

**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO PARA HIDRÓLISIS
CATALÍTICA DE ACETATO DE GERANILO EN EL ACEITE ESENCIAL DE
*CYMBOPOGON MARTINII***

ING. ANDRES FERNANDO RAMÍREZ QUINTERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2016

**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO PARA HIDRÓLISIS
CATALÍTICA DE ACETATO DE GERANILO EN EL ACEITE ESENCIAL DE
*CYMBOPOGON MARTINII***

ING. ANDRES FERNANDO RAMÍREZ QUINTERO

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de Magíster en Ingeniería Química**

Directores de proyecto

**ELENA STASHENKO, Química, Ph.D.
JAIRO RENÉ MARTÍNEZ, Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Elena E Stashenko y el Dr. Jairo René Martínez por todas sus enseñanzas durante los últimos años de trabajo en el CENIVAM.

A COLCIENCIAS – Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas, RC-0343- 2013; Universidad Industrial de Santander, CENIVAM, y CROMASS, que hicieron posible la realización del presente trabajo de grado. A los grupos de investigación CICAT-UIS, GCA-UDEA y a el Laboratorio de Difracción de Rayos X – UIS.

A los integrantes del grupo CENIVAM, por su colaboración en el desarrollo de este proyecto, en especial a Corina Bernal, Julian Arias, Camilo Durán, Anderson Paipa, Yuri Cordoba, José Cardenas, Fausto Prada y Camilo Tavera. A los productores de las asociaciones ASPROCEB y SAPAM en el municipio de Barbosa, Santander.

A mi familia por su apoyo incondicional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1. ACEITES ESENCIALES.....	18
2.2. <i>CYMBOPOGON MARTINII</i>	20
2.3. GERANIOL.....	22
2.4. CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	25
2.4.1. Catalizadores sólidos ácidos.....	26
2.4.2. Catalizadores sólidos básicos.....	28
2.4.2.2. Alúmina funcionalizada.....	31
2.4.3. <i>Space time yield (STY)</i>	32
2.5. TÉCNICAS DE RECTIFICACIÓN.....	33
2.5.1 Destilación fraccionada a presión reducida.....	34
2. OBJETIVOS.....	37
2.1. OBJETIVO GENERAL:.....	37
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3. METODOLOGÍA.....	38
4.1. ETAPA 1: DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR.....	41
4.1.2. Determinación de la composición química de los productos de reacción....	42
4.1.3. Cálculo de la conversión.....	43
4.1.4. Cálculo de la selectividad.....	43
4.2. ETAPA 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES..	44
4.2.1. Preparación de CaO soportado en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$).....	44
4.2.2. Materiales comerciales.....	44
4.2.3. Caracterización de materiales:.....	44

4.3. ETAPA 3: HIDRÓLISIS DESPUÉS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE <i>CYMBOPOGON MARTINII</i>	45
4.3.1. Diseño de experimentos	47
4.4. ETAPA 4: HIDRÓLISIS DURANTE EXTRACCIÓN.....	49
4.4.2. Hidrólisis e hidrodestilación en serie	51
4.5. ETAPA 5: CONCENTRACIÓN DE GERANIOL.....	52
4. RESULTADOS	54
5.1. ETAPA 1: DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR.....	54
5.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	60
5.3. ETAPA 3: HIDRÓLISIS DESPUÉS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE <i>CYMBOPOGON MARTINII</i>	67
5.4. ETAPA 4: HIDRÓLISIS DURANTE EXTRACCIÓN.....	75
5.4.1. Extracción por arrastre con vapor	75
5.4.2. Hidrólisis e hidrodestilación en serie	78
5.5. ETAPA 5: CONCENTRACIÓN DE GERANIOL.....	82
5. CONCLUSIONES.....	86
6. RECOMENDACIONES.....	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
BIBLIOGRAFÍA.....	98
ANEXOS	107

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ACEITES ESENCIALES.	19
FIGURA 2. TAXONOMÍA DE <i>Cymbopogon martinii</i> [3]. FOTOGRAFÍA TOMADA POR EL AUTOR EN EL CENIVAM.	20
FIGURA 3. NÚMERO DE PUBLICACIONES POR AÑO SOBRE <i>Cymbopogon martinii</i> SEGÚN LA BASE DE DATOS SCOPUS (ELSEVIER).	21
FIGURA 4. COMPONENTES MAYORITARIOS DEL AE DE <i>Cymbopogon martinii</i> .	22
FIGURA 5. GERANIOL Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.	23
FIGURA 6. SUSTANCIAS PRECURSORAS EN LA SÍNTESIS DEL GERANIOL.	23
FIGURA 7. CURVAS CONVERSIÓN VERSUS TIEMPO PARA LA HIDRÓLISIS DE SACAROSA.	27
FIGURA 8. CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DE LACTATO DE ETILO PARA DIFERENTES USOS DE SiO_2 ALQUILO-PS-SO ₃ H.	28
FIGURA 9. ESQUEMA EQUIPO DE DESTILACIÓN EN COLUMNA GIRATORIA.	36
FIGURA 10. DIAGRAMA DE PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE GERANIOL.	39
FIGURA 11. ETAPAS METODOLÓGICAS.	40
FIGURA 12. ESQUEMA DE REACTOR POR LOTES PARA HIDRÓLISIS DE ACEITE ESENCIAL DE <i>Cymbopogon martinii</i> . IMAGEN DEL AUTOR.	46
FIGURA 13. ESQUEMA DE REACTOR TUBULAR DE LECHO EMPACADO. IMAGEN DEL AUTOR.	50
FIGURA 14. DESTILADOR DE COLUMNA GIRATORIA B/R INSTRUMENT 800.	52

FIGURA 15. PERFIL CROMATOGRÁFICO DE PRODUCTOS DE HIDRÓLISIS DEL ACETATO DE GERANILO (HCL, 0.5 N).	55
FIGURA 16. POSIBLES RUTAS DE REACCIÓN EN HIDRÓLISIS ÁCIDA DE ACETATO DE GERANILO.	56
FIGURA 17. A. ESPECTRO DE MASAS DE GERANIOL A 70 EV. A. TR=40.6 MIN, HIDRÓLISIS CON KOH 0.5 N. B. TR=39.9 MIN, ESTÁNDAR CERTIFICADO DE GERANIOL. C. POSIBLES RUTAS DE FRAGMENTACIÓN DEL GERANIOL.	58
FIGURA 18. A. COMPARACIÓN DE PERFILES CROMATOGRÁFICO DE PRODUCTOS DE HIDRÓLISIS DEL ACETATE DE GERANIOL EN MEDIO ACIDO (HCL) Y MEDIO BÁSICO (KOH). B. CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EVALUADOS.	60
FIGURA 19. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE NITRÓGENO PARA LOS CATALIZADORES EVALUADOS.	62
FIGURA 20. PERFILES DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (DPT) DE CO2 PARA CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS.	64
FIGURA 21. ESPECTROS FT-IR DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS.	65
FIGURA 22. PERFIL CROMATOGRÁFICO GC-MS DE ACEITE ESENCIAL DE <i>Cymbopogon martinii</i> EN COLUMNA DB-WAX DE 60 M. PARA IDENTIFICACIÓN DE CADA PICO VER TABLA 11.	68
FIGURA 23. DIAGRAMA DE PARETO PARA DISEÑO DE EXPERIMENTOS. VARIABLES ESTUDIADAS X1 (AGUA/AE) Y X2 (% CATALIZADOR EN RELACIÓN AL AE).	71
FIGURA 24. CONVERSIÓN DE ACETATO DE GERANILO EN FUNCIÓN DE X1 (RELACIÓN AGUA/AE) PARA HIDRÓLISIS DE AE DE <i>C. martinii</i> EN UN REACTOR POR LOTES. X2 = 0.	72
FIGURA 25. CONVERSIÓN DE ACETATO DE GERANILO PRESENTE EN AE <i>C. martinii</i> POR HIDRÓLISIS Y COSTO DE LOS CATALIZADORES BÁSICOS EVALUADOS.	73

- FIGURA 26. REÚSOS Ca(OH)_2 EN HIDRÓLISIS DE ACETATO DE GERANILO, REFLUJO TOTAL A 96 °C POR 2 HORAS. 73
- FIGURA 27. EFECTO DEL CONTENIDO DE CAO SOBRE LA DENSIDAD DE SITIOS BÁSICOS Y LA CONVERSIÓN DE ACETATO DE GERANILO. CONVERSIÓN (LÍNEA CONTINUA), DENSIDAD SITIOS BÁSICOS (LÍNEA PUNTEADA). 77
- FIGURA 28. DIAGRAMA DE PARETO PARA DISEÑO DE EXPERIMENTOS. VARIABLES ESTUDIADAS X1 (AGUA/AE) Y X2 (% CATALIZADOR EN RELACIÓN AL AE). 80
- FIGURA 29. GRÁFICA DE EFECTOS PRINCIPALES PARA CONVERSIÓN DE ACETATO DE GERANILO. VARIABLES ESTUDIADAS X1 (AGUA/AE) Y X2 (% CATALIZADOR EN RELACIÓN AL AE). 81
- FIGURA 30. CONCENTRACIÓN DE GERANIOL EN PORCENTAJE PARA LAS DIFERENTES FRACCIONES OBTENIDAS A PARTIR LOS PRODUCTOS DE HIDRÓLISIS DEL ACEITE ESENCIAL DE *Cymbopogon martinii*. 84

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. TIPOS DE CATALIZADORES BÁSICOS HETEROGÉNEOS.	28
TABLA 2. EJEMPLOS DE REACCIONES DE CATÁLISIS BÁSICA HETEROGÉNEA PARA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS.	30
TABLA 3. EJEMPLOS DE REACCIONES DE CATÁLISIS BÁSICA HETEROGÉNEA PARA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDOS METÁLICOS.	31
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS DE CATALIZADORES.	41
TABLA 5. FACTORES Y NIVELES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	48
TABLA 6. FACTORES Y NIVELES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS HIDRODESTILACIÓN PARA 50 G DE MATERIAL VEGETAL.	51
TABLA 7. SELECTIVIDAD PRODUCTOS DE HIDRÓLISIS ÁCIDA (HCL) DE ACETATO DE GERANILO.	55
TABLA 8. PROPIEDADES TEXTURALES DE CATALIZADORES SÓLIDOS.	63
TABLA 9. COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES CALCULADA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.	66
TABLA 10. COMPOSICIÓN ACEITE ESENCIAL DE <i>Cymbopogon martinii</i> .	68
TABLA 11. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y RESPUESTA (CONVERSIÓN, %) PARA HIDRÓLISIS DE AE DE <i>Cymbopogon martinii</i> EN REACTOR POR LOTES.	69
TABLA 12. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL PUNTO CENTRAL.	70
TABLA 13. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LOS CUATRO REUSOS DEL CATALIZADOR.	74
TABLA 14. PESO INICIAL Y FINAL DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS EN REACTOR CONTINUÓ DE FLUJO TUBULAR.	75

TABLA 15. RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA HIDRÓLISIS EN REACTOR TUBULAR CONTINUO DE FLUJO TUBULAR.	77
TABLA 16. RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA HIRODESTILACIÓN E HIDRÓLISIS EN SERIE PARA 50 G DE MATERIAL VEGETAL DE PARTIDA.	78
TABLA 17. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL PUNTO CENTRAL.	79
Tabla 18. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS POR DESTILACIÓN EN COLUMNA GIRATORIA A PARTIR DE LOS PRODUCTOS DE HIDRÓLISIS DEL ACETITE ESENCIAL DE <i>C. martinii</i> .	83

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CROMATOGRAMAS DE FRACCIONES OBTENIDAS POR DESTILACIÓN FRACCIONADA EN COLUMNA GIRATORIA APARTIR DE ACEITE ESENCIAL DE <i>C. martinii</i> A UNA PRESIÓN DE 4 TORR.	107
ANEXO B. CONDICIONES DE ANÁLISIS DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	111

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE PROCESO PARA HIDRÓLISIS CATALÍTICA DE ACETATO DE GERANILO EN EL ACEITE ESENCIAL DE *Cymbopogon martinii*

AUTOR: ANDRES FERNANDO RAMÍREZ QUINTERO**

PALABRAS CLAVE: HIDRÓLISIS, DESTILACIÓN FRACCIONADA, GERANIOL, *Cymbopogon martinii*.

DESCRIPCIÓN:

El *Cymbopogon martinii* pertenece a la familia Poaceae Graminae. Es una especie originaria del sudeste asiático. Se cultiva principalmente en la India, Brasil, Paraguay, Madagascar, Guatemala e Indonesia. El aceite esencial (AE) de *Cymbopogon martinii* (palmarrosa) tiene más de 70 constituyentes entre los que se destacan el geraniol (78-85%) y acetato de geraniol (3-12%)³. El geraniol es un alcohol terpénico que le confiere agradable fragancia y es utilizado como materia prima en productos cosméticos, del cual depende su valor comercial. Es así, como en este trabajo se buscó incrementar la concentración de geraniol utilizando hidrólisis de acetato de geraniol y destilación fraccionada en columna giratoria. El acetato de geraniol (98%) fue mantenido en reflujo total a 100°C (2h) utilizando soluciones 0.5 N de HCl y KOH. Las hidrólisis en medio ácido (HCL) no tuvieron selectividad hacia la formación de geraniol. Los mejores valores de conversión y selectividad hacia el geraniol fueron respectivamente 34% y 96% para las hidrólisis en presencia de KOH. La hidrólisis se realizó directamente en el aceite esencial de *C. martinii* durante y después del proceso de extracción. Los productos de reacción fueron sometidos a destilación fraccionada con el fin de concentrar el geraniol. La combinación de procesos de destilación, hidrólisis catalítica de acetato de geraniol y el fraccionamiento del AE a presión reducida permitió obtener geraniol de alta pureza (98%).

* Trabajo de grado de maestría

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: María Paola Maradei García, Ingeniera Química.

³ Caballero-Guerrero, K.; Olivero-Verbel, J.; Stashenko, E.; Journal of Stored Products Research, 2012, 50, 62-65._

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF PROCESS ALTERNATIVES FOR CATALYTIC HYDROLYSIS OF GERANYL ACETATE IN THE ESSENTIAL OIL OF *Cymbopogon martinii* *

AUTHOR: ANDRES FERNANDO RAMÍREZ QUINTERO **

KEYWORDS: ESSENTIAL OILS, HYDROLYSIS, *Cymbopogon martinii*.

DESCRIPTION:

Cymbopogon martinii belongs to the *Poaceae* family. It is native to Southeast Asia. It is grown mainly in India, Brazil, Paraguay, Madagascar, Guatemala, and Indonesia. The essential oil (EO) of *Cymbopogon martinii* (palmarosa) has over 70 constituents, among which geraniol (78-85%) and geranyl acetate (3-12%) are the most abundant (1). Geraniol is an acyclic monoterpene alcohol. It is one of the most important molecules in the flavor and fragrance industries and is a common ingredient in consumer products of these industries. This project seeks to increase the geraniol concentration in palmarosa EO using catalytic hydrolysis of geranyl acetate. Geranyl acetate hydrolysis was tested in treatments (reflux, 2 h) with hydrochloric acid (0,5 N) and potassium hydroxide (0,5 N). The hydrolysis in acid medium (HCl and sulfonated silica) had no selectivity for the formation of geraniol. The hydrolysis in heterogeneous phase with CaOH permitted a conversion of 11% and a selectivity of 88%.. The highest conversion (34%) and selectivity (96%) were obtained with the potassium hydroxide treatment. The hydrolysis was tested directly in the essential oil of *C. martinii* during and after the extraction process. The reaction products were subjected to fractional distillation to increase the geraniol. The combination of distillation processes, catalytic hydrolysis of geranyl acetate and the fractional distillation of EO at reduced pressure allowed to obtain geraniol of high purity (98%).

* Master Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: María Paola Maradei Garcia, Ingeniera Química.

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales (AE) son productos naturales que se obtienen a partir de plantas aromáticas por medio de técnicas destilativas. La principal característica de los AE es su olor, que evoca la fragancia de la planta de origen. Su composición es una mezcla compleja de compuestos volátiles y puede contener más de 200 sustancias, según el material vegetal de origen. Muchas de estas sustancias son de gran interés para diversas ramas de la industria y la medicina [1].

La producción mundial de AE está estimada entre 45,000 y 50,000 ton, con un valor de un billón de dólares [1]. Colombia, gracias a sus condiciones climáticas, tiene una gran diversidad de plantas aromáticas. Sin embargo, la industria Colombiana de AE está solo hasta ahora comenzando su desarrollo [1]. El grupo de investigación CIBIMOL y la Universidad Industrial de Santander (UIS) tienen en marcha el proyecto “Fortalecimiento de la agroindustria de aceites esenciales crudos y rectificadas en el municipio de Barbosa, Santander”. La investigación busca documentar los costos de establecimiento, mantenimiento y producción de cultivos de especies aromáticas incluida la palmarrosa (*Cymbopogon martinii*). El presente trabajo hace parte de este proyecto y busca mejorar la calidad del AE de palmarrosa en relación con la concentración de sus compuestos de interés, con el fin de permitir la participación en mercados internacionales, ofreciendo productos competitivos.

El aceite esencial de palmarrosa es rico en geraniol. El geraniol es un alcohol terpénico que le confiere agradable fragancia a rosas, y se utiliza como materia prima para perfumería, fragancia para jabones y productos cosméticos [2]. El AE de palmarrosa tiene un contenido de geraniol de 78 a 85% [3]. Una característica importante de este aceite es la presencia del éster acetato de geraniol, de 3 a 12% [3]. El acetato de geraniol a través de hidrólisis, se puede transformar en geraniol, lo que aumenta el valor comercial del aceite.

En reacciones de hidrólisis se utilizan ácidos y bases convencionales (H_2SO_4 , AlCl_3 , KOH) como catalizadores. Este tipo de sustancias se caracteriza por una alta toxicidad, corrosividad, generación de residuos, y dificultad para su separación y recuperación. El uso de catalizadores sólidos puede mitigar estos problemas. Sin embargo, muy pocos son estables y activos en presencia de agua, debido a que sus sitios activos son saturados en soluciones acuosas [4, 5].

Existen diferentes técnicas destilativas para la extracción de aceites esenciales: arrastre con vapor, destilación agua-vapor, e hidrodestilación [1]. La composición del AE depende de la técnica y condiciones de operación utilizadas [1]. En este trabajo se buscó la integración del proceso de hidrólisis catalítica del acetato de geranilo en combinación con las técnicas destilativas y de rectificación para aumentar la concentración de geraniol en el aceite esencial de *Cymbopogon martinii*. Los resultados de esta investigación permitirán un futuro desarrollo de procesos para extracción y transformación de AE de palmarrosa y de otras especies vegetales aromáticas, lo que permitiría obtener un mayor valor comercial para los aceites esenciales y sus productos derivados.

1. MARCO TEÓRICO

2.1. ACEITES ESENCIALES

Un aceite esencial o esencia es una mezcla de sustancias que hacen parte del metabolismo vegetal. Está compuesto mayoritariamente por sustancias volátiles. Estas generan el olor característico de la planta de origen. Por ser parte del metabolismo de la planta, la composición de una esencia está permanentemente variando. Las proporciones de sus constituyentes cambian según la parte de la planta, la etapa de su desarrollo o el momento del día. Los AE tienen una alta probabilidad de sufrir modificaciones por reacciones con el medio o con sus propios constituyentes [6].

Los aceites esenciales tienen una gran variedad de constituyentes: mono y sesquiterpenos, ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, acetales, fenoles, glicósidos, ceras, hidrocarburos lineales, ácidos grasos, alcaloides, cumarinas, esteroides y compuestos heterocíclicos [6]. Debido a la gran cantidad de sustancias presentes en los AE, se clasifican en compuestos mayoritarios (en proporción mayor de 1% en peso) y minoritarios.

Solamente reciben el nombre de AE las mezclas obtenidas a partir del material vegetal por alguno de tres métodos: arrastre con vapor, destilación agua-vapor, e hidrodestilación (**Figura 1**). En plantas aromáticas herbáceas, el rendimiento de extracción de AE es en promedio de 0,5 a 2% del peso de material vegetal alimentado en el destilador [1]. Otros productos obtenidos por extracción con solventes diferentes a agua, extracción con fluidos supercríticos o extrusión reciben el nombre de extractos. Sin embargo, los extractos obtenidos por extrusión de los cítricos son considerados aceites esenciales.

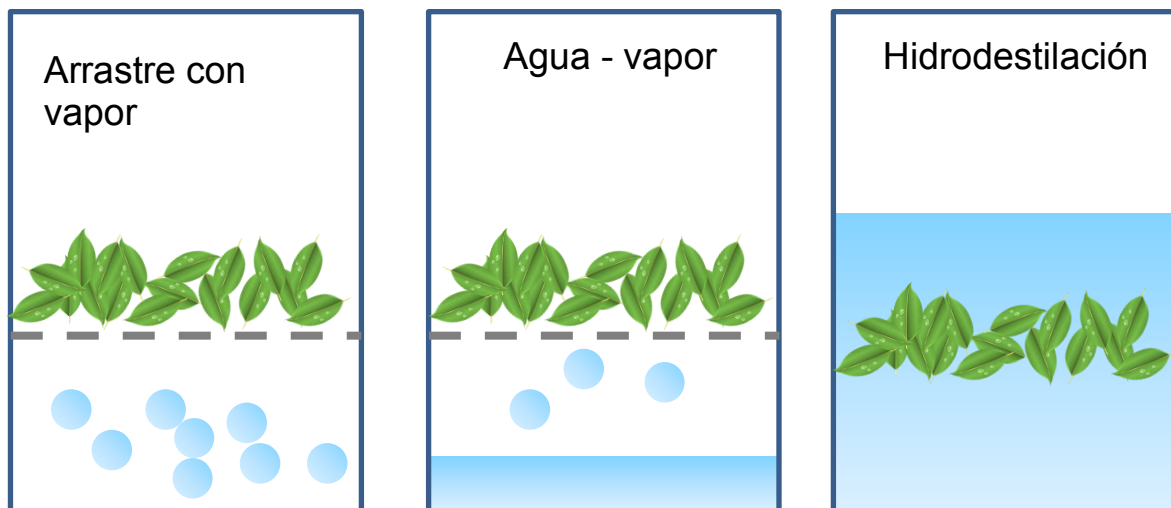


Figura 1. Métodos de obtención de aceites esenciales [1].

Los AE pueden someterse a procesos industriales para concentrar sus componentes, mejorar cualidades organolépticas y homogeneizar composición. Los tratamientos más comunes son fraccionamiento en torres de destilación, desterpenado, descerado, filtración, decoloración, lavado, y reacciones químicas como esterificación, hidrogenación o hidrólisis [7]. Los parámetros de calidad de algunos AE y las metodologías para la determinación de estos parámetros (pruebas físico-químicas, análisis cromatográficos) se encuentran estandarizadas por organizaciones como ISO (International Organization for Standardization) y AFNOR (Asociación francesa de normalización).

Los AE no son considerados *commodities*. Por esta razón, la información sobre consumo, importación y exportación es escasa. El mercado mundial de aceites esenciales en el mundo se calcula en US\$ 1 billón [7]. En el mundo solo 10 empresas controlan más del 70% de la venta y distribución de AE [1]. Los principales mercados para AE son Estados Unidos, Alemania, Reino Unido, Japón y Francia [6]. Las principales ramas de la industria consumidoras de AE son la cosmética, los alimentos, los licores, la farmacéutica y los productos de uso doméstico [6].

2.2. CYMBOPOGON MARTINII

El *Cymbopogon martinii* (**Figura 2**) pertenece a la familia *Poaceae* (*Graminae*) [3]. Es una especie originaria del sudeste asiático, especialmente India y Pakistán. Se cultiva principalmente en la India, Brasil, Paraguay, Madagascar, Guatemala e Indonesia [8]. La Palmarrosa puede propagarse mediante el uso de diferentes métodos: plantación por división de plantas, siembra directa de semillas o mediante cultivo de plántulas en viveros [8].



Figura 2. Taxonomía de *Cymbopogon martinii* [3]. Fotografía tomada por el autor en el CENIVAM.

Con el fin de conocer los estudios realizados y reportados sobre la especie vegetal *Cymbopogon martinii* se realizó una búsqueda bibliográfica en la base de datos *Scopus* (*Elsevier*), con la ecuación de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("***Cymbopogon martinii***"). Se encontró un total de 134 artículos y 4 artículos de revisión desde el

año 1980 hasta la fecha de consulta (29 de Enero 2016). En la **Figura 3** se muestra el aumento en el número de publicaciones a través de los años. En el año 2015 se presentó el mayor número de publicaciones con respecto a años anteriores, con un total de 13 artículos.

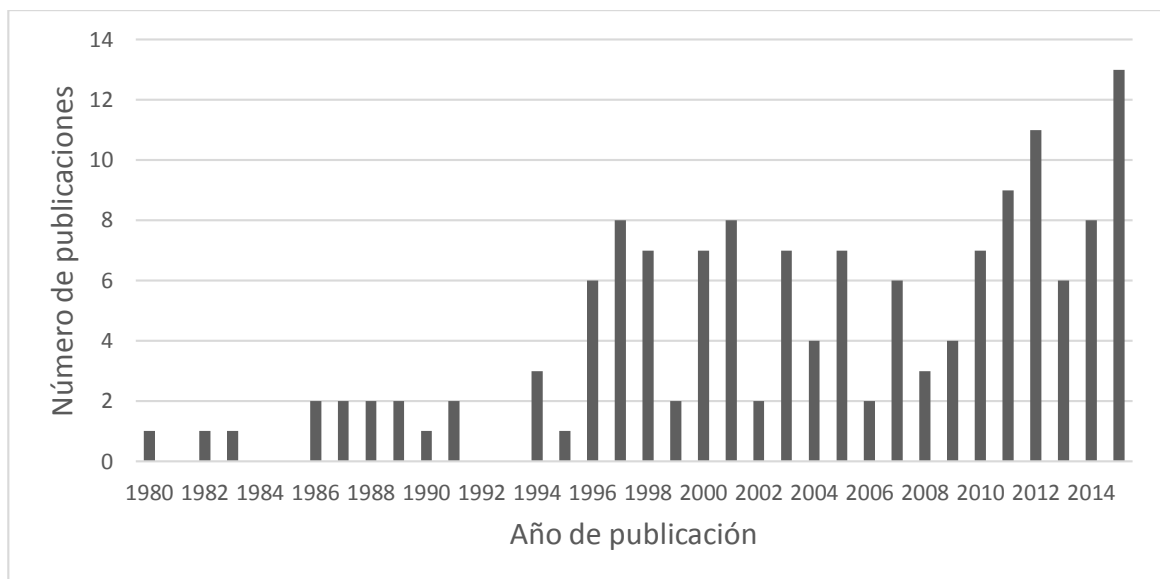


Figura 3. Número de publicaciones por año sobre *Cymbopogon martinii* según la base de datos Scopus (Elsevier). Rango de búsqueda: 1980-2015. Fecha de consulta: 26 de enero de 2015.

Se encontraron 87 artículos relacionados con el área de agricultura y ciencias biológicas, 37 relacionados con bioquímica, genética y biología molecular, 20 con medicina, 36 sobre farmacología, toxicología y farmacéutica, 31 relacionados con química, 23 con medicina, 9 sobre inmunología y microbiología, entre otras áreas del conocimiento. A pesar de existir publicaciones en química y bioquímica, la hidrólisis de acetato de geralanilo utilizando catalizadores sólido no ha sido reportada.

