

**“ELABORACIÓN DE UN MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL
AISLAMIENTO DE LIMONENO CON 98% DE PUREZA, A PARTIR DEL ACEITE
CRUDO DE NARANJA, POR DESTILACIÓN FRACCIONADA”**

MARTHA CECILIA MATIZ CASTRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**“ELABORACIÓN DE UN MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL
AISLAMIENTO DE LIMONENO CON 98% DE PUREZA, A PARTIR DEL ACEITE
CRUDO DE NARANJA, POR DESTILACIÓN FRACCIONADA”**

MARTHA CECILIA MATIZ CASTRO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director: Jairo René Martínez Morales, Químico, Ph.D.
Co-Director: Ramiro Martínez Rey, Ingeniero Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

A Dios

A mi mamá, mis hermanos y sobrinos

A mi nonita y a la memoria de mi nono

A mis estudiantes y amigos

**A los que piensan diferente y no tienen
miedo de hacerlo.**

Agradecimientos

A mi **mamá** por apoyarme siempre incluso cuando estaba en desacuerdo conmigo. Te quiero mucho.

A mis **hermanos** por el apoyo que me han brindado y a mis **sobrinos** por el cariño que me dan siempre. Los adoro.

A mis **nonitos** por compartir conmigo la sabiduría que viene con los años y quererme tanto. A mis **familiares** por los ejemplos de vida que me han dado.

A mis **amigos de siempre** por serlo, por estar conmigo y en mi vida y a mis **nuevos amigos** porque comprobé qué vale la pena abrirse a nuevas personas.

A la doctora **Elena Stashenko** y al doctor **Jairo René Martínez** por su aporte a mi formación y por acogerme en el CENIVAM.

Al doctor **Ramiro Martínez** por su apoyo y ayuda en situaciones fundamentales, por su aporte a mi formación académica y personal.

A **Ginna** porque siempre me ayudó y apoyó con este proyecto de investigación.

A **Margarita** por todo lo que hizo por mí y a **Oscar, José y Juan** por ayudarme con las extracciones.

A los compañeros de **CENIVAM** y del **Laboratorio de Cromatografía** por su colaboración.

A **Marthica** y a **Linita** por su ayuda cuando las necesité.

A mis **estudiantes** porque de ellos también he aprendido mucho y me han dado momentos de orgullo y alegría.

A **Carlos Manuel** porque el aprendizaje ha sido mutuo y espero que todo te salga bien siempre.

Al programa **PAMRA** por permitirme afianzar mis conocimientos enseñando a otros.

A **sombra y bonifacio** por la compañía en los fines de semana de trabajo, aprendí a quererlos como a mis propias mascotas.

A todas las personas que conocí en los últimos años porque de una u otra forma han aportado a mi aprendizaje y crecimiento personal.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. ESTADO DEL ARTE	3
1.1 Aceite esencial de naranja	3
1.1.1 Aplicaciones del aceite de naranja	3
1.1.2 Composición química del aceite esencial de naranja.	4
1.1.3 Limoneno.	4
1.1.4 Costos del aceite de naranja	5
1.1.5 Desterpenación y Rectificación del aceite de naranja.	6
1.2 Destilación	7
1.2.1 Hidrodestilación	7
1.3 Cienciometría	9
2. PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1 Recolección del material vegetal.	11
2.2 Extracción del aceite esencial de naranja.	12
2.3 Fraccionamiento (Rectificación).	12
2.4 Análisis cromatográfico	15
2.4.1 GC-MS.	15
2.4.2 Identificación.	16
2.4.3 Cuantificación (estándar externo).	17
2.5 Balance de masa.	18
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
3.1 Extracción y rendimiento del AE de naranja	19
3.2 Fraccionamiento (Rectificación).	19
3.2.1 GC-MS.	20
3.2.2 Cuantificación (estándar externo).	25
3.3 Balance de masa.	27
CONCLUSIONES	30
RECOMENDACIONES	31
BIBLIOGRAFÍA	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aceite Esencial de naranja	3
Figura 2. Estructura química del limoneno	5
Tabla 2. Resultados encontrados sobre la actividad científica acerca de destilación y fraccionamiento de aceite de naranja. En la base de datos <i>Scopus</i> . Noviembre 3 de 2009.	10
Figura 3. Metodología de la parte experimental del proyecto	11
Figura 4. Equipo de hidrodestilación móvil	12
Figura 5. Equipo de destilación fraccionada <i>B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation</i> – gráfica general del equipo	13
Figura 6. Válvula de reflujo	14
Figura 7. Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 Plus Series GC System acoplado a un detector selectivo de masas Agilent Technologies MSD 5973 Network	16
Figura 8. Cromatograma del AE de naranja crudo	24
Figura 9. Cromatograma de la fracción rica en limoneno	24
Figura 10. Cromatograma del residuo (aceite desterpenado)	24
Figura 11. Curva de calibración para la cuantificación de limoneno en las fracciones obtenidas del aceite esencial de naranja. Columna DB-5 (30m). Detector de ionización en llama (FID).	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Costos de aceite esencial de naranja según cotizaciones	6
Tabla 2. Resultados encontrados sobre la actividad científica acerca de destilación y fraccionamiento de aceite de naranja. En la base de datos <i>Scopus</i> . Noviembre 3 de 2009.	10
Tabla 3. Composición de aceite de naranja crudo, fracción y residuo.	23
Tabla 4. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 1	26
Tabla 5. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 2	26
Tabla 6. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 3	27
Tabla 7. Masa de cada fracción de la prueba 1	27
Tabla 8. Masa de cada fracción de la prueba 2	28
Tabla 9. Masa de cada fracción de la prueba 3	28

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE LIMONENO AL 98% DE PUREZA A PARTIR DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	34
ANEXO B. MERCADO DE LOS ACEITES ESENCIALES	53
ANEXO C. PRODUCCIÓN Y COSTOS DE PROCESO	59
ANEXO D. ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO	64
ANEXO E. TABLAS DE COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES	67

RESUMEN

TÍTULO: ELABORACIÓN DE UN MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE LIMONENO CON 98% DE PUREZA, A PARTIR DEL ACEITE CRUDO DE NARANJA, POR DESTILACIÓN FRACCIONADA*

AUTORA: Martha Cecilia Matiz Castro**

Palabras claves: *Citrus sinensis*, aceite de naranja, limoneno, destilación fraccionada.

El aceite esencial de cítricos obtenido a nivel industrial, usualmente es sometido a un proceso de desterpenación o reducción de su contenido de compuestos terpénicos con el fin de aumentar su tiempo de vida útil, mejorar sus propiedades organolépticas y estabilidad. Además, de esa forma también se aíslan compuestos con alto porcentaje de pureza que son de interés en la industria. Una de las operaciones empleadas para ese proceso es la destilación fraccionada, en la cual se emplea una columna de fraccionamiento de cuyo diseño y condiciones de operación depende en gran medida el éxito de la separación.

Para aislar limoneno con alto de pureza se hace necesario determinar las condiciones de operación del equipo de fraccionamiento a las cuales se alcanza dicho objetivo. En este trabajo se establecen esas condiciones y además se elabora un manual de procedimiento para realizar el proceso de aislamiento de manera que se alcance el porcentaje de pureza deseado para el limoneno y un aceite de residuo con menor cantidad de terpenos (desterpenado).

Usando el manual elaborado, se realizó en tres ocasiones la destilación fraccionada del aceite de naranja (*Citrus sinensis*) y se obtuvieron: una fracción rica en limoneno (98%), otras fracciones ricas en limoneno de menor concentración (66% - 97%) y el residuo de la destilación (aceite desterpenado). Así, el proceso mostró ser adecuado y eficiente para el aislamiento de limoneno; el manual facilita y permite conocer paso a paso el proceso a seguir hasta alcanzar la pureza deseada (98%).

*Proyecto de grado.

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jairo René Martínez.
Codirector: Ramiro Martínez Rey.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A PROCEDURE MANUAL FOR THE ISOLATION OF LIMONENE WITH 98% PURITY, FROM CRUDE ORANGE OIL, BY FRACTIONAL DISTILLATION*

AUTHOR: Martha Cecilia Matiz Castro**

Keywords: *Citrus sinensis*, orange oil, limonene, fractional distillation.

Citrus essential oil obtained at industrial level, is usually subjected to a deterpenation process or reduction of its terpene compounds content in order to increase its shelf life, improve its organoleptic properties and stability. Besides, that process also isolates compounds with high percentage of purity that are interesting in industry. One of the operations used for this process is fractional distillation, which uses a fractionating column whose design and operating conditions are fundamental for the successful of the separation.

To isolate high purity limonene is necessary to determine the fractionation equipment operation conditions to which that objective is attained. In this work those conditions are establish and also is developed a procedure manual for the isolation process so as to reach the desired percentage purity limonene and waste oil with fewer terpenes (terpeneless).

Using the development manual, the orange oil (*Citrus sinensis*) fractional distillation was performed three times and were obtained: a rich in limonene fraction (98%), other limonene rich fractions of lower concentration (66% - 97%) and residue from the distillation (oil terpeneless)

*College thesis.

**Physicochemical faculty. Chemical Engineering School. Director: Jairo René Martínez.
Codirector: Ramiro Martínez Rey.

INTRODUCCIÓN

En Colombia los aceites esenciales casi en su totalidad son importados y redistribuidos por comercializadores, algo irónico teniendo en cuenta que es el segundo país con mayor biodiversidad vegetal del mundo. Así también, los estudios acerca del tema han sido limitados y la Universidad Industrial de Santander ha sido pionera en la investigación con miras a la agroindustrialización de los aceites esenciales de plantas aromáticas y especies vegetales con el trabajo realizado en el Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales – CENIVAM, mostrando un nuevo nicho de posibilidades de estudio y aprovechamiento de la riqueza natural del país.

El aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) es muy conocido y empleado en industrias tales como farmacéutica, cosmética, perfumería y alimentos. Se destacan entre sus propiedades: sus actividades antifúngica, antibacterial y antimicrobiana, y un efecto lipolítico; posee propiedades de calmante, antidepresivo y disminuye la ansiedad.

La extracción industrial del aceite de naranja se realiza por expresión o destilación de las cáscaras de la fruta. Para este trabajo la extracción se realizó por hidrodestilación y las cáscaras se recogieron de las ventas de jugos ubicadas en la entrada de la Universidad Industrial de Santander.

Entre los compuestos principales del aceite de naranja se encuentra el limoneno, como mayoritario, que en los últimos años ha adquirido una singular importancia debido a su demanda como disolvente biodegradable; además es ampliamente usado para sintetizar nuevos compuestos y tiene aplicaciones como componente aromático y saborizante. Recientes estudios muestran que el limoneno tiene

efectos anticancerígenos e incrementa los niveles de enzimas hepáticas implicadas en la detoxificación de carcinógenos.

Debido a las ya mencionadas propiedades se hace muy útil e importante el aislamiento de limoneno buscando el mayor porcentaje de pureza posible para garantizar la mejor calidad del producto; además el aceite esencial de naranja desterpenado (bajo porcentaje de monoterpenos) adquiere un valor agregado en el mercado debido a que es más estable que el aceite crudo.

El aislamiento puede llevarse a cabo mediante la destilación fraccionada; en este proyecto se hace con una torre de platos con agitación en columna lo cual aumenta el contacto líquido-vapor y mejora la eficiencia del proceso.

El aceite de naranja contiene terpenos con temperaturas de ebullición cercanas a la del limoneno, lo cual los hace potenciales contaminantes para las fracciones ricas en limoneno (98%) que se desean obtener mediante el proceso de desterpenación. Entre esos compuesto se encuentran el mirceno, octanal, α -terpineno, α -felandreno y β -felandreno, además de los de menor punto de ebullición como sabineno, α -tujeno, α -pineno y β -pineno.

Así, aislar el limoneno con un porcentaje del 98% de pureza, a partir de aceite esencial de naranja, se convierte en un reto, puesto que en el momento de su ebullición durante la destilación fraccionada, va a condensarse con los demás compuestos de puntos de ebullición cercanos, antes mencionados, como contaminantes, de manera tal que se hace necesario encontrar un rango de temperatura y presión para el cual la rectificación sea más eficiente y alcance los objetivos fijados para este proceso.

Para fines de estandarizar ésta práctica, se hace necesaria la formulación de un manual de procedimiento, en el cual se especifiquen las condiciones a las cuales la columna trabaja de forma eficiente para la obtención del limoneno con el porcentaje de pureza deseado (98%), el cual se presenta como anexo a este documento.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

Los aceites esenciales son sustancias formadas por unidades de isopreno (monoterpenoides y sesquiterpenoides), resultan muy volátiles e intensamente aromáticos, no son grasos, con lo que no se enrancian y son muy poco densos, son insolubles en agua, aunque sí son “arrastrables” por ella, solubles en alcohol, grasas y aceites vegetales. La exposición al aire provoca su oxidación [1, 2].



Figura 1. Aceite Esencial de naranja

El aceite de naranja (Figura 1) en particular se extrae de la corteza del fruto y es un líquido cuya coloración varía del amarillo al anaranjado intenso. El olor y el sabor son característicos de la corteza fresca de la naranja. Es soluble en alcohol deshidratado y muy soluble en ácido acético glacial.

1.1.1 Aplicaciones del aceite de naranja. Es utilizado en las industrias farmacéutica, cosmética, de perfumería y de alimentos. Tiene diversas propiedades farmacológicas, entre las cuales se pueden mencionar, sus actividades antifúngica, antibacterial y antimicrobiana; además tiene un efecto

lipolítico y propiedades de calmante, antidepresivo y disminuye la ansiedad, por lo cual se usa en prácticas de aromaterapia [3].

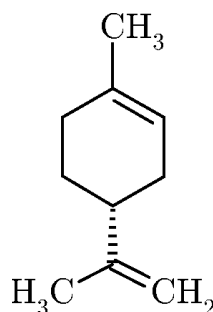
Es importante mencionar que al contacto directo con la piel es irritante y puede causar dermatitis; el contacto con la piel tiene un efecto fotosensibilizador.

1.1.2 Composición química del aceite esencial de naranja. El compuesto mayoritario en el aceite esencial de naranja es *el limoneno* que es un monoterpeno cíclico, incoloro y de olor característico a cítrico. Además de éste, el aceite de naranja contiene otros compuestos tanto monoterpenos como sesquiterpenos, aldehídos, alcoholes y ésteres entre otros.

