-CHO) en el extremo de la molécula. Debido a la presencia de este grupo funcional, el hexanal tiene propiedades polares, lo que le confiere cierta solubilidad en agua, aunque es más soluble en solventes orgánicos como etanol, cloroformo y éter (Merck, 2020).

1-Hexanol

El n-hexanol es un compuesto orgánico que presenta tanto propiedades polares como apolares debido a la presencia de un grupo hidroxilo (-OH) y una cadena hidrocarbonada. El grupo -OH le confiere afinidad por el agua, ya que puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas acuosas, lo que le permite presentar solubilidad parcial en agua. Sin embargo, su cadena de seis carbonos es predominantemente hidrofóbica, lo que reduce su solubilidad en agua a medida que aumenta la longitud de la cadena.

Como resultado, el n-hexanol es más soluble en solventes orgánicos apolares como el éter dietílico, cloroformo y diclorometano (Sigma-Aldrich., 2021).

Z-3-Hexen-1-ol

El Z-3-Hexenol es un compuesto que tiene una cadena de carbono de seis átomos con un grupo funcional hidroxilo (-OH) en el tercer carbono que la hace

una molécula polar. Debido a la presencia del grupo hidroxilo es un compuesto que puede exhibir tanto propiedades hidrofílicas como hidrofóbicas, dependiendo del entorno en el que se encuentre (Sigma-Aldrich, 2021).

Alcohol bencílico

El alcohol bencílico es considerado hidrofóbico, ya que es un compuesto orgánico que tiene una mayor afinidad por las moléculas no polares que por el agua. Esto se debe a la presencia del grupo bencilo, que es hidrocarburo aromático y no interactúa bien con el agua. El Alcohol bencílico es una molécula polar debido a la presencia de un grupo funcional -OH que le confiere propiedades polares. Esto significa que es soluble en agua y otras sustancias polares, pero no en sustancias apolares como los aceites (Merck, 2020).

6.2 Resultados experimentales con solventes

6.2.1 Análisis mediante Cromatografía de Gases

Linalool

Para determinar el porcentaje de extracción del linalool, se utilizó una curva de calibración construida a partir de estándares del compuesto. La curva tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0,998, indicando un alto grado de ajuste del modelo lineal a los datos experimentales.

Tabla 5. Resultados de las extracciones líquido-líquido de linalool y con solventes orgánicos y líquidos iónicos.

Solvente	C_{iAc} (ppm)	C_{fAc} (ppm)	% Extracción
Cloroformo	299,55	74,3	75,6
	570,30	36,7	93,7
	1070,66	41,7	96,2
Diclorometano	299,55	154,4	50,7
	570,30	129,3	77,9
	1070,66	79,9	92,9
Éter dietílico	299,55	77,7	74,0
	570,30	71,4	87,6
	1070,66	79,9	92,7
N-hexano	299,55	79,4	73,4
	570,30	67,3	87,0
	1070,66	49,3	94,8
[P _{6,6,6,14}][Tf ₂ N]	299,55	103	65,6
	570,30	115,2	80,2
	1070,66	83,5	92,3
[BMIM][Tf ₂ N]	299,55	67,1	77,3
	570,30	37,5	93,4
	1070,66	42,6	96,1
[P _{6,6,6,14}][DCA]	299,55	55,7	81,6
	570,30	59,0	89,6
	1070,66	51,0	95,1

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos permiten observar que la eficiencia de extracción tiende a aumentar con el incremento de la concentración inicial del compuesto en todos los solventes orgánicos evaluados. Se evidencia que el cloroformo y el n-hexano presentan mayores eficiencias de extracción a concentraciones elevadas.

El n-hexano y el cloroformo se destacan por sus propiedades fisicoquímicas que favorecen la disolución de compuestos como el linalool, que presenta características semi polares y apolares (Smith et al., 2015). El n-hexano es un solvente apolar, eficaz para la extracción de compuestos como el linalool, que,

a pesar de tener una estructura polar débil, tiene una mayor afinidad por solventes apolares. Además, el punto de ebullición moderadamente bajo del n-hexano facilita su evaporación durante el proceso de extracción, lo que permite una separación eficiente sin la necesidad de temperaturas elevadas que puedan alterar la calidad del extracto (Davis et al., 2013). El cloroformo es un solvente con polaridad intermedia, lo que le permite disolver tanto compuestos apolares como compuestos con un grado de polaridad mayor. Esta propiedad hace que el cloroformo sea adecuado para la extracción de compuestos como el linalool, que tiene una estructura híbrida con características tanto polares como apolares (Williams, 2008). El éter dietílico y el diclorometano también muestran un comportamiento similar, con porcentajes de extracción crecientes a mayor concentración inicial.

Este comportamiento es consistente con la teoría de transferencia de masa, en la cual la extracción se ve impulsada por el gradiente de concentración hasta alcanzar un equilibrio entre ambas fases (Seader & Henley, 2011). Los solventes orgánicos tienen una alta capacidad de extracción del linalool, especialmente a concentraciones iniciales elevadas ($C_i > 500 \text{ ppm}$).

Esto podría explicarse por la mayor disponibilidad de moléculas de linalool en la fase acuosa, facilitando su transferencia a la fase extractante. Sin embargo, en concentraciones más bajas ($C_i < 300 \text{ ppm}$), la eficiencia disminuye, posiblemente debido a la saturación de las interacciones moleculares entre el linalool y los solventes.

Al igual que con los solventes orgánicos, se observa que la eficiencia de extracción de los líquidos iónicos tiende a aumentar con la concentración inicial del linalool. A bajas concentraciones ($C_i < 300 \text{ ppm}$), los porcentajes de extracción varían entre 65,6% y 81,6%, mientras que a concentraciones más altas ($C_i > 1.000 \text{ ppm}$), las eficiencias superan el 90%. Esto indica que la transferencia de masa del linalool hacia la fase extractante es más favorable o no idealidad termodinámica en soluciones más concentradas.

$[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{DCA}]$ y $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ presentan los mayores porcentajes de extracción en todo el rango de concentraciones, alcanzando eficiencias superiores al 95% para concentraciones iniciales elevadas.

Esto sugiere una mayor afinidad de estos líquidos iónicos por el linalool. $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ muestra una eficiencia menor en comparación con los otros líquidos iónicos, especialmente a concentraciones iniciales bajas ($C_i < 300 \text{ ppm}$), donde solo logra un 65,6% de extracción. Sin embargo, su rendimiento mejora a mayores concentraciones ($C_i > 500 \text{ ppm}$).

Los líquidos iónicos presentan eficiencias de extracción similares o superiores a los solventes orgánicos, el $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{DCA}]$ y $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ presentan eficiencias de extracción mayores al 95% al igual que el cloroformo en concentraciones ($C_i > 1.000 \text{ ppm}$). La extracción líquido-líquido está regida por el equilibrio de distribución entre la fase acuosa y la fase del líquido iónico. Cuando la concentración de linalool en la fase acuosa es baja, la diferencia de

concentración entre ambas fases es menor, reduciendo la fuerza impulsora del proceso de extracción. En cambio, a concentraciones elevadas, la mayor disponibilidad de moléculas de linalool en la fase acuosa facilita su transferencia hacia el líquido iónico, aumentando la eficiencia del proceso (Lago, 2013).

Al comparar los resultados en el intervalo de 500 a 1.000 ppm, se observa que la eficiencia de extracción tiende a estabilizarse, presentando valores similares en este rango. Este fenómeno sugiere que el sistema podría estar acercándose a su capacidad máxima de extracción o al equilibrio de distribución del soluto entre ambas fases.

Es decir, la fase orgánica alcanza un límite en su capacidad para disolver el compuesto extraído, lo que impide un aumento proporcional de la eficiencia a medida que la concentración inicial sigue incrementándose (Treybal, 1980).

Porcentajes de extracción de compuestos aromáticos utilizando solventes orgánicos y líquidos iónicos.

Según los resultados obtenidos de porcentajes de extracción en la Figura 3, se observa que la eficiencia de extracción de los compuestos aromáticos varía significativamente dependiendo del solvente utilizado. Esta variación está fuertemente influenciada por las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto y la afinidad entre el analito y el solvente de extracción.

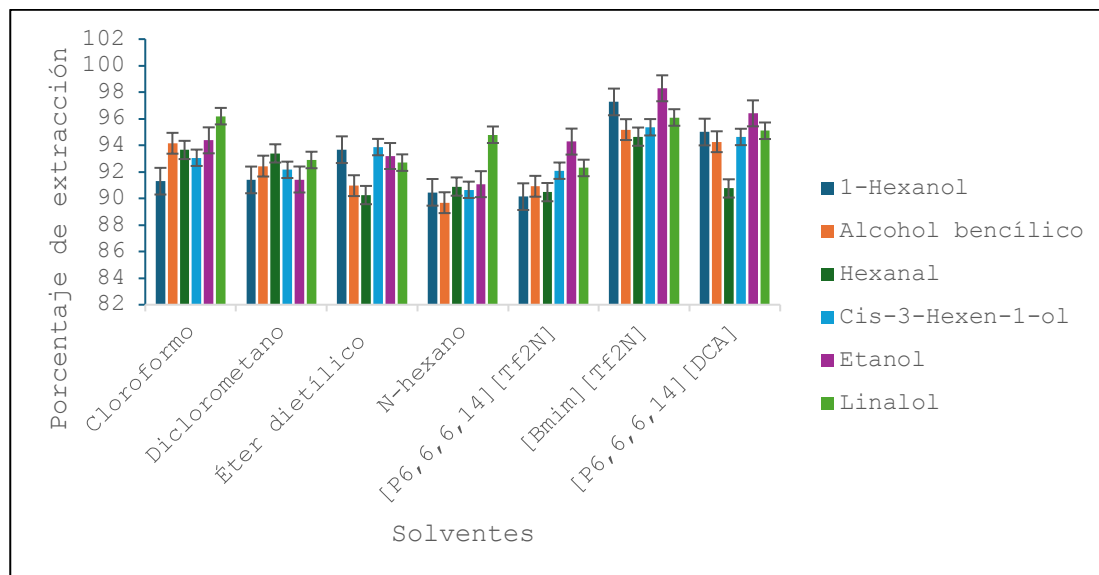


Figura 3. Porcentajes de extracción de compuestos aromáticos con solventes orgánicos y líquidos iónicos.