Aceite esencial de *Cymbopogon martinii*

El aceite esencial de *Cymbopogon martinii* ha demostrado ser repelente de insectos [60], antifúngico [9] y antimicrobiano [10-12]. Se estudió la actividad repelente contra

Tribolium castaneum Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae) usando el método del área de preferencia en papeles de filtro impregnados con aceite. El aceite esencial de palmarrosa fue más eficaz como repelente que el producto comercial IR3535. El AE de palmarrosa posee baja toxicidad, al mostrar menos de 20% de letalidad en la concentración máxima ensayada (1,2 mL/cm²) y período de exposición (72 h) [60]. Estudios en vivo de la actividad antioxidante del aceite de palmarrosa indican claramente que el aceite esencial de palmarrosa es eficaz en reducir radicales libres y tiene el potencial de ser un poderoso antioxidante [2]. El aceite esencial obtenido por hidrodestilación de palmarrosa se caracteriza por su olor a rosas. Se han identificado más de 70 constituyentes [13], entre los que se destacan: el geraniol 65-90%, el acetato de geraniol 4.5- 20%, el citral 4-12%, el citronelol 6.4 % y el linalool 2.4% [9, 13]. En la **Figura 4** se presenta la estructura de los constituyentes principales del AE de palmarrosa.



Figura 4. Componentes mayoritarios del AE de *Cymbopogon martinii* [9, 13].

2.3. GERANIOL

El geraniol es un alcohol terpénico de importancia comercial, que se encuentra presente en el aceite esencial de varias plantas aromáticas [14]. El geraniol es un alcohol monoterpénico de fórmula química C₁₀H₁₈O. Este alcohol es utilizado ampliamente en la industria de perfumes y está presente en el 76% de desodorantes comerciales [15]. Es un aceite de color amarillo pálido, insoluble en agua. Sin embargo, es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Se encuentra en flores y tejidos vegetales de varias especies y coexiste con el geranial y el neral, que son sus productos de oxidación (**Figura 5**) [14]. El sabor se describe como dulce, de flores, con matices cítricos y frutales [14]. Junto al citronelol y el linalool,

es uno de los alcoholes terpénicos comercialmente más importante; su producción anual asciende a aproximadamente 1000 ton/año [15].

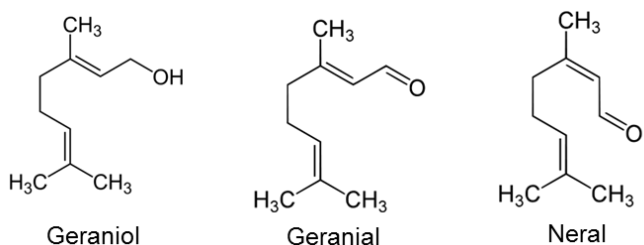


Figura 5. Geraniol y sus productos de oxidación [14].

El geraniol se produce en la industrialmente (sintético 98%) a partir del pineno. El pineno se convierte en mirceno por pirolisis, el cual se convierte a cloruros de geraniol y nerilol. Después es transformado a sus respectivos acetatos. La mezcla se hidroliza y se realiza su fraccionamiento por destilación, para separar el geraniol [24]. Otra alternativa es sintetizar el geraniol a partir del isobutileno (proceso BASF), isopreno (proceso Kurakay), isoprenil metil éter o acetileno/acetona (proceso F. Hoffman-La Roche), utilizando como compuesto inicial el 2-metil-2-hepten-6-ona (**Figura 6**) [24].

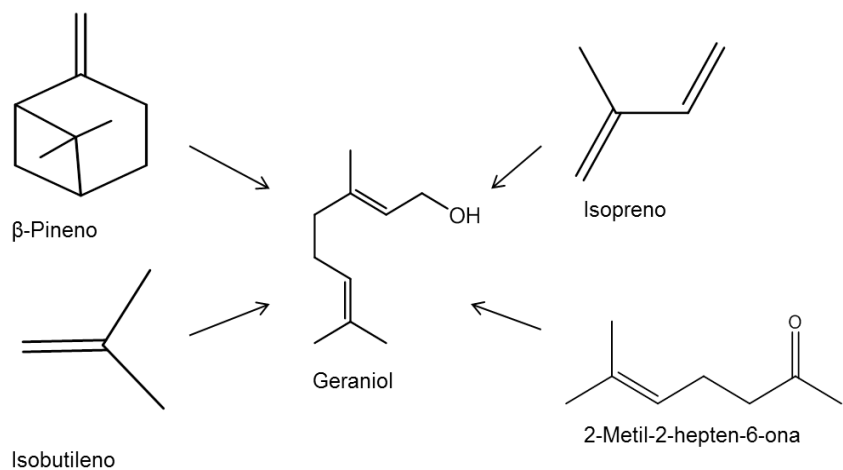
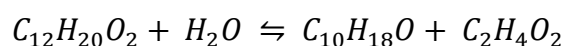


Figura 6. Sustancias precursoras en la síntesis del geraniol [24].

El geraniol de origen natural es obtenido del aceite esencial de palmarrosa, citronela, geranio, ginger grass y absoluto de las rosas [14]. En general, la biosíntesis del geraniol es a través de la ruta mevalonato, pero en algunas plantas el geraniol no necesariamente es producido por esta ruta [15]. Las proporciones de geraniol y acetato de geranilo de limoncillo (*Cymbopogon flexuosus*) fluctúan durante el desarrollo de la hoja [16]. El nivel de acetato de geranilo disminuyó de 59% a 3% mientras que el nivel de geraniol aumentó de 33% a 91% durante el periodo de crecimiento de las hojas [16]. Estas fluctuaciones indican el papel de una esterasa (enzima que cataliza reacciones de hidrólisis) en la conversión de acetato de geranilo ($C_{12}H_{20}O_2$) en geraniol ($C_{10}H_{18}O$) durante el desarrollo de la hoja [16]. La estequiometría de la reacción se presenta a continuación.



En palmarrosa la proporción de acetato de geranilo disminuye con el aumento de geraniol durante el desarrollo de la inflorescencia [17]. La actividad de la enzima esterasa fue detectada a partir del inicio de la inflorescencia usando un procedimiento de cromatografía de gases. La enzima recibe el nombre de *geranyl acetate cleaving esterase* [17].

Diferentes estudios han confirmado las propiedades farmacológicas del geraniol. Las investigaciones han mostrado que el geraniol es un repelente efectivo para control de plagas [18, 19]. Facilita la penetración de compuestos activos como el diclofenaco sódico en productos para la piel [20]. Hay estudios sobre posibles aplicaciones como agente terapéutico contra el cáncer [21]. Otras actividades biológicas como antimicrobiano [22], antioxidante [23], anti-inflamatorio [14], combinado con su baja toxicidad y sensibilidad en humanos [14] permitirá el futuro desarrollo de productos promotores de la salud a partir de geraniol.

El AE de palmarrosa por su alto contenido de geraniol podría convertirse en una fuente de geraniol para la industria. El precio comercial del AE de palmarrosa varía entre 31 a 44 USD/kg, y el geraniol con una pureza de 98% cuesta 114 USD/kg

[25]. El AE de *Cymbopogon martinii* puede obtenerse utilizando diferentes técnicas de destilación (**Sección 2.1**). A su vez, el contenido de geraniol en el AE puede aumentar mediante la hidrólisis del acetato de geranilo en simultánea con el proceso de extracción, o en una etapa posterior a este. En el presente trabajo, se evaluó la actividad de diferentes catalizadores en los procesos extracción por arrastre con vapor, hidrodestilación e hidrólisis catalítica del AE en un reactor por lotes posterior a la extracción del AE. Estas alternativas de proceso fueron evaluadas para la especie *Cymbopogon martinii*. La identificación de al menos un catalizador para cada uno de estos procesos permitirá el desarrollo de alternativas para la obtención del AE con mayor concentración de geraniol.

2.4. CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Un catalizador se puede definir como un compuesto químico capaz de ejercer sobre una reacción termodinámicamente posible, un efecto acelerador o selectivo hacia una sustancia de interés. Al final de la reacción, el catalizador debe volver a su estado inicial. El catalizador no cambia la conversión en el equilibrio, la cual es determinada únicamente por la termodinámica. El catalizador actúa sobre la cinética de la reacción haciendo la reacción más lenta o más rápida [27-29]. En catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos. Las principales características de un catalizador son:

- **Actividad catalítica:** se refiere a la velocidad con que se induce la reacción a seguir hacia el equilibrio químico.
- **Selectividad del catalizador:** es la propiedad del catalizador de acelerar una reacción específica y formar uno o más compuestos deseados.
- **Estabilidad:** capacidad del catalizador para mantener sus propiedades.

2.4.1. Catalizadores sólidos ácidos: Los catalizadores sólidos ácidos de Brønsted han servido como materiales para la refinación de petróleo en procesos de craqueo y producción química [30]. En la actualidad más de 180 procesos industriales utilizan sólidos tales como zeolitas, óxidos metálicos, heteropoliácidos y fosfatos. Sin embargo, muchas reacciones ácidas como Friedel-Crafts, esterificación, hidratación e hidrólisis, utilizan ácidos convencionales como H₂SO₄ [30].

Para reacciones en presencia de agua, tales como hidrólisis, hidratación y esterificación, muy pocos ácidos sólidos son aceptables en términos de actividad [30]. Entre las dificultades con el uso de catalizadores sólidos es la saturación de los sitios ácidos por el agua, pérdida de estabilidad estructural en la superficie y baja solubilidad [4]. El desarrollo de catalizadores sólidos para hidrólisis es un tema de gran interés por parte de la industria. Aunque el agua es un disolvente respetuoso del medio ambiente, en ocasiones se puede requerir más energía en la etapa de separación [4].

2.4.1.1. Sílice funcionalizada: La sílice es una clase de catalizador con una amplia gama de porosidades y áreas específicas. Su acidez no es muy alta, pero se puede modificar por diferentes tratamientos para ser utilizada como catalizador en reacciones ácidas. Sílice-nafion fue utilizada en un reactor de lecho fijo para esterificación de ácidos grasos con conversiones de 48% [31]. La sílice funcionalizada con grupos sulfónicos es un material con gran número de sitios ácidos, suficiente acidez para catalizar reacciones de hidrólisis y la posibilidad de operar a temperaturas superiores a 130°C [32, 33, 34]. Los altos valores de conversión en reacciones de hidrólisis, temperaturas de operación alta y posibilidad de reuso del catalizador sin necesidad de tratamiento previo [32, 33, 35], hacen de la sílice funcionalizada con grupos sulfónicos un potencial catalizador para hidrólisis del acetato de geranilo.

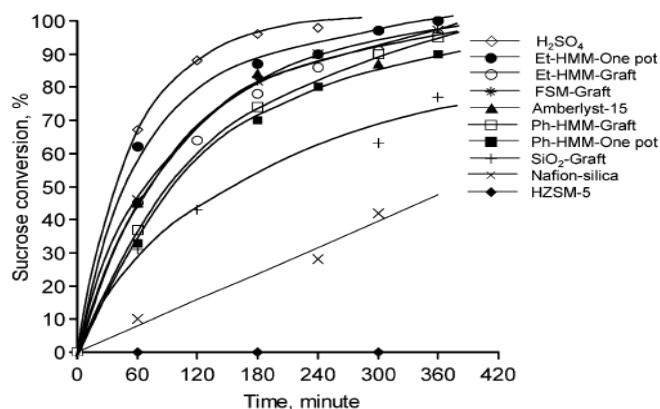


Figura 7. Curvas conversión versus tiempo para la hidrólisis de sacarosa. Las condiciones de operación fueron 0,4 g de sacarosa, 20 g de agua, 0,2 g de catalizador, 353 K [33].

La hidrólisis de la celobiosa utilizando sílice mesoporosa con grupos sulfónicos alcanzó valores de conversión de 90% a 175°C [32]. Este tratamiento permite adicionar sitios ácidos tipo Brönsted [32]. Sílices mesoporosas modificadas con grupos ácidos sulfónicos han sido utilizadas como catalizadores en hidrólisis de sacarosa y almidón (**Figura 7**). Las actividades fueron reproducibles y los catalizadores permitieron hasta 3 reusos. Las pruebas mostraron mayor conversión que los catalizadores Amberlyst 15, nafion-silice y zeolita HZSM-5 [33].

Long *et al.* reportaron pequeñas pérdidas de grupos sulfónicos durante las reacciones del hidrólisis de lactato de etilo utilizando como catalizador SiO₂ alquilo-PS-SO₃H. Sin embargo, las conversiones no disminuyeron significativamente después de tres reusos [35] (**Figura 8**).

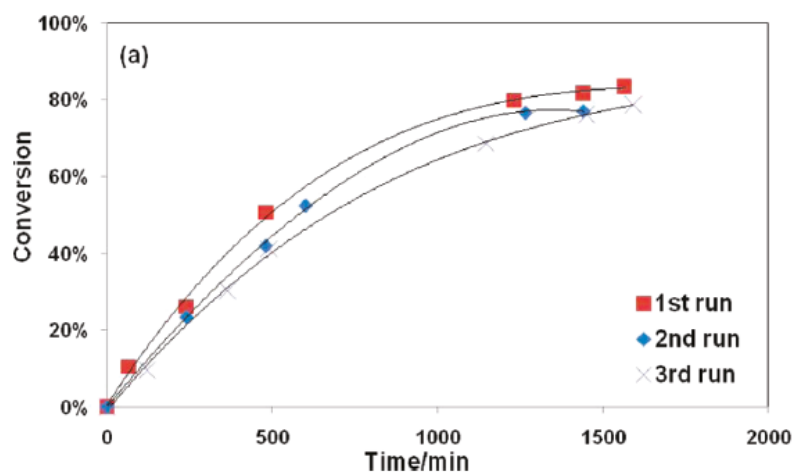


Figura 8. Cinética de hidrólisis de lactato de etilo para diferentes usos de SiO₂ alquilo-PS-SO₃H [35].

2.4.2. Catalizadores sólidos básicos: En sistemas heterogéneos la catálisis ácida ha sido más ampliamente estudiada que la catálisis básica, debido principalmente a sus usos en la industria. Los primeros estudios en catálisis básica fueron realizados por Pines y Eschinazy en 1950 [68]. En estas investigaciones se encontró que el sodio metálico dispersado sobre alúmina cataliza efectivamente la migración del doble enlace en los alquenos. El uso de catalizadores básicos tiene ventajas como alta selectividad [5]. Las reacciones para las cuales los catalizadores básicos se han utilizado son solamente una parte de un gran número de reacciones orgánicas.

Tabla 1. Tipos de catalizadores básicos heterogéneos [36].

Grupo	Materiales
Óxidos metálicos	óxidos de tierras alcalinas
	óxidos de metales alcalinos
	óxidos de tierras raras
	ThO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂

Zeolitas	zeolitas de intercambio de iones alcalinos
	zeolitas de iones alcalinos añadidos
Metales alcalinos soportados	iones metálicos alcalinos soportados sobre alúmina
	iones metálicos alcalinos soportados sobre sílice
	metales alcalinos soportados en óxidos de tierras alcalinas
	hidróxidos de metales soportados en alúmina
Minerales de arcilla	hidrotalcita
	crisotilo
	sepiolita
Otros	KF soportado en alúmina
	lantánidos y nitruros de zeolita

Una de las razones para el limitado uso de catalizadores básicos heterogéneos es la rápida desactivación en presencia de aire. Los catalizadores deben sufrir un pretratamiento a altas temperaturas en ausencia de aire antes de ser usados en una reacción. Teniendo esto en cuenta pueden ser utilizados en gran número de reacciones. Se ha encontrado que algunas reacciones solo son promovidas por catalizadores básicos heterogéneos. Algunos catalizadores básicos heterogéneos son presentados en la **Tabla 1**.

2.4.2.1. Óxidos metálicos: Óxidos de metales alcalinotérreos como MgO, CaO, SrO y BaO han sido estudiados ampliamente (**Tabla 2**). Poseen fuertes sitios básicos y su actividad catalítica aumenta en el orden $Mg < Ca < Sr < Ba$. Para ser activos necesitan un pretratamiento a una alta temperatura para eliminar CO₂ y H₂O absorbidos. Los sistemas de reacción para estos materiales deben estar libres de impurezas (CO₂ y H₂O) lo cual hace difícil su uso a nivel industrial, especialmente a bajas temperaturas de reacción [37]. A altas temperaturas de reacción la actividad catalítica de óxidos alcalinos incrementa [37].

Tabla 2. Ejemplos de reacciones de catálisis básica heterogénea para producción de biodiesel utilizando óxidos metálicos.

Catalizador	Relación molar (metanol: aceite)	Condiciones de operación	Catalizador / sustrato [w %]	Conversión [%]	Ref.
SBA-15 / MgO	-	220°C, 5 h	-	96	[38]
KOH / MgO	6:1	Reflujo de metanol, 9 h	3	99.4	[39]
K ₂ CO ₃ / MgO	6:1	70°C, 2 h	1	99	[40]
Nanoparticulas MgO	36:1	260°C, 0.14 h	3	99.3	[41]
CaO	9:1	70°C, 2.5 h	1.5	93	[42]
CaO	13:1	60°C, 1.5 h	1	94	[43]
CaO	12:1	65°C, 3 h	8	95	[44]
SBA-15 / CaO	12:1	60°C, 5 h	1	95	[45]
NaONO ₃ / CaO, KNO ₃ / CaO, LiNO ₃ / CaO, LiNO ₃ / MgO	6:1	60°C, 3 h	5	100	[46]
SrO	12:1	65°C, 0.5 h	3	95	[47]

El óxido de calcio (CaO) ha sido utilizado en la producción de biodiesel por su bajo costo. La influencia del agua y de los ácidos grasos libres deben ser consideradas en este tipo de aplicaciones. Huaping *et al.* utilizaron CaO para la síntesis de biodiesel a partir de aceite de *jatropha curcal*. La fuerza básica del CaO fue incrementada utilizando tratamiento con soluciones de carbonato de amonio y la posterior calcinación del catalizador. Cuando se usó una temperatura de calcinación de 900°C se alcanzó una conversión de 93% hacia la formación de biodiesel. Las

condiciones de operación para la reacción fueron 70°C, 2.5 horas de reacción, 1.5% en peso de catalizador y una relación molar 9:1 de metanol – aceite vegetal [37].

2.4.2.2. Alúmina funcionalizada: Muchos materiales catalíticos no pueden ser fácilmente preparados en forma de partículas sólidas pequeñas y de gran área superficial. La alúmina (Al_2O_3) es un material mecánicamente estable, con alta área superficial, variedad de estructuras de poro, estable a altas temperaturas y con sitios ácidos de tipo Lewis [25]. Aunque la alúmina es de naturaleza ácida, su potencial como un catalizador heterogéneo después de ser funcionalizada con grupos básicos ha sido un área de gran interés. Alúmina cargada con varios compuestos es un catalizador eficaz para la síntesis de biodiesel (**Tabla 3**).

Tabla 3. Ejemplos de reacciones de catálisis básica heterogénea para producción de biodiesel utilizando óxidos metálicos.

Catalizador	Relación molar (metanol:aceite)	Condiciones de operación	Catalizador / sustrato [w %]	Conversión [%]	Ref.
$\text{KNO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	15:1	Reflujo de metanol, 7 h	6.5	87.4	[48]
$\text{KNO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	12:1	70°C, 6 h	6	84	[49]
$\text{KI} / \text{Al}_2\text{O}_3$	15:1	Reflujo de metanol, 8 h	2.5	96	[50]
$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$	6:1	70°C, 10 h	10	63.2	[51]
$\text{KF} / \text{Al}_2\text{O}_3$	12:1	65°C, 3 h	4	90	[52]
$\text{KOH} / \text{Al}_2\text{O}_3$	15:1	60°C, 2 h	3	91.1	[53]
$\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$	50:1	250°C, 6.5 h, reactor de lecho fijo	-	99	[54]

Metales alcalinos soportados en alúmina han sido usados en reacciones de transesterificación. Conversiones de 94.3 % y 91.6% fueron observadas con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Li}(\text{NO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. El uso de catálisis heterogénea es considerado más eficiente que los procesos catalíticos homogéneos en reacciones de transesterificación en términos de purificación, corrosividad de los catalizadores, limpieza de las aguas residuales y seguridad del proceso [56]. Entre los catalizadores heterogéneos se destacan los compuestos de calcio por su bajo costo en comparación de otros sólidos básicos [55].

Sin embargo, los catalizadores de calcio presentan problemas de estabilidad mecánica y pueden lixiviarse durante su uso [57]. La lixiviación de las especies activas de CaO puede reducirse significativamente mediante el uso de un soporte [57, 58]. En un estudio se comparó el rendimiento en la reacción de transesterificación de aceite de palma de varios óxidos metálicos (Li, Na, K, Al, Ca y Mg) soportados en Al_2O_3 por impregnación húmeda en soluciones acuosas de las correspondientes sales metálicas. El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ resultó tener las menores pérdidas por lixiviación (8% en pérdida de CaO) [58].

2.4.3. *Space time yield (STY)*

Cuando se comparan diferentes catalizadores con respecto a su rendimiento en una reacción, el volumen empleado por el catalizador (o su cantidad en masa) debe ser considerado. Para realizar esta comparación se utilizan algunos criterios normalizados. El rendimiento espacio tiempo (space time yield) para una reacción química se refiere a la cantidad de producto producido por cantidad de catalizador por unidad de tiempo [29].

$$STY = \frac{F_P}{V_{reac}} = \frac{F_{AX} X_{AS} P_{MP}}{V_{reac}} \left[\frac{g}{m^3 h} \right] \quad (9)$$

Donde,

F_p = flujo de producto (mol/h)

V_{reac} = volumen de reacción (m^3)

F_A = flujo de reactivo límite (mol/h)

X_A = conversión de reactivo límite

S_P = selectividad hacia el producto de interés

M_p = masa molecular (g/mol)

En reacciones de catálisis heterogénea es posible expresar este criterio en función del peso del catalizador (weight time yield).

$$WTY = \frac{F_P}{W_C} = \frac{F_A X_A S_P M_P}{W_C} \left[\frac{1}{h} \right] \quad (10)$$

Donde,

W_c = masa de catalizador (g)

En este trabajo se utilizó WTY como criterio de comparación entre los catalizadores evaluados en un reactor continuo de flujo tubular empacado.

2.5. TÉCNICAS DE RECTIFICACIÓN

Las técnicas de rectificación son utilizadas cuando se desea concentrar o aislar en mezclas complejas una sustancia de interés. Para la obtención de un compuesto puro es necesario repetir muchas veces el proceso de destilación. En la práctica los vapores se condensan y revaporizan en columnas de fraccionamiento conectadas secuencialmente en serie. Las columnas de destilación se llenan con materiales inertes que promuevan el contacto entre el líquido y el vapor. Uno de los problemas más importante en el diseño de columnas de destilación es prevenir la canalización, es decir el flujo de líquido y vapor en direcciones opuestas sin que entren en contacto.

El número de platos teóricos de una torre de destilación depende de un conjunto de condiciones de operación. La eficiencia del diseño en una torre de destilación está relacionado con altura por plato teórico. Los vapores al llegar al tope de la torre son condensados y una parte de este condensado o su totalidad son devueltos a la torre en forma de líquido. Este líquido descendente en la torre recibe el nombre de reciclo y es muy importante para el correcto funcionamiento de una columna de destilación. El reflujo total consiste en el devolver el total de condensados a la columna. Cuando se empieza a extraer producto de los condensados, la cantidad de líquido que regresa a la columna empieza a disminuir y produce cambios en las condiciones de operación de la columna. Si todos los vapores de condensado se extraen no existiría flujo líquido descendente que lavara los vapores y la columna dejaría de funcionar. La mayoría de las columnas conservan una cantidad de reflujo y debe tenerse en cuenta siempre la existencia de pérdidas de calor por radiación y convección [69].

2.5.1 Destilación fraccionada a presión reducida: La destilación a presión reducida es un método de destilación de sustancias a temperaturas por debajo de su temperatura de ebullición normal (presión atmosférica estándar). Al reducir la presión se requiere menor temperatura de ebullición. La destilación a presión reducida se puede utilizar cuando existen sustancias termolábiles, polimerizables o reactivas presentes en la muestra. Este tipo de destilación es ampliamente utilizado para la concentración de sustancias como vitaminas, resinas epoxicas, ácidos grasos altamente concentrados, plastificantes, compuestos nitrogenados, aceites esenciales y muchas otras sustancias sensibles al calor [69].

Para destilación fraccionada de aceites esenciales es necesario la presencia de presión reducida. El desempeño columnas de destilación a presión reducida fue estudiado en el aceite esencial de citronela y naranja. En un equipo de destilación discontinuo se evaluó la influencia de la presión entre 1 a 20 mbar y relaciones de reflujo de 1: 1 a 10: 1. Para el aceite esencial de citronela fue posible eliminar el

limoneno, una fracción de destilado rica en citronelal y una fracción de fondos enriquecida en citronelol y geraniol. Para el aceite esencial de naranja el fraccionamiento permitió la eliminación completa del limoneno a una presión de 1 mbar [70]. La destilación fraccionada a presión reducida (10 Torr) del aceite esencial de *Tsuga canadensis* (L.) se reportó la concentración de 11 componentes; tricicleno, α -pineno, canfeno, β -pineno, mirceno, α -felandreno, limoneno, α -tujona, acetato de bornilo y un alcohol terciario no identificado. Estas fracciones se obtuvieron por debajo de 105 °C [71]. En otro trabajo, a partir de la rectificación del aceite esencial de mirto en una columna de 3 m rellena de anillos de vidrio se logró la obtención de 3 fracciones concentradas en: la primera α -pineno y 1,8-cineol, la segunda en 1,8-cineol y la tercera en acetato de mirtenilo [72].

Este método de separación permite evaluar aquellos componentes de la mezcla que brindan alguna actividad biológica. Estudios realizados sobre aceites esenciales de *C. Nardus* permitió inferir que el mirceno, elemol o metil-iso-eugenol son los componentes principales responsables de la actividad letal frente a las larvas *Culex quinquefasciatus* [73]. En otra investigación, las fracciones obtenidas por destilación fraccionada a presión reducida por lotes de aceites esenciales de eneldo, cilantro y eucalipto, revelaron que la actividad antimicrobiana difiere y excede en algunos casos a la actividad de los aceites esenciales crudos. Esto sugiere interacciones complejas entre los compuestos activos [74].

2.5.2. Destilación en columna giratoria: Este tipo de destilación se utiliza para hacer destilaciones al vacío y con movimiento giratorio. En el interior de la torre existe un eje que gira a gran velocidad permitiendo el contacto entre el líquido y el vapor en las paredes de la torre, debido a la fuerza centrífuga (**Figura 9**). El sistema genera una película del solvente descendente que se evapora fácilmente sin que se tengan que utilizar altas temperaturas, previniendo la degradación térmica. El número de platos teóricos en estas columnas depende de las condiciones de operación como presión y relación de reciclo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL:

Evaluar alternativas de proceso que permitan aumentar la concentración del geraniol presente en el aceite esencial de *Cymbopogon martinii* utilizando técnicas destilativas e hidrólisis catalítica de acetato de geraniol.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar y caracterizar catalizadores sólidos para la reacción de hidrólisis de acetato de geraniol.
- Determinar la actividad de los catalizadores preparados en la hidrólisis de acetato de geraniol en diferentes configuraciones de reactor.
- Integrar los procesos de hidrólisis y extracción de aceite esencial de *Cymbopogon martinii* en una sola etapa.
- Encontrar las mejores condiciones de operación en los procesos de extracción por arrastre con vapor, hidrodestilación, hidrólisis catalítica en un reactor por lotes y destilación en columna giratoria que permitan aumentar el contenido de geraniol en el aceite esencial de *Cymbopogon martinii*.