Los compuestos mayoritarios identificados tentativamente y consultados en la literatura son hidrocarburos monoterpénicos, en su mayoría limoneno, mirceno y α -pineno. Aldehídos volátiles y alcoholes, como n-octanal, n-decanal, geranial, linalool, y α -terpineol, que son importantes para el sabor y el aroma de este aceite, siendo de mayor contribución los compuestos oxigenados. Terpen-aldehídos como neral y geranial, también se encuentran en grandes concentraciones.

1.1.3 Limoneno. Monoterpeno cíclico con dos enlaces dobles $C_{10}H_{16}$ (Figura 2). Es uno de los terpenos más ampliamente distribuido, que se encuentra en muchos aceites volátiles, en algunos como componente principal, especialmente en los aceites cítricos; les da el olor característico y no tiene color.

Figura 2. Estructura química del limoneno



El limoneno es un aceite que posee un agradable olor. Cuando está protegido contra el acceso de aire y luz, es relativamente estable, de lo contrario se oxida con facilidad. Se puede destilar a presión atmosférica sin descomposición [4].

En los últimos años ha adquirido una singular importancia debido a su demanda como disolvente biodegradable, además de ser usado para la síntesis de nuevos compuestos como por ejemplo de *para*-cimeno. Es usado en disolventes de resinas, pigmentos, tintas, en la fabricación de adhesivos, etc. También es utilizado por las industrias farmacéutica y alimentaria como componente aromático y para dar sabor, siendo usado, por ejemplo, en la obtención de sabores artificiales de menta y en la fabricación de dulces y goma de mascar.

Recientes estudios parecen indicar que el limoneno tiene efectos anticancerígenos, incrementa los niveles de enzimas hepáticas implicadas en la detoxificación de carcinógenos. Estudios en animales demuestran que el limoneno en la dieta reduce el crecimiento tumoral en mamíferos.

1.1.4 Costos del aceite de naranja. Los costos del aceite esencial de naranja varían dependiendo del proveedor. Para conocer dichos costos, en la actualidad, se realizó un sondeo y se solicitaron cotizaciones de diversas empresas distribuidoras de aceites esenciales, tanto en Colombia como en otros países; los resultados se presentan en la Tabla 1.

Empresa	Costo/kg	
	Aceite crudo	Aceite desterpenado
Fornasari Esencias S.R.L. (Argentina)	US \$3 + IVA	
Paraíso Natural - LIHUE- (Argentina)	US \$81 +IVA	
Factores y Mercadeos S:A: (Colombia)	US \$4,5 + IVA	US \$11,29 + IVA
Flavours and Cosmetics Ltda. FLAVCO (Colombia)		US \$12,51 + IVA US \$ 13,74 + IVA

Tabla 1. Costos de aceite esencial de naranja según cotizaciones

Como se puede observar, los aceites desterpenados aumentan su costo, es decir, el proceso de fraccionamiento les da un valor agregado tanto al aceite como a los terpenos extraídos. Esto se puede observar en los **Anexos B y C**.

1.1.5 Desterpenación y Rectificación del aceite de naranja. Fuera de la fragancia, el olor o sabor u otros atributos, se busca estabilidad o perdurabilidad de estas características en el tiempo y para lograrla se aplican procesos industriales que mejoran la calidad y aumentan el precio del aceite esencial. Algunos aceites tienen componentes con aromas desagradables o que contribuyen con su degradación, principalmente en la fracción volátil y de cola. Por ésta razón para mejorar su calidad, se fraccionan a presión reducida, eliminando así los componentes indeseables.

Los aceites esenciales crudos de cítricos contienen entre un 60 y un 90% de **terpenos** dependiendo de la variedad y de las condiciones del cultivo. Los terpenos son hidrocarburos que se oxidan fácilmente produciendo malos olores y notas de sabor acartonadas y terrosas que desmeritan la calidad en muy corto tiempo [1, 2, 4]. Así, los aceites de cítricos en general y el de naranja en particular, se someten a desterpenación, es decir, se le reduce la cantidad de los ya mencionados hidrocarburos terpénicos, para mejorar su aroma y su solubilidad en matrices acuosas y polares. Además el aceite adquiere un valor agregado a medida que se vuelve más estable y de mejor calidad.

1.2 DESTILACIÓN

Método que se usa para separar los componentes de una solución líquida, el cual depende de la distribución de estos componentes entre una fase de vapor y una fase líquida. El requisito básico consiste en que la composición del vapor sea diferente de la composición del líquido con el cual está en equilibrio en el punto de ebullición de este último [5, 6, 7, 8]. Depende de parámetros como:

- **El equilibrio líquido-vapor.** Se da cuando no hay cambios macroscópicos en la composición del sistema, ni transporte de materia de una fase a otra (igualdad de fugacidades parciales). Para una temperatura y presión dadas, en una mezcla multicomponente, el equilibrio se produce cuando los potenciales químicos de cada sustancia son iguales en ambas fases.
- **La temperatura.** influye en las presiones de vapor y en la cantidad de energía proporcionada al sistema, también influye en la composición del vapor y el líquido ya que ésta depende de las presiones del vapor.
- **La presión.** tiene directa influencia en los puntos de ebullición de los líquidos y por tanto en la destilación.
- **La composición.** es una consecuencia de la variación de las presiones de vapor, de la temperatura que fijan las composiciones en el equilibrio.
- **Punto de ebullición.** Temperatura de los compuestos a la que sus presiones de vapor igualan a la presión atmosférica, produciéndose la ebullición.

1.2.1 Hidrodestilación. En este método la carga está inmersa en el agua que se lleva a ebullición, los alambiques son sencillos y a menudo se calienta en un fuego abierto. En la hidrodestilación los componentes del aceite esencial forman una mezcla azeotrópica con el agua. La mayoría de los aceites esenciales no se mezclan bien con el agua en fase líquida. Así, después de la condensación, se separan por decantación. El período de destilación puede tomar de 15 a 30

minutos o más e influye no sólo en el rendimiento, sino también en la composición de sus extractos.

Durante la hidrodestilación la muestra es expuesta a temperaturas cercanas a 100°C, lo que puede conducir a cambios en los componentes termolábiles y el calentamiento prolongado en contacto con el agua puede dar lugar a la hidrólisis de ésteres, polimerización de aldehídos o descomposición de otros componentes.

Destilación por lotes (batch). En este tipo de destilación, primero se introduce líquido en un recipiente de calentamiento. La carga líquida se hierve lentamente y los vapores se extraen con la misma rapidez con que se forman, enviándolos a un condensador donde se recolecta el vapor condensado (destilado). La primera porción de vapor condensado es más rica en el componente más volátil. A medida que se procede con la vaporización, el producto vaporizado es más pobre en sus componentes más volátiles. La destilación discontinua con un destilador sencillo no conduce a una buena separación, salvo que la volatilidad relativa sea muy grande. En muchos casos se utiliza una columna de rectificación con reflujo para mejorar la eficacia de un destilador discontinuo [5, 6, 7, 8].

Destilación fraccionada (rectificación). Es una operación básica y común en la industria química y afines, que es utilizada fundamentalmente en la separación de mezclas de componentes líquidos. La principal diferencia que tiene con la destilación simple es el uso de una columna de fraccionamiento de cuyo diseño (tamaño, número de platos, tipo de relleno, diámetro, etc.) Depende en gran medida el éxito de la separación. La se facilita el intercambio de calor entre los vapores (que ceden) y los líquidos (que reciben). Ese intercambio produce una transferencia de masa, donde los líquidos con menor punto de ebullición se convierten en vapor, y los vapores con mayor punto de ebullición pasan al estado líquido. una alteración o cambio en la columna puede afectar directamente el funcionamiento y los resultados obtenidos en las pruebas. la eficacia de la separación depende de múltiples factores como la diferencia de los puntos de

ebullición de los componentes de la mezcla, la presión de trabajo, y otros parámetros fisicoquímicos de los componentes, por una parte, y del diseño y construcción del equipo por otra [5, 6, 7, 8].

1.3 Cienciometría

La cienciometría es un instrumento con el cual se miden la visibilidad y la circulación de los resultados de las investigaciones en el mundo. Suele ser llevada a cabo a través de la medida de las publicaciones científicas acerca de un tema en particular; usa técnicas matemáticas y estadísticas que permiten conocer el nivel de investigación de un tema en un determinado período de tiempo.

Para el análisis cienciométrico de este trabajo de investigación se empleó la base de datos *Scopus*. La búsqueda se realizó el día 3 de noviembre de 2009 para el periodo comprendido desde 1980 hasta la fecha (Tabla 2), como resultado observó que el tema de los aceites esenciales ha sido estudiado con interés en los últimos años y además en relación al tiempo muestra una tendencia creciente, lo cual permite ubicar el tópico dentro del contexto científico actual. La búsqueda se realizó con 3 ecuaciones diferentes:

1. Ecuación de búsqueda 1: TITLE-ABS-KEY(orange peel oil) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979
2. Ecuación de búsqueda 2: (TITLE-ABS-KEY(orange oil) AND TITLE-ABS-KEY(distillation)) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR

ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979.

3. Ecuación de búsqueda 3: (TITLE-ABS-KEY(citrus sinensis) AND TITLE-ABS-KEY(distillation)) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979

Ecuación de Búsqueda	Nº Artículos	Años con más publicaciones	Revistas con más publicaciones	Autores con más publicaciones
1	185 Artículos	2009 (19) 2008 (16) 2006 (14) 2003 (13) 1999 (12)	Journal of Agricultural and Food Chemistry (17) Journal of Supercritical Fluids (13) Journal of Essential Oil Research (7) Flavour and Fragrance Journal (6) Journal of Chromatography A (4)	Sawamura, M. (8) Vernon-Carter, E.J. (6) Raeissi, S. (6) Peters, C.J. (6) Beristain, C.I. (5)
2	48 Artículos	2008 (4) 2007 (4) 2006 (5) 2005 (6) 2004 (5)	Journal of Essential Oil Research (6) Journal of Chromatography A (4) European Food Research and Technology (3) Flavour and Fragrance Journal (3) Pesticide Science (3)	Furness, G.O. (3) Johnson, R.A. (3) Xu, J.B. (3) Bartley, J.P. (3) Schmidt, C.O. (2)
3	16 Artículos	2008 (2) 2007 (2) 2006 (3) 2004 (2) 2000 (2)	Flavour and Fragrance Journal (2) Journal of Agricultural and Food Chemistry (2) Journal of Chromatography A (2) Journal of Essential Oil Research (2) Archivos Latinoamericanos De Nutricion (1)	Saiano, F. (2) Palazzolo, E. (2) Tusa, N. (2) Shang, E. (1) Schreiber, K. (1)

Tabla 2. Resultados encontrados sobre la actividad científica acerca de destilación y fraccionamiento de aceite de naranja. En la base de datos Scopus. Noviembre 3 de 2009.

La información más detallada sobre la relación del número de artículos publicados por año se encuentra en el **Anexo D**, al final del libro, en las gráficas 2, 3 y 4, que muestran el comportamiento y la tendencia de publicación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se inicia con la recolección del material vegetal (cáscaras de naranja), se procede a la extracción del aceite crudo por hidrodestilación, luego se fracciona, se preparan y se llevan muestras de las fracciones al laboratorio de cromatografía, se analizan resultados teniendo en cuenta el contenido de limoneno en las muestras y se toman decisiones respecto a las condiciones de operación para finalmente elaborar el manual de procedimiento, así:

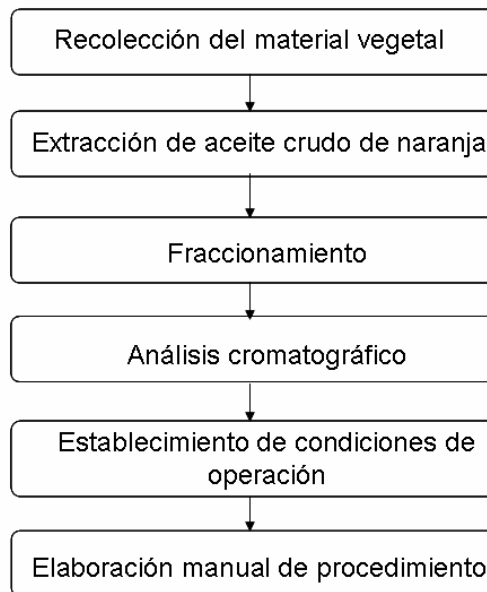


Figura 3. Metodología de la parte experimental del proyecto

2.1 RECOLECCIÓN DEL MATERIAL VEGETAL.

Las cáscaras de naranja se obtuvieron de las ventas de jugo ubicadas en la entrada de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. Se llevaron al centro de investigación (CENIVAM), se pesaron y se dejaron en humedad (remojo) por un periodo de 20 horas; este último paso ha mostrado experimentalmente un aumento en el rendimiento del proceso.

2.2 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA.

Se realizó por hidrodestilación en un equipo móvil (Figura 4), para una carga aproximada de 100 kg. Este proceso tiene una duración de aproximadamente 4 horas durante las cuales se recoge el aceite en un recipiente Florentino, luego se separa del agua por decantación y se almacena refrigerado. Al inicio, la condensación de los volátiles (metabolitos secundarios) se hizo con un condensador tipo radiador, de cobre, pero debido a que el aceite esencial de naranja es abrasivo se presentó contaminación con sales de cobre en el producto; de manera que se procedió a hacer las siguientes extracciones usando un condensador de tubos y carcasa, de acero inoxidable.



Figura 4. Equipo de hidrodestilación móvil

2.3 FRACCIONAMIENTO (RECTIFICACIÓN).

Se realizó con un equipo de la compañía B/R Instrument, para micro- destilación de alta eficiencia (*B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation*) (Figura 5).

En el manual de procedimiento (**Anexo A**), se encuentra la descripción detallada del equipo, de sus partes y del montaje general del proceso.

El procedimiento tiene una duración de entre 3 y 4 horas, además del tiempo de purga tanto al inicio (30 min.) como al final de la prueba (1h.), esto con el fin de evitar impurezas en las fracciones.