Los solventes orgánicos utilizados (cloroformo, diclorometano, éter dietílico y n-hexano) presentan diferencias en su selectividad hacia los compuestos evaluados. Se observa que el cloroformo presenta una eficiencia de extracción elevada para todos los compuestos, destacándose en la extracción de linalool (96,2%) y alcohol bencílico (94,16%). Esto puede explicarse por su polaridad moderada y su capacidad para disolver compuestos con grupos funcionales polares y no polares. Sin embargo, el diclorometano, a pesar de tener una estructura similar al cloroformo, presenta una menor eficiencia en la extracción de etanol (91,4%) y linalool (92,9%), lo que sugiere que la ligera menor polaridad del diclorometano afecta su interacción con estos compuestos.

Por otro lado, el éter dietílico muestra un comportamiento diferente. Si bien logra buenos resultados en la extracción del cis-3-hexen-1-ol (93,87%) y del

1-hexanol (93,67%), su eficiencia para el alcohol bencílico y el hexanal es relativamente baja en comparación con el cloroformo y los líquidos iónicos. Esto puede explicarse por su baja polaridad y menor capacidad de formar enlaces de hidrógeno con los analitos.

El n-hexano, siendo un solvente apolar, muestra la menor eficiencia de extracción para la mayoría de los compuestos, destacando especialmente su bajo porcentaje en alcohol bencílico (89,68%) y cis-3-hexen-1-ol (90,65%). Este resultado concuerda con las propiedades fisicoquímicas del n-hexano, que lo hacen menos eficiente en la extracción de compuestos con grupos funcionales polares.

Los líquidos iónicos evaluados presentan una mejor eficiencia en la extracción en comparación con los solventes orgánicos convencionales. Se destaca particularmente el [BMIM][Tf₂N], que logra el mayor porcentaje de extracción para la mayoría de los compuestos, incluyendo 1-hexanol (97,27%), alcohol bencílico (95,18%), hexanal (94,65%) y etanol (98,29%). Este comportamiento puede explicarse por la naturaleza anfifílica del [BMIM][Tf₂N], que permite una mejor solvatación de los compuestos polares y apolares. El [P_{6,6,6,14}][DCA] también muestra una eficiencia elevada, con un 95,1% de extracción para el linalool y 96,41% para el etanol. Su alta eficiencia podría deberse a su interacción mejorada con los grupos funcionales de los compuestos evaluados, particularmente en los alcoholes y aldehídos. El [P_{6,6,6,14}][Tf₂N],

aunque también eficiente, presenta ligeras disminuciones en la extracción en comparación con los otros líquidos iónicos, lo que indica que la estructura del anión y catión afecta la selectividad en la extracción. En general, los resultados sugieren que los líquidos iónicos son solventes más eficientes para la extracción de los compuestos evaluados en comparación con los solventes orgánicos convencionales. En particular, el [BMIM][Tf₂N] y el [P_{6,6,6,14}][DCA] presentan los mejores porcentajes de extracción, lo que sugiere que estos solventes podrían ser una alternativa viable y más eficiente para la extracción de compuestos aromáticos en residuos agroindustriales. Adicionalmente, el cloroformo y el diclorometano siguen siendo opciones eficientes dentro de los solventes convencionales, aunque su toxicidad y volatilidad podrían representar inconvenientes en aplicaciones industriales y ambientales. Finalmente, el n-hexano se muestra como el solvente menos eficiente para la extracción de los compuestos evaluados, lo que refuerza su limitación en aplicaciones donde se requieren solventes con mayor afinidad por compuestos polares.

6.2.2 Coeficientes de distribución

Linalool

Tabla 6. Coeficientes de distribución D de los solventes evaluados en la extracción de compuesto aromático linalool.

Solvente	$C_{i_{Ac}}(ppm)$	$C_{f_{Ac}}(ppm)$	$C_{f_{Org}}(ppm)$	$D(-)$
Cloroformo	299,55	74,3	230,4	3,10
	570,30	36,7	545,0	14,85
	1070,66	41,7	1059,4	25,38
Diclorometano	299,55	154,4	159,0	1,03
	570,30	129,3	458,4	3,55
	1070,66	79,9	1041,0	12,77
Éter dietílico	299,55	77,7	221,4	2,85
	570,30	71,4	504,6	7,07
	1070,66	79,9	1021,3	12,77
N-hexano	299,55	79,4	220,0	2,77
	570,30	67,3	450,8	6,70
	1070,66	49,3	907,1	21,31
[P _{6,6,6,14}][Tf ₂ N]	299,55	103	179,6	1,74
	570,30	115,2	469,1	4,07
	1070,66	83,5	1006,4	12,17
[BMIM][Tf ₂ N]	299,55	67,1	228,3	3,40
	570,30	37,5	538,8	14,37
	1070,66	42,6	1056,0	24,79
[P _{6,6,6,14}][DCA]	299,55	55,7	246,6	4,43
	570,30	59,0	509,0	8,63
	1070,66	51,0	1003,5	20,57

Los valores de D obtenidos para cada solvente se muestran en la tabla 6. Se puede apreciar que el cloroformo es uno de los solventes orgánicos con mayor coeficiente de distribución en todas las concentraciones analizadas.

Con valores que alcanzan hasta 25,41 a 1.100 ppm, lo que sugiere una alta eficiencia en la transferencia del compuesto de interés a la fase orgánica. Este comportamiento puede atribuirse a su carácter moderadamente polar y su

capacidad para interactuar con compuestos semipolares como el linalool (Davis et al., 2013).

El n-hexano también presenta un buen desempeño, con un D de hasta 18,40 en la mayor concentración evaluada. Dado que es un solvente apolar, su eficiencia en la extracción se asocia con la naturaleza química del compuesto aromático, el cual tiende a distribuirse preferentemente en medios de baja polaridad (Jones, 2014). No obstante, en concentraciones más bajas, su D es menor en comparación con el cloroformo, lo que podría indicar una menor interacción con las moléculas presentes en la fase acuosa.

Por otro lado, el diclorometano y el éter dietílico muestran eficiencias de extracción intermedias, con D máximos de 13,03 y 12,78. Aunque estos solventes presentan buena afinidad por el linalool, sus valores de D son inferiores a los del cloroformo y n-hexano, lo que sugiere que la extracción es menos eficiente. Finalmente, los líquidos iónicos evaluados presentan valores de D variables.

Mientras que [BMIM][Tf₂N] muestra valores similares a los del cloroformo, con un D de hasta 24,79, el [P_{6,6,6,14}][DCA] también presenta una buena capacidad de extracción con un D de 19,68.

Estos resultados indican que los líquidos iónicos pueden ser una alternativa prometedora a los solventes convencionales, ya que ofrecen alta selectividad

y eficiencia en la extracción de compuestos aromáticos como el linalool (Schuur et al., 2018).

Los resultados obtenidos destacan al cloroformo y al n-hexano como los solventes convencionales más eficientes en la extracción de los compuestos aromáticos evaluados, lo que se refleja en sus elevados coeficientes de distribución D . Esta eficiencia puede atribuirse a la elevada afinidad de estos solventes por moléculas apolares y semipolares, facilitando la solubilización de los compuestos en la fase orgánica. Por otro lado, los líquidos iónicos evaluados, [BMIM][Tf₂N] y [P_{6,6,6,14}][DCA], también demostraron un desempeño competitivo en la extracción de los compuestos aromáticos, lo que lo posiciona como una alternativa prometedora frente a los solventes convencionales, con la ventaja adicional de su baja volatilidad y menor impacto ambiental. Si bien los solventes convencionales como el cloroformo y el n-hexano han demostrado una alta capacidad de extracción, su uso a escala industrial plantea desafíos debido a su toxicidad, su volatilidad y la necesidad de estrategias de recuperación para minimizar pérdidas y riesgos ambientales.

En comparación con los líquidos iónicos que son una alternativa verde para la extracción de compuestos aromáticos, ya que, además de sus elevados valores de D , presentan estabilidad térmica, baja presión de vapor y son reutilizables.

Coeficientes de distribución de compuestos aromáticos en líquido iónico y solventes orgánicos

El coeficiente de distribución (D) se refiere a la relación de concentración de un compuesto en dos fases inmiscibles, comúnmente usada para evaluar la distribución de un soluto entre un solvente y una fase acuosa. En el contexto de la extracción líquido-líquido, este coeficiente permite entender la eficiencia con la que un solvente puede extraer un determinado compuesto (Harris et al., 2017). En el presente estudio, se analizaron varios solventes orgánicos y líquidos iónicos en la extracción de compuestos aromáticos de residuos agroindustriales, obteniendo diferentes valores de (D) que reflejan las propiedades físicoquímicas tanto de los compuestos a extraer como de los solventes utilizados.

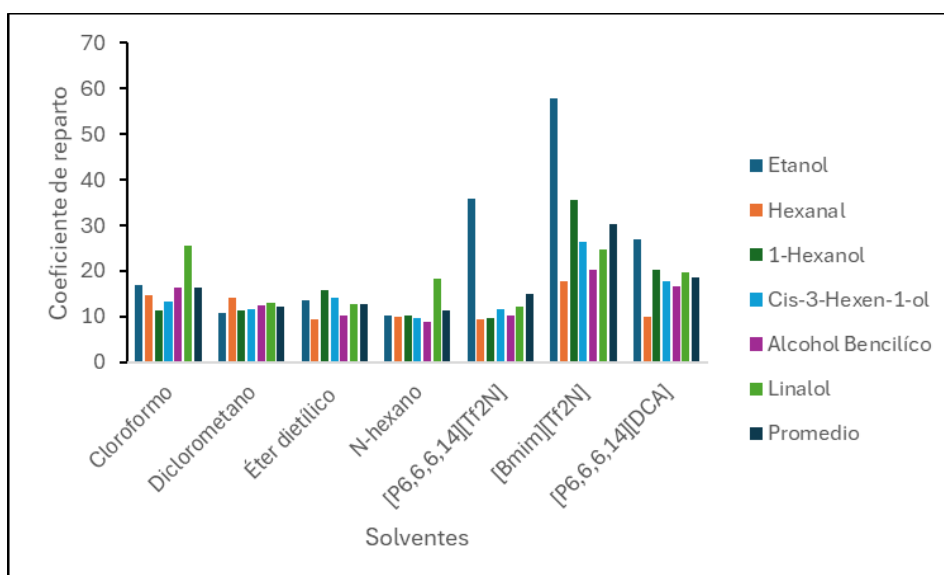


Figura 4. Coeficientes de distribución de los distintos compuestos aromáticos

En este estudio, se prefiere el término "coeficiente de distribución" (D) en lugar de "constante de reparto" (K_d) debido a una eventual falta de equilibrio en las mediciones. La constante de reparto se define como la relación de concentraciones de un soluto entre dos fases en equilibrio. Sin embargo, las diferencias en las condiciones de agitación y temperatura entre los solventes y líquidos iónicos podrían haber afectado la cinética de la extracción y por lo tanto del equilibrio (Atkins et al., 2010). La modificación en las condiciones del estudio, se vieron influenciadas por la formación de emulsiones durante la extracción con líquidos iónicos a temperatura ambiente, lo que llevó a la necesidad de reducir la temperatura a 5°C y aumentar la velocidad de agitación a 6.000 rpm para facilitar la separación de fases. Estas diferencias en las condiciones experimentales podrían haber contribuido a la variabilidad en los coeficientes de distribución observados.