3. METODOLOGÍA

En el presente trabajo se proponen alternativas de proceso para la obtención de geraniol de alta pureza (>97%), a partir de una fuente natural (*Cymbopogon martinii*), mediante la combinación de procesos de destilación, hidrólisis catalítica de acetato de geranilo y el fraccionamiento del AE a presión reducida (**Figura 10**).

En una primera etapa del trabajo se determinó la influencia de la acidez del catalizador en la hidrólisis de acetato de geranilo (**sección 4.1.**) Los resultados de estas pruebas permitieron identificar a los catalizadores básicos como la opción más adecuada para esta reacción. Debido a esto, se realizó la preparación de catalizadores básicos de CaO soportados en alúmina (**sección 4.2.1**), para ser evaluados a diferentes condiciones y modos de operación (**secciones 4.3. y 4.4.**).

Las plantas de la especie *C. martinii* fueron cultivadas en el municipio de Barbosa, Santander, Colombia. La primera etapa del proceso es el acondicionamiento del material vegetal antes de los procesos de extracción. El material vegetal fresco (sin secar) fue picado en trozos pequeños de aproximadamente 5-9 mm, en una picadora Penagos Hermanos & CIA. Ltda., modelo PE-800, a 1400-1800 rpm, potencia de 5-7.5 HP.

Para la extracción del aceite esencial se utilizó el material vegetal y agua. En el proceso se genera una biomasa residual (material vegetal sin aceite esencial) e hidrolato (agua con aceite esencial disuelto que no es posible separar por decantación). En la primera alternativa de proceso propuesta el aceite esencial se obtiene por arrastre con vapor y posteriormente se realiza la hidrólisis en un reactor por lotes (**Sección 4.3.**).

En la segunda alternativa se combinan la extracción de aceite esencial e hidrólisis del acetato de geranilo en un solo proceso. Se propone la extracción del aceite

esencial por dos métodos destilativos diferentes: extracción por arrastres con vapor (**sección 4.4.1.**) o hidrodestilación (**Sección 4.4.2.**).

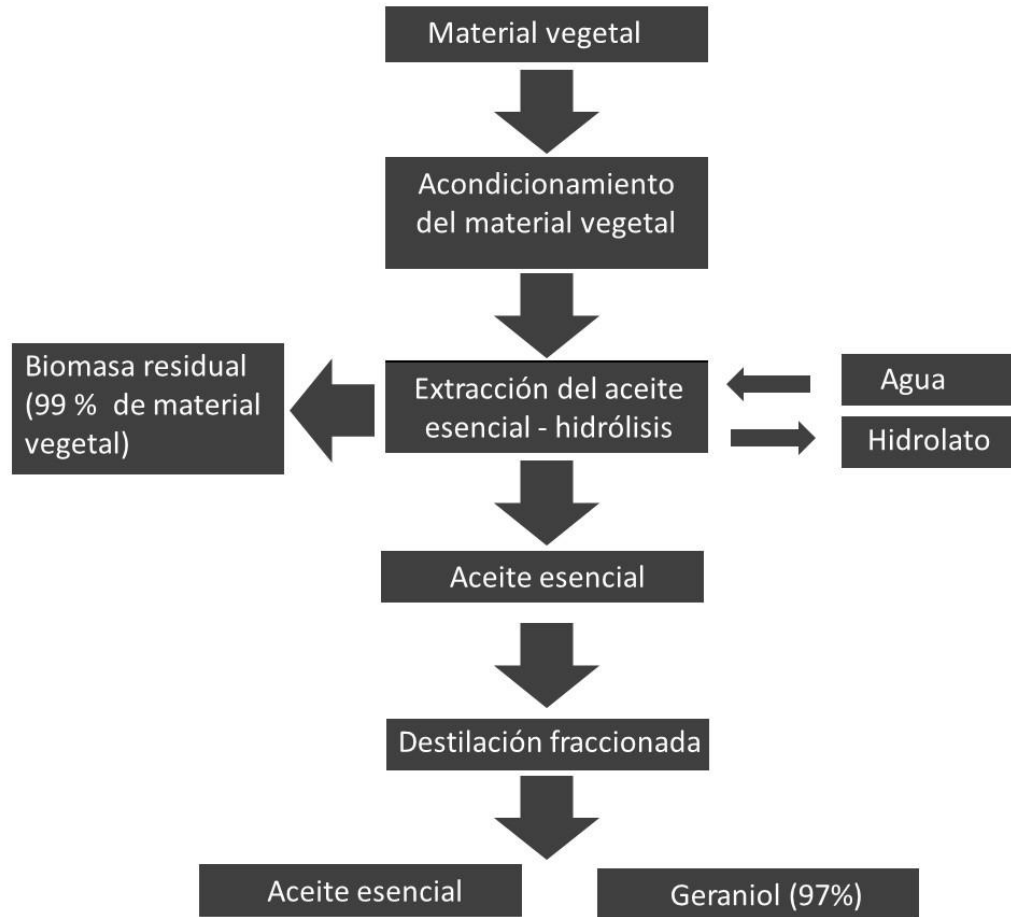


Figura 10. Diagrama de proceso para la obtención de geraniol.

Es importante recordar que el AE de *C. martinii* en una mezcla muy compleja en la que se han identificado más de 70 constituyentes. Por esta razón, después de la etapa de hidrólisis del acetato geraniolo se requiere una técnica de concentración. En esta etapa se utiliza destilación fraccionada en columna giratoria (**Sección 4.5.**). El proceso planteado permite la producción de aceite esencial de palmarrasa y geraniol al 98% de forma paralela.

Para determinar las condiciones de operación en el diagrama de proceso de la **Figura 10**, el presente trabajo de investigación se llevó a cabo según las etapas

presentadas en la **Figura 11**. En la primera etapa se determinó el tipo de acidez del catalizador para la hidrólisis de acetato de geraniol. En la segunda etapa se realizó la preparación y caracterización de catalizadores. En la parte derecha de la **Figura 11** se presenta el tipo de reactor en el que se usó cada uno de los catalizadores preparados. En la etapa 3 y 4 se evaluaron los catalizadores en diferentes tipos de condiciones y modos de operación. En la etapa 5 se realizó la concentración de geraniol utilizando destilación en columna giratoria.

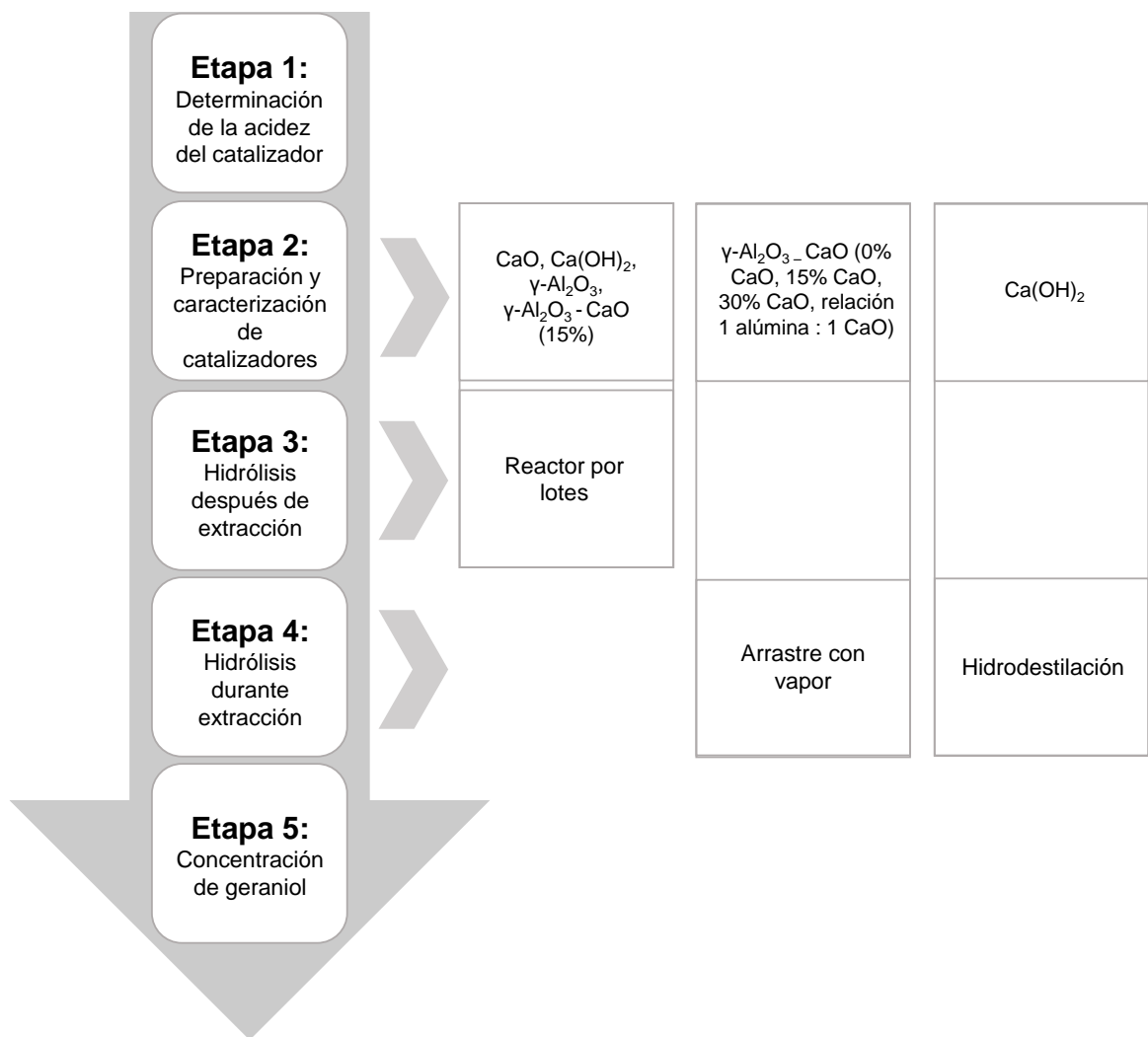


Figura 11. Etapas metodológicas.

4.1. ETAPA 1: DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR

Como pruebas exploratorias se realizaron hidrólisis directamente sobre acetato de geranilo (Sigma – Aldrich, 98%). Para determinar las mejores condiciones en la hidrólisis de acetato de geranilo se evaluó la influencia de la acidez. Para esto se utilizaron los catalizadores que se presentan en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Características de catalizadores.

Catalizador	Ph
HCl	ácido
KOH	básico

Para cada tratamiento, el acetato de geranilo (1 g) se mezcló con soluciones 0.5 N (10 ml) de cada uno de los catalizadores. La hidrólisis de acetato de geranilo se realizó utilizando un reactor por lotes de 20 ml con reflujo total, agitado a 750 rpm durante 2 horas. Al finalizar la prueba se centrifugó la muestra por 15 minutos para separar la fase acuosa. Cada tratamiento se realizó por triplicado. La concentración de los catalizadores fue escogida a partir de los resultados obtenidos en trabajos anteriores del grupo de investigación [77].

4.1.1. Preparación de muestra para análisis por cromatografía de gases: Los productos de reacción fueron decantados y secados utilizando sulfato de sodio anhidro (Sigma-Aldrich). Se midieron 50 μ l de aceite esencial (fase orgánica obtenida después de la decantación), 2 μ l de *n*-tetradecano (ISTD, Sigma-Aldrich) y se aforó a 1.00 ml con diclorometano (Sigma-Aldrich). De esta solución se inyectó 1 μ l al cromatógrafo de gases para su respectivo análisis.

4.1.2. Determinación de la composición química de los productos de reacción:

La identificación de las sustancias presentes en los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies (AT) 7890A* (HP, Palo Alto, California, EE.UU), acoplado a espectrómetro de masas *Agilent Technologies 5975C*, con analizador cuadrupolar. Se utilizó una columna capilar DB-Wax (*J&W, Scientific, Folsom, CA, USA*) de 60 m x 0.25 mm, D.I. x 0.25 µm, d_f; el modo de inyección fue split (30:1) a 250°C.

Para analizar las muestras se utilizaron criterios cromatográficos y espectrométricos. Como parámetros cromatográficos se emplearon índices de retención lineales IRL. El cálculo de los índices de retención se realizó con la **Ecuación 11** [59]:

$$IRL = 100n + 100 \frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{RN} - t_{Rn}} \quad (11)$$

n = Número de átomos de carbono del hidrocarburo que eluye antes del compuesto de interés

t_{Rx} = tiempo de retención del compuesto de interés

t_{Rn} = tiempo de retención del hidrocarburo que eluye antes del compuesto de interés

t_{RN} = tiempo de retención del hidrocarburo que eluye después del compuesto de interés

Los espectros de masas obtenidos para cada uno de los compuestos presentes en las muestras analizadas se compararon con los de las bases de datos *Adams, Willey y Nist* para realizar la identificación presuntiva. Las bases de datos están incluidas en el software del cromatógrafo GC-MS (*Chemstation, AT*). La identificación confirmatoria del geraniol y el acetato de geraniol se realizó comparando los índices de retención y espectros de masas con patrones certificados.

Para determinar el observable seleccionado (conversión de acetato de geranilo), las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo HP 5890 series II con detector FID y columna DB-Wax (J&W, Scientific, Folsom, CA, USA) de 60 m x 0.25 mm, D.I. x 0.25 μm , df. La programación de temperatura del horno fue 30° C (5 min) a 3° C min^{-1} hasta 150° C (10 min) y, finalmente, a 4° C min^{-1} hasta 230° C (15 min).

4.1.3. Cálculo de la conversión: Para determinar la conversión a partir de los datos cromatograficos se utilizó la siguiente formula.

$$\text{Conversión (\%)} = 100 \frac{AA_{inicial} - AA_{final}}{AA_{inicial}} \quad (12)$$

AA_{final} = Área cromatográfica final acetato de geranilo / Área cromatográfica ISTD

$AA_{inicial}$ = Área cromatográfica inicial acetato de geranilo / Área cromatográfica ISTD

4.1.4. Cálculo de la selectividad: Para determinar la selectividad a partir de los datos cromatográficos se utilizó la siguiente formula.

$$\text{Selectividad (\%)} = 100 \frac{AC_{final} - AC_{inicial}}{AP} \quad (13)$$

AC_{final} = Área cromatográfica final del compuesto / Área cromatográfica ISTD

$AC_{inicial}$ = Área cromatográfica inicial del compuesto / Área cromatográfica ISTD

AP = Área cromatográfica productos de reacción / Área cromatográfica ISTD

4.2. ETAPA 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

4.2.1. Preparación de CaO soportado en alúmina (γ -Al₂O₃ - CaO): Se utilizó alúmina como soporte para grupos CaO. Las cantidades de fabricación están calculadas para la preparación de 10 g de catalizador. CaO soportado en alúmina se preparó mediante impregnación húmeda incipiente. Para la preparación de los catalizadores γ -Al₂O₃ se calentó 2 °C por minuto hasta una temperatura de secado de 120 °C donde se mantuvo por 2 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura 4 °C por minuto hasta 400 °C donde se mantuvo por 4 horas. Se prepararon 3 muestras con diferentes cantidades de calcio (15%, 30% y relación 1 CaO: 1 γ -Al₂O₃). Para la preparación se mezcló agua (6 g) con Ca(NO₃)₂ (5.17, 10.4 y 34.4 g). Se adicionó γ -Al₂O₃ (*Alfa Aesar*, 10g) y se mezcló por una hora. El secado se realizó a temperatura ambiente por una semana. Finalmente, se calentó 2 °C por minuto hasta una temperatura de secado de 120 °C donde se mantuvo por 12 horas. Posteriormente se aumentó la temperatura 4°C por minuto hasta 400 °C donde se mantuvo por 4 horas. Los procesos de secado y calcinación realizados a γ -Al₂O₃ antes y después de la impregnación se realizaron manteniendo flujo de aire seco de 100 ml / minuto [63].

4.2.2. Materiales comerciales: Para el desarrollo de esta investigación se evaluaron adicionalmente algunos catalizadores comerciales que se presentan a continuación: CaO (Merk, 98%), Ca(OH)₂ (Cales y Carburos de Santander, 66%), KOH (Sigma-Aldrich), HCl (Sigma-Aldrich, 30%).

4.2.3. Caracterización de materiales: Para cada uno de los materiales utilizados se realizaron las siguientes pruebas:

- **Análisis textural:** Área superficial BET (A_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (D_p) fueron calculados utilizando adsorción de N₂ en un equipo 3Flex Micromeritics. Antes de los análisis aproximadamente 0,3 g de cada muestra

fueron desgasificados por 12 horas a 473 K bajo vacío de 10^{-5} mm Hg. Estas pruebas se realizaron en el Centro de investigación en Catálisis CICAT, grupo de investigación vinculado a la Universidad Industrial de Santander.

- **Fuerza ácida y fuerza básica:** Para estos análisis se utilizó un equipo de desorción a temperatura programada (DTP) en los laboratorios del Grupo de Catálisis Ambiental (GCA) de la Universidad de Antioquia. Se utilizó el equipo AutoChem II 2920 Micrometrics.
- **Determinación de grupos funcionales:** Para identificar los grupos funcionales superficiales presentes en los materiales sólidos preparados se utilizó un equipo de infrarrojo con transformada de Fourier modelo CARY 630F de Agilent Technologies acoplado a un accesorio de muestreo ATR, de diamante.
- **Caracterización elemental:** La caracterización elemental se realizó mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) de longitud de onda dispersiva de 4 KW en un equipo BRUKER S8 TIGER. Como fuente de rayos-X se utilizó un tubo de Rodio (Rh) y como detectores se utilizó un detector tipo centelleo para elementos pesados y un detector tipo flujo para elementos livianos. Estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

4.3. ETAPA 3: HIDRÓLISIS DESPUÉS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE *CYMBOPOGON MARTINII*

En esta etapa se estudió la hidrólisis del AE de *C. martinii* en un reactor por lotes después de ser extraído del material vegetal. El objetivo de esta sección fue obtener el mayor valor de conversión en la hidrólisis de acetato de geranilo comparando la actividad de 4 catalizadores diferentes. Los valores de conversión se determinaron a partir de los cambios de concentración del acetato de geranilo determinados por cromatografía de gases.

El AE de *C. martinii* se obtuvo mediante destilación con arrastre de vapor de agua. Se utilizó una cámara de vapor de 1 m³ con flujo de vapor a 80 psi y 700-800 ml/min

de destilado. La destilación se realizó por 90 minutos. Posteriormente, el aceite esencial se separó por decantación.

La hidrólisis del AE de palmarrosa se realizó utilizando CaO, Ca(OH)₂, γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ - CaO (15%). Para cada reacción fue necesaria la activación previa de los catalizadores. Para esto se pesó la cantidad de catalizador según el diseño de experimentos (**Sección 4.3.1.**) y se calentó a 300 °C en un balón de 25 ml. El balón se conectó a una bomba de vacío y la presión se mantuvo a -25 psi. La atmosfera en el balón se compensó con una corriente de nitrógeno. El tiempo usado para la activación de los catalizadores fue de 30 minutos. Terminado el tiempo de activación se llevó el catalizador hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de nitrógeno.

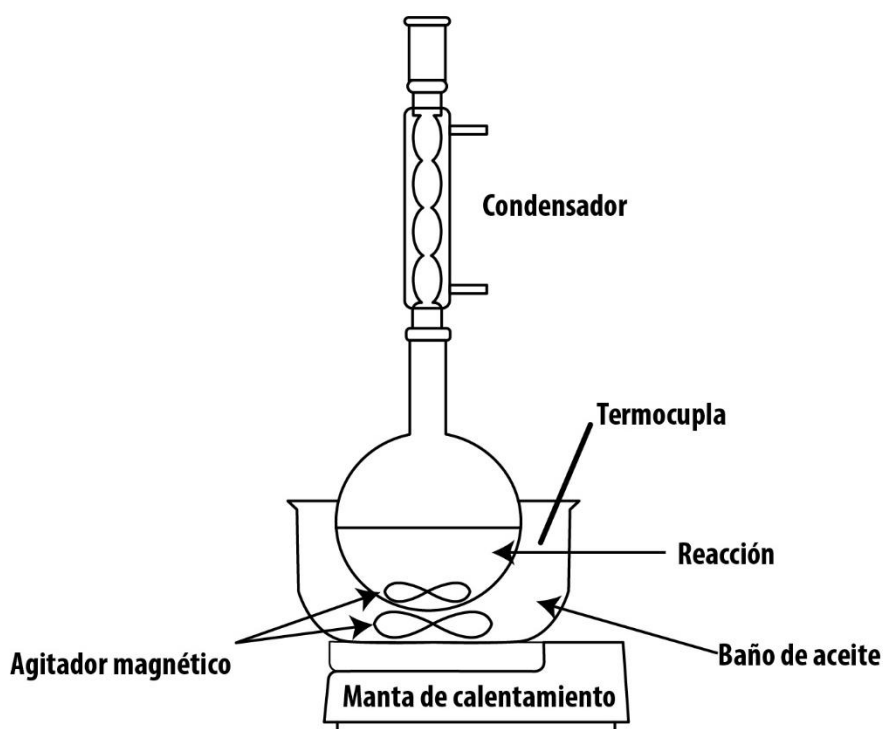


Figura 12. Esquema de reactor por lotes para hidrólisis de aceite esencial de *Cymbopogon martinii*. Imagen del autor.

Para las reacciones de hidrólisis se pesó el aceite esencial de palmarrosa (2 g) en un balón de 25 ml. El balón se calentó hasta 60 °C. Se adicionó el catalizador al AE y se agitó a 200 rpm por 5 minutos para impregnar el catalizador con el aceite. Posteriormente, se adicionó agua según el diseño experimental (**Sección 4.3.1.**) y se calentó hasta la temperatura de ebullición del agua a las condiciones atmosféricas del lugar (96.7 °C). El balón se conectó a un sistema de condensación enfriado por agua a 2 ° C. El tiempo de reacción para estas pruebas fue de 2 h. Un esquema del reactor se presenta en la **Figura 12**.

4.3.1. Diseño de experimentos: El procedimiento para determinar las mejores condiciones de reacción puede ser un enfoque clásico de una variable a la vez, en donde cada variable se estudia de forma separada o el uso de un diseño de experimentos multivariado que permite evaluar simultáneamente el efecto de varias variables y permite distinguir interacciones entre ellas, a diferencia de un diseño clásico [61, 62].

El uso de diseños de experimentos multivariados es una herramienta poderosa que implica las siguientes ventajas generales: (1) más información por experimento que los enfoques no planificados. (2) Una reducción en el número y el coste de experimentos. (3) Se hace posible el cálculo de las interacciones entre las variables experimentales dentro del rango estudiado, que conduce a un mejor conocimiento del proceso. (4) Facilita la determinación de las condiciones de funcionamiento necesarias para el escalamiento del proceso [61, 62].

Se evaluó la influencia de la relación másica agua / aceite esencial y la cantidad de catalizador utilizando un diseño de experimentos de composición central. Este tipo de diseño permite ajustar un modelo de segundo orden. De esta manera, además de los efectos lineales y las interacciones entre variables se pueden estudiar los efectos cuadráticos o de curvatura pura [76]. Este diseño se compone de 3 tipos de puntos:

- Un diseño factorial completo de dos niveles (2^2)
- 3 réplicas en el centro
- Dos puntos sobre cada eje a una distancia α del origen

Para cada catalizador se utilizó un diseño de composición central 2^2 de 11 experimentos. La relación másica agua / aceite esencial de *C. martinii*, x_1 , y la cantidad de catalizador (% en peso) respecto a la cantidad de aceite esencial, x_2 , fueron seleccionadas como los factores de estudio (**Tabla 5**). El observable seleccionado fue la conversión calculada a partir de la composición del acetato de geraniol (**Sección 4.1.3**). Los valores codificados fueron designados por -1 (mínimo), 0 (centro), 1(máximo), $-\alpha$ y α . Alpha se define como una distancia (1.5) desde el punto central.

Tabla 5. Factores y niveles del diseño de experimentos.

Factor	Unidades	Nivel bajo	Nivel alto
Agua /A.E., (X_1)	g/g	2.5 (-1)	7.5 (+1)
Catalizador, (X_2)	Wt, %	5 (-1)	15 (+1)

Los niveles de las variables fueron escogidos a partir de los resultados obtenidos en trabajos anteriores del grupo de investigación [77]. La estequiometría de la reacción requiere un mol de agua por cada mol de acetato de geraniol. El exceso de agua es necesario para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de geraniol [26]. Por esta razón la relación másica agua / aceite esencial de *C. martinii* fue 2.5 y 7.5. A pesar que la influencia de estas variables está ampliamente estudiada en reacciones de hidrólisis y esterificación [4, 26, 61, 62, 77], en este trabajo se buscan las mejores condiciones e interacciones entre las dos. Desde este enfoque el uso de un diseño de composición central es una buena herramienta.

4.4. ETAPA 4: HIDRÓLISIS DURANTE EXTRACCIÓN

En esta etapa se estudió la hidrólisis del AE de *C. martinii* en simultánea con el proceso de extracción del aceite esencial. El objetivo de esta sección es demostrar que es posible realizar los dos procesos en un solo equipo. Se evaluaron dos tipos de técnicas destilativas: arrastre con vapor e hidrodestilación. Los equipos se trabajaron dentro de los rangos operacionales utilizados en la industria.

4.4.1. Extracción por arrastre con vapor: evaluación catalítica en reactor continuo de flujo tubular: En esta alternativa de proceso se aprovecha los vapores de agua y vapores de aceite esencial en el proceso de extracción por arrastre con vapor de *C. martinii*. De esta manera no es necesario un suministro de energía adicional en una etapa posterior de hidrólisis. Para esto, se ubicó un reactor continuo de flujo tubular empacado con catalizador entre la cámara de extracción y el condensador. Se evaluó la actividad catalítica para los catalizadores con diferentes cargas de calcio soportado en alúmina: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (15%, 30% y relación 1 CaO: 1 alúmina). Un esquema del reactor se presenta en la **Figura 13**. El objetivo de estos experimentos fue conseguir la mayor conversión de acetato de geranilo variando la cantidad de carga de CaO en el catalizador.

Para cada tratamiento el vapor se generó con una caldera con capacidad de 6 BHP, en la cual se generó vapor saturado a 20 psi. La salida de la caldera es una línea de tubería de 0.0254 m. El destilador es un tubo de 0.0254 m en el cual se soporta el material vegetal sobre una malla de acero inoxidable. Para simular la matriz se utilizó material vegetal destilado (10 g) y secado previamente, el cual se enriqueció con aceite esencial de *C. Martinii* (10 g). Esta sección del montaje se encuentra recubierta por una chaqueta de calentamiento eléctrico de 100 W. La transferencia de calor en esta sección previene la condensación del vapor. El vapor de agua al entrar en contacto con el material vegetal extrae y arrastra el aceite esencial hasta el reactor. A la salida del destilador se encuentra una válvula para control de flujo

de 0.0127 m. El reactor es un tubo de 0.0127 m de diámetro cubierto con una chaqueta de calentamiento de 100 W.