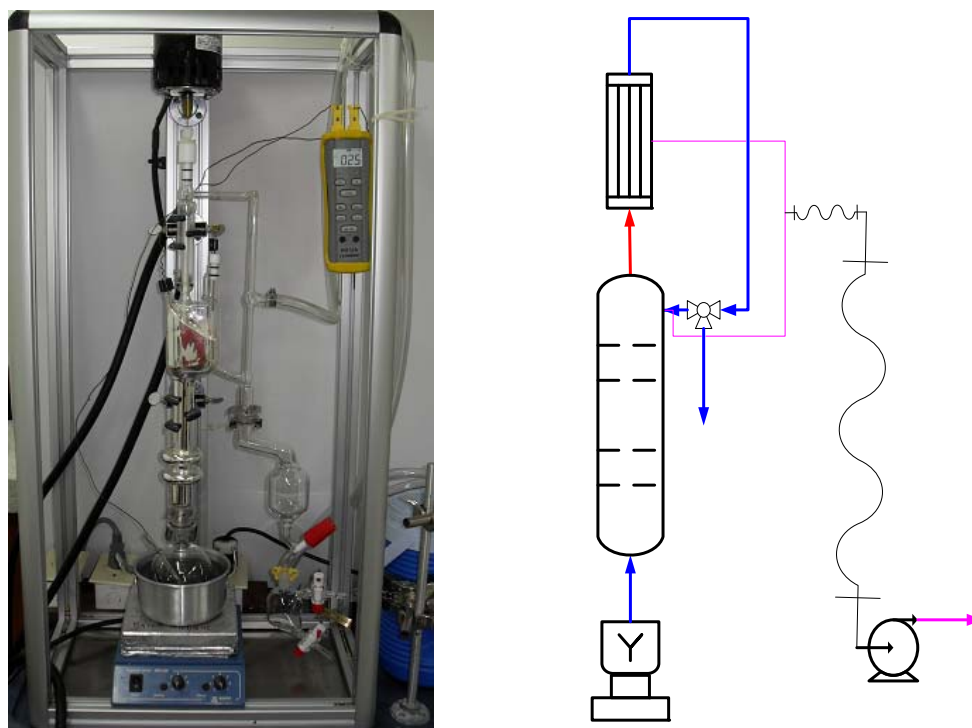


Figura 5. Equipo de destilación fraccionada *B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation* – gráfica general del equipo

En esta parte del proyecto se realizaron varias pruebas para observar el comportamiento del equipo y del aceite a diferentes condiciones de operación, con el fin de encontrar las condiciones a las cuales se obtiene de manera eficiente limoneno con alto porcentaje de pureza (98%). Para empezar, las pruebas fueron realizadas a diferentes presiones (0.9, 15, 30 y 50 Torr), para definir la más adecuada, es decir, a la que las temperaturas de ebullición de los compuestos fueran considerablemente más bajas que a presión atmosférica, para evitar degradación térmica del aceite; la presión que permitiera buena separación con un

mínimo escape de volátiles hacia la trampa de la bomba. Una vez fija la presión de operación, se realizaron pruebas para establecer un reflujo y mantenerlo durante todo el proceso. Luego de algunas pruebas se observó que para 2 giros de la válvula de reflujo (Figura 6), desde la marca de inicio, el reflujo es eficiente y mejora la separación; así se decidió fijar en ese punto dicha variable.

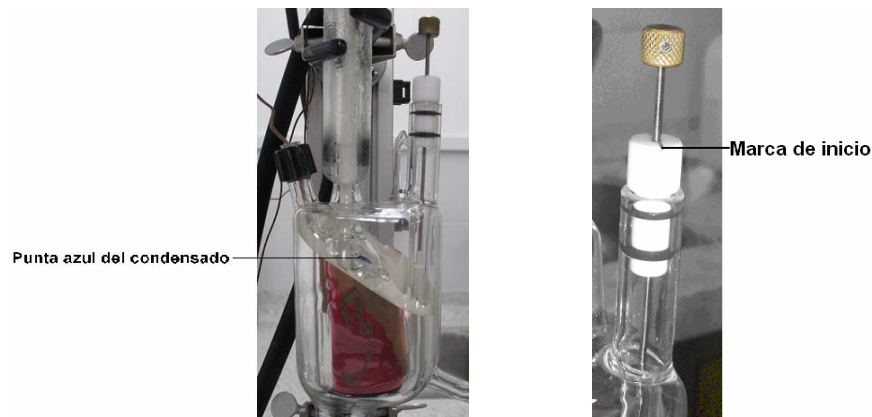


Figura 6. Válvula de reflujo

Teniendo ya dos de las variables fijas (P y reflujo), se procedió a encontrar el intervalo de temperatura, tanto en el balón de alimento como en el tope de columna, al que se puedan extraer las diferentes fracciones, resaltando el punto en el cual se obtiene la fracción rica en limoneno.

Con el fin de probar la reproducibilidad del proceso se procedió a realizar una última sección de pruebas, a las condiciones de operación establecidas, observando que los resultados se mantuvieran, estuvieran estrechamente relacionados entre si y efectivamente se reprodujeran de prueba a prueba. El proceso de fraccionamiento estandarizado se encuentra descrito detalladamente en el manual de procedimiento realizado (**Anexo A**).

2.4 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

2.4.1 GC-MS. Se tomaron las fracciones extraídas, junto con los residuos tanto del balón (aceite desterpenado), como de la trampa de la bomba, se prepararon las muestras (50 μ L de fracción, se aforó a 1 mL con diclorometano) y se enviaron al Laboratorio de Cromatografía.

El análisis se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), en un equipo *Agilent Technologies 6890 Plus Series GC System* acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5973 Network, Mass Selectivity Detector* (Figura 8), equipado con un puerto de inyección *split/splitless* (250 °C, relación de *split* 30:1), un inyector automático *Agilent Technologies 7893* y un *autosampler Agilent Technologies 7863 Series*. La columna empleada fue una capilar apolar DB5-MS (*J&W Scientific Folsom, CA, EE.UU*) de 60 m x 0.25 mm, D.I x 0,25 mm, df, con fase estacionaria de 5%- fenil-poli(metilsiloxano). El gas de arrastre empleado fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 16.47 psi. Las temperaturas de la cámara de ionización y de la línea de transferencia se mantuvieron a 230 °C y 285 °C respectivamente. La temperatura del horno se programó de 45 °C (5 min) @4 °C/min hasta 150 °C (2 min) @5 °C/min hasta 250 °C (5 min) @ 10 °C/min hasta 275 °C (15 min). Los espectros de masas fueron obtenidos utilizando ionización por impacto con electrones (EI) con energía de 70 eV. Los espectros de masas y corrientes iónicas reconstruidas (TIC) fueron obtenidos utilizando un analizador cuadrupolar, por medio de barrido automático de frecuencia (*full scan*), en el rango de masas de *m/z* 40-350. Los datos cromatográficos fueron adquiridos y procesados con el sistema de datos *Hewlett-Packard MSChemStation* incluyendo bases de datos *Adams* (2004), *NIST02* (2005) y *Wiley7n* (2002).



Figura 7. Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 Plus Series GC System acoplado a un detector selectivo de masas Agilent Technologies MSD 5973 Network

2.4.2 Identificación. Se utilizaron criterios cromatográficos (tiempos e índices de retención) y espectroscópicos (comparación de espectros de masas con los de sustancias patrón o de bases de datos espectrales) para establecer la identidad de los componentes de los aceites y fracciones bajo estudio. Para algunas sustancias la identificación fue tentativa porque se carecía del patrón correspondiente. El cálculo del índice de retención se realizó con la Ecuación 1.

$$I_k = 100n + 100 \frac{t_{Rk} - t_{Rn}}{t_{RN} - t_{Rn}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

I_k : Índice de retención del compuesto de interés;

n : Número de átomos de carbono del n -alcano que eluye antes del compuesto de interés;

N : Número de átomos de carbono del n -alcano que eluye después del compuesto de interés;

t_{Rx} : tiempo de retención del compuesto de interés;

t_{Rn} y t_{RN} : tiempos de retención de n -alcanos que eluyen antes y después del compuesto x .

2.4.3 Cuantificación (estándar externo).

Para la cuantificación de la cantidad de limoneno de las fracciones y el residuo de aceite esencial obtenidos se utilizó patrón certificado de limoneno al 96% como estándar externo y tetradecano como estándar interno. El segundo se utilizó para encontrar la cantidad aproximada (partes por millón) de limoneno presente en las fracciones respecto a la concentración conocida de tetradecano (empleando la relación de áreas) para luego fijar el intervalo de concentraciones para hacer la curva de calibración y el primero se utilizó para realizar la curva de calibración del equipo y encontrar la concentración corregida de limoneno (partes por millón, ppm) para cada muestra analizada.

El análisis se realizó por cromatografía de gases en un equipo *Agilent Technologies 5890 Plus Series GC System* con detector FID, equipado con un puerto de inyección *split/splitless* (250 °C, relación de *split* 30:1), un inyector automático *Agilent Technologies 7893* y un *autosampler Agilent Technologies 7863 Series*. La columna de separación fue capilar apolar DB-5 (*J&W Scientific Folsom, CA, EE.UU*) de 30 m x 0.25 mm, D.I x 0,25 mm, df, con fase estacionaria de 5%- fenil-poli(metilsiloxano). El gas de arrastre empleado fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 16.47 psi. La temperatura del horno se programó de 45 °C (5 min) @4 °C/min hasta 150 °C (2 min) @5 °C/min hasta 250 °C (5 min) @ 10 °C/min hasta 275 °C (15 min).

Los datos fueron adquiridos y procesados en el sistema *ChemStation HP 5890*.

Para los cálculos con tetradecano se emplearon las ecuaciones 2 y 3.

$$C_{tet} = (5\mu L_{tet} / 1mL_{sln}) * \rho_{tet} \quad \text{Ec. 2}$$

$$C_{lim} = (A_{lim} / A_{tet}) * C_{tet} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde,

C_{tet} , es la concentración de tetradecano en la muestra;

ρ_{tet} , es la densidad del tetradecano (0,76 g/cm³);

C_{lim} , es la concentración de limoneno en la muestra;

A_{lim} , es el área del pico correspondiente al limoneno;

A_{tet} , es el área del pico correspondiente al tetradecano.

Para la curva de calibración se prepararon soluciones de concentraciones a saber: 4300, 11500, 18300, 30500, 35000, 45000, y 87200 ppm. Se graficó el área cromatográfica *versus* la concentración respectiva. Las fracciones a cuantificar fueron analizadas en el cromatógrafo bajo las mismas condiciones operacionales.

2.5 BALANCE DE MASA.

Se aplicó la ecuación 4 para realizar el balance de masa global. La información de la masa tanto inicial como de las fracciones se calculó con la balanza y la masa perdida durante el proceso se calculó por la diferencia entre la masa total inicial de aceite crudo y la masa total de las fracciones incluyendo el residuo del balón (aceite desterpenado).

$$m_i = \Sigma m_f + m_p + m_R \quad \text{Ec. 4}$$

Donde,

m_i , es la masa inicial de aceite crudo (g);

Σm_f , es la suma de las masas de las fracciones (g);

m_p , es la masa que se pierde durante el proceso (g);

y m_R , es la masa del residuo (aceite desterpenado) (g).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 EXTRACCIÓN Y RENDIMIENTO DEL AE DE NARANJA

Inicialmente el aceite de naranja obtenido, tenía una coloración verdosa, por contaminación con sales de cobre provenientes del condensador que se venía utilizando, para lo cual se decidió limpiar con carbón activado. Posteriormente, se realizaron extracciones utilizando un condensador de tubos y carcasa, de acero inoxidable, el cual eliminó por completo la contaminación que se estaba presentando y el aceite obtenido tenía la apariencia normal del aceite de naranja extraído con esta técnica, esto es, líquido de color amarillo tenue, de olor agradable (característico de la fruta), menos denso que el agua.

El rendimiento obtenido en las extracciones estuvo dentro de un intervalo de 0.11 y 0.2 mL de aceite/kg de cáscaras. Se comprobó que un tiempo de remojo (~ 20h) de las cáscaras previo a la hidrodestilación aumenta el rendimiento de la extracción.

3.2 FRACCIONAMIENTO (RECTIFICACIÓN).

De los 132 g de aceite crudo usados se obtuvo en promedio una fracción rica en limoneno (98%) de 16 g, junto con otras fracciones (73 g promedio) de alto contenido del mismo (pero no el deseado) y un residuo de fondo que en éste caso es el aceite de naranja destemperado (42 g en promedio).

Luego del proceso de rectificación la apariencia del aceite cambió considerablemente, el color amarillo, antes tenue, se intensificó, su olor se tornó más suave y dulce; las fracciones fueron incoloras y tuvieron olores característicos diferentes que dependieron de los compuestos presentes en ellas.

A partir de las pruebas realizadas, se observó que independientemente del número de fracciones que se decida tomar antes o después de la fracción deseada, las condiciones de presión (P) y temperatura (T) de equilibrio para obtener alta concentración de limoneno siguen siendo las mismas y es durante ese equilibrio que realmente se obtiene limoneno al 98% de pureza.

Dichas condiciones son:

P= 15 Torr

m= 132 g de aceite de naranja crudo

Agitación= posición 3 en la escala del agitador.

Calor= calentar desde $T_1 = 23^\circ\text{C}$ hasta $T_1 = 77^\circ\text{C}$ (lentamente como lo describe el proceso Anexo A).

Reflujo= 2 giros desde el punto de partida señalado.

La fracción rica en limoneno se retiró cuando $74^\circ\text{C} < T_1 < 75^\circ\text{C}$ y $68^\circ\text{C} < T_2 < 70^\circ\text{C}$.

Así pues, ésta fase permitió fijar las condiciones de operación que se registran en el manual de procedimiento (Anexo A) y proceder a su elaboración.

Análisis cromatográfico

3.2.1 GC-MS. Permite realizar la identificación tentativa de los compuestos presentes tanto en el aceite crudo como en sus fracciones y además observar su cantidad relativa, lo cual mostró que el método empleado es útil para la extracción de limoneno con alta pureza, puesto que la cantidad del mismo en la fracción fue alta y en el residuo disminuyó respecto al aceite crudo inicial. Los compuestos presentes e identificados por GC-MS en el aceite de naranja crudo, extraído por hidrodestilación, en la fracción rica en limoneno y en el residuo (aceite destemperado), se encuentran registrados en la Tabla 3, junto con sus índices de retención, su cantidad relativa (%) y en su orden de elución en la columna DB-

5MS. Los perfiles cromatográficos correspondientes a cada muestra se ilustran en las Figuras 8, 9 y 10, respectivamente.