Por lo que los porcentajes de extracción de los aromas en los solventes orgánicos podrían estar sobrestimados debido a que en condiciones de menor temperatura cambian propiedades de transporte y de equilibrio termodinámico, donde la solubilidad disminuiría con descensos en la temperatura.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de distribución fueron diversos dependiendo del solvente utilizado. Los resultados presentados revelan que el líquido iónico [BMIM][Tf₂N] exhibió coeficientes de distribución notablemente

elevados para todos los compuestos aromáticos evaluados, en comparación con los solventes orgánicos y los otros líquidos iónicos, con valor de etanol (57,75), hexanal (17,71), 1-hexanol (35,65), cis-3-hexen-1-ol (26,40), alcohol bencílico (20,12) y linalool (24,79).

Los líquidos iónicos, como el [BMIM][Tf₂N], exhiben una notable capacidad para disolver una amplia gama de compuestos, tanto polares como apolares, debido a su estructura única. Esta versatilidad se refleja en los elevados coeficientes de distribución observados para compuestos polares como el etanol, donde se registró un valor de 57,75. Este comportamiento se atribuye a varias propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos (Gao et al., 2017). El etanol posee un grupo hidroxilo (-OH) capaz de formar enlaces de hidrógeno. El catión imidazolio de [BMIM][Tf₂N] puede actuar como donante y aceptor de estos enlaces, facilitando una fuerte interacción con el etanol (Delgado Mellado, 2019).

Los líquidos iónicos como [BMIM][Tf₂N] son conocidos por su alta polaridad, lo que les permite disolver compuestos polares como el etanol de manera eficiente (Delgado Mellado, 2019).

Además, el uso de un líquido iónico a temperaturas más bajas y mayores velocidades de agitación (6.000 rpm) favorece la transferencia de masa entre las fases, lo que puede contribuir a la mayor eficiencia de extracción observada en comparación con los solventes orgánicos.

6.2.3 Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con líquidos iónicos y solventes orgánicos

La selectividad del solvente en la extracción de compuestos aromáticos se determina a través de la afinidad entre el analito y el medio de extracción, la cual depende de sus propiedades fisicoquímicas. Factores como la polaridad y solubilidad son clave en esta interacción, los valores de selectividad obtenidos para los distintos compuestos de interés se presentan en las tablas subsiguientes. Estos valores son la relación entre los coeficientes de distribución, y permiten evaluar la afinidad relativa de cada solvente por los compuestos aromáticos.

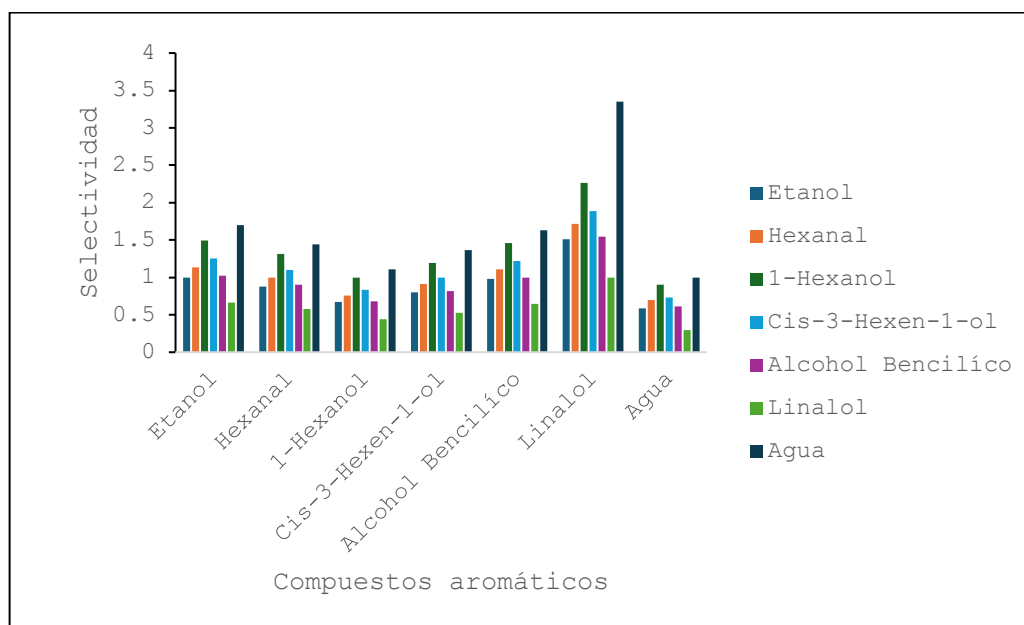


Figura 5. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con cloroformo.

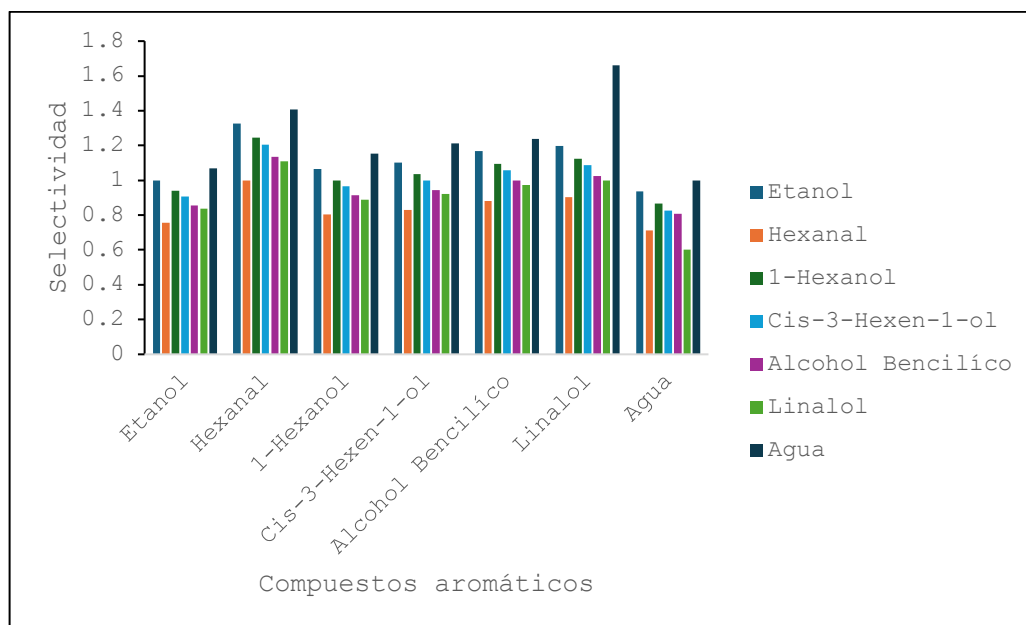


Figura 6. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con diclorometano.

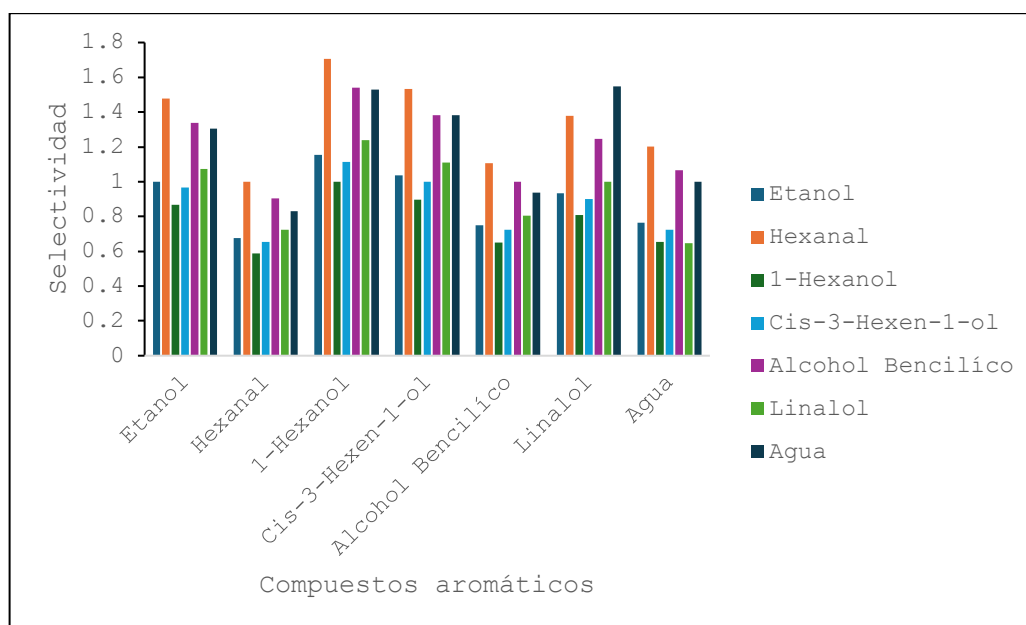


Figura 7. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con éter dietílico.

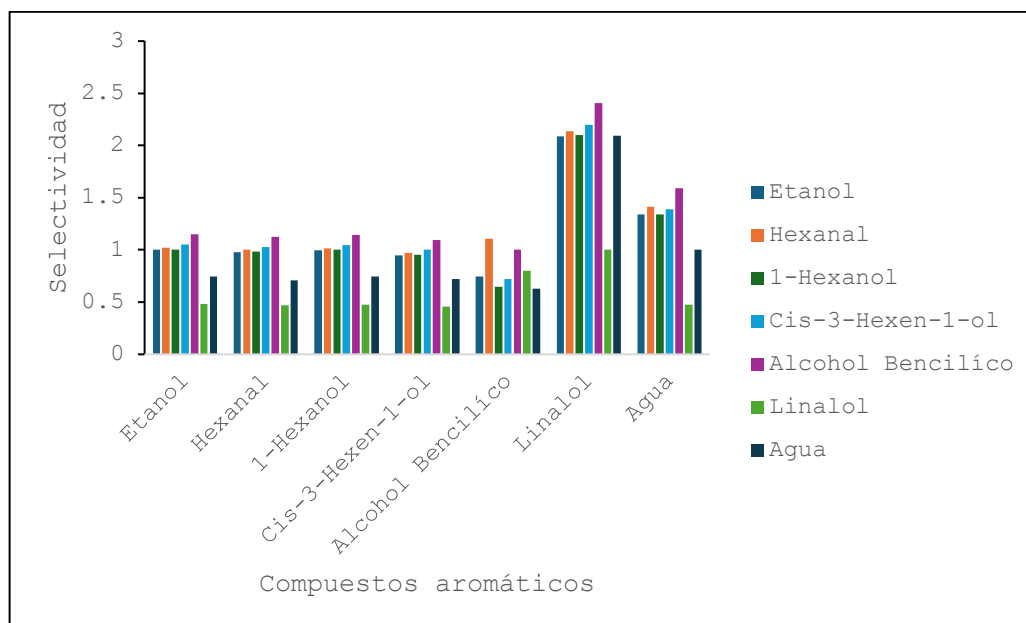


Figura 8. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con n-hexano.