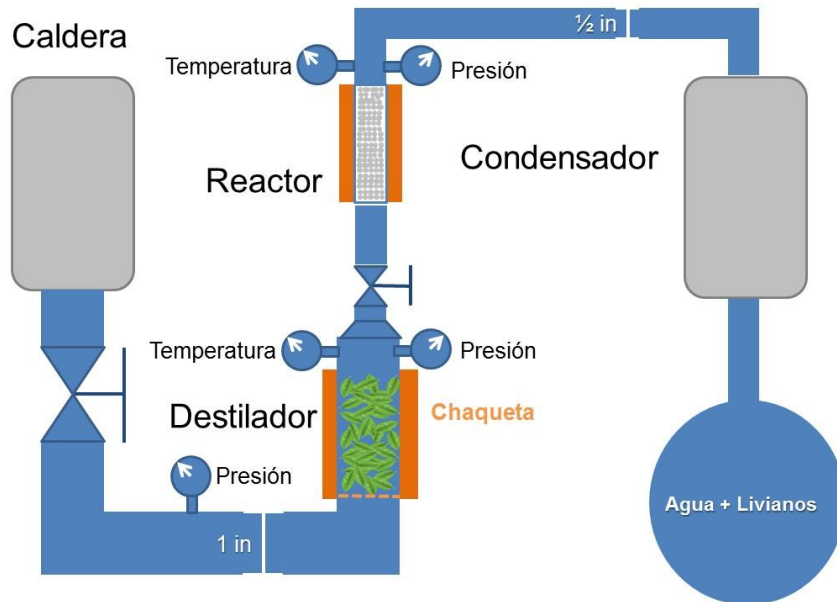


Figura 13. Esquema de reactor tubular de lecho empacado. Imagen del autor.

El catalizador (5 g) se soportó por una malla de acero inoxidable. Para condensar los vapores provenientes del reactor se utilizó un intercambiador de acero inoxidable que utiliza como fluido de enfriamiento agua a temperatura ambiente. El condensado se decantó para separar la fase acuosa de la fase orgánica (aceite esencial de *C. martinii* hidrolizado). Las extracciones se realizaron por 2 horas. Para cada muestra de catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (0% CaO, 15% CaO, 30% CaO y relación 1 alúmina : 1 CaO) se realizaron 4 réplicas. Como criterio de comparación entre los catalizadores se utilizó la conversión (**Sección 4.1.3**) y la relación espacio tiempo en función del peso WTY (**Sección 2.6.3**).

4.4.2. Hidrólisis e hidrodestilación en serie: La hidrodestilación en un medio básico fue estudiada con el fin de realizar la hidrólisis del acetato de geranilo en el aceite esencial de *C. martinii* en el mismo proceso extracción. Para estas pruebas se utilizó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalizador. El objetivo de estos experimentos fue conseguir la mayor conversión de acetato de geranilo variando las condiciones de operación (relación másica agua / material vegetal y la cantidad de catalizador).

Para estas pruebas se utilizó un balón de 2 l sobre el cual se colocó una trampa *Dean stark*. Sobre esta trampa se instaló un sistema de condensación que utiliza como fluido de trabajo agua a 2 °C. Para cada prueba se pesó el material vegetal, el agua y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de acuerdo con el diseño experimental. Se utilizó una plancha de calentamiento a 110 °C con agitación de 400 rpm. La hidrodestilación se realizó por dos horas. El aceite esencial colectado en la trampa se separó por decantación del agua remanente. La relación másica agua / material vegetal, X_1 , y la cantidad de catalizador (% en peso) respecto a la cantidad de material vegetal, X_2 , fueron seleccionadas como los factores de estudio.

Tabla 6. Factores y niveles del diseño de experimentos hidrodestilación para 50 g de material vegetal.

Factor	Unidades	Nivel bajo	Nivel alto
Agua / material vegetal <i>C. martinii.</i> , (X_1)	g/g	20 (-1)	36 (+1)
Catalizador, (X_2)	Wt, %	10 (-1)	30 (+1)

Se utilizó el diseño de experimentos descrito en la sección de hidrólisis después de extracción (**Sección 4.3.1**). En la **Tabla 6** se presentan los niveles para el diseño de experimentos. Los niveles de las variables para el diseño de experimentos de la **Tabla 6** fueron escogidos a partir de los resultados obtenidos en trabajos anteriores del grupo de investigación [3, 77]. El observable seleccionado para estos

tratamientos fue la conversión calculada a partir de la composición del acetato de geraniol (**Sección 4.1.3**).

4.5. ETAPA 5: CONCENTRACIÓN DE GERANIOL

Para un lote de 70 g de AE de *C. martinii* se realizó una hidrólisis en presencia de 750 g de agua y 15 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por 20 h. Los productos de reacción fueron sometidos a destilación fraccionada con el fin de concentrar el geraniol. El proceso de concentración de geraniol se llevó a cabo en un equipo de destilación en columna giratoria *B/R instrument 800- High Efficiency Micro Distillation* (Easton, MD, EE.UU) de 15 platos teóricos (**Figura 14**).

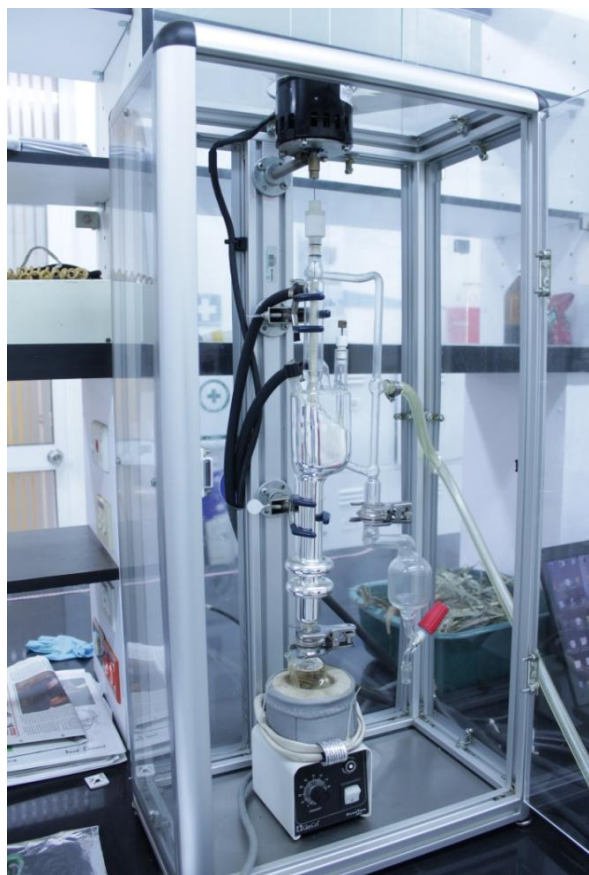


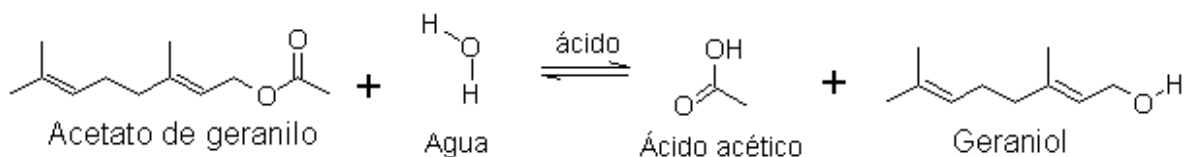
Figura 14. Destilador de columna giratoria B/R Instrument 800.

La columna de destilación está fabricada en vidrio y tiene una altura de 20 cm, un diámetro de 7 mm. En su interior contiene una banda giratoria de teflón que alcanza 1500 rpm. En la parte inferior de la torre se encuentra ubicado un balón de 25 ml de capacidad. El condensador ubicado en la parte superior de la torre está conectado con un baño de enfriamiento que utiliza como fluido refrigerante agua a 2°C. El sistema opera a presión reducida y cuenta con un sistema de control de presión digital B/R VAC-1000. El calentamiento se realiza utilizando una manta con control de temperatura. El aceite esencial de partida se dividió en 3 fracciones de destilado y una fracción de fondos a una presión de 4 Torr. Cada fracción se diferenció por las temperaturas de operación en el fondo y la parte superior de la columna.

4. RESULTADOS

5.1. ETAPA 1: DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR

El acetato de geranilo (98 %) fue mantenido en reflujo total a 96°C (2h) utilizando soluciones 0.5 N de HCl y KOH. Los productos de reacción fueron muy diferentes entre las hidrolisis realizadas en medio ácido y en medio básico. En medios acuosos, los ésteres como el acetato de geranilo son bastantes estables [26]. Sin embargo, cuando el agua se calienta en presencia de ácidos o bases fuertes ocurre una transformación química. La hidrólisis de ésteres en medio acuoso y presencia de ácidos es conocida como la esterificación de Fischer [4, 26]. Esta reacción aplica el principio de *Le Châtelier* en las síntesis orgánicas. Cuando se desea la formación del éster se retira el agua de la reacción. Cuando el objetivo es la hidrólisis del éster, la reacción se efectúa en presencia de exceso de agua [26].



La reacción de hidrólisis de acetato de geranilo, en medio ácido (HCl), no mostró selectividad hacia la formación de geraniol. Al contrario, se generaron otros compuestos de menor peso molecular, que pueden haber tomado diferentes mecanismos. En la **Figura 15** se muestra el perfil cromatográfico de los productos de reacción de acetato de geranilo con HCl (0.5 N). De los productos obtenidos, se identificaron tentativamente α -Terpineno, γ -Terpineno y Terpinoleno, entre otros. Los productos de reacción se caracterizaron en su mayoría (96%) por tener menor peso molecular que el acetato de geranilo (196.29 u). Este es un comportamiento típico de *cracking* en presencia de catalizadores sólidos ácidos [32 – 34]. La selectividad (0.11 %) hacia la formación de geraniol fue muy baja (**Tabla 7**), debido a la posible transformación del geraniol en β -Ocimeno. En la **Figura 16** se observa como el geraniol es un posible precursor de los isómeros *cis* y *tras* de β -Ocimeno.

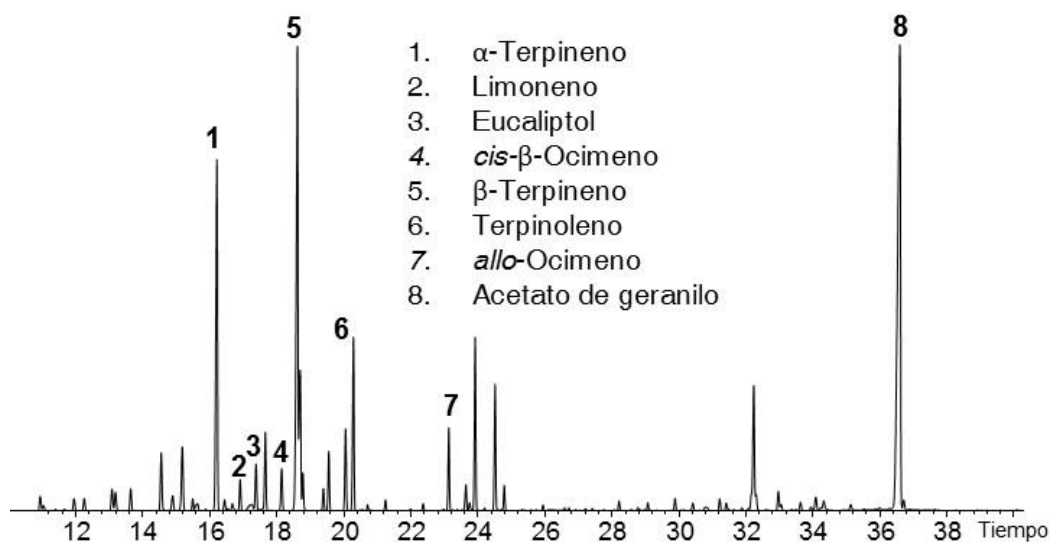


Figura 15. Perfil cromatográfico de productos de hidrólisis del acetato de geranilo (HCl, 0.5 N).

El mecanismo de hidrólisis del acetato de geranilo catalizado por ácido para la formación de geraniol y las posibles rutas de reacción de los demás productos de reacción identificados, se presentan en la **Figura 16**. El primer paso de la hidrólisis es la protonación del oxígeno carbonílico del acetato de geranilo. Desde este punto la reacción puede tomar dos rutas diferentes. Para la primera ruta ocurre la adición nucleofílica del agua a la forma protonada del éster. Después sigue la disociación de la forma protonada para producir un alcohol (geraniol) y la forma protonada del ácido carboxílico [26]. A partir de geraniol se forma el β -Ocimeno. Por la segunda ruta se forma Terpinoleno, α -Terpineno, β -Terpinene, Terpeneol, Limoneno y Eucaliptol.

Tabla 7. Selectividad productos de hidrólisis ácida (HCl) de acetato de geranilo.

Producto	Geraniol	β -Ocimeno	Terpinoleno	α -Terpineno	β -Terpinene	Limoneno	Eucaliptol
Selectividad, (%)	0.1	1.6	2.9	13.8	19.8	1.1	1.7

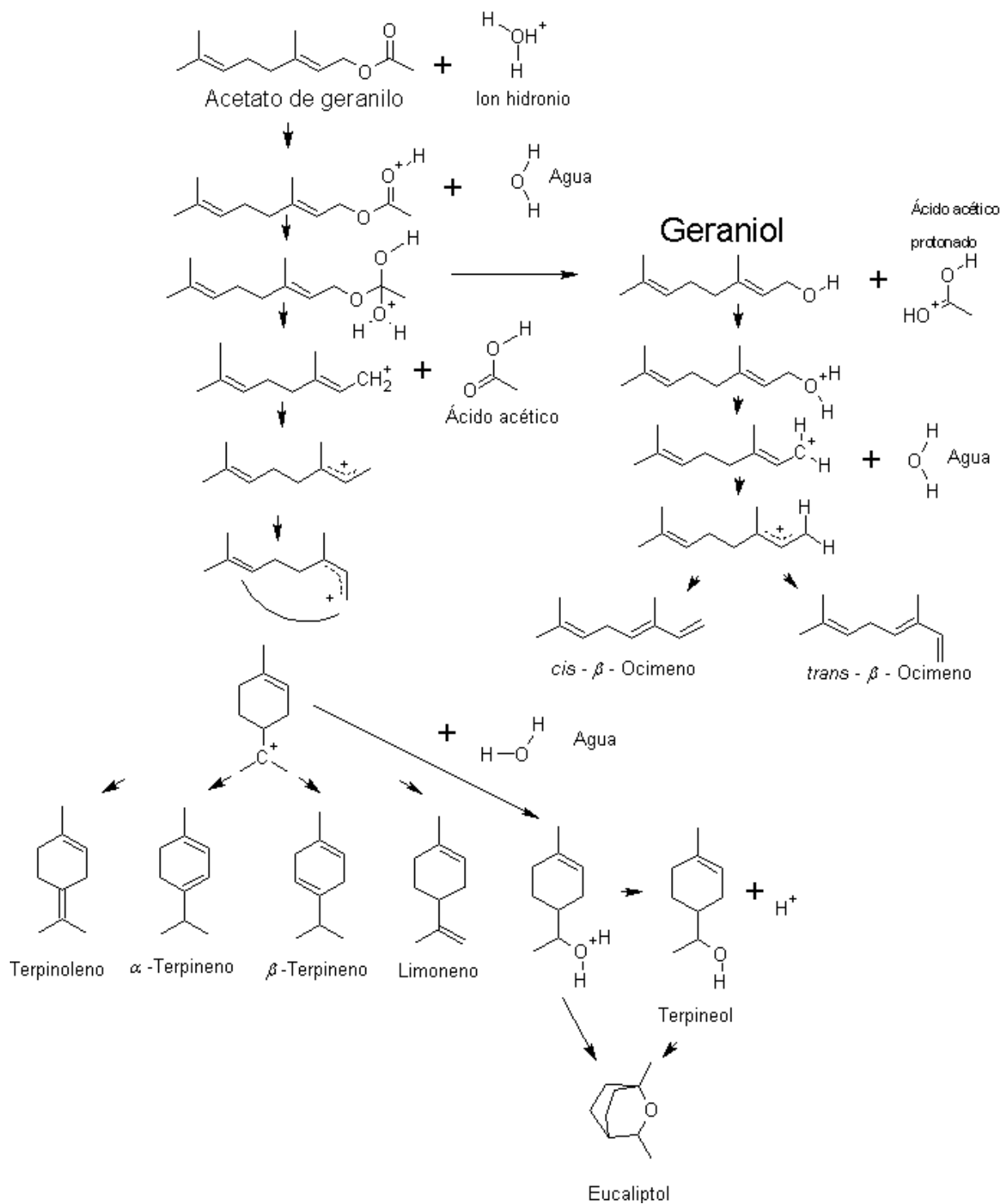
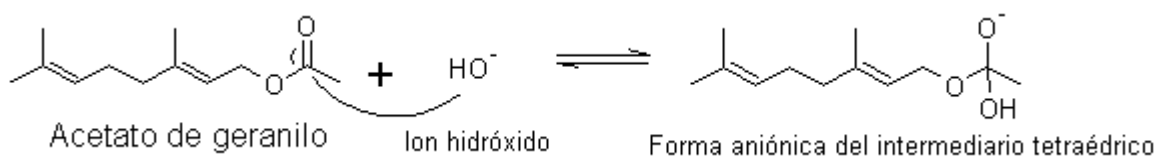


Figura 16. Posibles rutas de reacción en hidrólisis ácida de acetato de geranilo [7, 26].

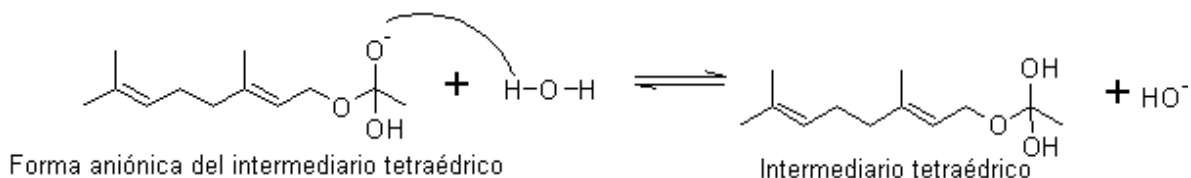
El espectro de masas de un patrón certificado permitió la identificación confirmatoria de la formación de geraniol en los productos de reacción usando KOH (**Figura 17**). En el espectro de masas se puede observar el ion con una relación masa carga (m/z) 154.1 (ion molecular) para los productos de reacción utilizando KOH (**Figura 17.A**). Este valor es muy cercano a la suma de las masas atómicas de los isótopos más abundantes de los elementos que forman el geraniol (154 u). El ion molecular del geraniol presenta baja intensidad (1 %) debido a su poca estabilidad y rápida ruptura alílica.

En la **Figura 17.C** se presentan las posibles rutas de fragmentación que explicarían al espectro de masas obtenido. El fragmento m/z 69 (100 %) es el fragmento de mayor abundancia y se forma a partir del ion molecular tras perder una molécula de eteno. Según el espectro de fragmentación propuesto, el espectro de masas debe contener señales en m/z 41, 69, 111, 136, 139 y 154, tal como efectivamente se aprecia en la **Figura 18. A** y **Figura 18. B**. El geraniol presente en los productos de reacción con KOH se formó con un 96 % de selectividad. El principal mecanismo de reacción en la hidrólisis de acetato de geranilo en medio básico es la formación de geraniol. El mecanismo se presenta a continuación:

Paso 1: adición nucleofílica del ion hidróxido del grupo carbonilo [26].



Paso 2: transferencia de protón a la forma aniónica del intermediario tetraédrico [26].



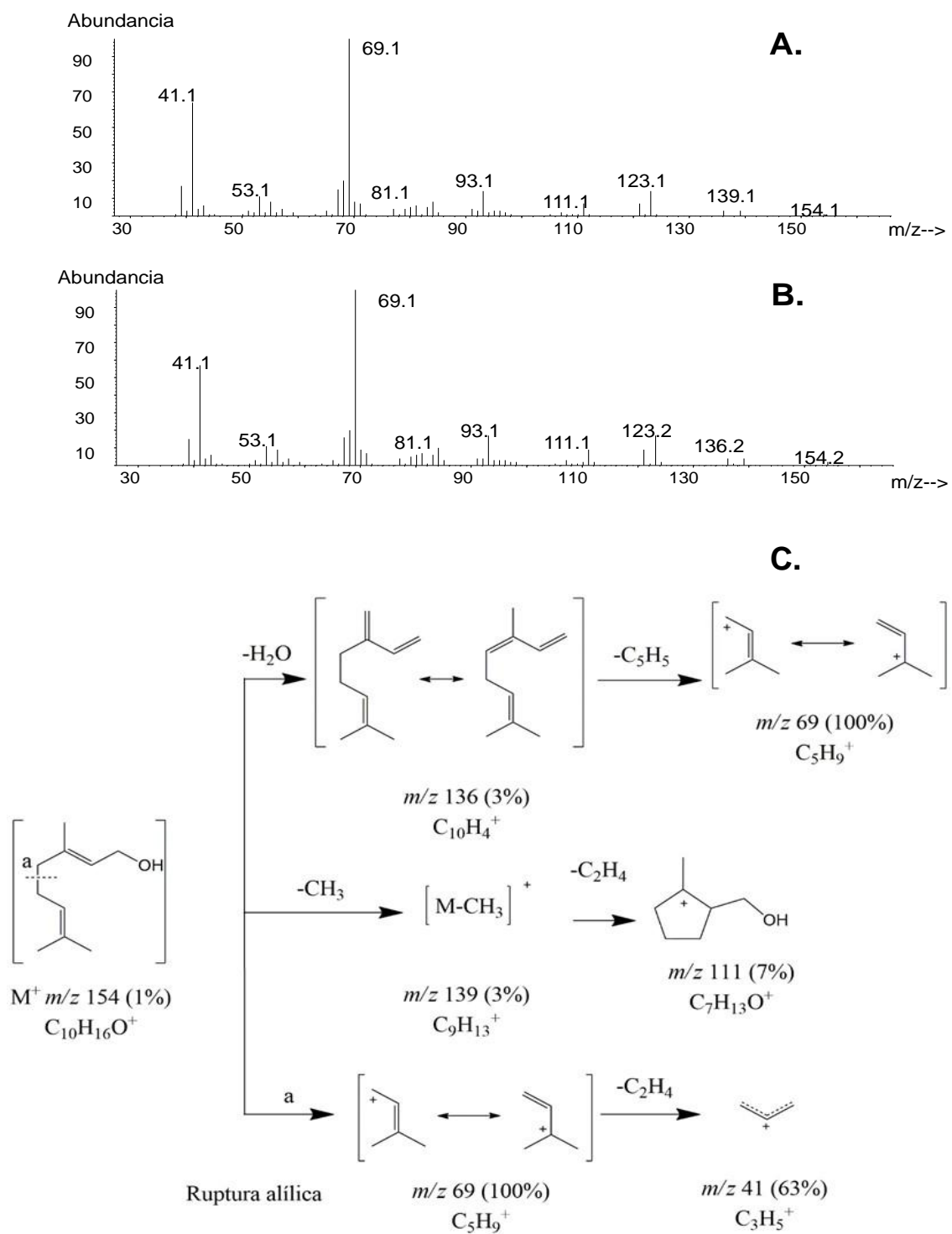
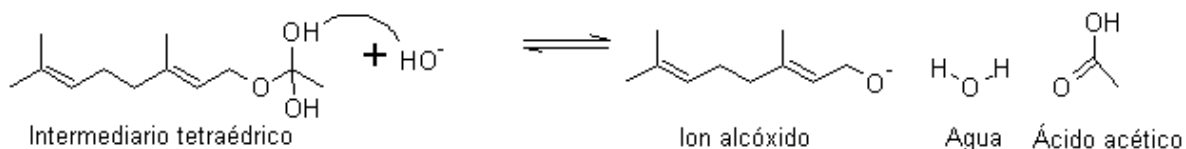
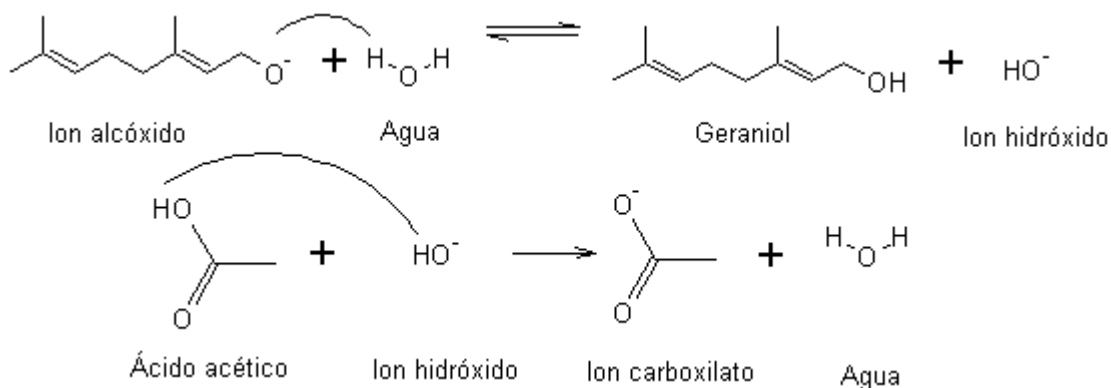


Figura 17. A. Espectro de masas de geraniol a 70 eV. A. tR=40.6 min, hidrólisis con KOH 0.5 N. B. tR=39.9 min, estándar certificado de geraniol. C. Posibles rutas de fragmentación del geraniol.

Paso 3: disociación del intermediario tetraédrico [26].



Paso 4: transferencia de protones para formar un alcohol y un anión carboxilato [26].



En la hidrólisis de esteres en medio básico, los ácidos carboxílicos se convierten en sus aniones carboxilato que son muy estables a las condiciones de reacción. Por esta razón la hidrólisis de esteres en medio básico tiene una alta selectividad y se considera casi irreversible [26]. Es necesario un paso adicional después de la hidrólisis para aislar el ácido carboxílico [26]. La alta selectividad es una característica del uso de catalizadores básicos [5]. El KOH presentó mayor selectividad hacia la formación de geraniol que el HCl (**Figura 18**). La hidrólisis con KOH permitió una conversión de 34% y selectividad de 96%. Sin embargo, las reacciones para las cuales los catalizadores básicos se han utilizado son solamente una parte de un gran número de reacciones orgánicas. Los resultados obtenidos para la hidrólisis de acetato de geranilo con KOH motivó la investigación de más catalizadores básicos para esta reacción (**Sección 5.3.**) directamente en el aceite esencial.

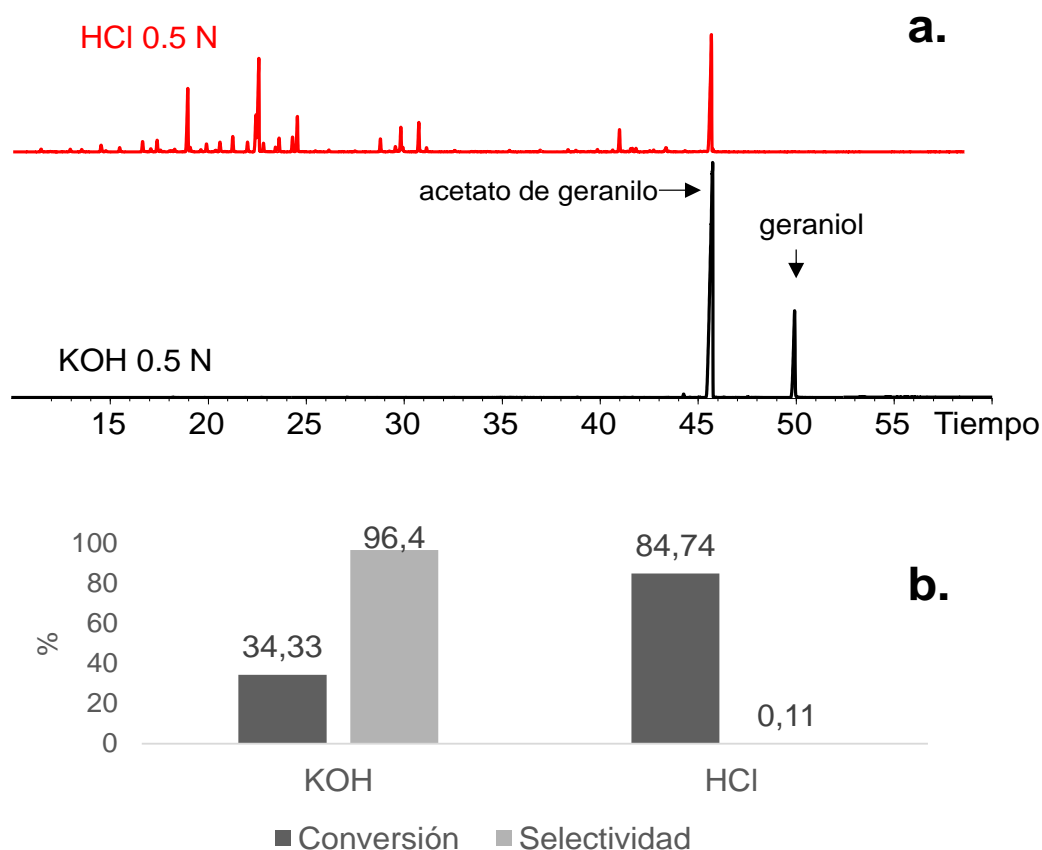


Figura 18. a. Comparación de perfiles cromatográfico de productos de hidrólisis del acetate de geraniol en medio ácido (HCl) y medio básico (KOH). **b.** Conversión y selectividad de los catalizadores evaluados.