Pico Nº	Compuestos	Indices de retención	Cantidad relativa (%)		
			AE crudo	Fracción	Residuo
1	<i>alfa</i> -Tujeno	929	-----	-----	-----
2	<i>alfa</i> Pineno	936	2,360	-----	-----
3	Sabineno	978	2,851	0,173	0,399
4	<i>beta</i> Pineno	984	1,066	-----	0,143
5	Mirceno	992	6,870	0,641	2,727
6	n-Octanal	1006	2,012	-----	0,791
7	<i>delta</i> -2-Careno: <i>alfa</i> Terpineno	1021	0,522	-----	-----
8	Limoneno	1048	58,873	98,331	48,480
9	(E) <i>beta</i> Ocimeno	1052	0,695	-----	0,650
10	<i>gamma</i> Terpineno	1065	2,163	0,154	2,230
11	n-Octanol	1074	2,850	0,143	3,923
12	Terpinoleno	1091	0,382	-----	0,553
13	Benceno, 1 metil-4-(1-metiletetil); Paracimeno	1096	-----	-----	0,086
14	Linalool	1106	7,968	0,557	10,643
15	Nonanal	1109	0,363	-----	0,437
16	(E)-4,8-Dimetil1,3,7-Nonatrieno:	1116	0,123	-----	0,263
17	<i>trans</i> -p-menta-2,8-Dienol	1129	0,140	-----	0,507
18	2-Ciclohexen-1-ol, 1-metil-4-(1-metiletetil)-, <i>trans</i>	1132	-----	-----	0,097
19	Oxido de limoneno (cis)	1140	-----	-----	0,272
20	<i>cis</i> -p-Menta-2,8-dien-1-ol	1143	0,215	-----	0,700
21	Citronelal	1156	0,257	-----	0,588
22	Nonanol	1173	-----	-----	1,053
23	Terpinen-4-ol	1190	1,545	-----	3,217
24	Octanoato de etilo	1197	-----	-----	0,368
25	<i>alfa</i> -Terpineol	1204	1,932	-----	3,894
26	Decanal	1210	1,479	-----	3,026

27	<i>trans</i> -Carveol	1226	-----	-----	0,828
28	Citronelol	1228	0,431	-----	1,720
29	<i>cis</i> -Carveol	1239	-----	-----	0,438
30	Neral	1243	0,382	-----	0,917
31	Carvon	1250	0,515	-----	-----
32	Geraniol	1252	-----	-----	1,773
33	Decenal (2E)	1265	-----	-----	0,084
34	Geranial	1271	0,368	-----	1,540
35	Ciclooctano; n-Decanol	1274	0,253	-----	1,636
36	Isoforona (=3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona)	1278	-----	-----	0,156
37	Perilal aldehído	1285	-----	-----	0,386
38	Timol	1291	-----	-----	0,373
39	Limonen-10-ol	1297	-----	-----	0,481
40	Perilal alcohol	1306	-----	-----	0,201
41	Tridecanal	1310	-----	-----	0,189
42	Citronenil-acetato	1350	-----	-----	0,138
43	Acetato de <i>alfa</i> -terpinenilo; Canfeno	1352	-----	-----	0,246
44	Acetato de nerilo	1359	-----	-----	0,339
45	Acetato de geranilo	1378	-----	-----	0,145
46	<i>alfa</i> -copaeno	1387	-----	-----	0,279
47	Isobutanoato de heptilo; Acido propanoico; butanoato de octilo	1389	-----	-----	0,341
48	<i>beta</i> - Elemeno	1398	0,145	-----	0,302
49	Tetradecano	1404	-----	-----	-----
50	Acetato de decilo; Diisodecil éter	1409	-----	-----	0,164
51	Dodecanal	1414	0,343	-----	0,792
52	Cariofilleno (E)	1436	0,285	-----	0,638
53	<i>alfa-trans</i> -Bergamoteno	1443	-----	-----	0,107
54	Beta-copaeno	1445	-----	-----	0,197
55	Farneseno (Trans -beta)	1456	-----	-----	0,152

56	Aromadendreno (allo); 1H- Cicloprop[e]azuleno, decahidro- 1,1,7-trimetil	1461	-----	-----	0,175
57	<i>alfa</i> -humuleno	1471	-----	-----	0,107
58	Ciclo dodecano; n-Dodecanol	1476	-----	-----	0,143
59	<i>gamma</i> Muuroleno; Naftaleno	1489	2,227	-----	0,107
60	Germacreno D	1495	-----	-----	0,215
61	<i>beta</i> -selineno	1497	-----	-----	0,340
62	Valenceno	1507	-----	-----	4,531
63	<i>alfa</i> -selineno	1511	0,226	-----	0,302
64	<i>beta</i> -Bisaboleno	1514	-----	-----	0,176
65	<i>delta</i> -cadideno	1528	-----	-----	0,388
66	Selineno (7- <i>epi-alfa</i> -); <i>alfa</i> - Panasineno	1536	0,159	-----	0,480
67	Nerolidol (E)	1565	-----	-----	0,099
68	Acido hexanoico, Octil ester	1583	-----	-----	0,136
69	Oxido de cariofileno	1599	-----	-----	0,187
70	Intermedeol	1684	-----	-----	0,250
71	<i>beta</i> -sinensal	1699	-----	-----	0,346
72	<i>alfa</i> -sinensal	1756	-----	-----	0,211
73	Nootkatona	1824	-----	-----	0,239
74	Acido n-hexadecanoico	1957	-----	-----	0,162

Tabla 3. Composición de aceite de naranja crudo, fracción y residuo.

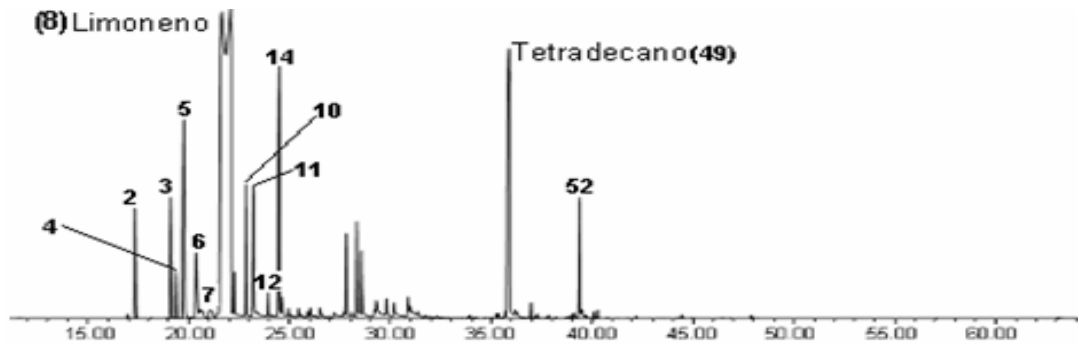


Figura 8. Cromatograma del AE de naranja crudo

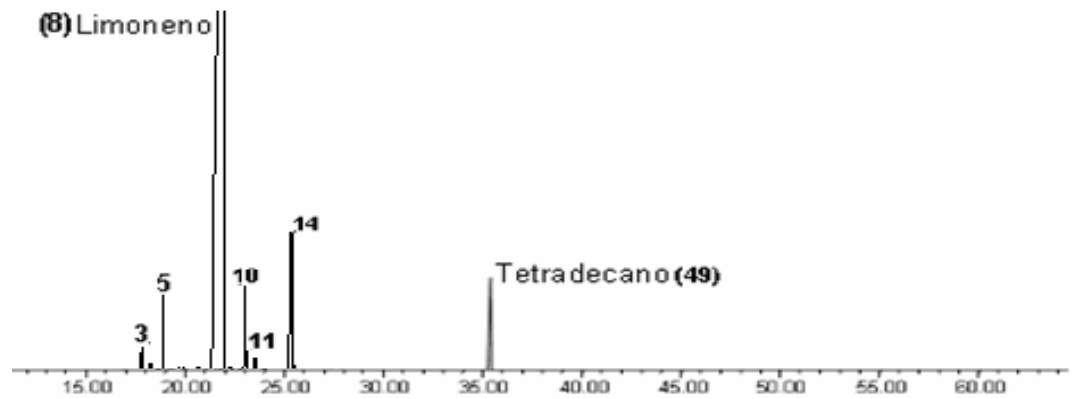


Figura 9. Cromatograma de la fracción rica en limoneno

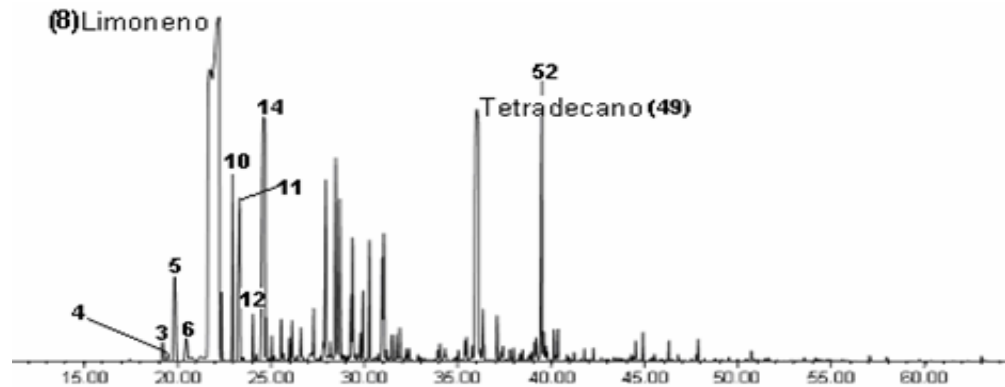


Figura 10. Cromatograma del residuo (aceite desterpenado)

Es importante mencionar, que durante el proceso se obtuvieron otras fracciones ricas en limoneno, con concentraciones más bajas que la deseada. Se realizó la

identificación tentativa de sus compuestos y resultados se presentan en el **Anexo E**, junto con los de los residuos (aceite desterpenado). En el mercado pueden ser de interés todas las fracciones junto con el aceite de residuo, siendo éste el de mayor valor agregado después del fraccionamiento.

Esta etapa permitió observar si las decisiones tomadas en cuanto a las condiciones de operación contribuían a alcanzar una alta concentración de limoneno en las fracciones.

3.2.2 Cuantificación (estándar externo).

La cuantificación de la cantidad de limoneno (ppm) presente en las fracciones obtenidas con la desterpenación y el aceite desterpenado (residuo), se realizó con el proceso descrito en la sección 2.4.3.

La curva de calibración empleada se reporta en la figura 11, junto con la ecuación de la recta (ecuación 5).

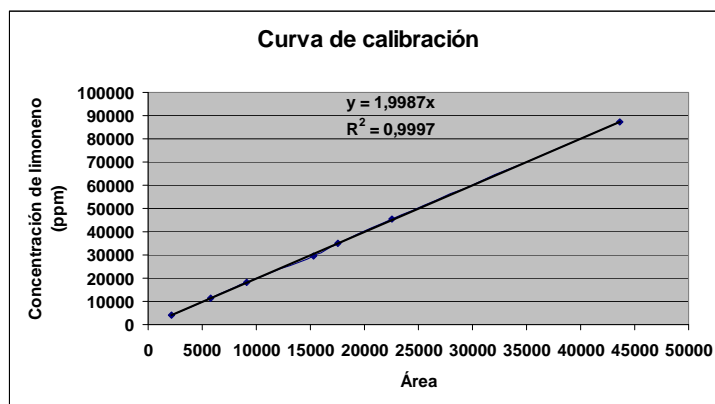


Figura 11. Curva de calibración para la cuantificación de limoneno en las fracciones obtenidas del aceite esencial de naranja. Columna DB-5 (30m). Detector de ionización en llama (FID).

Observando el área correspondiente al limoneno, en cada Cromatograma, se determinó el contenido del mismo para cada fracción (ppm), reemplazando en la ecuación de la recta (Ec. 5) que resulta de la regresión lineal aplicada a los puntos obtenidos para la curva de calibración y los resultados se reportan en las tablas 4, 5 y 6.

$$Y = 1.9987x$$

Ec. 5

	Area	Concentración de limoneno (ppm)
F 1-1	17546,4	35069,99
F 2-1	26762,7	53490,61
F 3-1	21049,9	42072,44
F 4-1	24642,8	49253,56
F 5-1	21039	42050,65
F 6-1	31472,1	62903,29
F 7-1	35445,8	70845,52
F 8-1	27747,6	55459,13
F 9-1	18774,2	37523,99
F 10-1	27461	54886,30
Rb 1	20739,9	41452,84

Tabla 4. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 1

	Area	Concentración de limoneno (ppm)
F 1-2	19559	39092,57
F 2-2	25065,8	50099,01
F 3-2	27857,5	55678,79
F 4-2	22510,5	44991,74
F 5-2	37596,5	75144,12
F 6-2	19059,2	38093,62
Rb 2	16971,1	33920,14

Tabla 5. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 2

	Area	Concentración de limoneno (ppm)
F 1-3	2479,78	4956,33
F 2-3	3608,93	7213,16
F 3-3	7087,30	14165,38
F 4-3	3874,60	7744,16
F 5-3	3947,22	7889,31
Rb 3	5865,02	11722,42

Tabla 6. Concentración de limoneno (ppm) en las fracciones de la prueba 3

3.3 Balance de masa.

Las masas medidas se reportan en las tablas 7, 8 y 9, junto con los resultados del balance de masa calculado con la ecuación 2, mencionada en la sección 2.5, para cada prueba reportada. Se sombrea con color rosa la fracción con mayor contenido de limoneno de cada prueba.

Fracción	Masa (g)
F1-1	5,547
F2-1	5,551
F3-1	3,952
F4-1	10,078
F5-1	16,240
F6-1	11,955
F7-1	13,084
F8-1	3,662
F9-1	9,882
F10-1	5,777
Residuo	44,730
Total	130,459

Tabla 7. Masa de cada fracción de la prueba 1

M. inicial (g)	132,74	M. perdida (g)	2,281
----------------	--------	----------------	-------

Fracción	Masa (g)
F1-2	1,490
F2-2	18,278
F3-2	9,369
F4-2	38,953
F5-2	15,939
F6-2	11,394
F7-2	15,752
Residuo	20,481
Total	131,657

Tabla 8. Masa de cada fracción de la prueba 2

M. inicial (g)	132,74	M. perdida (g)	1,083
----------------	--------	----------------	-------

Fracción	Masa (g)
F1-3	8,442
F2-3	32,662
F3-3	9,652
F4-3	21,992
F5-3	16,727
Residuo	41,113
Total	130,588

Tabla 9. Masa de cada fracción de la prueba 3

M. inicial (g)	132,74	M. perdida (g)	2,152
----------------	--------	----------------	-------

En cada paso del proceso se realizó la medición de la masa tanto del aceite crudo como de las fracciones y el residuo, para posteriormente realizar los balances correspondientes, respetando la ley de conservación de la masa.

La masa perdida se debe por a que la bomba absorbe algunos volátiles en el momento que induce el vacío y a demás a que parte del aceite y fracciones se adhieren al equipo durante el proceso.