Se puede observar en las figuras 5, 6, 7, 8 que los valores obtenidos, concuerdan con estudios previos en extracción líquido-líquido, donde se ha observado que solventes con propiedades fisicoquímicas similares tienden a mostrar selectividades comparables y relativamente bajas cuando los compuestos a separar poseen estructuras afines y diferencias sutiles en su polaridad (Poole et al., 1991). El análisis de la selectividad de los solventes orgánicos evaluados (cloroformo, diclorometano, éter dietílico y n-hexano) evidencia que todos presentan valores bajos, apenas superiores a 1, lo que indica una escasa diferenciación en la extracción de los compuestos analizados. Esta baja selectividad sugiere que los solventes no muestran una preferencia significativa por ningún compuesto en particular, lo que podría atribuirse a la similitud en sus propiedades fisicoquímicas y a las interacciones

intermoleculares predominantes en el sistema de extracción. En este sentido, los valores obtenidos sugieren que, para lograr una mayor eficiencia en la separación, podría ser necesario emplear solventes con interacciones más específicas, como líquidos iónicos.

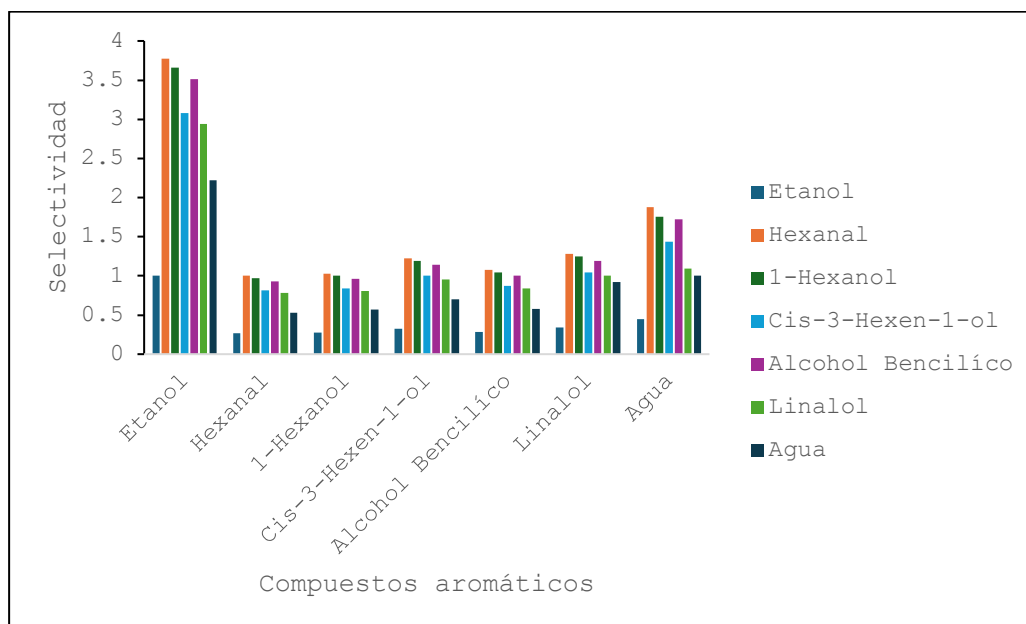


Figura 9. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con $[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$.

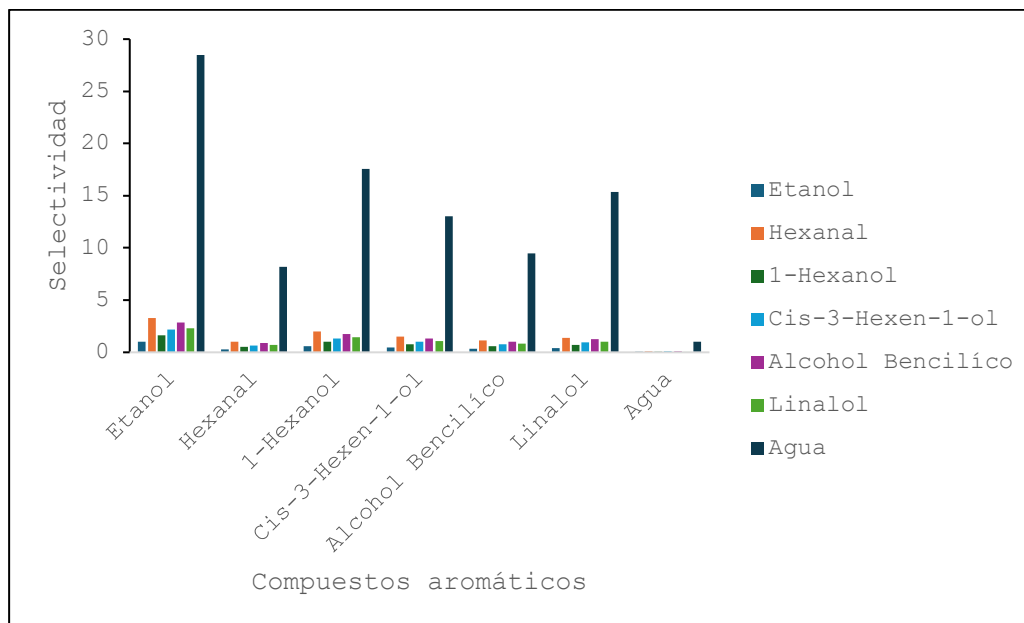


Figura 10. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [BMIM][Tf₂N].

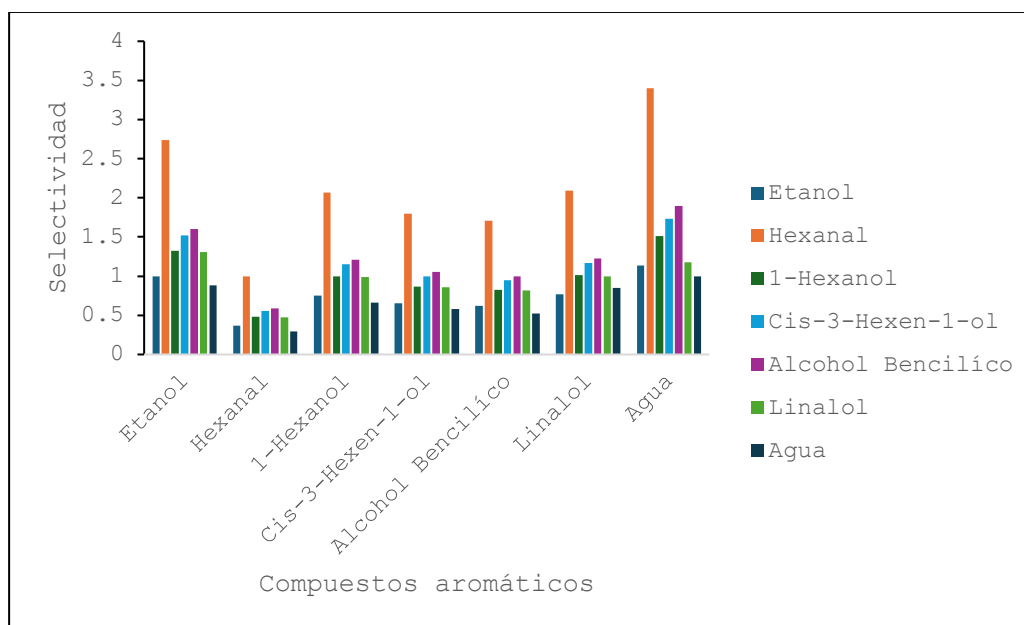


Figura 11. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [P_{6,6,6,14}][DCA].

El análisis de selectividad de los líquidos iónicos utilizados en la extracción de compuestos aromáticos muestra diferencias significativas en comparación con los solventes convencionales. De acuerdo con los valores obtenidos en las Figuras 9, 10, 11. Se observa que los líquidos iónicos presentan una mayor selectividad en la extracción de ciertos compuestos, lo que indica una interacción más específica basada en las propiedades fisicoquímicas de cada sistema. El análisis de selectividad para el líquido iónico $[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$ indica que el etanol presenta los valores de selectividad más altos en comparación con los demás compuestos evaluados. En particular, se observa una selectividad de 3,77 para la relación etanol/hexanal, 3,66 para etanol/1-hexanol, 3,08 para etanol/cis-3-hexen-1-ol, 5,51 para etanol/alcohol bencílico, 2,94 para etanol/linalool y 2,22 para etanol/agua.

Estos resultados sugieren una mayor afinidad del etanol por el líquido iónico en comparación con los demás compuestos. La elevada afinidad del etanol con $[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$ puede explicarse en función de sus propiedades fisicoquímicas. El etanol es una molécula polar con capacidad de formar enlaces de hidrógeno, lo que puede favorecer su interacción con los aniones bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[Tf_2N]^-$) del líquido iónico (Rogers et al, 2003). Además, la presencia de largas cadenas alquilo en el catión fosfonio $[P_{6,6,6,14}]^+$ genera interacciones de van der Waals y efectos estéricos que pueden favorecer la solubilización de compuestos con características similares (Zhao et al., 2012).

Otro aspecto relevante es la solvatación de los compuestos en el medio iónico, dado que el etanol tiene un momento dipolar significativo y es un buen donador de enlaces de hidrógeno, es razonable que presente una mayor solubilidad en $[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$ en comparación con compuestos menos polares como el hexanal y el 1-hexanol (Poole et al., 1991). Esto concuerda con estudios previos en extracción líquido-líquido, donde se ha observado que solventes con propiedades fisicoquímicas similares tienden a mostrar selectividades comparables cuando los compuestos a separar poseen estructuras afines y diferencias sutiles en su polaridad (Earle et al., 2000).