5.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Para realizar un estudio adecuado de los catalizadores, es necesario conocer suficiente información acerca de las propiedades físicas o químicas del catalizador empleado. El área superficial del catalizador, el tamaño de poro, volumen de poro, los grupos funcionales en la superficie y la concentración de sitios básicos fueron determinados en este trabajo para cada uno de los materiales.

En la **Figura 19** se presentan las isotermas de adsorción – desorción de N₂ de los catalizadores evaluados. Los catalizadores γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃- CaO (15%), γ -Al₂O₃

-1 CaO (30%) y 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO mostraron isotermas tipo IVa. Este tipo de isotermas se presentan para materiales mesoporosos según la clasificación IUPAC [78]. Las isotermas tipo IVa se caracterizan por alta energía de adsorción. La forma de histéresis para estos catalizadores es del tipo H1 que se asocia con materiales mesoporos con geometría uniforme como SBA-15. Por lo general, los efectos de red son mínimos y el lazo de histéresis estrecho es signo de condensación retardada en la rama de condensación [79]. El aumento de la carga de calcio sobre el soporte γ -Al₂O₃ no provoco cambios significativos en la forma de las isotermas.

Los catalizadores Ca(OH)₂ y CaO presentaron comportamientos similares tanto a las isotermas tipo IVa como a las isotermas tipo II. Las isotermas tipo II se presentan para materiales no porosos o macroporosos [79]. La forma de histéresis es tipo H3 que se caracteriza por tener la isoterma de adsorción semejante a la isoterma tipo II. Este tipo de histéresis se presenta en materiales con estructuras en forma de plancas, como algunas arcillas [78].

El parámetro C del modelo BET está relacionado con la energía de adsorción de la monocapa. Los valores de la constante C obtenidos para el cálculo del área superficial específica de los catalizadores utilizando el modelo BET son superiores a 80 (**Tabla 8**), lo que indica que el modelo BET se ajusta bien para describir las propiedades texturales de los catalizadores estudiados [78].

Como se ve en la **Tabla 8**, γ -Al₂O₃ sin funcionalizar tiene el área superficial específica más alta, 194.64 m²/g, en comparación con los otros catalizadores alúmina-calcio. Se puede observar que al incrementa la carga de óxido de calcio el área superficial (A_{BET}) y el volumen de poro (BJH) decrecieron desde 196.64 hasta 64.18 m²/g, y desde 0.62 a 0.23 cm³/g, respectivamente. Simultáneamente, la concentración de sitios básicos determinada por DPT aumentó hasta 12710 μ mol/m². Este comportamiento puede atribuirse al espacio ocupado por el calcio dentro los poros del catalizador y fue reportado por Zabeti *et al.* [57] y Umdu *et al.* [80].

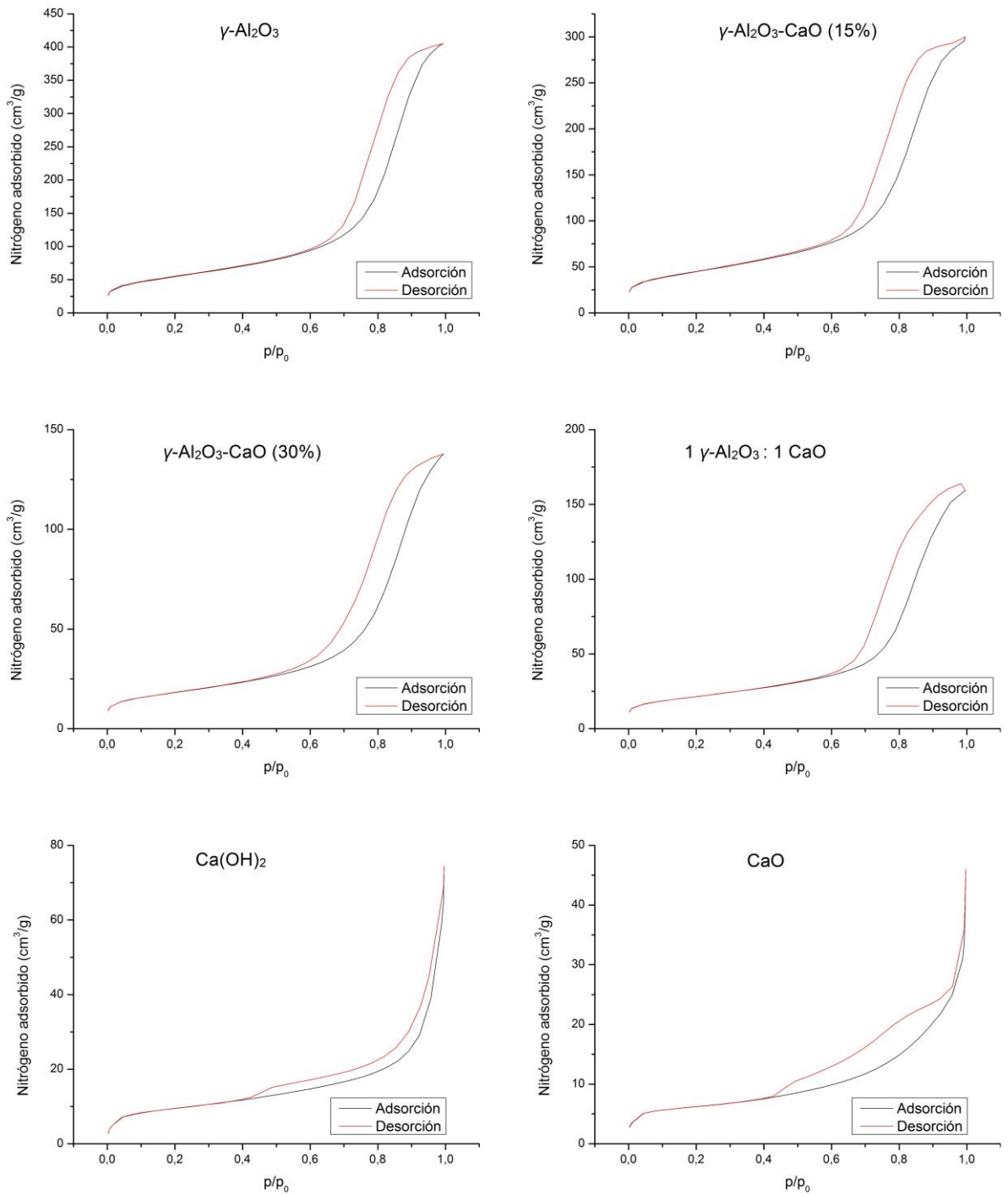


Figura 19. Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno para los catalizadores evaluados.

El Ca(OH)_2 y el CaO tienen un área superficial de 34.45 y 23.18 m^2/g , respectivamente. Estos materiales presentan un área superficial bastante baja y a pesar de ser compuestos puros presentan menor concentración de sitios básicos que los catalizadores alúmina-calcio. El Ca(OH)_2 tiene una concentración de sitios básicos de 1121 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y el CaO de 2131 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. El catalizador con mayor concentración de sitios básicos fue 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 CaO con 12710 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y un área superficial 76.15 m^2/g . Este valor de área superficial es muy similar a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 30% (64.18 m^2/g). Los tamaños de poro calculados para todos los catalizadores alúmina – calcio indican que son materiales mesoporosos (entre 2 y 50 nm) [78].

Tabla 8. Propiedades texturales de catalizadores sólidos.

Propiedad	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 15%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 30%	1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 CaO	Ca(OH)_2	CaO
Área superficial específica BET (m^2/g)	194	159	64	76	34	23
Volumen de poro absorción BJH (cm^3/g)	0.62	0.45	0.21	0.23	0.09	0.05
Tamaño de poro promedio BJH (nm)	12.2	11.1	12.5	12.1	15.7	12.7
Constante C (BET)	143	158	206	187	133	201
Concentración de sitios básicos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	-	2071	10776	12710	1121	2131

Los resultados de DPT de CO_2 para catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se presentan en la **Figura 20**. El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin funcionalizar no presentó ningún pico significativo para esta prueba. Para los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se observaron picos de desorción durante el intervalo de temperatura entre 400 y 600 $^\circ\text{C}$ con un máximo en

520 °C que se atribuyen a los sitios básicos de fuerza media. Los picos de desorción entre 600 y 850 °C con un máximo en 720 °C se atribuyen a los sitios básicos de alta resistencia. Los sitios básicos de fuerza media se relacionan con los aniones $\text{Ca}^{+2}\text{-O}^{-2}$ y los sitios básicos de alta resistencia corresponden a los aniones O^{-2} no enlazados [64]. Metales alcalinos soportados en alúmina han sido estudiados en diferentes reacciones por los fuertes sitios básicos que pueden ser generados al dopar el soporte con óxidos metálicos [5]. Se observa que el pico de desorción de CO_2 para el catalizador CaO se presenta a una mayor temperatura (670 °C) en comparación con el catalizador Ca(OH)_2 (600 °C). Esto representa que los sitios básicos del CaO tienen mayor fuerza básica que Ca(OH)_2 .

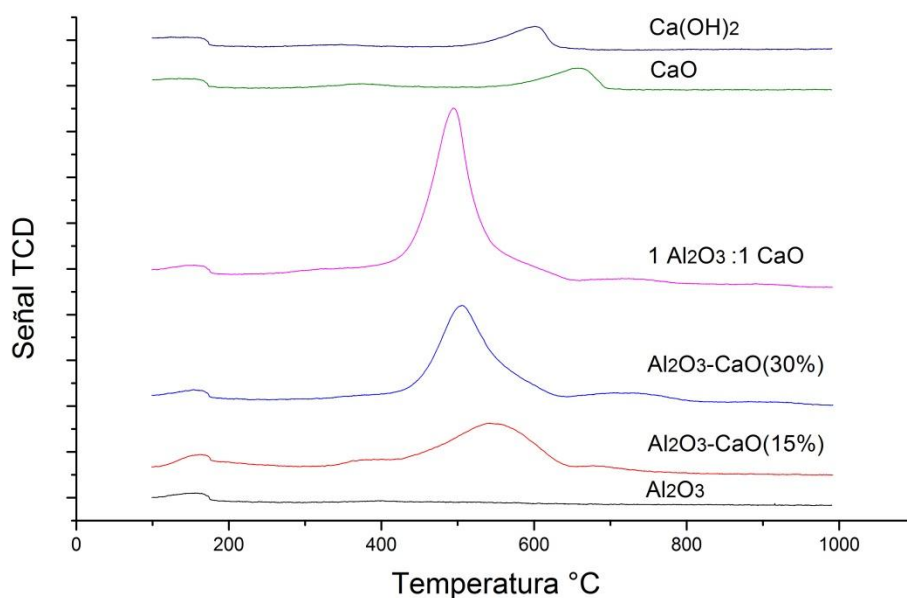


Figura 20. Perfiles desorción a temperatura programada (DPT) de CO_2 para catalizadores sólidos básicos.

Los perfiles FT-IR para los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se presentan en la **Figura 21**. El soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) presenta las mayores bandas de absorción en la región de 400 - 1200 cm^{-1} debido a las frecuencias vibracionales de los enlaces AlO_4 y AlO_6 [64]. Para los catalizadores preparados por el método de impregnación de alúmina con

nitrate de calcio (15% CaO, 30% CaO y relación 1 alúmina : 1 CaO) se pueden observar algunas bandas de transmisión que evidencian la presencia de grupos CaO en la superficie del soporte. Las vibraciones entre los enlaces de la superficie del soporte y el CaO son claramente distinguibles en 1328 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} [63]. El CaO soportado presenta bandas de transmisión por debajo de los 500 cm^{-1} , debido a las vibraciones Ca-O [64]. Las bandas entre 3200 y 3600 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento de los grupos hidroxilo fisisorbidos de la superficie (Ca-OH) en forma de humedad [64].

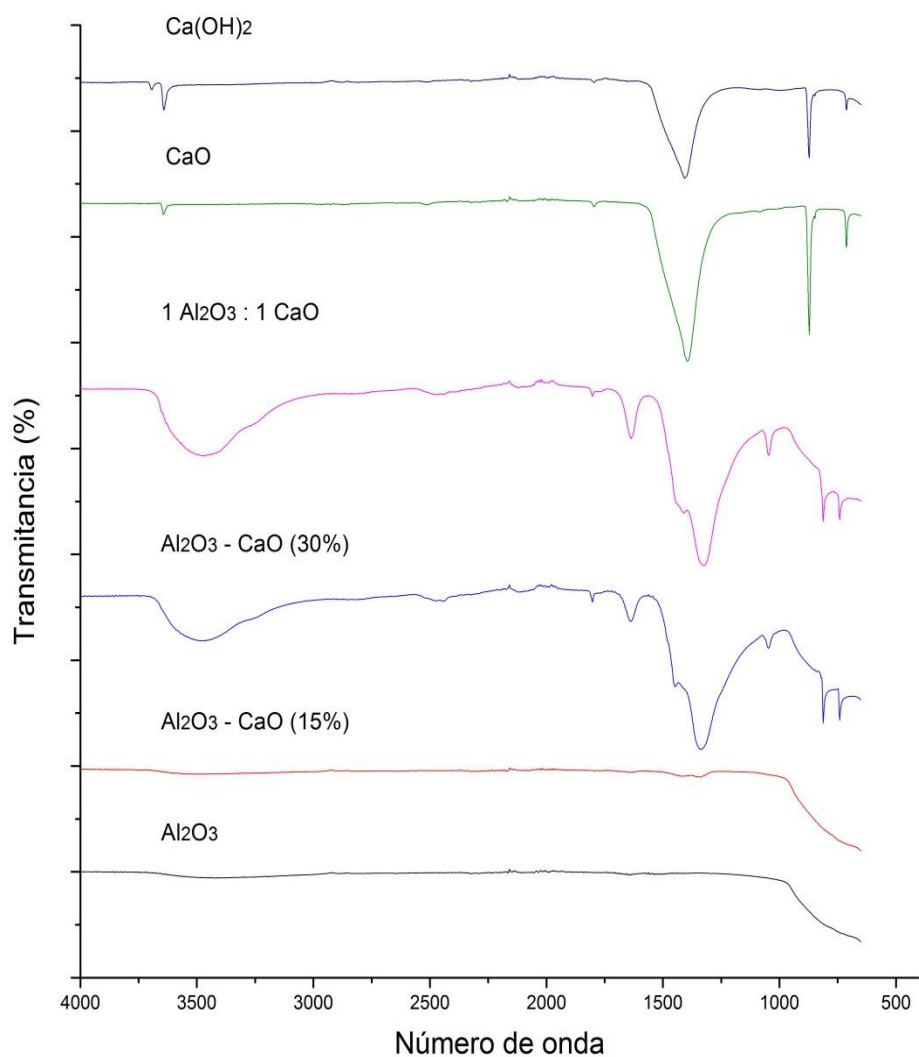


Figura 21. Espectros FT-IR de catalizadores sólidos básicos.

En presencia de aire el CO₂ se deposita en los catalizadores básicos en forma de carbonatos [65]. En las muestras se presenta una banda en 1795 cm⁻¹ que está relacionada con el enlace C-O del ion carbonato [65]. Las bandas 1440, 875, 713 y 2513 corresponden a modos vibracionales del enlace C=O [65]. Para la muestra de Ca(OH)₂ la banda de 3630 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los grupos OH.

En la **Tabla 9** se presentan los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva en el rango de sodio (Na) a uranio (U). Las muestras fueron calentadas en un periodo de 5 horas hasta alcanzar una temperatura de calcinación de 950 °C. La calcinación a 950 °C se mantuvo por 2 horas. Posterior a la calcinación se calcularon las pérdidas por ignición.

Tabla 9. Composición de catalizadores calculada por fluorescencia de rayos-X.

Componente	Concentración (%)					
	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ - CaO 15%	γ -Al ₂ O ₃ - CaO 30%	1 γ -Al ₂ O ₃ : 1 CaO	Ca(OH) ₂	CaO
Al ₂ O ₃	90.9	72.2	58.08	32.33	0.67	0.22
CaO	0.18	11.78	19.4	25.51	66.53	91.91
TiO ₂	0.13	0.09	0.07	0.03	0.03	
SiO ₂	0.08	0.05	-	0.07	2.17	0.15
Cl	0.02	0.01	0.02	-	-	-
MgO	-	-	-	-	7.02	1.19
Otros	0.03	0.03	0.03	0.01	0.66	0.17
Pérdidas	8.66	15.84	22.4	42.05	22.92	6.36

El sólido γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) es un soporte para preparación de catalizadores comercial. El análisis por fluorescencia de rayos-X muestra la presencia de TiO₂ (0.13 %), (SiO₂) y Cl (0.02 %). Estos compuestos pertenecen al soporte de partida y no están relacionados con los tratamientos realizados durante la preparación de

los catalizadores γ -Al₂O₃-CaO. Se observa como al aumentar durante la preparación de los catalizadores la cantidad de CaO desde 0 hasta relación 1 γ -Al₂O₃: 1 CaO en el procedimiento de impregnación húmeda, la concentración de CaO en los catalizadores resultantes aumentó desde 0.18 hasta 25.51%. Simultáneo al aumento de la concentración de CaO ocurrió el aumento de la pérdidas por ignición desde 8.66 hasta 42.05 %. Esto se debe a la presencia de especies Ca(NO₃)₂ que no se fijaron al soporte y son oxidadas durante el proceso de calcinación en el análisis por fluorescencia de rayos-X. Las pérdidas por calcinación en las muestras de Ca(OH)₂ (22.92 %) y CaO (6.36 %) están relacionadas con la pérdida de H₂O y CO₂. Las pérdidas son superiores para Ca(OH)₂ comparado con el CaO por la presencia del grupo hidroxilo en la muestra.

5.3. ETAPA 3: HIDRÓLISIS DESPUÉS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE *CYMBOPOGON MARTINII*

El AE de *C. martinii* fue obtenido mediante destilación por arrastre con vapor de agua y su perfil cromatográfico GC-MS se muestra en la **Figura 22**. El AE obtenido era ligeramente amarillento y traslucido. Los componentes mayoritarios del AE según el análisis por GC-MS fueron geraniol (64,9 %) y acetato de geranilo (14,1 %). Las proporciones de compuestos mayoritarios del AE hallados en el presente trabajo, son semejantes a los reportados por Stashenko y colaboradores [3].

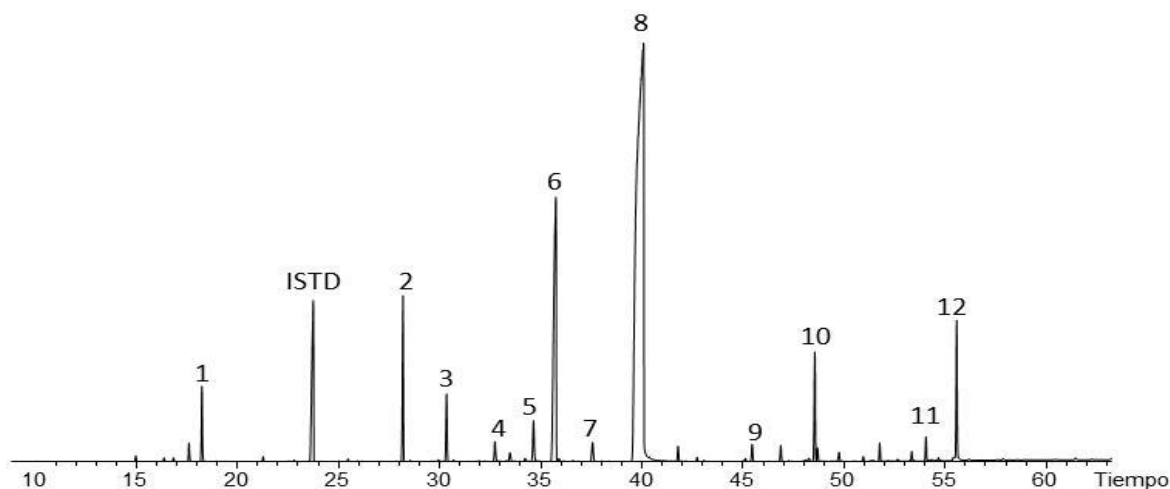


Figura 22. Perfil cromatográfico GC-MS de aceite esencial de *Cymbopogon martinii* en columna DB-WAX de 60 m. Para identificación de cada pico ver **Tabla 11**.

En la **Tabla 10** se presenta la identificación y porcentaje de área relativa de los componentes presentes en el aceite esencial de *C. martinii*. Las proporciones de los compuestos mayoritarios mencionadas corresponden a la corriente iónica parcial, sin tener en cuenta el área del estándar interno, *n*-tetradecano. Se identificaron 10 compuestos que corresponden al 92,2% de la corriente iónica total (TCI).

Tabla 10. Composición aceite esencial de *Cymbopogon martinii*.

N°	Componente	LRI DB-WAX		Concentración relativa, (%)
		Exp.	Lit. [59]	
1	<i>trans</i> - β -Ocimeno	1248	1250	1.6
2	Linalool	1538	1543	3.5
3	<i>trans</i> -Cariofileno	1606	1598	1.6
4	α -Humuleno	1676	1666	0.6
5	Geranial	1725	1725	1.3

6	Acetato de geranilo	1749	1751	14.1
7	Nerol	1791	1794	0.7
8	Geraniol	1848	1839	64.9
9	Óxido de cariofileno	1988	1986	0.5
10	C ₁₅ H ₂₄ NI M204 (0.5%) M 69(100%)	2083		2.9
11	NI M280	2281		0.5
12	(<i>cis,cis</i>)-Farnesol	2343	2324	3.4
	Componentes identificados			92.2

Para la hidrólisis del AE de *C. martinii* se utilizaron Al₂O₃, Al₂O₃ – CaO 15 %, Ca(OH)₂ y CaO. Los resultados experimentales de la hidrólisis del aceite esencial de *C. martinii* al igual que los valores de las variables relación másica agua / aceite esencial de *C. martinii*, (X₁) y cantidad de catalizador (X₂) se presentan en la **Tabla 11**. Se observó mayor conversión de acetato de geranilo para los tratamientos con CaO. La mayor conversión de acetato de geranilo utilizando γ-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ – CaO 15%, Ca(OH)₂ y CaO se obtuvo para los tratamientos 9, 2, 1 y 7, respectivamente. Las conversiones para estos tratamientos se presentan en la **Tabla 11** resaltadas en color rojo.

Tabla 11. Diseño de experimentos y respuesta (conversión, %) para hidrólisis de AE de *Cymbopogon martinii* en reactor por lotes.

No	X ₁ agua / A.E. (g/g)	X ₂ catalizador (wt, %)	Conversión, %			
			Catalizador			
			γ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ - CaO 15%	Ca(OH) ₂	CaO
1	2.5 (-1)	5 (-1)	-7.33	-4.19	79.35	56.62
2	2.5 (-1)	15 (+1)	-7.33	6.53	76.13	64.71
3	7.5 (+1)	5 (-1)	-0.86	1.80	58.06	40.44

4	7.5 (+1)	15 (+1)	1.29	-1.20	73.55	49.26
5	5 (0)	2.5 (-1.5)	-2.16	-2.40	49.68	33.82
6	5 (0)	17.5 (1.5)	-9.48	-1.97	39.35	31.09
7	1.25 (-1.5)	10 (0)	-0.86	4.19	45.16	86.76
8	8.75 (1.5)	10 (0)	1.29	4.79	43.87	68.38
9	5 (0)	10 (0)	3.41	2.40	15.71	43.38
10	5 (0)	10 (0)	3.02	1.80	12.90	43.38
11	5 (0)	10 (0)	3.06	2.06	12.88	40.00

El análisis de varianza (ANOVA) fue desarrollado en el software estadístico STATGRAPHICS Centurion 15 versión 15.2.05. En la **Tabla 12** se presenta el análisis de varianza para el punto central. El coeficiente de variación alcanzó un valor de 14.42 % para el catalizador γ -Al₂O₃-CaO 15%. Sin embargo, el sesgo estandarizado para todos los catalizadores estuvo dentro del rango de -2 a 2, lo cual indica que la media proviene de una distribución normal.

Tabla 12. Análisis de varianza para el punto central.

	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ -CaO 15%	Ca(OH) ₂	CaO
Promedio	3.16	2.09	13.83	42.25
Desviación Estándar	0.21	0.30	1.63	1.95
Coeficiente de Variación, %	6.78	14.42	11.77	4.62
Sesgo Estandarizado	1.18	0.28	1.22	-1.22

El efecto de cada una de las variables y su interacción sobre el observable de estudio (conversión acetato de geranilo, %) fue calculado para cada uno de los catalizadores evaluados. De acuerdo con los resultados obtenidos (**Figura 23**) el estadístico F alcanzó valores superiores al umbral ($F = 18.5$ para una probabilidad $p = 0.05$) para la cantidad de catalizador al cuadrado (X_2^2) en todos los catalizadores.

De esta manera se puede concluir que bajo las condiciones en que se realizaron los experimentos, el factor de mayor influencia fue la cantidad de catalizador respecto a la cantidad de AE al cuadrado. Para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 15%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO , la relación agua/AE (X_1^2) alcanzó valores del estadístico F superiores al umbral. En el caso particular del óxido de calcio, la relación cantidad de agua respecto a la cantidad de AE al cuadrado fue el factor de mayor influencia. Estos resultados permiten evidenciar que las variables de estudio tienen una relación cuadrática y no lineal con respecto al observable. Estas interacciones cuadráticas se pudieron establecer gracias al diseño de experimentos de composición central utilizado [76].