CONCLUSIONES

- ✓ Se realizó el manual de procedimiento para el aislamiento de limoneno al 98% de pureza, a partir de aceite crudo de naranja, el cual permite conocer paso a paso el proceso a seguir hasta alcanzar dicho fin y facilita la realización del mismo ya que lo estandariza para que posteriormente quien lo utilice, siguiendo los lineamientos planteados en el, pueda obtener buen rendimiento en el fraccionamiento y lograr alta eficiencia del equipo.
- ✓ En proceso de destilación fraccionada, en discontinuo y a presión reducida permitió satisfactoriamente la destierpenación del aceite esencial de naranja puesto que el contenido de terpenos presentes en el aceite bajó a un 48,5% y adquirieron mayor importancia compuestos oxigenados, que antes no se percibían por su baja concentración.
- ✓ Del proceso de extracción y rectificación del aceite esencial de naranja, se obtienen diferentes productos de interés, además el proceso es amigable con el ambiente en la medida que no tiene desechos finales, esto porque el residuo de la extracción del aceite puede usarse como material para el compostaje.
- ✓ Se establecen las condiciones de operación del equipo de destilación fraccionada *B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation* ($P= 15$ Torr; $74^{\circ}\text{C}<T_1<75^{\circ}\text{C}$ y $68^{\circ}\text{C}<T_2<70^{\circ}\text{C}$, reflujo de 2 giros desde la marca de inicio), para la obtención de limoneno de alta pureza (98%), otras fracciones con alto contenido de limoneno y aceite con menor cantidad de monoterpenos (más estable).

RECOMENDACIONES

- Se recomienda ampliar los estudios acerca del aceite esencial de naranja en Colombia. Realizar un paralelo en la efectividad y rendimiento de las diversas formas de extracción que pueden emplearse, para implementar el que permita obtener mayor cantidad de aceite, para posteriormente rectificarlo.
- Se recomienda realizar el escalamiento y modelamiento a nivel industrial al proceso de destilación fraccionada del aceite de naranja para la obtención de limoneno de alto porcentaje de pureza y la apertura al mercado de los productos obtenidos con dicho proceso.
- Se recomienda hacer un estudio social, técnico y económico para implementar el proceso a nivel industrial en Colombia, si es necesario crear una empresa con ese fin y además una comercializadora que se encargue de la distribución de los productos.

BIBLIOGRAFÍA

1. JIROVETZ, L.; BUCHBAUER, G. *Processing, Analysis and application of Essential Oils*. Har Krishan Bhalla & Sons. Dehradun, India. 2005. Pág.1,2, 21-23, 115-117,125,126, 258,259.
2. LUNA BERBESÍ, Hermann Alberto. Obtención, caracterización y estudio de la destilación del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*). Bucaramanga, 2007. Tesis de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico Químicas.
3. BAERHEIM, A.; SCHEFFER, J.J.C. Essential Oils and Aromatic Plants. Proceedings of the 15th International Symposium on Essential Oils. Netherlands. Julio 19-21. 1984. Pág 107-116, 224.
4. GUENTHER, E; ALTHAUSEN, D. *The Essential Oils*. Volumen II. Capítulo I. *Hydrocarbons*. Robert E. Publishing Company. Malabar, Florida. 1949. Pág. 22 – 26.
5. TREYBAL, R. Operaciones de Transferencia de Masa. Segunda Edición. Capítulo 9. Destilación. McGraw-Hill.
6. McCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Cuarta Edición. Capítulo 18. Destilación. McGraw-Hill. 1991.
7. GEANKOPLIS, C. Procesos de transporte y Operaciones unitarias. Tercera Edición. Capítulo 11. Procesos de separación vapor-líquido. (CECSA) Continental, S.A. Méjico. 1998.
8. PERRY, R.; GREEN, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Tomo II. Segunda Parte. Sección 13. Distillation. McGraw-Hill. New York. 1999.
9. CONDE MARTINEZ, Natalia E. Aislamiento de la Carvona presente en el aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown por destilación fraccionada a presión reducida. Bucaramanga, 2008. Tesis de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias.

10. CHACÓN ARIAS, Olga Patricia. Plan de negocio para el cultivo, producción y comercialización de aceites esenciales crudos derivados de plantas aromáticas, para la unidad productiva ubicadas en Quindío. Bucaramanga, Diciembre de 2007. Tesis de grado (Ingeniero Industrial). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico Mecánicas.
11. GARCÍA VELÁSQUEZ, Duvier Antonio. Plan de negocios para la extracción de Aceites Esenciales de limoncillo (*Cymbopogon citratos*) y citroneta (*Cymbopogon nardos*) en el norte de Caldas. Manizales, 2004. Especialización en gestión de proyectos. Universidad Nacional - Sede Manizales. Facultad de ciencias y administración.

**ANEXO A. MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE
LIMONENO AL 98% DE PUREZA A PARTIR DE ACEITE ESENCIAL DE
NARANJA**

MARTHA CECILIA MATIZ CASTRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

CONTENIDO

	Pág.
PRESENTACIÓN	3
DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	4
1. BALÓN DE ALIMENTO	5
2. SISTEMA DE CALENTAMIENTO	5
3. COLUMNA DE DESTILACIÓN	5
4. CONDENSADOR	6
4.1. Baño de recicló de agua	6
5. AGITADOR	7
6. MOTOR	7
7. VÁLVULA DE REFLUJO	7
8. SISTEMA DE RECOLECCIÓN	8
8.1. Parte A	8
8.2. Parte B	8
9. SISTEMA DE VACÍO	9
9.1. Punto de succión	9
9.2. Trampa	10
9.3. Bomba de alto vacío	10
9.4. Válvula de control del vacío	11
9.5. Manómetro	11
9.6. Válvula de despresurización	11
10. TERMÓMETRO	12
DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO	14
1. CONDICIONES INICIALES	14
2. CONDICIONES DE OPERACIÓN	14
3. PROCEDIMIENTO	15
BIBLIOGRAFÍA	20

PRESENTACIÓN

Este manual va dirigido a las personas interesadas en el proceso de aislamiento de limoneno con alto porcentaje de pureza a partir de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*). A través de sus páginas se explican en lenguaje sencillo el procedimiento, equipo y montaje empleados; además enseña las variables, las condiciones de operación, observaciones y ajustes que se deben efectuar antes, durante y después de la realización del proceso, que en conjunto determinan su calidad y efectividad.

Leyendo el manual el usuario entenderá cómo se realiza cada paso del proceso en forma detallada. Aprenderá las prácticas de cuidado, asepsia y manejo del equipo que le ayudarán a hacer uso correcto del mismo de manera que su utilización se haga eficiente.

MANUAL DE PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE LIMONENO AL 98% DE PUREZA A PARTIR DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El proceso se realiza con un equipo de la compañía B/R Instrument para microdestilación de alta eficiencia (*B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation*)

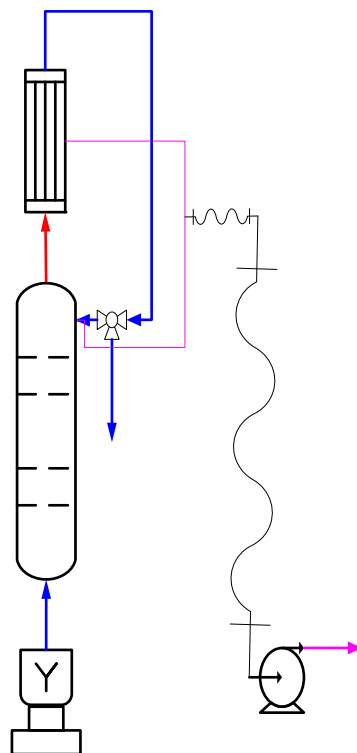


Figura 1. Equipo de destilación fraccionada *B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation*

La destilación fraccionada en este caso y con este equipo se realiza por lotes (batch), a presión reducida para aislar limoneno, que es un monoterpeno y el compuesto mayoritario del aceite esencial de naranja, con un alto porcentaje de pureza (98%).

El equipo y montaje con que se realiza el proceso consta de:

1. **BALÓN DE ALIMENTO:** en éste se introduce la muestra inicial, de aceite esencial de naranja crudo. Posee una barra magnética de agitación.



Figura 2. Balón de alimento y pinza para fijarlo a la columna

2. **SISTEMA DE CALENTAMIENTO:** consta de una plancha de calentamiento y agitación, un recipiente con aceite mineral y 1 agitador magnético.



Figura 3. Sistema de calentamiento

3. **COLUMNA DE DESTILACIÓN:** de 20 cm de altura, 7 mm de diámetro y 30 platos teóricos recubierta con una banda de teflón, de la casa *B/R Instrument*.



Figura 4. Columna de destilación

4. **CONDENSADOR:** tiene como medio de enfriamiento agua a baja temperatura (2°C).



Figura 5. Condensador

- 4.1. **Baño de reciclo de agua:** para recircular agua fría (2°C) por el condensador.



Figura 6. Baño de reciclo de agua

5. **AGITADOR:** a lo largo de la columna con el fin de aumentar el área de contacto líquido-vapor.
6. **MOTOR:** de industrias Fasco, con un intervalo de 2500 a 3000 rpm para impulsar el agitador.



Figura 7. Motor

7. **VÁLVULA DE REFLUJO:** (manual) para manejo del reflujo y recolección de fracciones obtenidas.

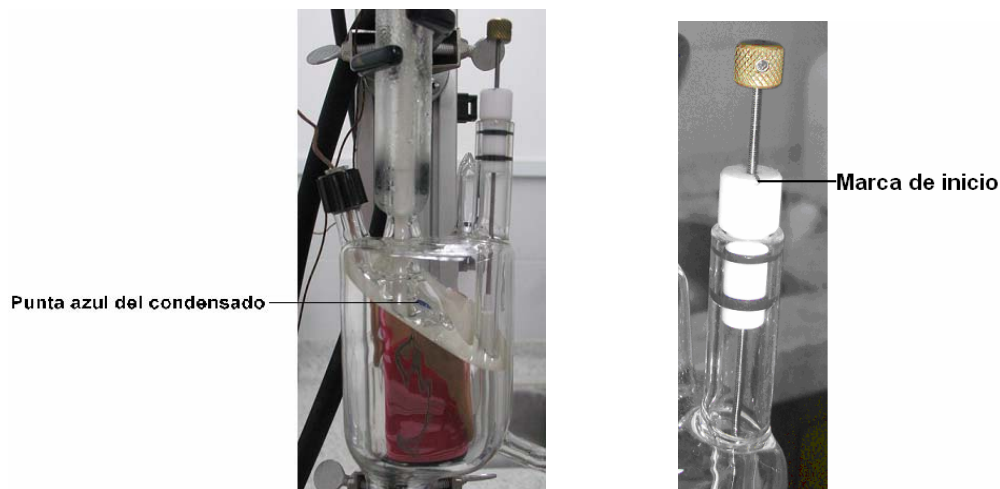


Figura 8. Válvula de reflujo

8. **SISTEMA DE RECOLECCIÓN:** consta de dos partes:

8.1. **Parte A:** Recibe la fracción luego de abrir la válvula de reflujo y la deja pasar hacia la parte B. Tiene una válvula manual que permite sellar el sistema de vacío mientras se remueve la parte (B) y sigue recibiendo la nueva fracción.



Figura 9. Parte A. Sistema de recolección

8.2. **Parte B:** Tiene 2 válvulas manuales, la primera (B1) que permite la entrada de aire para eliminar el vacío en esta parte y poder removerla

en el momento en que cambian las temperaturas (T_1 y T_2) y se hace necesario recolectar una nueva fracción. Luego la segunda (B2) se abre para trasladar la fracción ya obtenida al recipiente en el cual será almacenada.

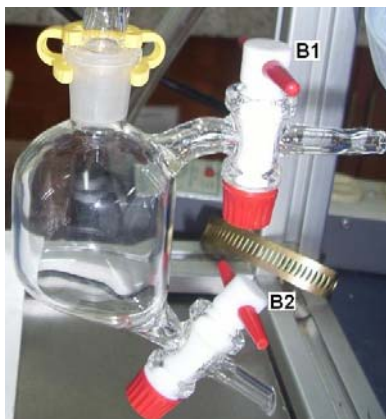


Figura 10. Parte B. Sistema de recolección

9. SISTEMA DE VACÍO: consta de

9.1. **Punto de succión:** comunica el sistema de destilación con el de vacío, por ahí se saca el aire de la torre para inducir el vacío.



Figura 11. Punto de succión

9.2. **Trampa:** Es un tubo de vidrio, con una entrada que viene desde el punto de succión y otra que va a la bomba, se encuentra sumergida en un recipiente de color azul que contiene hielo en agua con sal, lo cual permite que la temperatura esté alrededor de 0°C, para atrapar los volátiles que se escapan hacia la bomba y no permitir que lleguen a ella y contaminen.



Figura 12. Trampa

9.3. **Bomba de vacío:** bomba mecánica rotatoria de la casa Edwards, con intervalo de 1425 a 1725 RPM.



Figura 13. Bomba de vacío

- 9.4. **Válvula de control del vacío:** (manual) regula la succión de la bomba, permite sacar el aire del sistema de destilación y reducir la presión.



Figura 14. Válvula de control del vacío

- 9.5. **Manómetro:** de doble capacidad PDR 2000 de la casa MKS (*dual capacitance manometer MKS PDR 2000*). Permite observar la presión, para controlar que se mantenga a las condiciones de operación.



Figura 15. Manómetro *dual capacitance manometer MKS PDR 2000*

- 9.6. **Válvula de despresurización:** (manual) para igualar la presión a la atmosférica antes de apagar la bomba un vez terminado el proceso.