En el caso del líquido iónico $[BMIM][Tf_2N]$, se observan valores de selectividad similares en cuanto a su preferencia por el etanol.

Los valores más altos de selectividad se presentan en la comparación con agua, donde etanol/agua es de 28,51, hexanal/agua 8,18, 1-hexanol/agua 17,54, cis-3-hexen-1-ol/agua 13,04, alcohol bencílico/agua 9,45 y linalool/agua 15,34. Está marcada diferencia en la selectividad sugiere que $[BMIM][Tf_2N]$ tiene una menor afinidad por el agua en comparación con los compuestos aromáticos lo que puede explicarse por la naturaleza hidrofóbica del anión $[Tf_2N]^-$ y la estructura del catión $[BMIM]^+$, que tiende a favorecer la solubilización de compuestos con características similares (Earle et al, 2000). La alta selectividad del etanol sobre el agua se debe a la interacción de los grupos funcionales del etanol con los componentes del líquido iónico,

particularmente a través de fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno moderados (Rogers et al, 2003).

En el caso del $[P_{6,6,6,14}][DCA]$, la selectividad muestra una tendencia diferente, con una menor afinidad hacia el hexanal en comparación con los otros compuestos. Los valores obtenidos fueron etanol/hexanal (2,74), 1-hexanol/hexanal (2,07), cis-3-hexen-1-ol/hexanal (1,80), alcohol bencílico/hexanal (1,70) y linalool/hexanal (2,09).

Esta menor afinidad puede explicarse por la menor polaridad del hexanal en comparación con los demás compuestos, lo que reduce la posibilidad de interacciones atractivas con el anión $[DCA]^-$ (Zhang et al., 2008).

Además, la presencia de un catión voluminoso y apolar como $[P_{6,6,6,14}]^+$ podría reducir la interacción con compuestos menos polares como el hexanal, favoreciendo la solvatación de especies más polares (Poole et al., 1991).

6.2.4 Determinación de la concentración de agua en solventes orgánicos y líquidos iónicos con compuestos aromáticos mediante Karl Fischer

Los resultados muestran variaciones en la concentración final de agua entre los distintos compuestos aromáticos y su correlación con los solventes ocupados. La interacción entre el agua y cada compuesto depende de factores como la polaridad del solvente, su capacidad de formar enlaces de hidrógeno y la presencia de grupos funcionales específicos. Los solventes con grupos

hidroxilo, como el etanol y el alcohol bencílico, presentan mayores concentraciones finales de agua en comparación con compuestos menos polares como el hexanal. Esto es coherente con estudios previos que han reportado que los alcoholes tienden a retener agua debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno (García et al., 2020). La baja desviación estándar en la mayoría de las mediciones confirma la confiabilidad del método y su capacidad para detectar diferencias en el contenido de agua que presentan las muestras.

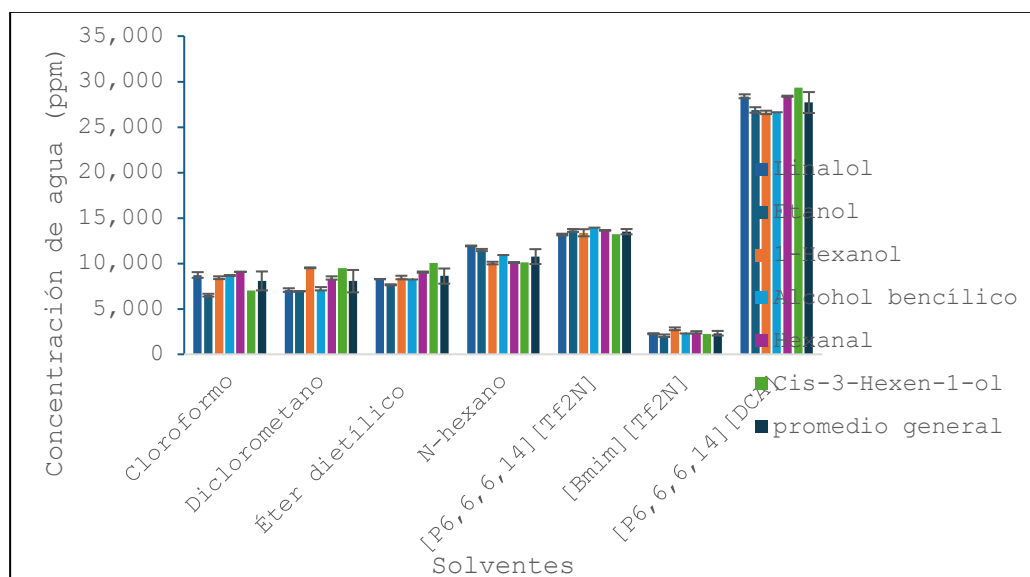


Figura 12. Concentración de agua en distintos compuestos aromáticos.

Según los resultados obtenidos, el líquido iónico [BMIM][Tf₂N] presentó la menor concentración de agua en equilibrio, lo que sugiere que es el más hidrofóbico entre los evaluados. El objetivo era determinar cuál de ellos retiene menor cantidad de agua, dado que un extractante con menor contenido de agua permitiría obtener un compuesto más puro en la fase orgánica en una

etapa posterior de purificación de esta última. La hidrofobicidad se refiere a la baja afinidad de un compuesto por el agua, lo que significa que tiene una tendencia reducida a absorber o retener agua en su estructura. En el caso de los líquidos iónicos, la hidrofobicidad está determinada por la naturaleza de su catión y anión.

El anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ es altamente hidrofóbico debido a la presencia de grupos trifluorometilo $[\text{CF}_3]^-$, que son muy poco polares y tienen una baja capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el agua (Tokuda et al., 2006). Esta característica lo hace menos propenso a interactuar con moléculas de agua. En cuanto a los cationes evaluados, se encontró que $[\text{BMIM}]^+$ es más hidrofóbico que $[\text{P}_{6,6,6,14}]^+$. La mayor hidrofobicidad de $[\text{BMIM}]^+$ se debe a que su estructura es más compacta y tiene menos grupos polares que puedan interactuar con el agua. En conclusión, los resultados indican que el sistema con $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ es el más adecuado para la extracción de compuestos aromáticos debido a la combinación de su catión anfifílico y su anión que repele el agua (Huddleston et al., 2001). Esto demuestra que la elección del anión es un factor clave en la reducción del contenido de agua en equilibrio en los líquidos iónicos utilizados como extractantes.

6.2.5 Análisis comparativo con antecedentes bibliográficos

En el presente estudio, se seleccionaron compuestos aromáticos, solventes orgánicos y líquidos iónicos con base en resultados experimentales previos y en antecedentes reportados en la literatura científica, con el propósito de evaluar su capacidad extractiva en procesos de extracción líquido-líquido. De acuerdo con diversos estudios, los líquidos iónicos presentan ventajas significativas respecto a los solventes convencionales, destacando por sus altos coeficientes de distribución, elevada selectividad y eficiencia en la separación de compuestos orgánicos.

En el estudio de Rahman y colaboradores se evaluaron los coeficientes de distribución de distintos solventes en la extracción de etanol, determinando que el tiempo de equilibrio para sistemas compuestos por etanol, agua y disolvente es del orden de 10 minutos. Sin embargo, en dicho estudio se optó por dejar transcurrir 30 minutos con el fin de asegurar el equilibrio del sistema. Se observó que el coeficiente de distribución aumenta con la concentración de etanol en la fase de alimentación, es decir, a mayor concentración de etanol, mayor es su coeficiente de distribución. En la tabla 7, se presentan los valores obtenidos de coeficientes de distribución, los cuales fueron inferiores a 1, lo que indica que el etanol presenta mayor afinidad por la fase acuosa en comparación con los solventes evaluados (Rahman et al., 2007).

Tabla 7. Coeficientes de distribución D de los solventes evaluados en la extracción de etanol.

Solvente	Tiempo (minutos)	$D(-)$
Octano	5	0,069
	10	0,073
	15	0,073
	30	0,073
Iso-octano	5	0,064
	10	0,073
	15	0,073
	30	0,073
Gasolina	5	0,051
	10	0,055
	15	0,055
	30	0,055
Kerosene	5	0,038
	10	0,042
	15	0,042
	30	0,042
Diesel	5	0,016
	10	0,017
	15	0,017
	30	0,017

Por otra parte, Aguilera analizó la extracción de compuestos aromáticos como linalool, alcohol bencílico, Z-3-hexen-1-ol, etanol y agua desde soluciones acuosas modelo, utilizando líquidos iónicos tales como $[P_{1,4,4,4}][Tf_2N]$, $[P_{6,6,6,14}][TCM]$, $[BMIM][Tf_2N]$ y $[OMPyrr][Tf_2N]$. Los resultados obtenidos, presentados en la tabla 8, muestran que los líquidos iónicos con el anión $[Tf_2N]^-$ presentan una alta afinidad hacia los compuestos evaluados. Este anión posee una carga negativa alta y uniformemente distribuida, lo que

favorece su interacción electrostática con especies polares presentes en los compuestos aromáticos. Asimismo, se ha reportado que el anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ posee una buena capacidad para solvatar y estabilizar moléculas polares con grupos funcionales hidroxilo, como los alcoholes y aldehídos, lo que incrementa su afinidad hacia compuestos como el etanol, el alcohol bencílico y los diferentes isómeros de hexenol.

Adicionalmente, se logró establecer una relación entre el coeficiente de actividad y la concentración de los compuestos retenidos en la fase acuosa. Se observó que, a menor valor del coeficiente de actividad, menor es la concentración del compuesto en dicha fase, lo cual indica una mayor capacidad de extracción por parte del líquido iónico. Esta tendencia se repitió en los líquidos iónicos evaluados, validando que una menor actividad del soluto en presencia del líquido iónico implica una mayor afinidad entre compuesto y líquido iónico, y una mayor eficiencia en el proceso de extracción (Aguilera, 2024).

Tabla 8. Coeficientes de distribución D de los líquidos iónicos evaluados en la extracción de distintos compuestos aromáticos.

Compuesto	$[\text{P}_{1,4,4,4}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{TCM}]$	$[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMPyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$
Z-3-hexen-1-ol	0,28	0,02	0,35	0,30
Alcohol bencílico	0,29	0,08	0,25	0,29
Etanol	0,87	0,36	0,74	0,85
Linalool	0,45	0,16	0,16	0,47
1-hexanol	0,03	0,02	0,02	0,04

Fuente: Elaboración propia

En base a los estudios analizados, es posible anticipar con fundamento la efectividad de los resultados obtenidos en cuanto a los coeficientes de distribución. La evidencia experimental y bibliográfica respalda que los líquidos iónicos, en particular aquellos con el anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, presentan una elevada afinidad por los compuestos aromáticos evaluados, favoreciendo su transferencia desde la fase acuosa hacia la fase orgánica. Esta afinidad se traduce en una mayor capacidad extractiva, lo cual posiciona a los líquidos iónicos como solventes altamente eficaces en procesos de extracción líquido-líquido de compuestos polares. Por tanto, se valida su aplicación en sistemas de separación donde se requiere alta selectividad y eficiencia.

7. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que la extracción líquido-líquido utilizando el líquido iónico [BMIM][Tf₂N] es una estrategia eficiente para la recuperación de compuestos aromáticos desde soluciones modelo representativas de residuos de arándano. Se demostró que este líquido iónico presenta una mayor afinidad por los compuestos de interés en comparación con los solventes orgánicos convencionales, debido a su alta estabilidad térmica y baja volatilidad, lo que lo posiciona como un solvente verde con ventajas ambientales y operativas.
- Se logró cuantificar con precisión la concentración de compuestos aromáticos en soluciones acuosas modelo mediante cromatografía de gases (GC), obteniendo coeficientes de determinación superiores a 0,98. Estos altos valores de ajuste confirman la fiabilidad y reproducibilidad del método analítico empleado, validando la eficiencia del estudio en la determinación de los aromas extraídos.
- Asimismo, se calcularon los coeficientes de distribución de los compuestos aromáticos en los sistemas ternarios agua-líquido iónico-compuesto aromático, asegurando que la eficiencia de extracción varía según la naturaleza química del aroma, lo que sugiere una fuerte dependencia de las interacciones intermoleculares entre el líquido iónico y cada compuesto. Se evidencia que el [BMIM][Tf₂N], posee la capacidad de disolver una amplia variedad de compuestos, tanto polares como apolares,

gracias a su estructura única. Esta versatilidad se refleja en los elevados coeficientes de distribución observados para los diversos compuestos.

- Los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen al desarrollo de procesos más sostenibles y eficientes para la recuperación de compuestos aromáticos presentes en residuos de arándanos, destacando la viabilidad del uso de líquidos iónicos y métodos de vacío en procesos de re-extracción. Estos avances no solo optimizan la recuperación de aromas, sino que también promueven prácticas de extracción más ecológicas y con menor impacto ambiental.

8. BIBLIOGRAFÍA.

Aguilera Caro, D. A. (2024). Diseño de una membrana de pervaporación asistido por COSMO-RS para la recuperación de aromas desde soluciones acuosas (Tesis de maestría, Universidad de Santiago de Chile).

https://usach.primo.exlibrisgroup.com/discovery/fulldisplay?docid=alma992128340206116&context=L&vid=56USACH_INST:56USACH_INST&lang=es

Atkins, P., & de Paula, J. (2010). *Atkins' Physical Chemistry* (9th ed.). Oxford University Press.

Alonso, D., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez Lucas, C., Guillena, G., Marset, X., et al. (2018). Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 114(2), 79–87.

Blueberries Consulting. (2024). Proyección de la temporada de arándanos 2024-2025. Blueberries Consulting.

<https://www.blueberriesconsulting.com>

Castro-Muñoz, R. (2019). Pervaporation: The emerging technique for extracting aroma compounds from food systems. *Journal of Food Engineering*, 253, 27–39.

<https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2019.02.013>

Castro-Muñoz, R., Boczkaj, G., Gontarek, E., Cassano, A., & Fíla, V. (2020).

Membrane technologies assisting plant-based and agro-food by-products processing: A comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 95, 219–232.

<https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.12.003>

Cheng, Y., Wu, T., Chu, X., Tang, S., Cao, W., Liang, F., et al. (2020).

Fermented blueberry pomace with antioxidant properties improves fecal microbiota community structure and short chain fatty acids production in an in vitro model. *LWT*, 125, 109260.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109260>

Canales, R. I., & Brennecke, J. F. (2016). Comparison of ionic liquids to conventional organic solvents for extraction of aromatics from aliphatics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(5), 1685–1699.

<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00077>

Delgado Mellado, N. (2019). Extracción de hidrocarburos aromáticos de corrientes de refinería con líquidos iónicos como disolventes.

Determinación de los coeficientes de difusión, interacciones químicas y toxicidad [Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid].

<https://produccioncientifica.ucm.es/documentos/5fb71bb42999522dd20fa898>

- Diban, N., Urtiaga, A., & Ortiz, A. (2007). Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408000271?via%3Dihub>
- Davis, J. H., Jr., & Fox, P. A. (2013). Chemical interactions of chloroform with semipolar compounds. *Journal of Organic Chemistry*, 78(5), 2345-2352. doi:10.1021/jo302675f.
- En, M., Sanitaria, P., & Labajo González, D. E. (2015). El Método Científico
608104 EL MÉTODO PERICIAL.
<https://www.ucm.es/data/cont/docs/107-2016-02-17-El%20M%C3%A9todo%20Cient%C3%ADfico.pdf>
- Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids: Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1391-1398.
- Fuentes Morán, A. Y. (2019). Obtención de un vino a partir de la pulpa de arándanos azules (Tesis de grado, Universidad Agraria del Ecuador).
- Fundación para la Innovación Agraria (FIA). (2023). *Panorama de la industria del arándano en Chile: desafíos y tendencias*. OPIA.
<https://opia.fia.cl/601/w3-article-123865.html>
- García, L., Pérez, J., & Torres, M. (2020). Influencia de la polaridad en la solubilidad de agua en solventes orgánicos: Un enfoque experimental y teórico. Universidad Nacional Autónoma de México.

Grob, R. L., & Barry, E. F. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*. Wiley-Interscience.

Harris, D. C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis*. W.H. Freeman.

Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, 1, 223-236.

Harris, D., (2013). Introducción a las separaciones analíticas, Cromatografía de gases y Cromatografía de líquidos de alta eficiencia. En: D. Harris ed. *Análisis cuantitativo*. Barcelona: Reverté, 23, 24 y 25.

Harris, D., Skoog, D., & West, D. (2017). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning.

Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4), 156–164. □
<https://doi.org/10.1039/B103275P>

Han, X., & Row, K. (2022). Selective Extraction of Aromatic Compounds Using Green Solvents. *Separation Science and Technology*, 57(9), 1432-1448.

Jones, M. B. (2014). Solvent polarity and its effect on aromatic compound extraction. *Analytical Chemistry Reviews*, 86(12), 5678-5689.

- Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180. doi: 10.1016/j.supflu.2007.05.013
- Liu, H., Qin, S., Sirohi, R., Ahluwalia, V., Zhou, Y., Sindhu, R., Binod, P., Rani Singhnia, R., Kumar Patel, A., Juneja, A., Kumar, D., Zhang, Z., Kumar, J., Taherzadeh, M. J., & Kumar Awasthi, M. (2021). Sustainable blueberry waste recycling towards biorefinery strategy and circular bioeconomy: A review. *Bioresource Technology*, 332, 125181. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125181>.
- Linden, G.; Lorient, D. 1996. *Bioquímica Agroindustrial*. Zaragoza, España. Editorial Acribia, 428 p.
- Lago, S. (2013). *Phase Equilibria for Extraction Processes with Designer Solvents*. Universidad de Santiago de Compostela.
- Li, H., Peng, H., & Wang, J. (2020). Selectivity and Solvent Influence in Liquid-Liquid Extraction of Aromatics. *Chemical Engineering Science*, 227, 115881.
- Messali, M. (2016). A facile and green microwave-assisted synthesis of new functionalized picolinium-based ionic liquids. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S564-S569. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.06.030
- McNair, H, y Miller J., (1997). *Basic Gas Chromatography*. New York. Willey.

- Montgomery, D. C., Peck, E. A., & Vining, G. G. (2021). Introduction to linear regression analysis (6th ed.). John Wiley & Sons.
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (2014). Química Orgánica (7ª ed.). Pearson Educación.
- Merck. (2020). Hexanal - Material Safety Data Sheet (MSDS). Merck KGaA. https://www.merckmillipore.com/WebJPSite/ja_JP//JPY/ShowDocumentFile?Country=SG&Display=inline&DocumentId=802672_SDS_SG_EN.PDF&DocumentType=MSD&DocumentUID=352643342&Language=EN&Origin=PDP&ProductSKU=MDA_CHEM-802672.
- Merck. (2020). Safety Data Sheet for Benzyl Alcohol. Merck KGaA. https://www.merck.com/docs/product/safetydatasheets/ahsds/Benzyl%20Alcohol%20Formulation_AH_US_EN.pdf
- Moehrle, S. (2020). *Karl Fischer Titration: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.
- Oliveira, F. S., Araújo, J. M. M., Ferreira, R., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2012). Extraction of L-lactic, L-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 85, 137-146. doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.002
- Pino, J. A., & Roncal, E. (2009). Caracterización de los compuestos volátiles del plátano fruta cv. FHIA 18. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 19(3), 46–52.

- Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150. doi: 10.1039/B006677J
- Perry, R., & Green, D. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Eighth Edition: McGraw-Hill Education.
- Poole, C. F. (2012). *Gas Chromatography*. Elsevier.
- Poole, C. F., & Poole, S. K. (1991). Separation methods for estimating octanol-water partition coefficients. *Journal of Chromatography A*, 536, 179-196. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88795-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88795-6)
- Rahman, A. M., Asadullah, M., Rahman, S. M., Nabi, N. M., & Azad, A. M. (2007). Extraction of Gasohol Grade Ethanol from Aqueous Solution using Gasoline as Solvent. <https://www.banglajol.info/index.php/BJSir/article/view/667>
- Rekha, K. R., Selvakumar, G. P., Sethupathy, S., Santha, K., & Sivakamasundari, R. I. (2013). Geraniol ameliorates the motor behavior and neurotrophic factors inadequacy in MPTP-induced mice model of parkinson's disease. *Journal of Molecular Neuroscience*, 51(3), 851–862. <https://doi.org/10.1007/S12031-013-0074-9/FIGURES/7>
- Romero, A. (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.*, 102(1), 79-90.

- Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids--solvents of the future? *Science*, 302(5646), 792-793. <https://doi.org/10.1126/science.1090313>
- Shahidi, F., & Ambigaipalan, P. (2015). "Oils and Fats in the Food Industry". In: *Handbook of Functional Lipids*. CRC Press.
- Smith, J., Brown, P., & Wilson, K. (2020). *Essential Oils and Their Chemical Properties*. Oxford University Press.
- Sigma-Aldrich. (2021). Safety Data Sheet for (Z)-3-Hexen-1-ol. Sigma-Aldrich Corporation. <https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/w256323?srsId=AfmBOopJRnbMTCgENgOUjBfl2b9OISnvNwJnRK0Htnl8zRgqIkINNIImH>
- Sigma-Aldrich. (2021). Safety Data Sheet for n-Hexanol. Sigma-Aldrich Corporation. <https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/search/n-hexanol-msds?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=n-hexanol%20msds&type=product>
- Seader, J. D., & Henley, E. J. (2011). *Separation process principles* (3rd ed.).
- Schuur, B., Brouwer, T., & Sprakel, L. M. J. (2018). Ionic liquids as green solvents for the extraction of aromatic compounds. *Green Chemistry*, 20(9), 2023-2030. doi:10.1039/C8GC00234A.
- Schindler, J., Neumann, R., & Stein, K. (2019). Impact of Solvent Moisture on Chemical Stability. *Journal of Applied Chemistry*, 92(4), 334-345.

- Schuur, B., Brouwer, T., & Smolders, R. (2018). Ionic Liquids in Liquid-Liquid Extraction: An Overview. *Chemical Engineering Journal*, *344*, 124-135.
- Smith, B., et al. (2015). Extraction of Aromatic Compounds Using n-Hexane as Solvent. *Journal of Natural Products*, *73*(5), 1234-1239.
- Tang, B., Wentao, B., Minglei, T, & Row, K. (2012). Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants. *Journal of Chromatography B*, *901*, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.07.020>.
- Tian, Y., Goff, G., Runde, W., Batista, E. (2012). Exploring Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids: A Computational Study, *J. Mol. Liquid*, 10.1021. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp202915c>
- Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2006). Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(39), 19593–19600. <https://doi.org/10.1021/jp064376e>
- Treybal, R. E., & Rodríguez, A. G. (1980). Operaciones de transferencia de masa: McGraw-Hill.
- Velásquez, A. 2014. Arándanos: Oro Azul de Nuestra Tierra. *Revista Agronegocios Perú*. <https://arandanosperu.pe/>
- Valiente-Barderas, A. (1989). *Educación Química*, vol. 1, núm. 0.

- Velasco, R. J., Villada, H. S., & Carrera, J. E. (2007). Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria Applications of Supercritical Fluids in the Agroindustry. In *Información Tecnológica* (Vol. 18, Issue 1).
- Williams, R. (2008). Use of Chloroform in the Extraction of Organic Compounds. *Phytochemical Analysis*, *19*(3), 234-238.
- Yang, H., Wu, Y., Zhang, C., Wu, W., Lyu, L., & Li, W. (2022). Growth and physiological characteristics of four blueberry cultivars under different high soil pH treatments. *Environmental and Experimental Botany*, *197*, 104842. <https://doi.org/10.1016/J.ENVEXPBOT.2022.104842>
- Zhao, Y., Liu, Z., & Sun, X. (2019). Advances in Extraction Selectivity: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*, *119*(5), 2873-2915.
- Zhao, H., Baker, G. A., Holmes, S., & Reddy, R. G. (2012). Influence of ionic liquids on the solubility of aromatics and their separation from aliphatic hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(19), 6957-6964. <https://doi.org/10.1021/ie3003753>
- Zhang, Q., Zhang, S., & Deng, Y. (2008). Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chemistry*, *10*(7), 719-741.

9. ANEXOS Y APÉNDICES

Curvas de calibración de los compuestos en estudio

A partir de la preparación de distintas soluciones, se obtuvieron las curvas de calibración para cada compuesto, las cuales se presentan en la Tabla 9. Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

Tabla 9. Curvas de calibración de los compuestos utilizados.

Compuesto	Curva linealizada	Coefficiente de determinación R^2
1-Hexanol	$y = 598,13x - 4201,9$	0,999
Alcohol bencílico	$y = 674,75x - 11942$	0,998
Linalool	$y = 598,14x - 20832$	0,999
Etanol	$y = 347,97x - 4417,2$	0,999
Z-3-hexen-1-ol	$y = 590,32x - 9752,8$	0,999
Hexanal	$y = 559,60x - 24874$	0,996

Elaboración propia

Se puede observar de la Tabla 7 que las curvas tienen un ajuste muy alto y cercano a 1. Esto significa que el modelo lineal ajustado explica casi toda la variabilidad de los datos, es decir, las diferencias entre los valores observados y los valores predichos por el modelo son muy pequeñas, por lo que representan muy bien los datos obtenidos de las áreas y concentraciones (Montgomery et al., 2021).

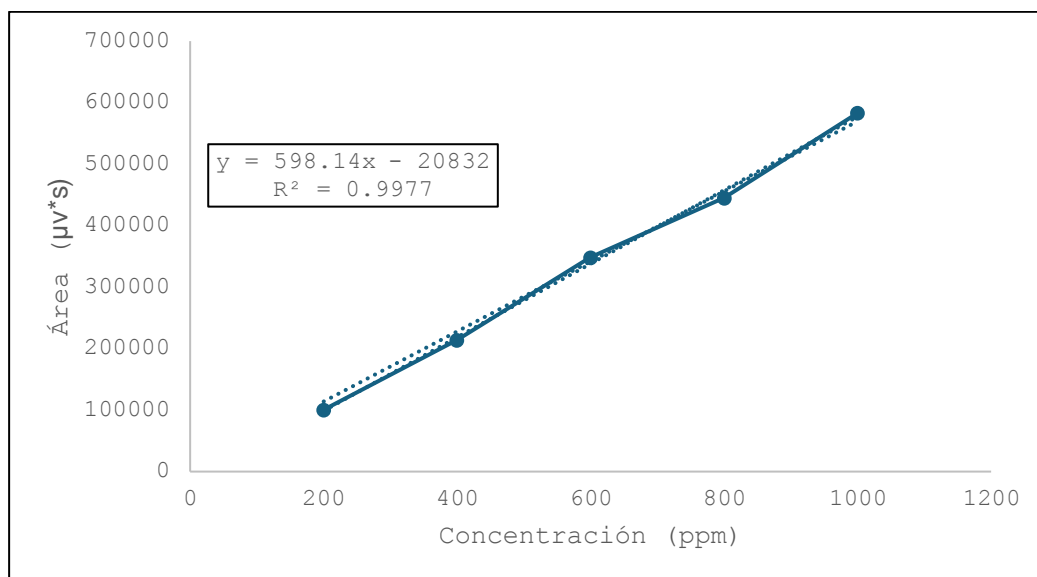


Figura 13. Curva de calibración linalool.

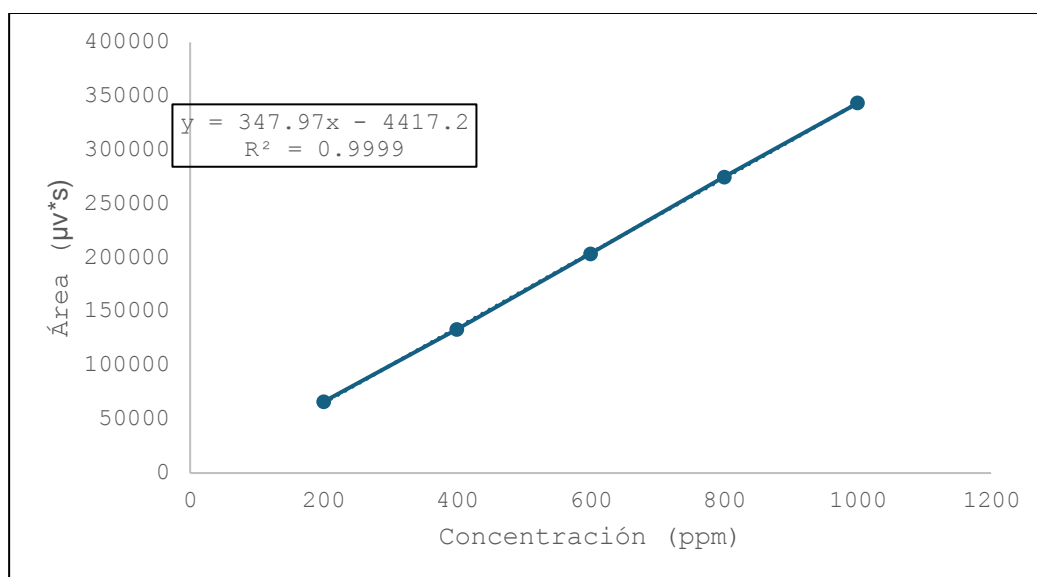


Figura 14. Curva de calibración etanol.

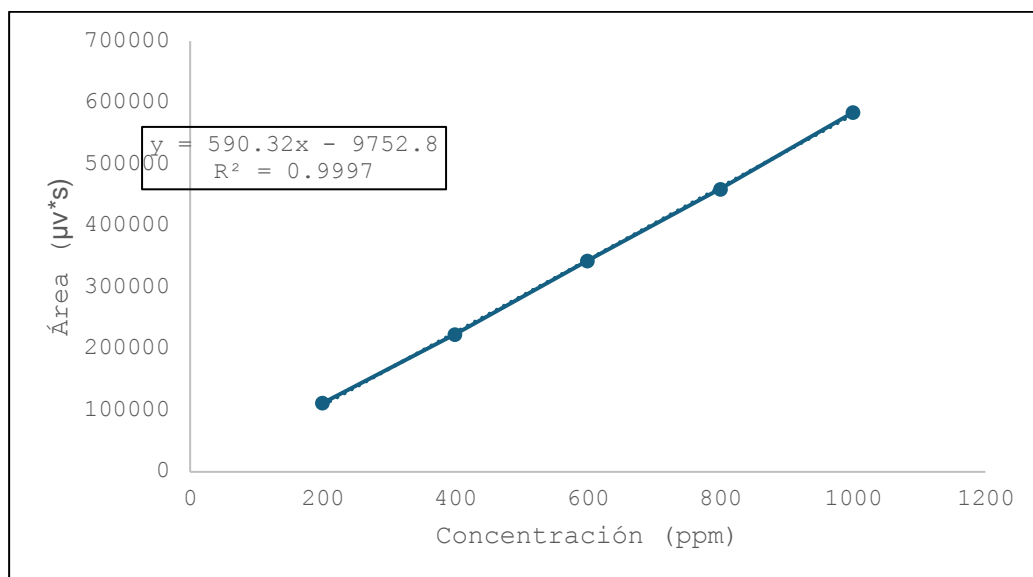


Figura 15. Curva de calibración Z-3-Hexen-1-ol.