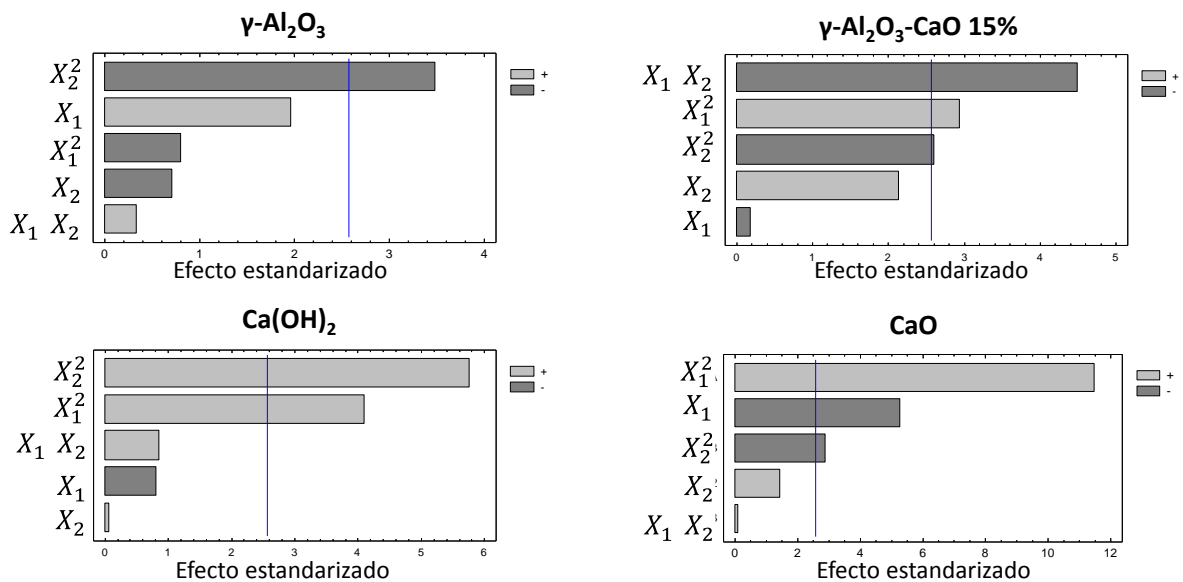


Figura 23. Diagrama de Pareto para diseño de experimentos. Variables estudiadas X_1 (Agua/AE) y X_2 (% catalizador en relación al AE).

En la **Figura 24** se presentan los cambios en la conversión respecto a X_1 (relación agua/AE) manteniendo la cantidad de catalizador X_2 constante ($X_2=0$, valor central en el diseño de experimentos). Se puede observar que la conversión disminuye con el aumento de la relación agua/AE. También se puede observar un punto de inflexión en el valor intermedio de la relación agua/AE, lo cual indica una interacción no lineal con este factor. La conversión respecto al catalizador utilizado aumento en

el siguiente orden: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO 15\%} < \text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO}$. Los valores de conversión más altos se obtuvieron para el CaO, que es el catalizador con mayor concentración de sitios básicos ($2131 \mu\text{mol/m}^2$) y mayor fuerza básica (**Figura 20**). La gran fuerza básica de los óxidos metálicos alcalinotérreos está relacionada con los pares de iones libres con bajos números de coordinación localizados en las esquinas, bordes, o superficies y planos con altos índices de Miller [5]. En la hidrólisis de acetato de geranilo el CaO en presencia de agua forma una gran cantidad de grupos básicos HO^- permitiendo el desarrollo de las diferentes etapas de la reacción [5].

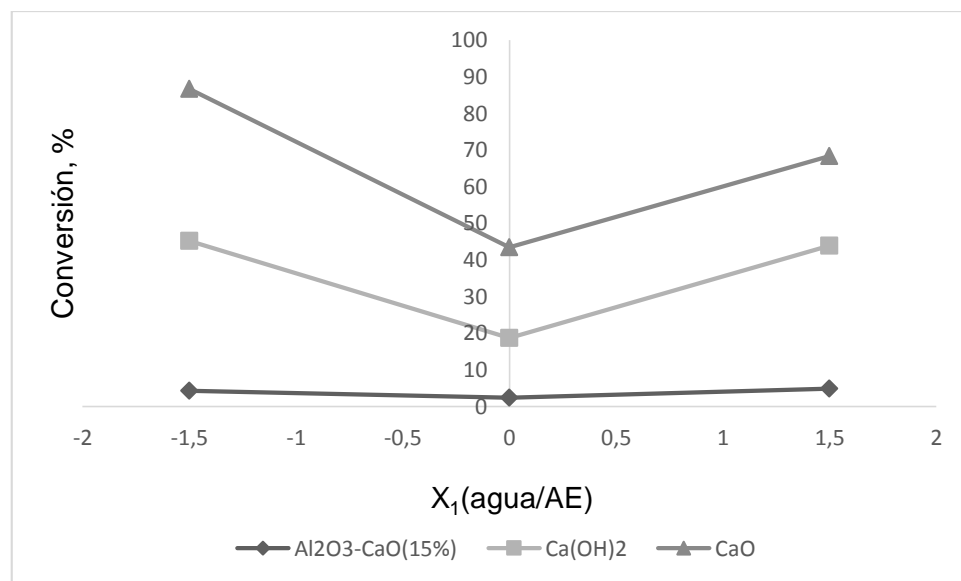


Figura 24. Conversión de acetato de geranilo en función de X_1 (relación agua/AE) para hidrólisis de AE de *C. martinii* en un reactor por lotes. $X_2 = 0$.

En la **Figura 25** se presentan los mejores valores de conversión para cada uno de los catalizadores estudiados y el costo de compra o preparación asociado. Se observa que a pesar de que el CaO tiene mayor conversión con respecto a Ca(OH)_2 , la diferencia es solo del 7.3 %, y el costo del CaO es 30 veces mayor. **Por su bajo costo, conversión de 79 % y selectividad del 89 % el Ca(OH)_2 es la mejor opción entre los catalizadores evaluados.**

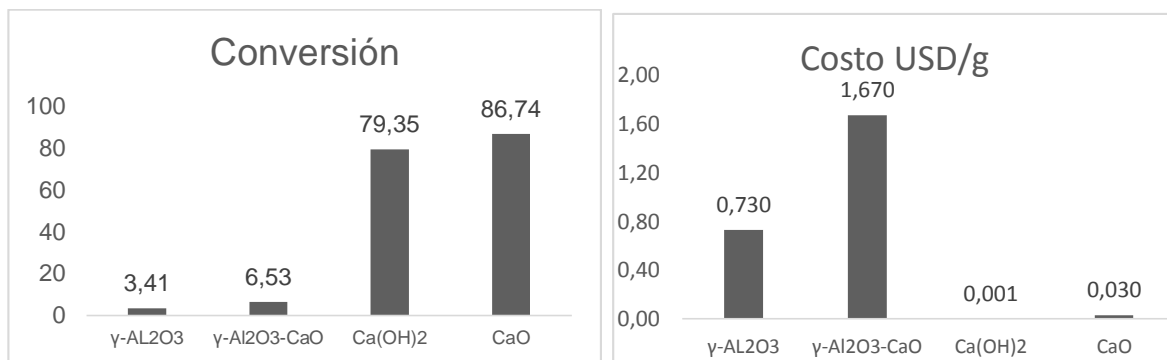


Figura 25. Conversión de acetato de geranilo presente en AE *C. martinii* por hidrólisis y costo de los catalizadores básicos evaluados.

Para el catalizador Ca(OH)_2 se realizaron 4 pruebas de reuso. Los tratamientos se realizaron por triplicado. Para cada prueba A.E. de *C. martinii* (15 g) se mezcló con H_2O (50 g) y Ca(OH)_2 (1 g). La hidrólisis se realizó en un montaje de reflujo total por 2 h a 750 rpm. Al finalizar las pruebas, los productos de reacción se separaron del catalizador por filtración. El catalizador recuperado se secó a temperatura ambiente antes de cada reuso. Los resultados se presentan en la **Figura 26**.

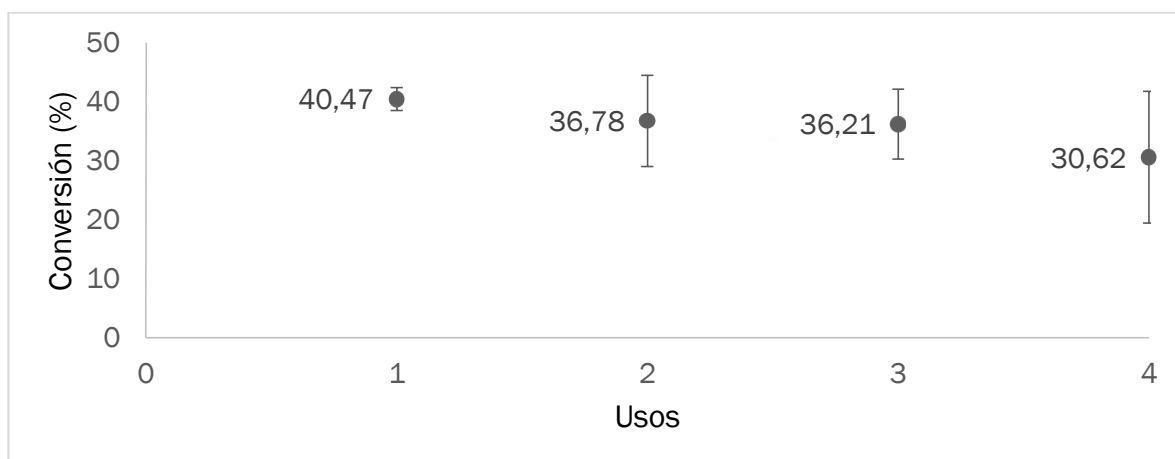


Figura 26. Reúsos Ca(OH)_2 en hidrólisis de acetato de geranilo, reflujo total a 96 °C por 2 horas.

En la **Figura 26** se observa cómo la conversión promedio del catalizador disminuye desde 40.47 hasta 30.62% desde el primer al cuarto uso. Sin embargo, las barras de error muestran que en realidad no hay diferencias significativas y que los resultados están dentro de la desviación estándar para las pruebas realizadas. Se realizó un análisis de varianza para comparar los valores de conversión obtenidos para cada reuso del catalizador (4 reusos por triplicado = 12 pruebas). Los resultados de comparación de los tratamientos se presentan en la **Tabla 13**. El valor para el estadístico F_0 (0.89) no superó el valor umbral (4.1). Se puede concluir con un 95 % de certeza que las conversiones promedio para los cuatro reusos son estadísticamente iguales. De esta manera el reuso del catalizador no disminuye significativamente los valores de conversión.

Tabla 13. Análisis de varianza para los cuatro reusos del catalizador.

Fuente	Suma cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Estadístico F_0	F umbral (0.05;3;8)
Reusos	148.7	3	49.6	0.89	4.1
Error	446.0	8	55.8		
Total	594.8	11			

Tras los cuatro reusos se recuperó en promedio el 82 ± 1 % del catalizador inicial (1 g). Parte de las pérdidas se debe a catalizador impregnado en el material de laboratorio que no pudo ser recuperado durante el procedimiento de reuso. Debido a que en cada prueba de reuso se utilizó agua y aceite esenciales nuevos, existen pérdidas por solubilidad del catalizador en el agua. No fue posible presentar de forma discriminada los valores para las diferentes pérdidas durante el proceso de reuso. Realizando mejoras en el procedimiento de recuperación del catalizador con el fin de minimizar las pérdidas, se determinó que es posible el reuso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la hidrólisis del acetato de geranilo sin disminución significativa de conversión.

5.4. ETAPA 4: HIDRÓLISIS DURANTE EXTRACCIÓN

5.4.1. Extracción por arrastre con vapor: evaluación catalítica en reactor continuo de flujo tubular: En estas pruebas se buscó hidrolizar el acetato de geranilo durante el proceso de extracción del AE de *C. martinii*. Para esto, el vapor enriquecido con AE se pasó por un lecho de catalizador. Se evaluaron cuatro catalizadores γ -Al₂O₃-CaO (0% CaO, 15% CaO, 30% CaO y relación 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO). La masa inicial y final empleada para las pruebas se presenta en la Tabla 14. Para cada catalizador se realizaron 4 réplicas. Las pruebas se realizaron utilizando vapor saturado a 20 psi, el cual extrae y arrastra el aceite esencial hasta el lecho de catalizador. A la salida del reactor el vapor y los productos de reacción son condensados utilizando agua a temperatura ambiente. El flujo de condensado para todos los experimentos tuvo un valor promedio de 30 ml / min. Los productos de reacción fueron analizados por GC-FID y se realizó seguimiento a la conversión del acetato de geranilo.

Tabla 14. Peso inicial y final de los catalizadores empleados en reactor continuo de flujo tubular.

Catalizador	Masa inicial, g	Masa final, g	Pérdidas, %
γ -Al ₂ O ₃	5.0 ± 0.01	4.83 ± 0.12	3.4
γ -Al ₂ O ₃ -CaO 15 %	5.0 ± 0.01	4.54 ± 0.22	9.2
γ -Al ₂ O ₃ -CaO 30 %	5.0 ± 0.01	4.68 ± 0.27	6.4
1 γ -Al ₂ O ₃ : 1 CaO	5.0 ± 0.01	4.18 ± 0.54	16.4

Las diferencias de masa inicial y final de los catalizadores presentadas en la **Tabla 14** se deben a pérdidas por lixiviación [57, 58]. Benjapornkulaphong *et al.* reportaron pérdidas hasta del 8% de CaO para catalizadores Al₂O₃-CaO [58]. Para este trabajo las pérdidas alcanzaron un máximo de 16% para el catalizador 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO. Este material tiene la mayor carga de CaO (25.51%) de los catalizadores Al₂O₃-CaO preparados, lo que aumentó su pérdidas por lixiviación. Los sitios básicos CaO más estables (menor pérdida por lixiviación) se presentaron para γ -Al₂O₃-CaO 30%.

En la **Figura 27** se presenta el efecto del contenido de CaO sobre la densidad de sitios básicos y la conversión del acetato de geranilo en un reactor continuo de flujo tubular. De acuerdo a la literatura, la densidad de sitios básicos aumentó con el incremento de carga de CaO en el proceso de preparación [81]. Sin embargo, se puede observar una conversión negativa del acetato geranilo para el catalizador γ -Al₂O₃-CaO 30%. La reacción de hidrólisis de esteres es una reacción reversible [26]. Bajo las condiciones estudiadas se favoreció la formación de acetato de geranilo a partir de geraniol. Como se pudo evidenciar en la **Sección 5.3** el catalizador γ -Al₂O₃-CaO 15% también presentó valores de conversión negativos bajo determinadas condiciones de operación. Los valores de conversión dependen tanto de la cantidad de catalizador, como de la relación agua/AE. Los valores de conversión para γ -Al₂O₃-CaO 30 % pueden mejorar; se requiere ampliar el diseño de experimentos para evaluar las interacciones con la cantidad de flujo de vapor en el sistema de reacción.

Los valores de conversión para las pruebas de hidrólisis en un reactor continuo de flujo tubular fueron inferiores a los obtenidos en un reactor por lotes. La masa de vapor durante las pruebas es en promedio 200 veces mayor que la masa de aceite esencial en este tipo de extracciones. De esta manera el agua y el aceite esencial en estado de vapor entran al reactor pero la mayoría de los sitios básicos son ocupados por el agua. El volumen empacado (volumen de reacción) es de 22 mL.

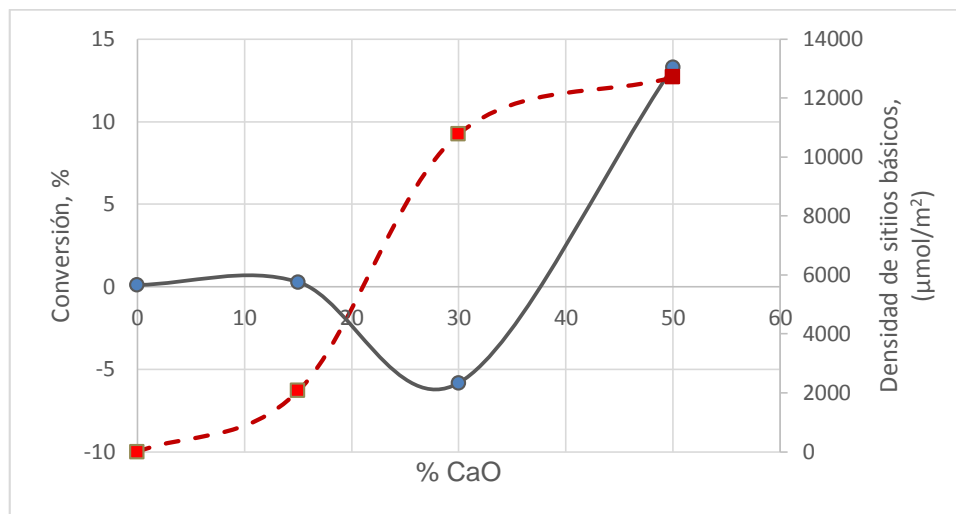


Figura 27. Efecto del contenido de CaO sobre la densidad de sitios básicos y la conversión de acetato de geranilo. Conversión (línea continua), densidad sitios básicos (línea punteada).

A partir de las condiciones de reacción (96 °C y 1 atm de presión) se calculó el flujo de vapor en el reactor como 21 L / min. De esta manera el tiempo de residencia en el reactor es de 0,06 segundos. La gran velocidad de flujo de vapor no permite tiempo suficiente para que ocurra la reacción. Para lograr mejores valores de conversión se requiere aumentar el tiempo de residencia de los reactivos. Esto puede lograrse disminuyendo el flujo de vapor o aumentando el volumen de reacción.

Tabla 15. Resultados experimentales para hidrólisis en reactor tubular continuo de flujo tubular.

Catalizador	$A_{\text{acetato de geranilo}} / A_{\text{n-tetradecano (istd)}}$	WTY (h)
Blanco	1.665 ± 0.024	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.673 ± 0.076	0.007
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO 15 \%}$	1.634 ± 0.058	0.018
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO 30 \%}$	1.743 ± 0.185	-0.366
1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 CaO	1.680 ± 0.070	0.887

Se comparó los catalizadores evaluados bajo el criterio WTY (**sección 2.5.1.**). Para cada catalizador fue calculado WTY utilizando la **ecuación 10** suponiendo una selectividad de 100 % hacia la formación de geraniol. El valor más alto de WTY (0,887) se obtuvo para el catalizador 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO (**Tabla 15**). Esto se debe a que el catalizador con 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO mayor densidad de sitios básicos [81] (**Figura 15**). Para esta configuración de proceso: hidrólisis durante el proceso de extracción de AE por extracción con vapor se recomienda el uso de 1 γ -Al₂O₃ : 1 CaO como catalizador. Para las condiciones de operación se alcanzó un valor de conversión de 13%. Se requiere ampliar el diseño de experimentos para encontrar mejores condiciones de operación.

5.4.2. Hidrólisis e hidrodestilación en serie: Por los resultados obtenidos en la Sección 5.3 el Ca(OH)₂ es la mejor alternativa para la hidrólisis de acetato de geraniol en medio acuoso entre los catalizadores evaluados. En estas pruebas se realizó la extracción del AE de *C. martinii* mediante hidrodestilación en un medio acuoso básico. Para estas pruebas el material vegetal se puso en contacto con soluciones de Ca(OH)₂. La respuesta evaluada para este diseño fue la conversión de acetato de geraniol (en porcentaje) calculado a partir de las áreas cromatográficas de todos los componentes del aceite esencial. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 16**.

Los factores y los niveles utilizados en esta secuencia de experimentos se presentan en la **Tabla 7**. Las extracciones se realizaron por dos horas y adicionalmente se incluyó agitación magnética a 400 rpm. Los resultados de conversión de acetato de geraniol de estas pruebas se presentan en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Resultados experimentales para hidrodestilación e hidrólisis en serie para 50 g de material vegetal de partida.

Prueba	Niveles		Acetato de geranilo, %	Conversión, %
	X ₁ Agua /material vegetal, (g/g)	X ₂ Cantidad de catalizador, (Wt, %)		
Blanco 1	28 (0)	Sin catalizador	0.5790	
Blanco 2	28 (0)	Sin catalizador	0.5746	
Blanco 3	28 (0)	Sin catalizador	0.6372	
1	20 (-1)	10 (-1)	0.1391	76.70
2	20 (-1)	30 (+1)	0.1202	79.86
3	36 (+1)	10 (-1)	0.0963	83.87
4	36 (+1)	30 (+1)	0.0651	89.09
5	28 (0)	5 (-1.5)	0.1433	75.99
6	28 (0)	35 (1.5)	0.0905	84.84
7	16 (-1.5)	20 (0)	0.1271	78.71
8	40 (1.5)	20 (0)	0.0478	91.99
9	28 (0)	20 (0)	0.1085	81.82
10	28 (0)	20 (0)	0.0953	84.04
11	28 (0)	20 (0)	0.0958	83.95

Para todos los experimentos la concentración de acetato de geranilo en el AE no superó el 0,15 %. Esto indica que para relaciones agua / material vegetal de *C. martinii* superiores a 20 mejoró la conversión del acetato de geranilo. Los blancos (relación 28 agua / material vegetal) tuvieron un promedio de acetato de geranilo del 0,5969 % con una desviación de 0,0349 %. En la **Tabla 17** se presenta en análisis de varianza para el punto central del diseño de experimentos. La desviación estándar alcanzó un valor de 1.5 %. El sesgo estandarizado estuvo dentro del rango de -2 a 2, lo cual indica que la media proviene de una distribución normal.

Tabla 17. Análisis de varianza para el punto central.

Promedio	83.27
Desviación Estándar	1.25
Coefficiente de Variación, %	1.50
Sesgo Estandarizado	-1.21

Según el diagrama de Pareto (**Figura 28**) X_1 (Agua/AE) y X_2 (% catalizador en relación al AE) tuvieron los mayores efectos sobre el observable. La variable x_1^2 también tiene un efecto significativo sobre el observable con un nivel de confianza del 95 %. Al igual que en la **Sección 5.3**, los resultados permiten evidenciar que X_1 (Agua/AE) tiene una relación cuadrática y no lineal con respecto al observable. Estas interacciones cuadráticas se pudieron establecer gracias al diseño de experimentos de composición central utilizado [76].

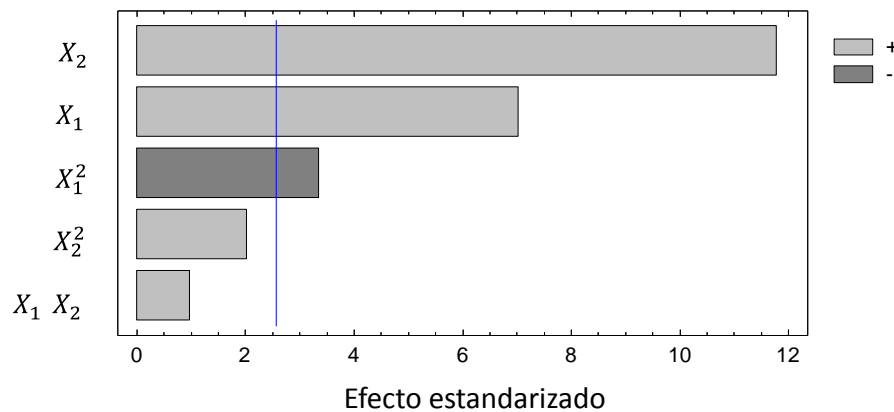


Figura 28. Diagrama de Pareto para diseño de experimentos. Variables estudiadas X_1 (Agua/AE) y X_2 (% catalizador en relación al AE).

En la gráfica de efectos principales (**Figura 29**) podemos observar que la conversión de acetato de geranilo aumentó de forma cuadrática con el aumento de X_1 (Agua/AE) y de forma lineal con respecto a X_2 (% catalizador en relación al AE). El componente de interacción entre variables no mostró un efecto significativo sobre el observable.

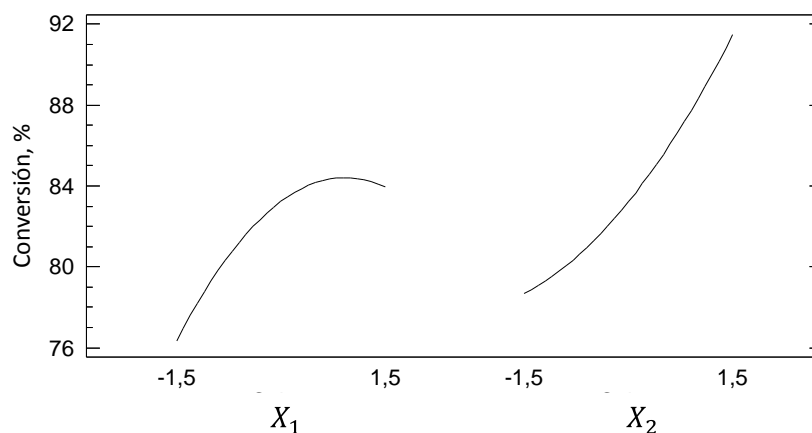


Figura 29. Gráfica de efectos principales para conversión de acetato de geranilo. Variables estudiadas X_1 (Agua/AE) y X_2 (% catalizador en relación al AE).

Para esta serie de experimentos el material vegetal se mantuvo sumergido en el agua, lo cual permitió mayor contacto entre las dos fases (material vegetal y agua). A diferencia de la extracción por arrastre con vapor, en la hidrodestilación es necesario primero calentar el agua hasta la temperatura de ebullición para la formación de vapor. De esta manera, en hidrodestilación primero se tiene una etapa de calentamiento y luego una etapa de destilación. En la etapa de destilación el aceite esencial empieza a abandonar el balón de extracción acompañado por el vapor de agua y son separados en la trampa *Dean stark*. Aumentar la cantidad de agua permite aumentar el tiempo hasta alcanzar la temperatura de ebullición y a su vez, el tiempo de residencia de los reactivos en balón de extracción.

El acetato de geranilo presente en el aceite esencial se transforma en la etapa de calentamiento convirtiéndose en geraniol por acción del medio acuoso. Una mayor cantidad de agua desplazó el equilibrio de la reacción hacia la formación de geraniol [26]. Se puede concluir que en para esta serie de experimentos disminuyó aumentó la conversión de acetato de geranilo porque: el material vegetal tuvo mayor contacto con el agua, el tiempo en la etapa de calentamiento fue mayor y un mayor contenido de agua desplazó el equilibrio de la reacción hacia la formación de geraniol.

Adicionalmente, el aumento en la concentración de los grupos hidroxilo (OH^-) en el medio acuoso por acción de catalizador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, permitió aumentar el ataque a los centros activos del acetato de geranilo [5, 26]. Como resultado se obtuvo conversiones superiores en comparación con los tratamientos realizados con el agua sin catalizador.

Los resultados permiten confirmar que es posible la hidrólisis del acetato de geranilo en simultánea con la extracción del aceite esencial de *C. martinii* si se utiliza hidrodestilación con relaciones másicas (agua / material vegetal) superiores a 20. El uso de catalizador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumentó la conversión. El mejor tratamiento para este diseño de experimentos fue $X_1 = 1.5$ y $X_2 = 0$ y resultó en una concentración final de acetato de geranilo de 0.04 %.

5.5. ETAPA 5: CONCENTRACIÓN DE GERANIOL

Es importante recordar que el AE de *C. martinii* en una mezcla muy compleja en la que se han identificado más de 70 constituyentes. En esta etapa experimental se buscó aislar el geraniol de los demás componentes del AE de *C. martinii* después de ser sometido a hidrólisis en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante 20 horas. Los productos de reacción (70 g) se sometieron a destilación fraccionada en columna giratoria. Este tipo de destilación se utiliza para hacer separaciones al vacío y con movimiento giratorio. En el interior de la torre existe un eje de teflón en forma de tornillo sin fin que gira a gran velocidad permitiendo la formación de una película delgada de líquido descendente que se mantiene sobre el eje. Esta película de solvente se evapora fácilmente sin que se tengan que utilizar altas temperaturas, previniendo la degradación térmica.

La torre de destilación no es un sistema continuo. La muestra que se desea destilar se introduce en un balón ubicado en los fondos de la torre al inicio de la prueba. A partir de esta muestra inicial se toman fracciones de destilado por la parte superior de la torre. El tiempo y la cantidad de materia para cada fracción de destilado son

controladas por el operador del equipo de destilación de forma manual. Sin embargo, para la obtención de estas fracciones se utilizan criterios de presión y temperatura.