Figura 16. Válvula de despresurización

Las últimas cuatro partes mencionadas, en conjunto se ven así:

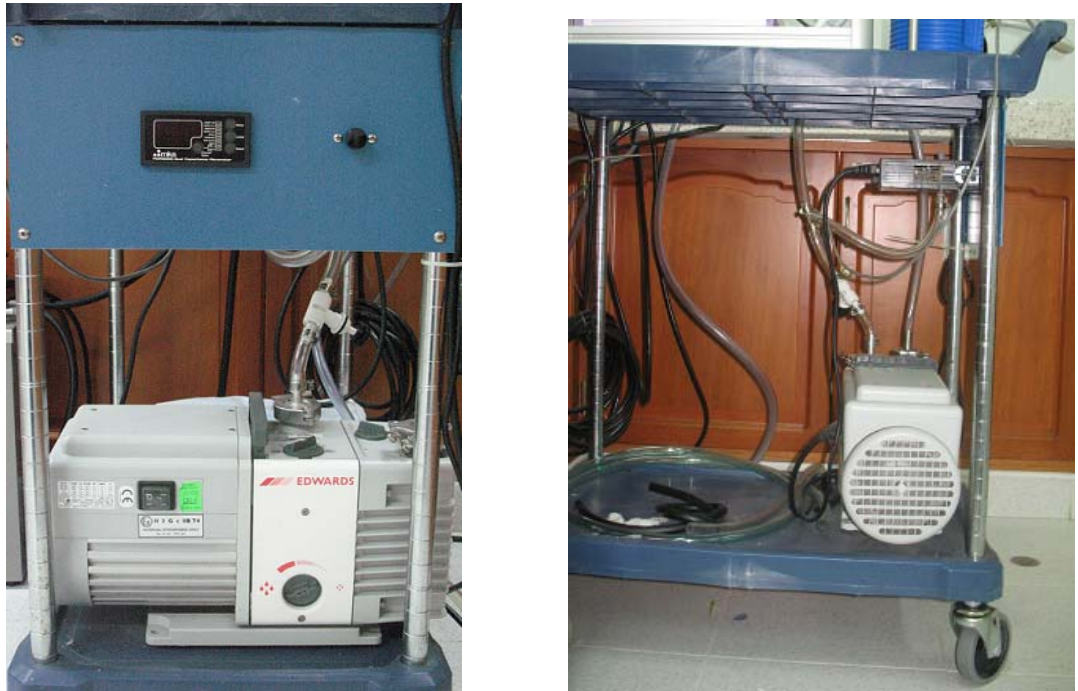


Figura 17. Bomba, manómetro, válvulas de vacío y despresurización

10. **TERMÓMETRO:** HH12A de la casa OMEGA. Sensor con entrada para dos termocuplas (conectadas en la parte superior), que permite leer 2 señales T1 (temperatura en el balón de alimento), T2 (temperatura en el tope de columna) ó (T1-T2). Tiene lecturas de 0.1°C ó 1°C de resolución y mide desde -50°C hasta 1300°C.

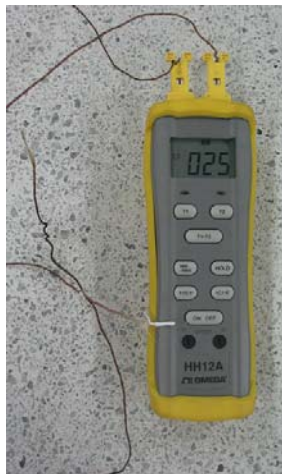


Figura 18. Termómetro HH12A – OMEGA

Todo el equipo en conjunto se ve de la siguiente forma:



Figura 19. Equipo completo

DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Con el fin de estandarizar en proceso de aislamiento de limoneno se establecen las condiciones a las cuales se debe operar el equipo de destilación fraccionada, *B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation*, y los pasos a seguir durante el fraccionamiento para así obtener fracciones con alto contenido del compuesto de interés y además un aceite de residuo con menor cantidad de monoterpenos (desterpenado).

A continuación se describe el procedimiento paso a paso y las consideraciones que se deben tener para la buena operación del equipo, su correcto uso y por consiguiente la obtención de los resultados esperados, es decir, un producto de alta pureza en limoneno.

1. CONDICIONES INICIALES

El equipo se encuentra apagado y con él los sistemas de calentamiento, condensación y vacío.

Las partes que requieren electricidad se encuentran sin conexión eléctrica.

P= presión atmosférica.

T= temperatura ambiente (alrededor de 23°C).

2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

P= 15 Torr.

m= 132,7g de aceite de naranja crudo.

Agitación= marca 3 en la plancha.

Calor= calentar desde T1= 23°C hasta T1=77°C (lentamente como lo describe el proceso).

Reflujo= 2 giros desde el punto de partida señalado, en el momento que indica el proceso (ítem 11).

3. PROCEDIMIENTO

1. Verificar que las conexiones eléctricas sean las correctas, esto es: el baño de enfriamiento, la bomba y la plancha de calentamiento van a la fuente de 110V y el manómetro a la fuente de 220V.
2. Encender el baño de enfriamiento (Figura 6) y graduar la temperatura con la perilla para que el agua alcance 2°C y el condensador (Figura 5) esté listo cuando empiece el calentamiento.
3. Fijar el sistema de recolección al montaje y verificar que las llaves estén en la posición adecuada para evitar los escapes, es decir, la llave de la parte A (Figura 9) debe estar abierta y las de la parte B (Figura 10) cerradas.
4. Medir la masa de aceite a fraccionar (132,7g), transferirla al balón de alimento (Figura 2) e introducir la barra de agitación magnética.
5. Fijar el balón de alimento al montaje con la pinza (Figura 2) y tener en cuenta asegurar bien para evitar entrada de aire al sistema. Se debe tener en cuenta que al apretar se hace con la mano, no es necesario el uso de ningún tipo de herramienta.
6. Encender el sistema de vacío.
 - a. Poner hielo, sal y agua en el recipiente (Figura 12) para bajar y mantener la temperatura de la trampa cerca de 0°C.
 - b. Verificar que la válvula de despresurización (Figura 16) esté cerrada o cerrarla.

- c. Encender la bomba (Figura 13). En ese momento se enciende automáticamente el manómetro y marca OFF.
 - d. Empezar a abrir gradualmente la válvula de control del vacío (Figura 14) hasta que el manómetro (Figura 15) marque la presión deseada (15 Torr) y ésta permanezca constante.
 - e. Esperar alrededor de 5 minutos que se equilibre el vacío.
7. Encender el sistema de calentamiento.
 - a. Encender la plancha de calentamiento y agitación (Figura 3), fijar la perilla de agitación en intensidad 3.
 - b. Iniciar el calentamiento con la perilla en 2.
 - c. A medida que la temperatura aumenta y llega al límite del punto marcado, girar la perilla lentamente, para que el calentamiento sea progresivo. Se observó experimentalmente que para cada unidad en la perilla la temperatura aumenta aproximadamente 16°C.
 - d. Observar siempre que la agitación forme un vórtice normal y de esa forma mejorar la uniformidad del calentamiento.
8. Encender el termómetro (Figura 18) con el sensor de T1 en el balón de alimento y T2 en el tope de la columna. Monitorear que la temperatura esté aumentando de forma lenta ($\sim 3^{\circ}\text{C}/10\text{min}$).
9. Esperar a que aparezca la primera gota en la punta azul de condensado (Figura 8), luego de alcanzar la temperatura de ebullición ($T_1=55^{\circ}\text{C}$).
10. Esperar alrededor de media hora (30 min.) después de la primera gota de condensado y encender el motor (Figura 7) del agitador.
11. Observar las temperaturas que marca el termómetro digital. Una vez se mantengan estables girar la válvula de reflujo (Figura 8) desde el punto

señalado hasta el número de giros de operación (2 giros) y empezar a tomar la primera fracción.

Durante el tiempo transcurrido en el paso 10 las temperaturas siguen subiendo hasta que llegan a mantenerse estables como se menciona en el paso 11 y el calentamiento se mantiene estable y se fija, es decir, la plancha de calentamiento ya está en la marca 5 de la perilla y de ahí no se aumenta más puesto que no es necesario.

12. La fracción rica en limoneno se retira cuando $74^{\circ}\text{C} < T_1 < 75^{\circ}\text{C}$ y $68^{\circ}\text{C} < T_2 < 70^{\circ}\text{C}$. durante el tiempo en que estos intervalos se mantengan.
13. Cerrar la válvula de reflujo y la válvula de la parte A (Figura 9) del sistema de recolección en el momento en que cambien las temperaturas (intervalos).
14. Abrir la válvula B1 de la parte B (Figura 10) del sistema de recolección para despresurizar, quitar ésta misma parte (B) del montaje para llevar la fracción al recipiente de almacenamiento.
15. Tener los recipientes de almacenamiento previamente pesados. Habiendo quitado antes la parte B del montaje (paso 15), abrir la válvula B2 de manera que la salida de la fracción sea directamente en la boquilla del respectivo recipiente. Tapar, pesar y almacenar.
16. Poner nuevamente la parte B en el montaje del proceso (en su respectivo sitio), con las válvulas bien cerradas. Abrir la válvula de la parte A y recuperar el vacío en todo el sistema de recolección.

17. Repetir el procedimiento de recolección de fracción cuando las temperaturas lleguen a un nuevo punto de estabilidad. Esto se hace tantas veces como fracciones se toman. En éste paso el calentamiento ya no se está aumentando, es decir, la plancha de calentamiento ya está fija sin movimiento de la perilla.
18. Detener el calentamiento, una vez terminado el proceso de recolección. Mantener la agitación y la condensación.
19. Detener la agitación y apagar la plancha de calentamiento en el momento en que no se observen más gotas de condensado.
20. Parar el sistema de vacío.
 - a. Cerrar la válvula de control de vacío completamente (Figura 14).
 - b. Abrir la válvula de despresurización (Figura 16) y cerrar de nuevo luego al finalizar, es decir, cuando las condiciones sean las iniciales.
 - c. Apagar la bomba.
21. Remover el balón de alimento y almacenar el aceite de residuo en frascos previamente pesados, dejar enfriar y pesar de nuevo.
22. Apagar el termómetro digital, revisar la batería y recargar si es necesario.
23. Realizar la purga del equipo, la cual consiste en tomar etanol como materia prima, a las condiciones de operación, calentar hasta ebullición esperar 10 minutos, encender la agitación. Luego de 5 minutos recolectar el etanol condensado simulando que es una fracción y

finalizar igual que en el proceso de fraccionamiento. Repetir la purga de 3 a 4 veces.

24. Apagar el baño de enfriamiento y desconectar todas las partes del equipo que requieren suministro de electricidad, una vez terminada la purga.

25. Cerrar la válvula de reflujo.

26. Botar el agua del recipiente de la trampa de la bomba y lavarlo con agua y jabón.

27. Retirar la trampa, lavar, luego purgar con etanol y ponerla de nuevo en el montaje. Si se presentó condensado en la trampa, es necesario secar su parte externa, pesarla, extraer el condensado para su análisis y luego si lavar y purgar.

28. Remover el sistema de recolección y el balón de alimento, lavar con agua y jabón. Posteriormente purgar con solvente (en éste caso se usó etanol) y dejar listo par la siguiente prueba.

ANEXO B. MERCADO DE LOS ACEITES ESENCIALES

Oferta

En los últimos años el interés en los productos de origen natural ha aumentado no solamente por los beneficios que tienen para la salud, sino también porque pueden contribuir considerablemente en la economía de un país.

El fomento de la agroindustria de aceites esenciales en el país, promueve la entrada de divisas y además impulsa el crecimiento y desarrollo de muchas zonas del campo, mientras mejora su calidad de vida.

La producción mundial de aceites esenciales se encuentra alrededor de 50 mil toneladas anuales, donde más del 75% se producen en Asia y solamente China tiene el 40% de la producción mundial. El 15% de la producción se realiza en América del norte y América central, de manera que se puede afirmar que el mercado de Aceites Esenciales es firme y que por ser de origen vegetal asegura un mercado importante en un mundo con el deseo del nuevo producto

El mercado internacional de aceites esenciales en los últimos años se ha mantenido estable alrededor de un valor de 1.300 millones de dólares anuales. Los primeros cinco países importadores (Estados Unidos, Francia, Reino Unido, Japón y Alemania) concentran el 62% de las importaciones mundiales. Un análisis del comercio de aceites esenciales a lo largo de los últimos años permite observar que los principales exportadores e importadores han mantenido una constante presencia en el comercio global del sector, de allí que este producto haya venido presentando un comportamiento creciente en cuanto a sus exportaciones, entre 1999 y 2001 creció 111% [10, 11].

Al hacer un análisis del comercio de aceites esenciales de los últimos años, se puede observar que los principales exportadores e importadores se han mantenido en el comercio exterior global de ese sector.

Es importante mencionar que el mercado de aceites esenciales está muy influenciado por intermediarios. De manera que, no siempre los mayores exportadores son los principales productores, ni los principales importadores son los mayores consumidores.

En la tabla 10 se observan los principales proveedores de aceites para Estados Unidos y en la figura 6 se puede ver que en los últimos años Asia Oriental ha superado en exportaciones a la Unión Europea, porque China muestra en sus datos de exportación a Estados Unidos, para el 2005, una participación de 36%.

Importaciones por parte de estados Unidos desde 1987 hasta 2005			
Región	Cantidad (ton métricas)	Región	Cantidad (ton métricas)
Unión Europea	762,9824	Caribe	53,5059
Asia Oriental	592,9294	América central	42,0647
Sur de América	337,0647	Resto de Europa	41,0176
Norte América	198,3412	Antigua Unión Soviética	28,8588
Sur de Asia	181,0353	África Sub- Sahariana	27,2353
Oceanía	114,3235	Norte de África	16,5353
Sur-este de Asia	92,3235	Medio del este	10,9882

Tabla 10. Importaciones de Estados Unidos desde 1987 hasta 2005

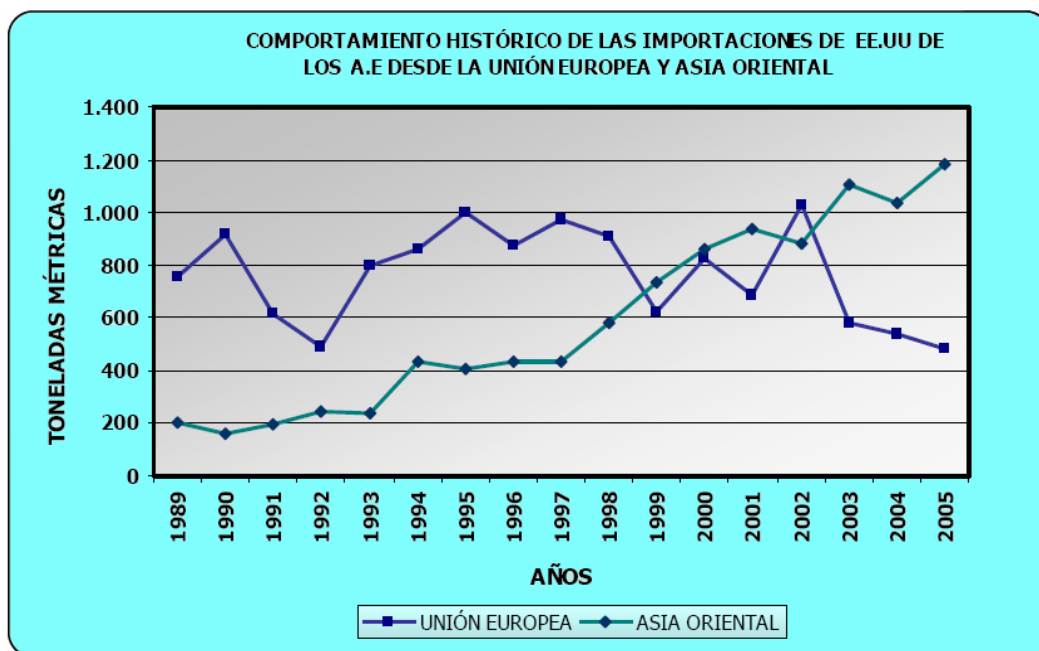


Figura 15. Comportamiento de las importaciones de Estados Unidos desde la Unión Europea y Asia oriental

Debido a que el mercado de aceites esenciales tiene una buena parte de agentes comercializadores y que hay un interés creciente en el consumo de productos naturales, hay tanto para los productores como los exportadores, nuevas oportunidades de tomar una parte del mercado, si se adaptan al desarrollo de la competitividad de precios y los altos niveles de exigencia que plantea el mercado en los estándares de calidad, empaques y normas ambientales.