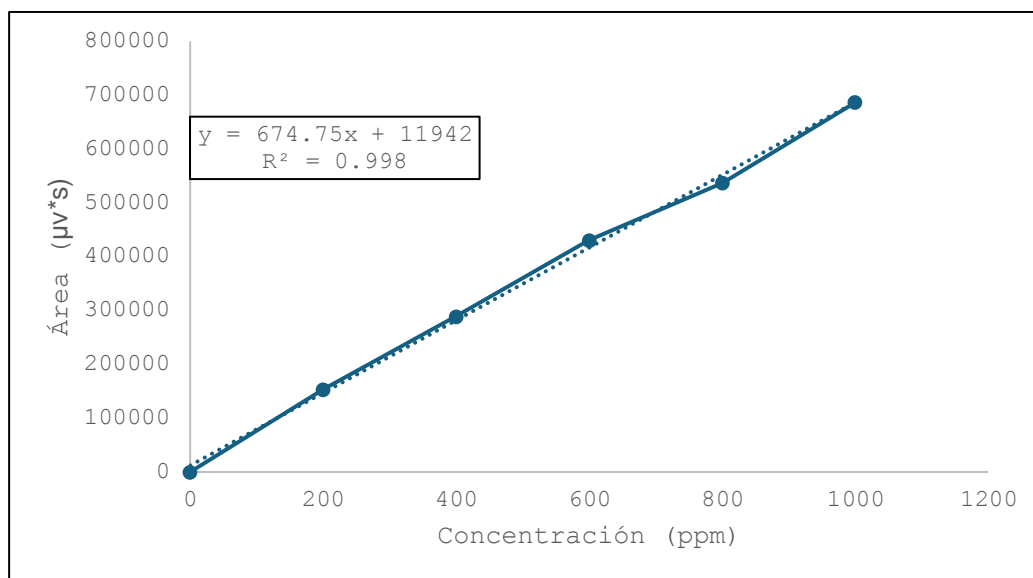


Figura 16. Curva de calibración alcohol bencílico.

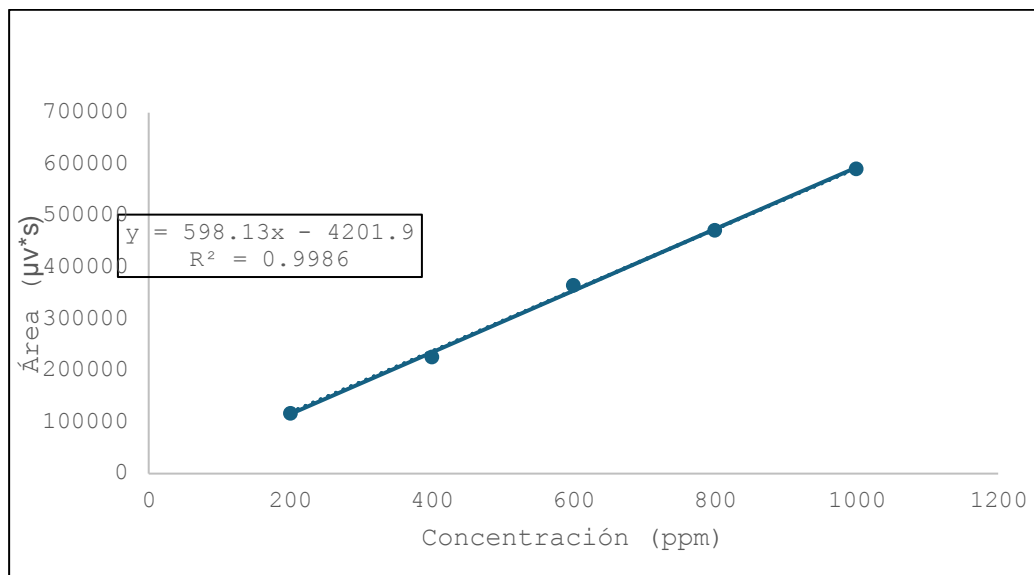


Figura 17. Curva de calibración 1-hexanol.

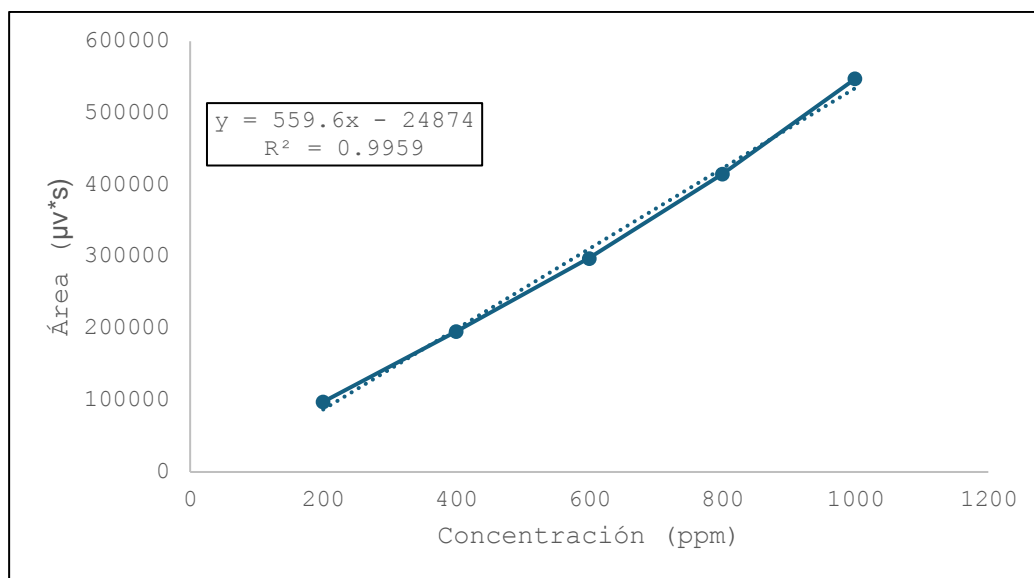


Figura 18. Curva de calibración hexanal.

Tabla 10. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con cloroformo.

Cloroformo	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,88	0,67	0,80	0,98	1,10	0,59
Hexanal	1,14	1,00	0,76	0,91	1,11	1,25	0,69
1-Hexanol	1,50	1,31	1,00	1,20	1,46	1,65	0,90
Z-3-Hexen-1-ol	1,25	1,10	0,84	1,00	1,22	1,38	0,73
Alcohol Bencílico	1,02	0,90	0,68	0,82	1,00	1,13	0,61
Linalool	0,91	0,80	0,61	0,72	0,89	1,00	0,56
Agua	1,70	1,44	1,11	1,37	1,63	1,78	1,00

Tabla 11. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con diclorometano.

Diclorometano	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	1,33	1,07	1,10	1,17	0,86	0,94
Hexanal	0,75	1,00	0,80	0,83	0,88	0,65	0,71
1-Hexanol	0,94	1,24	1,00	1,03	1,10	0,81	0,87
Z-3-Hexen-1-ol	0,91	1,20	0,97	1,00	1,06	0,78	0,83
Alcohol Bencílico	0,86	1,14	0,91	0,94	1,00	0,74	0,81
Linalool	1,16	1,54	1,24	1,28	1,35	1,00	1,16
Agua	1,07	1,41	1,15	1,21	1,24	0,86	1,00

Tabla 12. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción de éter dietílico.

Éter dietílico	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,68	1,15	1,04	0,75	0,67	0,77
Hexanal	1,48	1,00	1,71	1,53	1,11	0,99	1,20
1-Hexanol	0,87	0,59	1,00	0,90	0,65	0,58	0,65
Z-3-Hexen1-ol	0,97	0,65	1,11	1,00	0,72	0,65	0,72
Alcohol Bencílico	1,34	0,90	1,54	1,38	1,00	0,90	1,07
Linalool	1,49	1,01	1,72	1,54	1,12	1,00	1,25
Agua	1,31	0,83	1,53	1,38	0,94	1,55	1,00

Tabla 13. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con N-Hexano.

N-hexano	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,98	0,99	0,95	0,75	1,52	1,34
Hexanal	1,02	1,00	1,02	0,97	1,11	1,55	1,41
1-Hexanol	1,01	0,98	1,00	0,96	0,65	1,53	1,34
Z-3-Hexen1-ol	1,05	1,03	1,05	1,00	0,72	1,60	1,39
Alcohol Bencílico	1,15	1,13	1,15	1,10	1,00	1,75	1,59
Linalool	0,66	0,64	0,65	0,63	1,12	1,00	0,90
Agua	0,75	0,71	0,75	0,72	0,63	2,09	1,00

Tabla 14. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con $[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$.

$[P_{6,6,6,14}][Tf_2N]$	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexenol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,27	0,27	0,33	0,28	0,24	0,45
Hexanal	3,77	1,00	1,03	1,23	1,07	0,92	1,88
1-Hexanol	3,66	0,97	1,00	1,19	1,04	0,89	1,76
Z-3-Hexenol	3,08	0,82	0,84	1,00	0,88	0,75	1,43
Alcohol Bencílico	3,51	0,93	0,96	1,14	1,00	0,86	1,72
Linalool	4,10	1,09	1,12	1,33	1,17	1,00	2,11
Agua	2,22	0,53	0,57	0,70	0,58	0,92	1,00

Tabla 15. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con $[P_{6,6,6,14}][DCA]$.

$[P_{6,6,6,14}][DCA]$	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,37	0,75	0,66	0,62	0,56	1,14
Hexanal	2,74	1,00	2,07	1,80	1,71	1,52	3,40
1-Hexanol	1,32	0,48	1,00	0,87	0,83	0,74	1,51
Z-3-Hexen-1-ol	1,52	0,56	1,15	1,00	0,95	0,85	1,73
Alcohol Bencílico	1,60	0,59	1,21	1,05	1,00	0,89	1,90
Linalool	1,80	0,66	1,36	1,18	1,12	1,00	2,22
Agua	0,88	0,29	0,66	0,58	0,53	0,85	1,00

Tabla 16. Selectividad de compuestos aromáticos en la extracción con [BMIM][Tf₂N].

[BMIM][Tf ₂ N]	Etanol	Hexanal	1-Hexanol	Z-3-Hexen-1-ol	Alcohol Bencílico	Linalool	Agua
Etanol	1,00	0,31	0,62	0,46	0,35	0,31	0,04
Hexanal	3,26	1,00	2,01	1,49	1,14	1,02	0,12
1-Hexanol	1,62	0,50	1,00	0,74	0,56	0,51	0,06
Z-3-Hexen-1-ol	2,19	0,67	1,35	1,00	0,76	0,69	0,08
Alcohol Bencílico	2,87	0,88	1,77	1,31	1,00	0,90	0,11
Linalool	3,19	0,98	1,97	1,46	1,11	1,00	0,12
Agua	28,51	8,18	17,54	13,04	9,45	15,34	1,00