A una presión constante, las temperaturas en el fondo y en el destilado alcanzan valores constantes después de un tiempo suficientemente largo (en promedio 2 horas) indicando un estado de equilibrio. En este momento se alcanza la mayor separación permitida por el equipo y se toma la fracción de destilado. Cada fracción de destilado se caracterizó por una temperatura de apertura (inicial) y cierre (final) de la válvula en el tope de la torre (**Tabla 18**).

Tabla 18. Temperaturas características de las fracciones obtenidas por destilación en columna giratoria a partir de los productos de hidrólisis del acetite esencial de *C. martinii*.

	Temperatura 1 (°C)		Temperatura 2 (°C)		masa (g)
	Inicial	Final	Inicial	Final	
Fracción destilado 1	132	132	51	61	2.78
Fracción destilado 2	144	144	76	86	21.1
Fracción destilado 3	140	140	81	97	25.42
Fracción fondo					15.1
Pérdidas					5.6

La destilación fraccionada en columna giratoria permitió aumentar la concentración de geraniol hasta un 98.13% en la fracción de fondos (**Figura 30**). Esta fracción corresponde al 21.5 % de la masa de partida. Incluso la fracción con menor contenido de geraniol (75.3 %) está dentro de la concentración permitida por la Norma ISO

4727 para aceite esencial de *Cymbopogon martinii*. La identificación de los componentes presentes en las fracciones se presentan en el **Anexo 1**.

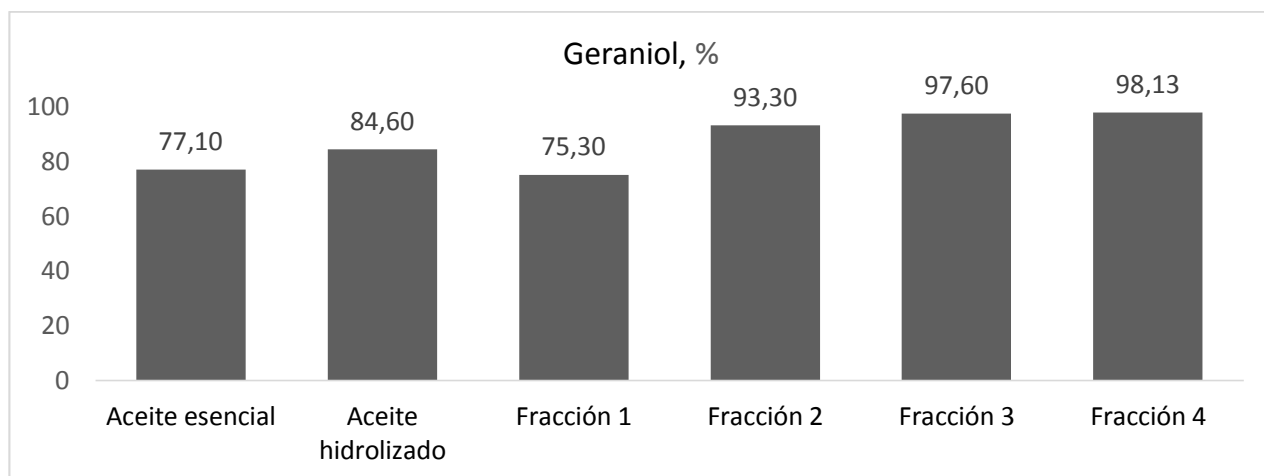


Figura 30. Concentración de geraniol en porcentaje para las diferentes fracciones obtenidas a partir los productos de hidrólisis del aceite esencial de *Cymbopogon martinii*.

Se encontró que en medio ácido la hidrólisis de acetato de geranilo tiene baja selectividad (0.11%) hacia la formación de geraniol. Según la literatura [7] el geraniol es un precursor de β -Ocimeno, el cual también se encontró en los productos de reacción. Se plantearon los posibles mecanismos de reacción para los productos obtenidos (**Figura 16**). Para la hidrólisis en medio básico fue posible identificar de forma confirmatoria la formación de geraniol. La selectividad en medio básico fue de 96 % debido a la estabilidad del ion carboxílico y el geraniol en las condiciones de reacción [26].

El diseño de experimentos utilizado permitió determinar la influencia de las variables sobre la conversión de acetato de geranilo y encontrar las mejores condiciones para cada tipo de reactor. Para todas las alternativas de proceso, bajo las condiciones adecuadas se logró aumentar el contenido de geraniol en el AE de *C. martinii* utilizando catalizadores básicos.

En el caso de la hidrólisis después de extracción, los mejores resultados se obtuvieron para el CaO que es el catalizador con mayor concentración de sitios básicos ($2131 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). Sin embargo por su bajo costo y desempeño muy similar al CaO, se recomienda el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para este tipo de reacciones. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilizado en este trabajo tiene un 7% de MgO. El MgO tiene estructura y propiedades similares al CaO [5]. Para hidrólisis de AE de *C. martinii* utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se recomienda trabajar a una relación agua/AE de 2.5 y 5% de catalizador. Es posible hasta 4 reusos del catalizador sin disminución significativamente su actividad.

Para el reactor continuo de flujo tubular el catalizador con mejor WTY fue $1 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 CaO. Para el reactor de hidrodestilación e hidrólisis en serie utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ las relaciones máxicas (agua / material vegetal de *C. martinii*) superiores a 20 mejoraron la conversión del acetato de geraniol en geraniol. La combinación de estos montajes de hidrólisis con técnicas de rectificación permitió obtener geraniol muy concentrado.

EL diagrama de proceso planteado es una alternativa para el uso síntesis química de geraniol para su en productos finales (cosméticos, sabores, fragancias, aseo personal). El proceso no genera subproductos sintéticos que en algunos casos son tóxicos. En la etapa de rectificación, el proceso planteado permite la producción de aceite esencial de palmarrasa y geraniol al 98% de forma paralela (**Figura 10**).

5. CONCLUSIONES

- La formación de geraniol con altos valores de selectividad es posible utilizando catalizadores básicos debido a la gran estabilidad del ion carboxilato y el geraniol en medios básicos.
- Para los catalizadores estudiados, la relación agua/AE de *C. martinii* y el porcentaje de catalizador están relacionadas de forma cuadrática con la conversión de acetato de geranilo en un reactor por lotes.
- Es posible lograr la hidrólisis del acetato de geranilo en el proceso de extracción del AE de *C. martinii*, si se utiliza hidrodestilación con relación másica agua / material vegetal superior a 20. Este procedimiento evita las reacciones de hidrólisis después de extracción y permite pasar directamente a la etapa de concentración de geraniol.
- Utilizar destilación fraccionada a partir de AE de *C. martinii* previamente hidrolizado el acetato de geranilo, permite aumentar la concentración de geraniol hasta un 98 %, utilizando un columna giratoria de 15 platos teóricos.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar la hidrólisis de AE de *C. martinii* en el reactor tubular de lecho fijo a diferentes flujos de vapor para determinar las mejores condiciones de reacción.
- Realizar la hidrólisis e hidrodestilación en serie a escala piloto para determinar los costos y viabilidad de este proceso.
- Determinar experimentalmente el equilibrio líquido vapor para la mezcla geraniol – acetato de geranilo.
- Ampliar los rangos operacionales de las variables estudiadas con el fin de encontrar los valores optimizados para todas las configuraciones de reacción estudiadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Stashenko E. *Aceites Esenciales*. Bucaramanga, Publicaciones UIS, 2009.
- [2] Kapil L.; Reena L.; Dharmendra P.; Rashmi S.; Abhishek C.; *Antioxidant activity of palmarosa essential oil (Cymbopogon martinii) grown in north indian plains*. Asian Pacific Journal of Tropical Disease p. S765 - S768, 2012.
- [3] Rodríguez R.; Ruiz C.; Arias G.; Castro H.; Matínez J.; Stashenko E.; *Estudio comparativo de la composición de los aceites esenciales de cuatro especies del grupo Cymbopogon (Poaceae) cultivadas en Colombia*. Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, vol.11, 1, p. 77-85, 2012
- [4] Okuhara T. *Water-Tolerant Solid Acid Catalysts*. Chemical Reviews, vol 102, p. 3641-3666, 2002.
- [5] Chen L.; Yin S.; Au C. *A mini-review on solid superbase catalysts developed in the past two decades*. RSC Publishing. RSC Advances, vol. 3, p. 3799 -3814, 2013.
- [6] Bandoni A.; *Los Recursos Vegetales Aromáticos en Latinoamérica*. 2 ed. Bibliobosques, 2002.
- [7] Husnu K.; Buchbauer G.; *Handbook of Essential Oils*. CRC Press, 2010.
- [8] Sanjeet K.; Birendra K.; Govind R.; Lal R.; *Varietal effect on germination parameter at controlled and uncontrolled temperature in Palmarosa (Cymbopogon martinii)*. Industrial Crops and Products, vol. 32, p. 696–699, 2010.
- [9] Prashar A.; Hili P.; Veness RG.; Evans CS. *Antimicrobial action of palmarosa oil on Saccharomyces cerevisiae*. Phytochemistry, vol. 63, p. 569–575, 2003.

- [10] Asha M.; Prashanth D.; Amit A.; Rama Mohan B.; Murali B.; *Geraniol, the Putative Anthelmintic Principle of Cymbopogon martinii*. PHYTOTHERAPY RESEARCH Phytother, vol. 17, p. 957, 2003.
- [11] Fuselli S.; de la Rosa S.; Eguaras M.; Fritz R.; *In vitro antibacterial effect of exotic plants essential oils on the honeybee pathogen Paenibacillus larvae, causal agent of American foulbrood*. Spanish Journal of Agricultural Research, vol. 8(3), p. 651-657, 2010.
- [12] Katiki L.; Chagas A.; Bizzo H.; Ferreira J.; Amarante A.; *Anthelmintic activity of Cymbopogon martinii, Cymbopogon choenanthus and Menthapiperita essential oils evaluated in four different in vitro tests*. Veterinary Parasitology, vol. 183, p. 103–108, 2011.
- [13] Rajeswara B.; Rajput D.; *Response of palmarosa Cymbopogon martinii (Roxb.) Wats. var. motia Burk. to foliar application of magnesium and micronutrients*. Industrial Crops and Products, vol. 33, p. 277–281, 2011.
- [14] Chen W.; Viljoen A.; *Geraniol A review of a commercially important fragrance material*. South African Journal of Botany, vol. 76, p. 643–651, 2010.
- [15] Lapczynaki A.; Batia S.; Foxemberg R.; Letizia C.; *Fragrance materal review on geraniol*. Food and Chemical Toxicology, vol. 46, p. 160-170, 2008.
- [16] Ganjewala D.; Luthra R.; *Essential oil biosynthesis and metabolism of geranyl aceate and geraniol in developing Cymbopogon flexuosus (Nees ex Steud) Wats mutant cv. GRL-1 leaf*. American Journal of Plant Physiology, vol. 2, 4, p. 269-275, 2007.
- [17] Dubey V.; Luthra R.; *Biotransformation of geranyl acetate to geraniol during palmarosa (Cymbopogon martinii, Roxb. wats. var. motia) florescence development*. Pergamon. Phytochemistry, vol. 57, p. 675-680, 2001.

- [18] Omolo M.; Okinyo D.; Ndiege I.; Lwande W.; Hassanali A.; *Repellency of essential oils of some Kenyan plants against Anopheles gambiae*. *Phytochemistry*, vol. 65, p. 2797-2802, 2004.
- [19] Müller G.; Junnila A.; Butler J.; Kravchenko V.; Revay E.; Weiss R.; Schlein Y.; *Efficacy of the botanical repellents geraniol, linalool, and citronella against mosquitoes*. *Journal of Vector Ecology*, vol. 34, p. 2-8, 2009.
- [20] Arellano A.; Santoyo S.; Martín C.; Ygartua P.; *Enhancing effect of terpenes on the in vitro percutaneous absorption of diclofenac sodium*. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 130, p. 141-145, 1996.
- [21] Duncan R.; Lau D.; El-Soheemy A.; Archer M.; *Geraniol and β -ionone inhibit proliferation, cell cycle progression, and cyclin-dependent kinase 2 activity in MCF-7 breast cancer cells independent of effects on HMG-CoA reductase activity*. *Biochemical Pharmacology*, vol. 68, p. 1739-1747, 2004.
- [22] Maruyama N.; Takizawa T.; Ishibashi H.; Hisajima T.; Inouye, S.; Yamaguchi H.; Abe S.; *Protective activity of Geranium oil and its component, geraniol, in combination with vaginal washing against vaginal candidiasis in mice*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 31, p. 1501-1506, 2008.
- [23] Tiwari M.; Kakkar P.; *Plant derived antioxidants – geraniol and camphene protect rat alveolar macrophages against t-BHP induced oxidative stress*. *Toxicology in Vitro*, vol. 23, p. 295-301, 2009.
- [24] FFHPVC. The Flavor and Fragrance High Production Volume Consortia. Test plan for terpenoid primary alcohols and related esters. 2006, 33. <http://www.epa.gov>. Fecha de consulta: Febrero de 2010.

- [25] Catálogo de productos Sigma-Aldrich [citada el 06 de Marzo de 2015]
<http://www.sigmaaldrich.com>.
- [26] Carey F.; *Química Orgánica*. 6 ed. McGrawHill. 2006.
- [27] Levenspiel O.; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 2 ed. Editorial Reverte S.A. 2001.
- [28] Scott F.; *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall, tercera edición, 2001.
- [29] Vannice M.; *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer, 2005.
- [30] Vilcocq L.M.; Castilho P.; Carvalheiro F.; Duarte L.; *Hydrolysis of Oligosaccharides Over Solid Acid Catalysts*. CHEMSUSCHEM, vol. 4, p. 1010-1019, 2014.
- [31] Ni J.; Meunier F.; *Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors*. ELSEVIER. Applied Catalysis A, vol. 333, p. 122-130, 2007.
- [32] Bootsma J.; Shanks B.; *Cellobiose hydrolysis using organic–inorganic hybrid mesoporous silica catalysts*. Elsevier. Applied Catalysis A, vol. 327, p. 44-51, 2007.
- [33] Bootsma J.; Entorf M.; *Hydrolysis of oligosaccharides from distillers grains using organic–inorganic hybrid mesoporous silica*. ELSEVIER. Bioresource Technology, vol. 99, p. 5226-5231, 2007.
- [34] Margolese D.; Melero J.; Christiansen S.; Chmelka B.; Stucky G.; *Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups*. ASC Publications. Chemistry of Materials, vol. 12, p. 2448-2459, 2000.

- [35] Long W.; Jones C.; *Hybrid Sulfonic Acid Catalysts Based on Silica-Supported Poly (Styrene Sulfonic Acid) Brush Materials and Their Application in Ester Hydrolysis*. ACS Publications. ACS Catalysis, vol 1, p. 674-681, 2011.
- [36] Hattori H.; *Heterogeneous basic catalysis*. American Chemical Society. Chemical Reviews, vol. 98, p. 537-558, 1995.
- [37] Huaping Z.; Zongbin W.; Yuanxiong C.; Ping Z.; Shijie D.; Xiaohua L.; *Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process*. Chin Journal Catalysis, vol. 27, p. 391-396, 2006.
- [38] Li E.; Rudolph V.; *Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO functionalized mesoporous catalysts*. Energy Fuels, vol. 22, p. 145-149, 2008.
- [39] Ilgen O.; Akin AN.; *Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO Loaded with KOH as a heterogeneous catalyst*. Energy Fuels, vol. 23, p. 1786-1789, 2009.
- [40] Liang X.; Gao S.; Wu H.; Yang J.; *Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil*. Fuel Process Technology, vol. 90, p. 701-704, 2009.
- [41] Wang L.; Yang J.; *Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol*. Fuel, vol. 86, p. 328-333, 2007.
- [42] Huaping Z.; Zongbin W.; Yuanxiong C.; Ping Z.; Shijie D. ;Xiaohua L.; *Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process*. Chinese Journal of Catalysis, vol. 27, p. 391-396, 2006.
- [43] Granados ML.; Poves MDZ.; Alonso DM.; Mariscal R.; Galisteo FC.; Tost RM.; *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B, vol. 73, p. 317-326, 2007.

- [44] Liu X.; He H.; Wang Y.; Zhu S.; Piao X.; *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, vol. 87, p. 216-221, 2008.
- [45] Albuquerque MCG.; Urbistondo J.; González J.; Roble J.; Tost R.; Castellón E.; *CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions*. Applied Catalysis A, vol. 334, p. 35-43, 2008.
- [46] MacLeod C.; Harvey A.; Lee A.; Wilson K.; *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*. Chemical Engineering Journal, vol. 135, p. 63-70, 2008.
- [47] Liu X.; He H.; Wang Y.; Zhu S.; *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*. Catalysis Communications, vol. 8, p. 1107-1111, 2007.
- [48] Xie W.; Peng H.; Chen L.; *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*. Applied Catalysis A: General, vol. 300, p. 67-74, 2006.
- [49] Vyas A.; Subrahmanyam N.; Patel P.; *Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO_3/Al_2O_3* . Fuel, vol. 88, p. 625-628, 2008.
- [50] Xie W.; Li H.; *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis, vol. 255, p. 1-9, 2006.

- [51] Li X.; Lu G.; Guo Y.; Wang Y.; Zhang Z.; Liu X.; *A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel*. *Catalysis Communications*, vol. 8, p. 1969-1972, 2007.
- [52] Bo X.; Guomin X.; Lingfeng C.; Ruiping W.; Lijing G.; *Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous base catalyst*. *Energy Fuels*, vol. 21, p. 3109-3112, 2007.
- [53] Noiroj K.; Intarapong P.; Leungnaruemitchai A.; In S.; *A comparative study of $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil*. *Renewable Energy*, vol. 34, p. 1145-1150, 2009.
- [54] Kwon K.; Vahdat N.; Mbah J.; *Fatty acid methyl ester biofuels produced from canola oil with honeycomb monolithic catalysts*. Elsevier. *Fuel*, vol. 145, p. 116-126, 2015.
- [55] Kawashima A.; Matsubara K.; Honda K.; *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production*. *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 696-700, 2009.
- [56] Schuchardt U.; Sercheli R.; Vargas R.; *Transesterification of vegetable oils: a review*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 9, p. 199-210, 1998.
- [57] Zabeti M.; Daud W.; Aroua M.; *Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review*. *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 770–777, 2009.
- [58] Benjapornkulaphong S.; Ngamcharussrivichai C.; Bunyakiat K.; *Al_2O_3 -supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 145, p. 468-474, 2009.

- [59] Babushok V.; Linstrom P.; Zenkevich I.; *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 40, 4, p. 43101-1 -43101-47, 2011.
- [60] Caballero-Gallardo K.; Olivero-Verbel J.; Stashenko E.; *Repellency and toxicity of essential oils from Cymbopogon martinii, Cymbopogon flexuosus and Lippia organoides cultivated in Colombia against Tribolium castaneum*. *Journal of Stored Products Research*, vol. 50, p. 62-65, 2012.
- [61] Gemma V.; Martínez M.; Aracil J.; *Optimisation of integrated biodiesel production. Parte I. A study of the biodiesel purity and yield*. Elsevier. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1724-1733, 2007.
- [62] Gemma V.; Martínez M.; Aracil J.; *Optimisation of integrated biodiesel production. Parte II. A study of material balance*. Elsevier. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1754-1761, 2007.
- [63] Verrier C.; Kwak J.; Kim Do.; *NO_x uptake on alkaline earth oxides (BaO, MgO, CaO and SrO) supported on γ -Al₂O₃*. Elsevier. *Catalysis Today*, vol. 136, p. 121-127, 2008.
- [64] Pasupulety N.; Gunda K.; Liu Y.; Rempel L.; Ng F.; *Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts*. Elsevier. *Applied Catalysis A: General*, vol. 452, p. 189 – 202, 2013.
- [65] Galván M.; Velazquez R.; *Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción*. UNAM. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, vol. 12, p. 93 – 102, 2011.
- [66] Liu Q.; Wu W.; Wan J.; Ren X.; Wang Y.; *Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol*. Elsevier. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 76, p. 51 – 60, 2004.

- [67] Sreevardhan S.; David B.; Siva V.; Padmarsia A.; Narayanan S.; Rama K.; *Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 for selective synthesis of 4-phenyl - 1,3 – dioxane*. Elsevier. *Catalysis Communications*, vol. 7, p. 261 – 266, 2007.
- [68] Haag W.; Pines H.; *The kinetics of cation-catalyzed isomerization of butenes and 1-pentene*. ACS Publications. *Organic and Biological Chemistry*, vol. 82, p 387 -391, 1960.
- [69] Treybal E.; *Operaciones de Transferencia de Masa*. Segunda Edición. Mc Graw Hill.
- [70] Stephani C.; Beneti E.; Marcos L.; Corazza C. Di Luccio F.; Oliveira J.; *Fractionation of citronella (Cymbopogon interianus) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation*. Elsevier. *Journal of Food Engineering*, vol.102, p. 348–354, 2011.
- [71] Shaw A.; *The essential oil of Tsuga Canadensis (L.)*. *Journal American Chemistry Society*, vol. 73, p. 2859-2861, 1951.
- [72] Farah A.; Afifi A.; Fechtal M.; Chhen A.; Satrani B.; Talbi M.; Chaouch A.; *Fractional distillation effect of the chemical composition of Moroccan myrtle (Myrtus communis) essential oils*. *Journal Flavor and Fragrance*, vol. 21, p. 351-354, 2006.
- [73] Ranawera.; Dayananda S.; *Mosquito-larvicidal activity of some Sri-Lankan plants*. *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, vol. 24(2), p. 63-69, 1996.
- [74] Delanquis J.; Kareen S.; Mazza G.; *Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils*. *International Journal of Food Microbiology*, vol. 74, p. 101-109, 2002.

- [75] Yao I.; Hammond E.; *Isolation and Melting Properties of Branched-Chain Esters from Lanolin*. AOCS Press. Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 6, p. 83, 2006.
- [76] Gutiérrez H.; De la Vara R.; *Análisis y diseño de experimentos*. McGrawHill. Segunda Edición, 2015.
- [77] Marín N.; Stashenko E.; Martínez J.; *Adición de valor al aceite esencial de *Cymbopogon martinii* a través de procesos físico-químicos*. Trabajo de investigación maestría, UIS, 2013.
- [78] Thommes M.; Kaneko K.; Neimark A.; Olivier J.; Rodriguez-Reinoso F.; Rouquerol J.; Sing S.; *Physisorción of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. IUPAC y De Gruyter. Pure and Applied Chemistry, vol. 87, 9-10, p. 1-19, 2015.
- [79] Condon J.; *Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory*. Elsevier. Primera edición, 2006.
- [80] Umdu E.; Seker E.; *Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al_2O_3 supported CaO catalysts: Effect of basic strength and basicity on turnover frequency*. Elsevier. Bioresource Technology, vol. 106, p. 178-181, 2012.
- [81] Zabeti M.; Ashri W.; Aroua M.; *Optimization of the activity of CaO/Al_2O_3 catalyst for biodiesel production using response Surface methodology*. Elsevier. Applied catalysis A: General, vol. 366, p. 154 – 159, 2009.

BIBLIOGRAFÍA

Albuquerque MCG.; Urbistondo J.; González J.; Roble J.; Tost R.; Castellón E.; CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A*, vol. 334, p. 35-43, 2008.

Arellano A.; Santoyo S.; Martín C.; Ygartua P.; Enhancing effect of terpenes on the in vitro percutaneous absorption of diclofenac sodium. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 130, p. 141-145, 1996.

Asha M.; Prashanth D.; Amit A.; Rama Mohan B.; Murali B.; Geraniol, the Putative Anthelmintic Principle of *Cymbopogon martinii*. *PHYTOTHERAPY RESEARCH Phytother*, vol. 17, p. 957, 2003.

Babushok V.; Linstrom P.; Zenkevich I.; *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 40, 4, p. 43101-1 -43101-47, 2011.

Bandoni A.; *Los Recursos Vegetales Aromáticos en Latinoamérica*. 2 ed. Bibliobosques, 2002.

Benjapornkulaphong S.; Ngamcharussrivichai C.; Bunyakiat K.; Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*, vol. 145, p. 468-474, 2009.

Bo X.; Guomin X.; Lingfeng C.; Ruiping W.; Lijing G.; Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. *Energy Fuels*, vol. 21, p. 3109-3112, 2007.

Bootsma J.; Entorf M.; Hydrolysis of oligosaccharides from distillers grains using organic-inorganic hybrid mesoporous silica. *ELSEVIER. Bioresource Technology*, vol. 99, p. 5226-5231, 2007.

Bootsma J.; Shanks B.; Cellobiose hydrolysis using organic–inorganic hybrid mesoporous silica catalysts. Elsevier. Applied Catalysis A, vol. 327, p. 44-51, 2007.

Caballero-Gallardo K.; Olivero-Verbel J.; Stashenko E.; Repellency and toxicity of essential oils from *Cymbopogon martinii*, *Cymbopogon flexuosus* and *Lippia organoides* cultivated in Colombia against *Tribolium castaneum*. Journal of Stored Products Research, vol. 50, p. 62-65, 2012.

Carey F.; Química Orgánica. 6 ed. McGrawHill. 2006.

Chen L.; Yin S.; Au C. A mini-review on solid superbase catalysts developed in the past two decades. RSC Publishing. RSC Advances, vol. 3, p. 3799 -3814, 2013.

Chen W.; Viljoen A.; Geraniol A review of a commercially important fragrance material. South African Journal of Botany, vol. 76, p. 643–651, 2010.

Condon J.; Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory. Elsevier. Primera edición, 2006.

Delanquis J.; Kareen S.; Mazza G.; Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. International Journal of Food Microbiology, vol. 74, p. 101-109, 2002.

Dubey V.; Luthra R.; Biotransformation of geranyl acetate to geraniol during palmarosa (*Cymbopogon martinii*, Roxb. wats. var. *motia*) florescence development. Pergamon. Phytochemistry, vol. 57, p. 675-680, 2001.

Duncan R.; Lau D.; El-Sohemy A.; Archer M.; Geraniol and β -ionone inhibit proliferation, cell cycle progression, and cyclin-dependent kinase 2 activity in MCF-7 breast cancer cells independent of effects on HMG-CoA reductase activity. Biochemical Pharmacology, vol. 68, p. 1739-1747, 2004.

Farah A.; Afifi A.; Fechtal M.; Chhen A.; Satrani B.; Talbi M.; Chaouch A.; Fractional distillation effect of the chemical composition of Moroccan myrtle (*Myrtus communis*) essential oils. Journal Flavor and Fragrance, vol. 21, p. 351-354, 2006.

for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 255, p. 1-9, 2006.

Fuselli S.; de la Rosa S.; Eguaras M.; Fritz R.; In vitro antibacterial effect of exotic plants essential oils on the honeybee pathogen *Paenibacillus larvae*, causal agent of American foulbrood. *Spanish Journal of Agricultural Research*, vol. 8(3), p. 651-657, 2010.

Galván M.; Velazquez R.; Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *UNAM. Ingeniería Investigación y Tecnología*, vol. 12, p. 93 – 102, 2011.

Ganjewala D.; Luthra R.; Essential oil biosynthesis and metabolism of geranyl acetate and geraniol in developing *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud) Wats mutant cv. GRL-1 leaf. *American Journal of Plant Physiology*, vol. 2, 4, p. 269-275, 2007.

Gemma V.; Martínez M.; Aracil J.; Optimisation of integrated biodiesel production. Parte I. A study of the biodiesel purity and yield. Elsevier. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1724-1733, 2007.

Gemma V.; Martínez M.; Aracil J.; Optimisation of integrated biodiesel production. Parte II. A study of material balance. Elsevier. *Bioresource Technology*, vol. 98, p. 1754-1761, 2007.

Granados ML.; Poves MDZ.; Alonso DM.; Mariscal R.; Galisteo FC.; Tost RM.; Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B*, vol. 73, p. 317-326, 2007.