Demanda

Debido a que la demanda de los aceites esenciales no es de fácil acceso, se hace preciso confiar en los datos de exportaciones e importaciones [10, 11]. Por lo tanto las proyecciones realizadas se hacen con los datos de importación de Estados Unidos, que junto con la Unión Europea son los mayores importadores de estos productos (Tabla 11).

Demanda histórica de los Estados Unidos para los aceites esenciales		
Año	Cantidad (Ton. Métricas)	Valor (US\$)
1989	1,714.10	34,419,643
1990	1,853.50	35,241,120
1991	1,633.90	38,595,141
1992	1,363.30	50,206,509
1993	2,227.80	46,664,535
1994	2,217.90	45,546,299
1995	2,564.90	51,022,381
1996	2,378.00	47,489,523
1997	2,664.70	56,750,879
1998	3,321.80	63,110,218
1999	2,601.00	61,577,328
2000	3,428.90	59,523,621
2001	2,815.50	59,735,665
2002	3,066.10	58,095,998
2003	2,944.90	61,791,071
2004	2,682.40	68,004,726
2005	3,008.30	70,808,936

Tabla 11. Demanda de Estados Unidos para aceites esenciales

Basados en datos históricos de 17 años (1989-2005), se realizó la estimación de la demanda hasta el año 2010 (Tabla 12).

Proyección de la demanda de los Estados Unidos para los aceites esenciales					
Año	2006	2007	2008	2009	2010
CANTIDAD (Ton. métricas)	3,048.6	3,089.4	3,130.8	3,172.7	3,215.1

Tabla 12. Proyección de la demanda de los Estados Unidos para los aceites esenciales



Figura 16. Tendencia de la demanda de Estados Unidos para aceites esenciales

En la figura 17 se puede observar una tendencia al aumento de las cantidades demandadas por Estados Unidos durante varios años; además se espera que dicha actividad se mantenga debido al gran interés y preferencia por el consumo de productos naturales a nivel mundial. Así, se espera también que haya un incremento en la demanda futura, cercano a 1.34% en este año (2010).

Es importante resaltar que los mercados estadounidense, alemán, francés y de Reino Unido, son mercados potenciales, puesto que concentran las principales industrias de perfumería, farmacéutica, cosmética y de insecticidas, las cuales muestran una demanda importante de aceites esenciales.

Consulta de costos en empresas

Empresa	Aceite crudo Costo/10ml
Paraíso Natural - LIHUE (Argentina)	US \$3 + IVA
Sanoflore (España)	US \$6,6 + IVA
Florame (España)	US \$6,3 + IVA
Sanacomplex (España)	US \$5,6 + IVA
Aromaland (E. Unidos)	US \$7 + IVA

Empresa	Limoneno 98%
Catalogo Aldrich (1L)	US \$90,4 + IVA

ANEXO C. PRODUCCIÓN Y COSTOS DE PROCESO

1. Extracción (Hidrodestilación)

Producción: el rendimiento de la extracción es de 0,2g de aceite/kg de cáscaras, así, la producción mensual sería:

Número de pruebas= 1 diaria = 20 mensuales

Cantidad de cáscaras/día= 200kg (promedio)

Cantidad de aceite por prueba= (Cantidad de cáscaras (kg))*(rendimiento de extracción)

$$= 200\text{kg} * 0.2\text{g de aceite/kg}$$

$$= 40\text{g de aceite / prueba (de aceite / día)}$$

Cantidad de aceite mensual= Cantidad de aceite por prueba* # pruebas

$$= 40\text{g de aceite / prueba} * 20 \text{ pruebas/mes}$$

$$= 800\text{g/mes}$$

$$\rho_{\text{aceite}} = 0.87\text{g/ml}$$

$$V_{\text{aceite}} = \text{masa}_{\text{aceite}} / \rho_{\text{aceite}}$$

$$= 800\text{g/mes} / 0.87\text{g/ml}$$

$$= 919,54\text{ml/mes}$$

Si se toman 9,54 ml para pruebas de laboratorio, quedan 910 ml/mes para la venta. Teniendo en cuenta que en centro de investigación CENIVAM vende a \$10000 pesos 12ml de aceite, se establece \$8000 como un buen precio para 10ml.

Cantidad de unidades disponibles= 91 frascos/mes (10ml c/u)

Ingreso total por unidades= Unidades disponibles*precio/unidad

$$= 91 \text{ frascos/mes} * \$8000/\text{frasco}$$

$$= \$728000/\text{mes}$$

El valor de \$728000/mes representa los ingresos mensuales por venta de aceite esencial de naranja crudo.

Costos: El costo de producción en la hidrodestilación, es decir, el costo de producción de aceite crudo de naranja resulta de sumar: el costo del consumo energético (gas natural) y el salario del operario que son los más representativos.

Así se tiene que:

Consumo de gas por prueba= $1,4\text{m}^3$

Número de pruebas= 1 diaria = 20 mensuales.

Consumo de gas mensual= 28m^3

Costo de 1 m^3 de gas= \$623 (pesos)

Costo de gas mensual= (Costo de 1 m^3)*(Consumo mensual) + IVA (16%)
= $(623*28) + (623*28)*0.16$
= \$20235,04/mes

Salario del Operario= Un salario mínimo legal vigente (\$515000/mes) tiempo completo.

Funciones:

- Transporte de cáscaras hasta el centro de investigación.
- Extracción diaria de aceite (1 hidrodestilación/día)
- Asepsia del equipo.

Costo total de producción= Costo de gas mensual + Salario del Operario
= \$20235,04/mes + \$515000/mes
= \$ 535235,04/mes

La ganancia mensual del proceso resulta de la diferencia entre los ingresos mensuales por venta del aceite de naranja y el costo de producción del mismo, así:

Ganancia = Ingreso total por unidades - Costo total de producción
= \$7280000/mes - \$ 535235,04/mes
= \$192764,96/mes

2. Destilación Fraccionada

Producción: Teniendo en cuenta que en cada prueba se parte de 132g de aceite crudo y se obtienen en promedio 16g de fracción con limoneno al 98% de pureza, 73g de otras fracciones y 42g de residuo (aceite desterpenado).

Si se hace 1 prueba diaria y 20 pruebas/mes se tiene que:

Cantidad de fracción con limoneno 98%= 16g/prueba * 20 pruebas/mes
= 320g/mes

Cantidad de otras fracciones= 73g/prueba * 20pruebas/mes
= 1460g/mes

Cantidad de aceite desterpenado= 42g/prueba * 20pruebas/mes
= 840g/mes

Cantidad de unidades disponibles

Unidades de fracción rica en limoneno= 32 frascos de 10g

De cada fracción se obtiene de 1 a 3 frascos de 10g, así, 1460g/3 = 486,7g para envasar de a 10g, y tomando 6,7g como reserva para estudios, entonces

Unidades de otras fracciones= 48 frascos de 10g

Unidades de aceite desterpenado= 84 frascos de 10g

Si se venden con los siguientes precios

Fracción rica en limoneno= \$5000/10g

Otras fracciones= \$3000/10g de cada fracción

Aceite desterpenado= 11000/10g

Se tiene que

Ingresos por fracción rica en limoneno= 32 frascos * \$5000 = \$160000/mes

Ingresos por las demás fracciones= 48 frascos * \$3000 = \$144000/mes

Ingresos por aceite desterpenado= 84 frascos * \$11000 = \$924000/mes

Ingresos totales mensuales= \$160000/mes + \$144000/mes + \$924000/mes
= \$1228000/mes

Costos: El costo del proceso de fraccionamiento está representado por el costo del consumo energético del equipo, que en éste caso resulta de la suma de las potencias de las tres (3) partes del equipo que consumen energía eléctrica (bomba, motor del agitador y plancha de calentamiento), teniendo en cuenta que el costo del consumo eléctrico se da en kWh y que el precio es de \$403,12/kWh, se tiene que el costo del proceso sería:

Potencia de la bomba= 1hp = 745,7 W

Potencia del motor del agitador= 1/50 hp = 14,914W

Potencia de la plancha de calentamiento= 550W

$$\begin{aligned}\Sigma\text{potencias (kW)} &= \Sigma\text{potencias}/1000 \\ &= (745,7+14,914+550)/1000 \\ &= 1,3106\text{kW}\end{aligned}$$

Tiempo de proceso = 5h (incluido el tiempo de purga)

Fraccionamientos mensuales= 1/día = 20días/mes

$$\begin{aligned}\text{Consumo mensual} &= \Sigma\text{potencias (kW)} * \text{tiempo de proceso (h)} * \#\text{procesos/mes} \\ &= 1,3106\text{kW} * 5\text{h} * 20/\text{mes} \\ &= 131,06\text{kWh/mes}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Costo de consumo energético} &= \text{Consumo mensual (kWh)} * \text{costo de cada kW} \\ &= 131,06\text{kWh/mes} * \$403,12/\text{kWh} \\ &= \$52833,47/\text{mes}\end{aligned}$$

Salario del operario= \$800000/mes

Funciones:

- Fraccionamiento diario
- Aseo y purga del equipo
- Registro balance global de masa

$$\begin{aligned}\text{Costo total producción} &= \text{Costo consumo energético} + \text{Salario de Operario} \\ &= \$52833,47/\text{mes} + \$800000/\text{mes} \\ &= \$852833,47/\text{mes}\end{aligned}$$

La ganancia mensual del proceso resulta de la diferencia entre los ingresos mensuales por venta del aceite de naranja y el costo de producción del mismo, así:

$$\begin{aligned}\mathbf{Ganancia} &= \text{Ingresos totales mensuales} - \text{Costo total de producción} \\ &= \$1228000/\text{mes} - \$852833,47/\text{mes} \\ &= \$ 375166,53/\text{mes}\end{aligned}$$

Los resultados anteriores muestran que la desterpenación del aceite le da un valor agregado que se ve reflejado en las ganancias, las cuales prácticamente se duplican.

ANEXO D. ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO

1. Debido a que el trabajo se realiza con aceite de naranja se utiliza la siguiente ecuación de búsqueda:

Ecuación de búsqueda 1: TITLE-ABS-KEY(orange peel oil) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979

Con un Resultado de 185 Artículos

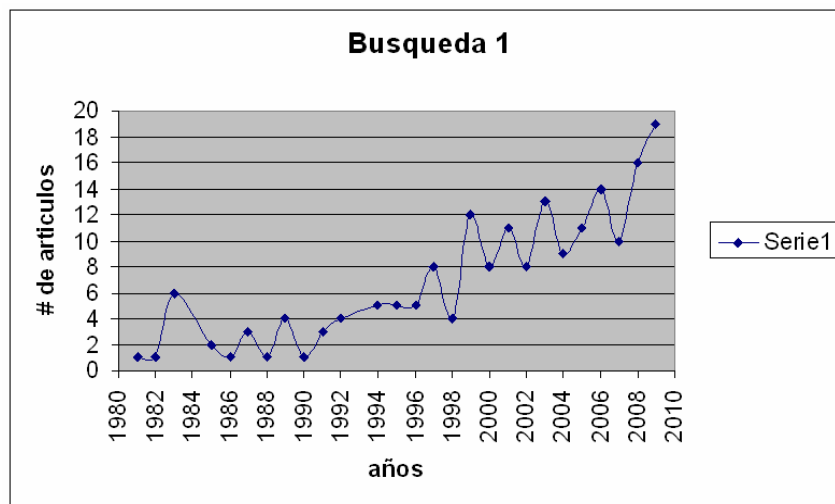


Figura 12. Artículos publicados por año, resultado de la ecuación de búsqueda 1

2. Limitando la búsqueda a Química, Ciencias de agricultura y biología, ingeniería química, ingeniería, ciencias del ambiente se obtuvo:

Ecuación de búsqueda 2: (TITLE-ABS-KEY(orange oil) AND TITLE-ABS-KEY(distillation)) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur

OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979

Con un Resultado de 48 Artículos

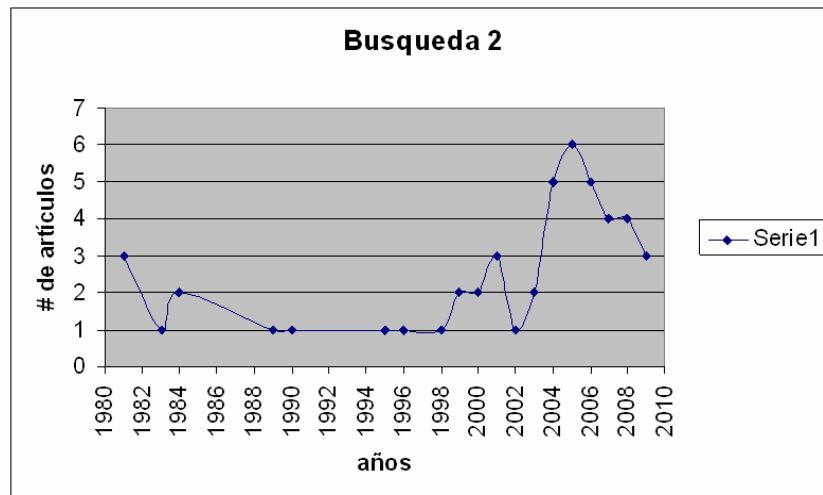


Figura 13. Artículos publicados por año, resultado de la ecuación de búsqueda 2

3. Debido a que se emplearán técnicas de destilación, se hizo también una búsqueda para ese tema referente al aceite de naranja así:

Ecuación de búsqueda 3: (TITLE-ABS-KEY(citrus sinensis) AND TITLE-ABS-KEY(distillation)) AND SUBJAREA(mult OR agri OR bioc OR immu OR neur OR phar OR mult OR medi OR nurs OR vete OR dent OR heal OR mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR AFT 1979

Con un Resultado de 16 Artículos

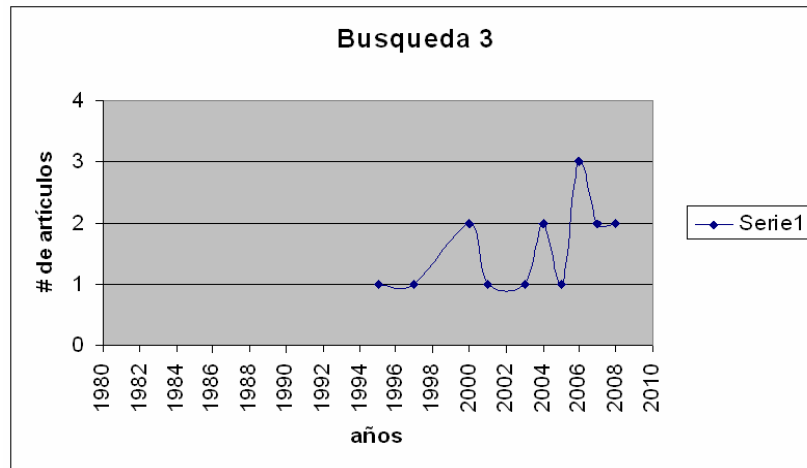


Figura 14. Artículos publicados por año, resultado de la ecuación de búsqueda 3

En las gráficas se puede observar claramente que el tema de los aceites esenciales y en particular del aceite de naranja ha venido adquiriendo mayor importancia con el paso del tiempo y por lo tanto muestra una tendencia creciente respecto a los años consultados.