Gutiérrez H.; De la Vara R.; Análisis y diseño de experimentos. McGrawHill. Segunda Edición, 2015.

Haag W.; Pines H.; The kinetics of carbanion-catalyzed isomerization of butenes and 1-pentene. ACS Publications. Organic and Biological Chemistry, vol. 82, p 387 -391, 1960.

Hattori H.; Heterogeneous basic catalysis. American Chemical Society. Chemical Reviews, vol. 98, p. 537-558, 1995.

Huaping Z.; Zongbin W.; Yuanxiong C.; Ping Z.; Shijie D. ;Xiaohua L.; Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. Chinese Journal of Catalysis, vol. 27, p. 391-396, 2006.

Huaping Z.; Zongbin W.; Yuanxiong C.; Ping Z.; Shijie D.; Xiaohua L.; Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. Chin Journal Catalysis, vol. 27, p. 391-396, 2006.

Husnu K.; Buchbauer G.; Handbook of Essential Oils. CRC Press, 2010.

Ilgen O.; Akin AN.; Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO Loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. Energy Fuels, vol. 23, p. 1786-1789, 2009.

Kapil L.; Reena L.; Dharmendra P.; Rashmi S.; Abhishek C.; Antioxidant activity of palmarosa essential oil (*Cymbopogon martinii*) grown in north indian plains. Asian Pacific Journal of Tropical Disease p. S765 - S768, 2012.

Katiki L.; Chagas A.; Bizzo H.; Ferreira J.; Amarante A.; Anthelmintic activity of *Cymbopogon martinii*, *Cymbopogon choenanthus* and *Menthapiperita* essential oils evaluated in four different in vitro tests. Veterinary Parasitology, vol. 183, p. 103–108, 2011.

Kawashima A.; Matsubara K.; Honda K.; Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. Bioresource Technology, vol. 100, p. 696-700, 2009.

Kwon K.; Vahdat N.; Mbah J.; Fatty acid methyl ester biofuels produced from canola oil with honeycomb monolithic catalysts. Elsevier. Fuel, vol. 145, p. 116-126, 2015.

Lapczynski A.; Batia S.; Foxemberg R.; Letizia C.; Fragrance material review on geraniol. *Food and Chemical Toxicology*, vol. 46, p. 160-170, 2008.

Levenspiel O.; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 2 ed. Editorial Reverte S.A. 2001.

Li E.; Rudolph V.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO functionalized mesoporous catalysts. *Energy Fuels*, vol. 22, p. 145-149, 2008.

Li X.; Lu G.; Guo Y.; Wang Y.; Zhang Z.; Liu X.; A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications*, vol. 8, p. 1969-1972, 2007.

Liang X.; Gao S.; Wu H.; Yang J.; Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Fuel Process Technology*, vol. 90, p. 701-704, 2009.

Liu Q.; Wu W.; Wan J.; Ren X.; Wang Y.; Characterization of 12-tungstphosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol. Elsevier. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 76, p. 51 – 60, 2004.

Liu X.; He H.; Wang Y.; Zhu S.; Piao X.; Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, vol. 87, p. 216-221, 2008.

Liu X.; He H.; Wang Y.; Zhu S.; Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, vol. 8, p. 1107-1111, 2007.

Long W.; Jones C.; Hybrid Sulfonic Acid Catalysts Based on Silica-Supported Poly (Styrene Sulfonic Acid) Brush Materials and Their Application in Ester Hydrolysis. ACS Publications. *ACS Catalysis*, vol 1, p. 674-681, 2011.

MacLeod C.; Harvey A.; Lee A.; Wilson K.; Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, vol. 135, p. 63-70, 2008.

Margolese D.; Melero J.; Christiansen S.; Chmelka B.; Stucky G.; Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. ASC Publications. Chemistry of Materials, vol. 12, p. 2448-2459, 2000.

Marín N.; Stashenko E.; Martínez J.; Adición de valor al aceite esencial de *Cymbopogon martinii* a través de procesos físico-químicos. Trabajo de investigación maestría, UIS, 2013.

Maruyama N.; Takizawa T.; Ishibashi H.; Hisajima T.; Inouye, S.; Yamaguchi H.; Abe S.; Protective activity of Geranium oil and its component, geraniol, in combination with vaginal washing against vaginal candidiasis in mice. Biological and Pharmaceutical Bulletin, vol. 31, p. 1501-1506, 2008.

Müller G.; Junnila A.; Butler J.; Kravchenko V.; Revay E.; Weiss R.; Schlein Y.; Efficacy of the botanical repellents geraniol, linalool, and citronella against mosquitoes. Journal of Vector Ecology, vol. 34, p. 2-8, 2009.

Ni J.; Meunier F.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. ELSEVIER. Applied Catalysis A, vol. 333, p. 122-130, 2007.

Noiroj K.; Intarapong P.; Leungnaruemitchai A.; In S.; A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. Renewable Energy, vol. 34, p. 1145-1150, 2009.

Okuhara T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. Chemical Reviews, vol 102, p. 3641-3666, 2002.

Omolo M.; Okinyo D.; Ndiege I.; Lwande W.; Hassanali A.; Repellency of essential oils of some Kenyan plants against *Anopheles gambiae*. Phytochemistry, vol. 65, p. 2797-2802, 2004.

Pasupulety N.; Gunda K.; Liu Y.; Rempel L.; Ng F.; Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. Elsevier. Applied Catalysis A: General, vol. 452, p. 189 – 202, 2013.

Prashar A.; Hili P.; Veness RG.; Evans CS. Antimicrobial action of palmarosa oil on *Saccharomyces cerevisiae*. Phytochemistry, vol. 63, p. 569–575, 2003.

Rajeswara B.; Rajput D.; Response of palmarosa *Cymbopogon martinii* (Roxb.) Wats. var. *motia* Burk. to foliar application of magnesium and micronutrients. Industrial Crops and Products, vol. 33, p. 277–281, 2011.

Ranawera.; Dayananda S.; Mosquito-larvacidal activity of some Sri-Lankan plants. Journal of the National Science Council of Sri Lanka, vol. 24(2), p. 63-69, 1996.

Rodríguez R.; Ruiz C.; Arias G.; Castro H.; Matínez J.; Stashenko E.; Estudio comparativo de la composición de los aceites esenciales de cuatro especies del grupo *Cymbopogon* (Poaceae) cultivadas en Colombia. Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas, vol.11, 1, p. 77-85, 2012

Sanjeet K.; Birendra K.; Govind R.; Lal R.; Varietal effect on germination parameter at controlled and uncontrolled temperature in Palmarosa (*Cymbopogon martinii*). Industrial Crops and Products, vol. 32, p. 696–699, 2010.

Schuchardt U.; Sercheli R.; Vargas R.; Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 9, p. 199-210, 1998.

Scott F.; Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Prentice Hall, tercera edición, 2001.

Shaw A.; The essential oil of *Tsuga Canadensis* (L.). Journal American Chemistry Society, vol. 73, p. 2859-2861, 1951.

Sreevardhan S.; David B.; Siva V.; Padmarsai A.; Narayanan S.; Rama K.; Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 for selective synthesis of 4-phenyl - 1,3 - dioxane. Elsevier. Catalysis Communications, vol. 7, p. 261 – 266, 2007.

Stashenko E. Aceites Esenciales. Bucaramanga, Publicaciones UIS, 2009.

Stephani C.; Beneti E.; Marcos L.; Corazza C. Di Luccio F.; Oliveira J.; Fractionation of citronella (*Cymbopogon interianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation. Elsevier. Journal of Food Engineering, vol.102, p. 348–354, 2011.

Thommes M.; Kaneko K.; Neimark A.; Olivier J.; Rodriguez-Reinoso F.; Rouquerol J.; Sing S.; Physisorción of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). IUPAC y De Gruyter. Pure and Applied Chemistry, vol. 87, 9-10, p. 1-19, 2015.

Tiwari M.; Kakkar P.; Plant derived antioxidants – geraniol and camphene protect rat alveolar macrophages against t-BHP induced oxidative stress. Toxicology in Vitro, vol. 23, p. 295-301, 2009.

Treybal E.; Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda Edición. Mc Graw Hill.

Umdu E.; Seker E.; Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al₂O₃ supported CaO catalysts: Effect of basic strength and basicity on turnover frequency. Elsevier. Bioresource Technology, vol. 106, p. 178-181, 2012.

Vannice M.; Kinetics of Catalytic Reactions. Springer, 2005.

Verrier C.; Kwak J.; Kim D.; NO_x uptake on alkaline earth oxides (BaO, MgO, CaO and SrO) supported on γ -Al₂O₃. Elsevier. Catalysis Today, vol. 136, p. 121-127, 2008.

Vilcoq L.M.; Castilho P.; Carvalheiro F.; Duarte L.; Hydrolysis of Oligosaccharides Over Solid Acid Catalysts. CHEMSUSCHEM, vol. 4, p. 1010-1019, 2014.

Vyas A.; Subrahmanyam N.; Patel P.; Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃ /Al₂O₃. Fuel, vol. 88, p. 625-628, 2008.

Wang L.; Yang J.; Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, vol. 86, p. 328-333, 2007.

Xie W.; Li H.; Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst

Xie W.; Peng H.; Chen L.; Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 300, p. 67-74, 2006.

Yao I.; Hammond E.; Isolation and Melting Properties of Branched-Chain Esters from Lanolin. AOCS Press. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 6, p. 83, 2006.

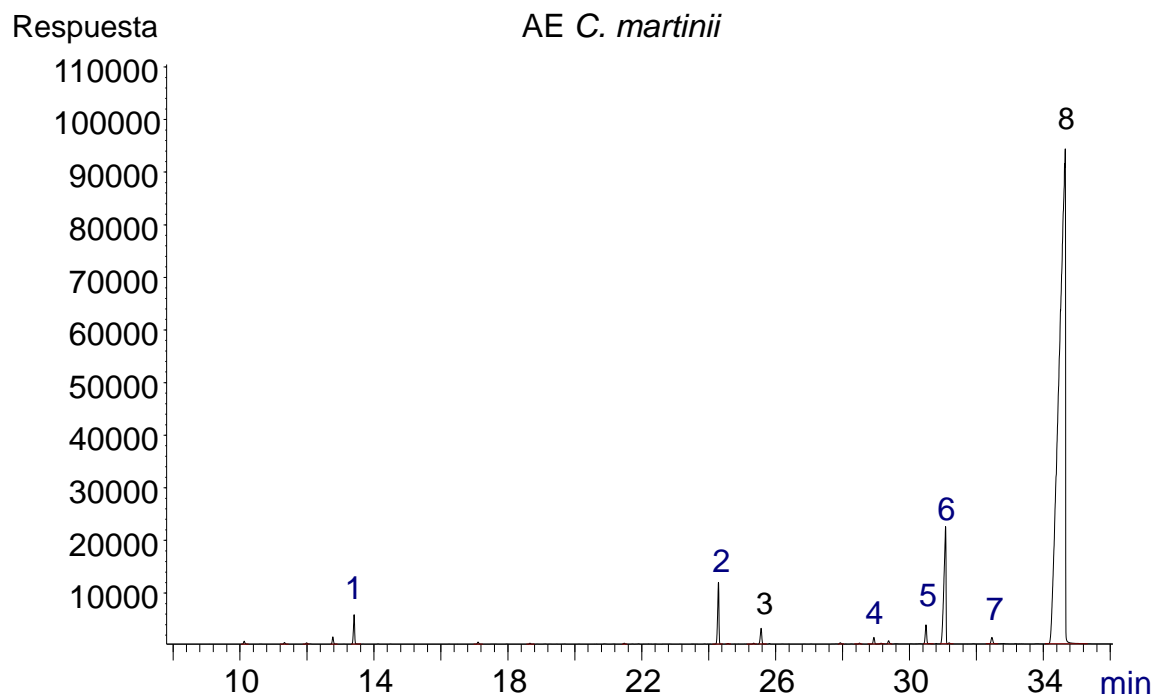
Zabeti M.; Ashri W.; Aroua M.; Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response Surface methodology. Elsevier. *Applied catalysis A: General*, vol. 366, p. 154 – 159, 2009.

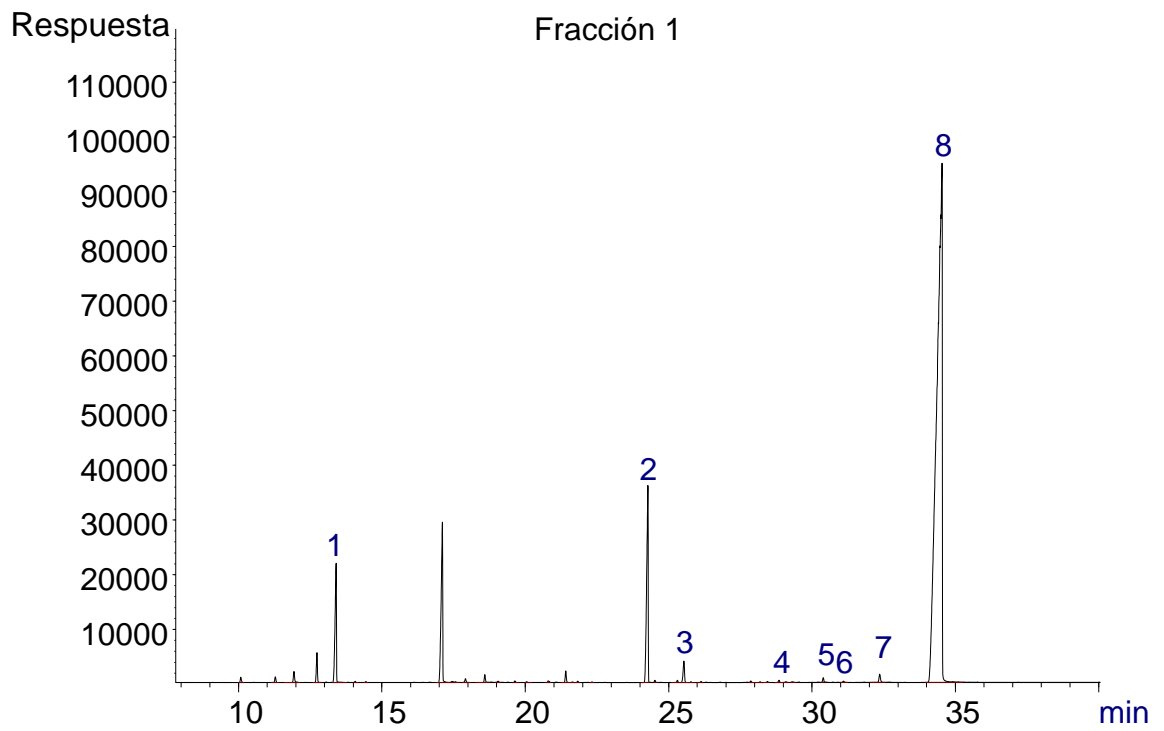
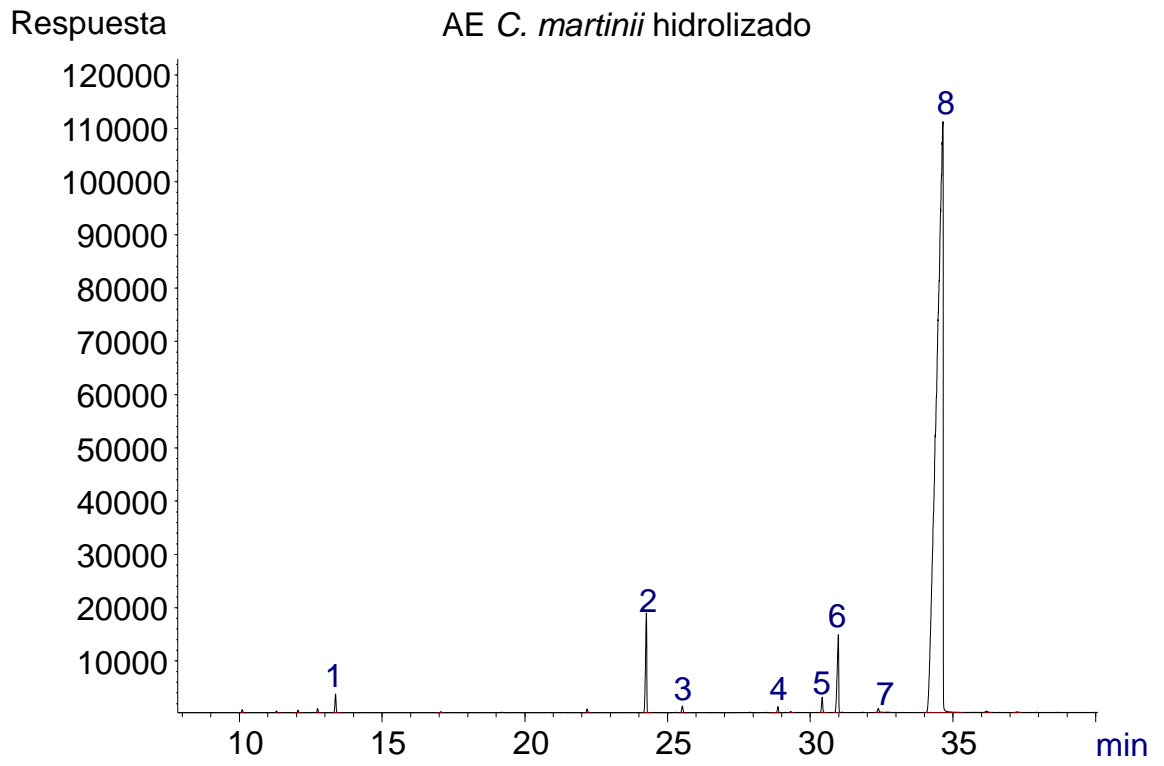
Zabeti M.; Daud W.; Aroua M.; Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, vol. 90, p. 770–777, 2009.

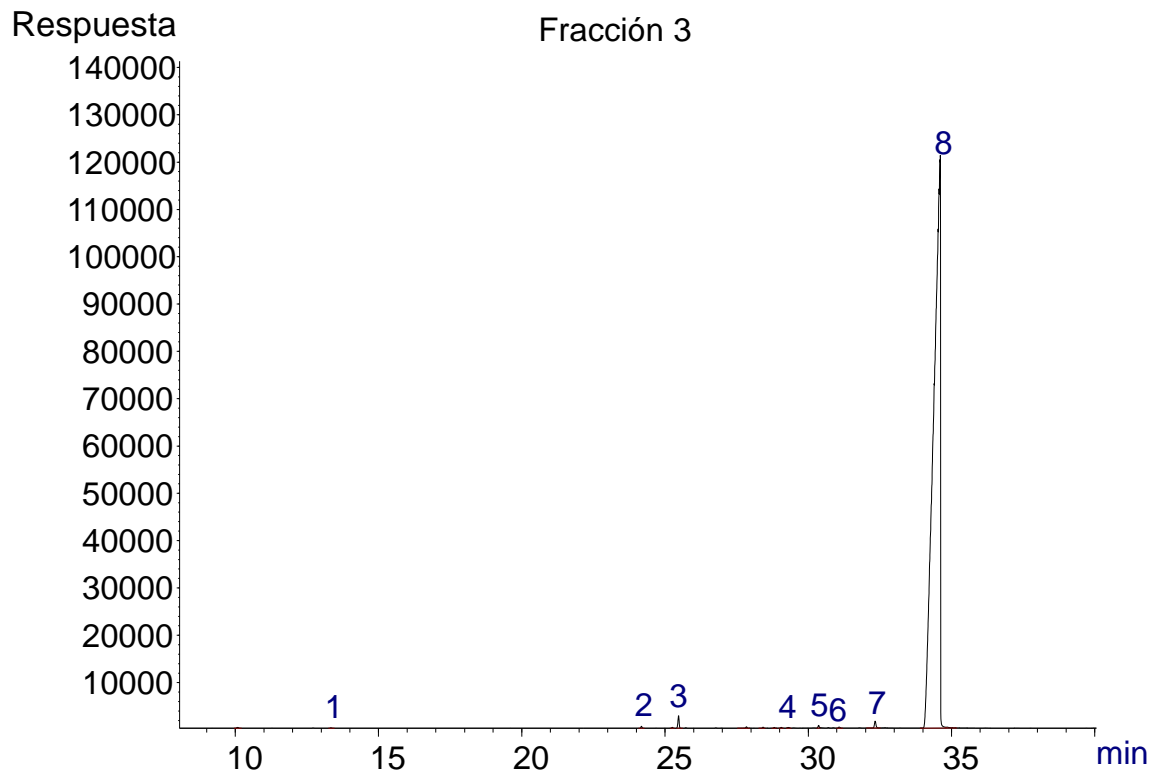
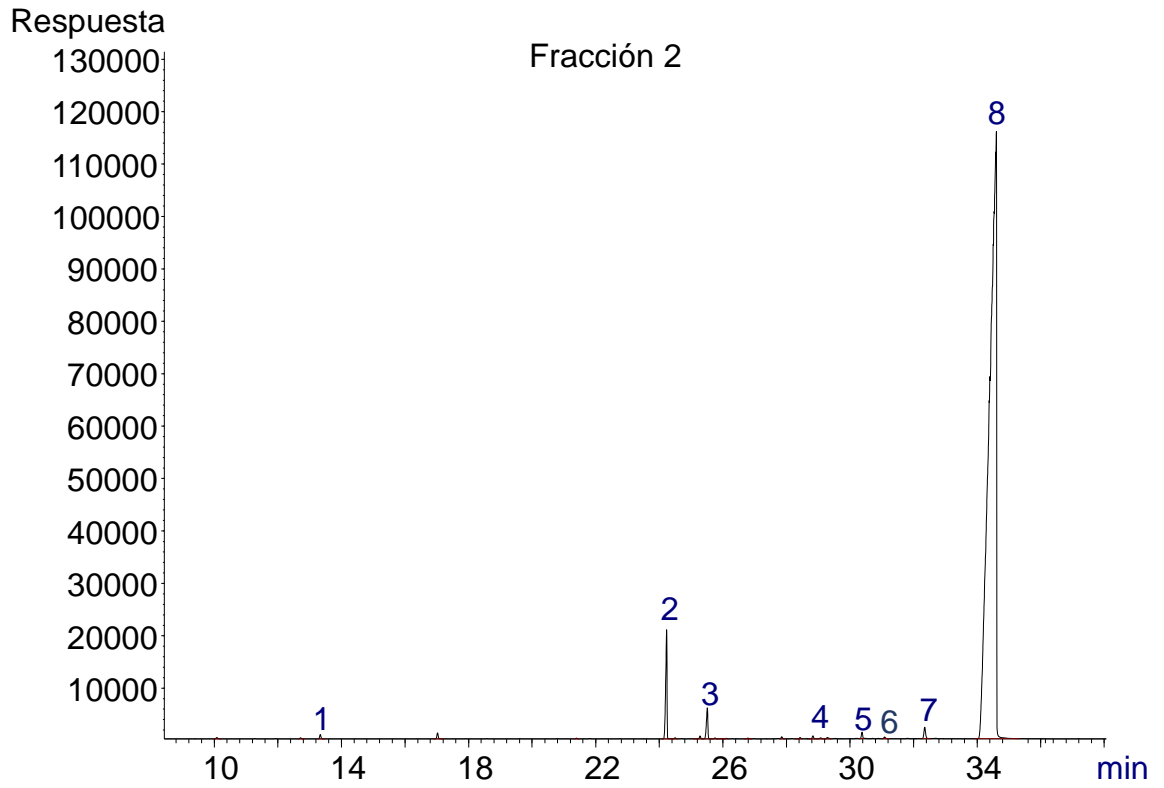
ANEXOS

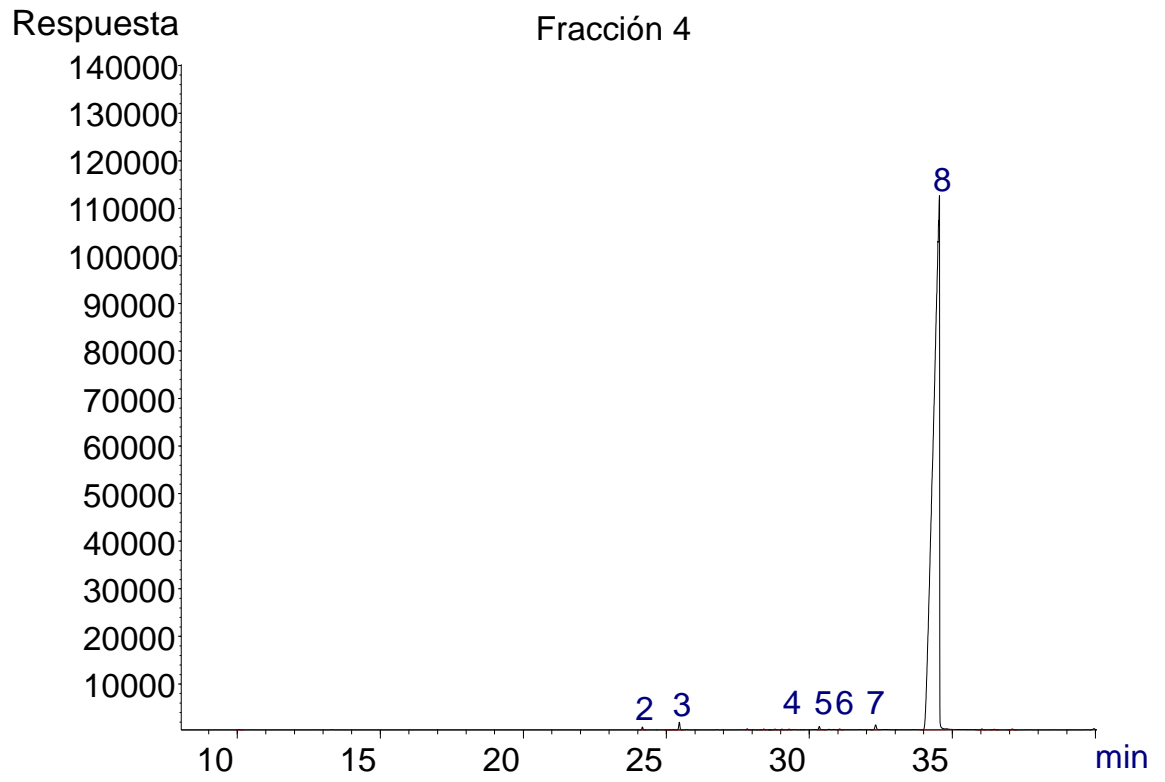
Anexo A. Cromatogramas de fracciones obtenidas por destilación fraccionada en columna giratoria a partir de aceite esencial de *C. martinii* a una presión de 4 Torr.

1. *trans*- β -Ocimeno; 2. Linalool; 3. *trans*-Cariofileno; 4. α -Humuleno; 5. Geranial; 6. Acetato de geranilo; 7. Nerol; 8. Geraniol.









Anexo B. Condiciones de análisis de desorción a temperatura programada.

Tabla 1. Condiciones de análisis de desorción a temperatura programada para muestras soportadas en γ Al_2O_3 .

	Desgasificación	Saturación	Desorción Física	Desorción Química
Gas, flujo (ml/minuto)	Argón, 20	CO_2 , 20	Helio, 25	Helio, 25
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	50	100	100	100
Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$)	10	Isoterma	Isoterma	5
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	300	100	100	1000
Tiempo	60	90	60	0

Tabla 2. Condiciones de análisis de desorción a temperatura programada para CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

	Desgasificación	Saturación	Desorción Física	Desorción Química
Gas, flujo (ml/minuto)	Argón, 20	CO_2 , 20	Helio, 25	Helio, 25
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	50	100	100	100
Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$)	10	Isoterma	Isoterma	5
Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	800	100	100	1000
Tiempo	60	90	60	0