De los resultados obtenidos con la búsqueda también se puede concluir que probablemente la investigación y estudio acerca del aceite de naranja y los procesos que se efectúan con él seguirán siendo de interés y que el número de publicaciones irá aumentando año a año, con posibles fluctuaciones, pero con una tendencia a aumentar estable.

ANEXO E. TABLAS DE COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES

Tabla de composición y cantidad relativa de la prueba 1

Compuestos	Cantidad relativa (%)										
	Frac. 1-1	Frac. 2-1	Frac. 3-1	Frac. 4-1	Frac. 5-1	Frac. 6-1	Frac. 7-1	Frac. 8-1	Frac. 9-1	Frac. 10-1	Res. balón 1
	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total
Etil butanoato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1-Butanol, 3-metil- acetato	0,201	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>alfa</i> -tujeno	0,597	0,253	0,194	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>alfa</i> pineno	8,417	5,246	4,315	2,366	0,096	1,611	0,301	0,622	0,244	0,292	
Sabineno	7,069	5,375	4,997	3,619	0,183	3,316	1,539	2,261	1,463	1,601	0,399
<i>beta</i> pineno	3,007	2,092	1,904	1,367	0,065	1,248	0,556	0,836	0,522	0,588	0,143
Mirceno	9,597	8,983	9,114	7,529	0,568	8,330	5,636	7,399	5,771	6,573	2,727
n-octanal	3,635	3,295	3,279	2,337	0,172	2,796	1,721	2,313	1,761	2,000	0,791
<i>alfa</i> felandreno	0,776	0,142	0,696	-----	-----	0,642	-----	-----	-----	-----	-----
<i>delta</i> -2-careno: <i>alfa</i> terpineno: para cimeno	0,746	0,555	0,580	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Limoneno	58,678	66,39	66,19	72,095	98,193	70,372	79,728	73,014	77,02	71,907	48,48
(E) <i>beta</i> ocimeno	0,393	0,452	0,493	0,325	0,038	0,594	0,485	0,669	0,620	0,698	0,650
<i>gamma</i> terpineno	1,345	1,338	1,488	0,755	0,136	1,860	1,681	2,121	2,020	2,378	2,230
n-octanol	1,616	1,828	2,026	2,013	0,174	2,490	2,147	2,781	2,652	3,051	3,923
terpinoleno	0,178	0,167	0,192	-----	-----	0,265	0,227	0,326	0,301	0,395	0,553
Benceno, 1 metil-4-(1-metiletetil); Para cimeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,086
Linalool	2,805	3,210	3,612	3,820	0,375	4,890	4,808	5,658	5,853	6,628	10,64 ₃
nonanal	0,117	-----	0,130	-----	-----	0,185		0,224	0,213	0,277	0,437
(E)-4,8-Dmetil1,3,7-nonatrieno:	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,116	0,263
trans-p-menta-2,8-dienol	-----	-----	-----	0,236	-----	-----	-----	0,163	-----	0,161	0,507
No identificado	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,097
Oxido de limoneno (cis)	-----	-----	-----	0,543	-----	-----	-----	-----	-----	0,114	0,272

Heptil											
Isobutanoato;											0,341
Acido propanoico;	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Acido butanoico;											
octil ester											
<i>beta</i> - Cubebena	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,302
Etil Decanoato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
<i>beta</i> - Elemeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Tetradecano	14,70	16,32	16,055	18,261	19,623	16,780	20,289	17,480	18,88	16,201	-----
Decil-acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,164
Dodecanal											0,792
limonen-10-il	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
acetato											
2-ciclohexen-1-											
ol,2metil-5-(1-											
metiletenil)-											
Cariofilleno (E)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,638
Bergamoteno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,107
(<i>alfa-trans</i> -)											
Beta-copaeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,197
Farneseno (<i>Trans</i>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,152
-beta)											
Aromadendreno											
(allo):	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,175
sesquisabineno											
<i>alfa</i> -humuleno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,107
<i>alfa</i> -amorfenno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Ciclo dodecano; n-	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,143
Dodecanol											
<i>gamma</i>											
muuroleno;	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,107
Naftaleno											
Germacreno D	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,215
<i>beta</i> -selineno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,340
Valenceno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	4,531
<i>alfa</i> -selineno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,302
<i>Beta</i> -Bisaboleno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,176
Viridifloreno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
<i>delta</i> -cadideno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,311
selineno (7-epi-	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,385
<i>alfa</i> -)											
Acido											
dodecanoico	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Nerolidol (E)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,079

Acido hexanoico, octil ester	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,109
Oxido de cariofileno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,150
Tetradecanal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Intermedeol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,200
beta-sinensal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,277
alfa-sinensal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,169
Nootkatona	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ciclohexadecanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Acido n- hexadecanoico	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,130

Tabla 13. Composición y cantidad relativa de la prueba 1

Tabla de composición y cantidad relativa de la prueba 2

Compuestos	Aceite crudo 3 (ref.)	Frac. 1-2	Frac. 2-2	Frac. 3-2	Frac. 4-2	Frac. 5-2	Frac. 6-2	Res. balón 2
	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total
Etil butanoato	-----	0,7	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1-Butanol, 3-metil- acetato	-----	0,436	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Heptanal	-----	0,252	-----	-----	-----	-----	-----	-----
alfa-thujeno	-----	0,920	0,265	-----	-----	-----	-----	-----
alfa pineno	2,360	12,185	6,258	3,940	1,928	0,037	-----	-----
Campeno	-----	0,180	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Heptanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Sabineno	2,851	9,469	5,874	4,871	3,601	0,159	1,356	-----
beta pineno	1,066	3,940	2,193	1,789	1,321	0,058	0,497	-----
Mirceno	6,87	10,642	10,238	9,546	9,157	0,606	6,181	0,974
n-octanal	2,012	4,096	3,524	3,222	2,884	0,174	1,814	0,349
alfa felandreno	-----	0,326	-----	-----	-----	-----	-----	-----

<i>delta-2-careno: alfa</i>								
terpineno: <i>para</i> cimeno	0,522	-----	0,564	0,540	-----	-----	-----	-----
Limoneno	58,873	53,055	63,577	66,990	69,266	97,991	75,565	38,793
(E) <i>beta</i> ocimeno	0,695	0,203	0,439	0,482	0,581	0,050	0,647	0,540
<i>gamma</i> terpineno	2,163	0,575	1,520	1,662	2,037	0,181	2,355	2,058
n-octanol	2,850	0,667	1,697	1,927	2,276	0,190	2,607	3,874
terpinoleno	0,382	-----	-----	0,209	0,261	-----	0,345	0,502
Benceno, 1 metil-4-								
(1-metiletenil); <i>para</i>								
cimeno								
Linalool	7,968	1,786	3,616	4,272	5,560	0,516	6,791	13,800
nonanal	0,363	-----	-----	-----	-----	-----	0,262	0,671
(E)-4,8-Dmetil1,3,7-	0,123	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,319
nonatrieno:								
<i>trans</i> -p-menta-2,8-	0,14	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,494
dienol								
Oxido de limoneno	-----	0,373	-----	-----	-----	-----	-----	0,295
(cis)								
<i>Cis</i> -p-menta-2,8-	0,215	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,571
dien-1-ol: Oxido de								
limoneno (cis)								
Oxido de limoneno	-----	0,196	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(<i>trans</i>)								
Citronelal	0,257	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,557
Nonanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
terpinen-4-ol	1,545	-----	0,233	0,295	0,446	0,039	0,590	4,465
etil octanoato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,539
<i>alfa</i> -terpineol	1,932	-----	-----	0,256	0,366	-----	0,535	4,447
Decanal	1,479	-----	-----	-----	0,315	-----	0,455	4,219

Citronelol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Nerol	0,431	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Timol- Metil-éter	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>cis</i> -Carveol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Neral	0,382	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,231
Carvona	0,515	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,002
Geraniol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Decenal (2E)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Geranial	0,368	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,948
No identificado	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,201
Ciclooctano	0,253	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
n-Decanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Perilal aldehído	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,443
Timol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Limonen-10-ol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Perilal alcohol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
tridecanal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,244
Decadienal (2E,4E-)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Citronenlil-acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,172
<hr/>								
Terpinenil-acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,287
(alfa)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Neril Acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,318
Geranil Acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,17
<i>alfa</i> -copaeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,367
Heptil Isobutanoato;	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Acido propanoico;	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,467
Acido butanoico; octil	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
ester	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>beta</i> - Elemeno	0,145	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,407

Decil-acetate	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,253
Dodecanal	0,343	-----	-----	-----	-----	-----	1,174
limonen-10-yl acetato	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cariofileno (E)	0,285	-----	-----	-----	-----	-----	0,927
Bergamoteno (<i>alfa-</i> <i>trans-</i>)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,150
<i>beta</i> -copaeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,288
Farneseno (<i>Trans -</i> <i>beta</i>)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,175
Aromadendreno (allo):	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,238
sesquisabineno <i>alfa</i> -humuleno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,146
Gamma muuroleno; Naftaleno	2,227	-----	-----	-----	-----	-----	0,150
Germacreno D	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,303
<i>beta</i> -selineno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,495
Valenceno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6,960
<i>alfa</i> -selineno	0,226	-----	-----	-----	-----	-----	0,466
<i>beta</i> -Bisaboleno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,281
<i>delta</i> -cadideno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,485
selineno (<i>7-epi-alfa-</i>); <i>alfa</i> - panasinseno	0,159	-----	-----	-----	-----	-----	0,535
Acido hexanoico, octil ester	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,199
Oxido de cariofileno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,241
Tetradecanal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Intermedeol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

<i>beta</i> -sinensal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,489
alfa-sinensal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,299
No identificado; Hexadecanal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,116
Nootkatona	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,381

Tabla 14. Composición y cantidad relativa de la prueba 2

Tabla de composición y cantidad relativa de la prueba 3

Compuestos	Aceite crudo 3 (ref.)	Frac. 1-3	Frac. 2-3	Frac. 3-3	Frac. 4-3	Frac. 5-3	Res. balón 3
	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total	% del total
<i>alfa</i> -tujeno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>alfa</i> pineno	2,360	2,280	0,477	0,183	-----	-----	-----
Sabineno	2,851	1,842	0,787	0,551	0,173	0,434	-----
<i>beta</i> pineno	1,066	0,363	0,156	0,109	-----	-----	-----
Mirceno	6,87	2,443	1,695	1,525	0,641	1,341	2,760
n-octanal	2,012	0,379	0,198	0,186	-----	0,15	-----
<i>alfa</i> felandreno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>deta</i> -2-careno: <i>alfa</i> terpineno: <i>para</i> cimeno	0,522	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Limoneno	58,873	91,629	95,515	95,832	98,331	96,722	55,509
(E) <i>beta</i> ocimeno	0,695	-----	-----	0,120	-----	-----	-----
<i>gamma</i> terpineno	2,163	0,199	0,222	0,263	0,154	0,237	1,905
n-octanol	2,850	0,213	0,213	0,293	0,143	0,249	3,189
terpinoleno	0,382	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Linalool	7,968	0,652	0,736	0,937	0,557	0,867	17,966
nonanal	0,363	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(E)-4,8-Dmetil1,3,7-nonatrieno:	0,123	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>trans-p-menta-2,8-dienol</i>	0,14	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<i>cis-p-menta-2,8-dien-1-ol</i> : Oxido de limoneno (cis)	0,215	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Citronelal	0,257	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Nonanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
terpinen-4-ol	1,545	-----	-----	-----	-----	-----	2,949
alfa-terpineol	1,932	-----	-----	-----	-----	-----	3,591
metil chavicol ó estragol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Decanal	1,479	-----	-----	-----	-----	-----	2,665
trans-carveol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Citronelol	0,431	-----	-----	-----	-----	-----	1,032
Timol- Metil-eter	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cis-Carveol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Neral	0,382	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Carvona	0,515	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Geraniol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Geranial	0,368	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ciclooctano	0,253	-----	-----	-----	-----	-----	-----
n-Decanol	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,771
<i>beta</i> - Elemeno	0,145	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Dodecanal	0,343	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cariofilleno (E)	0,285	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Gamma muuroleno; Naftalene	2,227	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Valenceno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6,663
<i>alfa</i> -selineno	0,226	-----	-----	-----	-----	-----	-----

<i>beta</i> -Bisaboleno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,350
Viridifloreno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,433
selineno (7-epi- <i>alfa</i> -); <i>alfa</i> - panasinseno	0,159	-----	-----	-----	-----	-----	-----
No identificado	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,089
Acido dodecanoico	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,123
Nerolidol (E)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,169
Oxido de cariofileno	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,225
Tetradecanal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,312
<i>beta</i> -sinensal	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,190
No identificado	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,216
Nootkatona	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,146

Tabla 15. Composición y cantidad relativa de la prueba 3