

**ENRIQUECIMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CITRAL EN EL ACEITE  
ESENCIAL DE *LIPPIA ALBA* (MILL.) N.E. BROWN POR MEDIO DE  
EXTRACCIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR Y RECTIFICACIÓN A  
PRESIÓN REDUCIDA**

**CARLOS ANDRÉS FAJARDO PINEDA  
LEONARDO ALBERTO RAMÍREZ ESTRADA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**ENRIQUECIMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CITRAL EN EL ACEITE  
ESENCIAL DE *LIPPIA ALBA* (MILL.) N.E. BROWN POR MEDIO DE  
EXTRACCIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR Y RECTIFICACIÓN A  
PRESIÓN REDUCIDA**

**CARLOS ANDRÉS FAJARDO PINEDA  
LEONARDO ALBERTO RAMÍREZ ESTRADA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título  
de ingeniero químico**

**Director**

**Jairo René Martínez Morales, Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero agradecemos a Dios por la vida y por la oportunidad de lograr esta meta.

Al Dr. Jairo René Martínez, y la Dra. Elena Stashenko, por sus recomendaciones y opiniones en el desarrollo del trabajo, y por darnos la oportunidad de realizar nuestro trabajo de grado en su grupo de investigación.

A Colciencias- Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas, Contrato RC-0343-2013; Universidad Industrial de Santander, CENIVAM, y CROMASS, que hicieron posible la realización del presente trabajo de grado.

A los integrantes de grupo CENIVAM, por su colaboración en el desarrollo de este proyecto, en especial a Julián Arias, Yuri Córdoba, Camilo Duran, José Marín, Fausto Prada, Andrés Ramírez y Camilo Tavera.

## DEDICATORIA

*Este trabajo de grado se lo dedico a mis padres, Lígia y Evelio; a mi hermano Oscar Daniel, por todo su esfuerzo, apoyo, amor y comprensión en este largo camino. Son ustedes mi mayor orgullo y ejemplo de vida.*

*A mi tía Lilia y a mi tío Reynaldo, por su apoyo moral y económico en la carrera y la confianza que me tienen. A mis tías, tíos, abuelitos; que me ayudaron de algún modo de que hoy pueda recibir el título de ingeniero, a pesar de que algunos ya se han ido de la tierra, pero desde el cielo siempre me escucharon y me dieron las fuerzas de salir adelante.*

*A Maye, por su amor que ha llenado mi vida de felicidad; por todo el cariño brindado.*

*A José Angel; por todas las cosas que me ha enseñado y por sus buenos consejos que me oriento a lo largo de mi vida estudiantil.*

*A mis primos hermanos; Adriana, Mafe, Lily, Julieth, David, Diego, Pipe, Camilo, Uriel, por su apoyo incondicional.*

*A mis profesores de la carrera que dejaron en mí, parte de sus conocimientos de mi formación intelectual.*

*Carlos Andrés Fajardo Pineda*

## *DEDICATORIA*

*Gracias al infinito amor de mis padres y hermanos quienes siempre me apoyaron y animaron en seguir adelante, terminé este ciclo de aprendizaje y crecimiento dando un paso más en mi vida.*

*Les agradezco con todo el corazón a las personas que estuvieron conmigo durante este largo camino, espero que la vida los llene de éxitos y alegrías.*

*Leonardo Alberto Ramírez Estrada*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	17
1.1 ACEITE ESENCIAL .....	17
1.2. <i>LIPPIA ALBA</i> .....	17
1.3 DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR .....	19
1.4 DESTILACIÓN FRACCIONADA .....	19
1.4.1 Destilación a presión reducida .....	20
1.4.2 Destilación en columna giratoria .....	21
1.5 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR .....	21
1.5.1 ELV a presiones bajas. ....	22
1.6 MÉTODO DE FENSKE-UNDERWOOD-GILLILAND (FUG) .....	23
1.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS) .....	23
2. METODOLOGÍA .....	25
2.1 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL POR ARRASTRE CON VAPOR .....	25
2.2 DESTILACIÓN FRACCIONADA A PRESIÓN REDUCIDA .....	26
2.2.1 Descripción del proceso.....	27
2.2.2 Reproducibilidad del proceso .....	28
2.2.3 Estudio del efecto de la presión sobre la composición en las fracciones.....	29
2.3 CARACTERIZACIÓN.....	29
2.3.1 Identificación y cuantificación.....	29
2.4 ANÁLISIS DEL PROCESO DE RECTIFICACIÓN .....	30

2.4.1 Sistema citral/geraniol/ <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno .....	30
2.4.2 Representación del proceso de destilación a presión reducida mediante el método FUG (Fenske-Underwood-Gilliland) .....	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	31
3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE <i>LIPPIA ALBA</i> .....	31
3.2 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL POR ARRASTRE CON VAPOR .....	32
3.2.1 Extracción y fraccionamiento del aceite esencial cada 15 minutos .....	34
3.2.2 Rendimiento de la extracción del aceite esencial .....	35
3.3 DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA .....	36
3.3.1 Concentración de citral y geraniol en las fracciones .....	37
3.4 SISTEMA CITRAL GERANIOL <i>TRANS</i> - $\beta$ -CARIOFILENO .....	41
3.5 MÉTODO FENSKE UNDERWOOD GILLILAND (FUG) .....	42
3.6 PROCESO DE ENRIQUECIMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CITRAL EN EL ACEITE ESENCIAL DE <i>LIPPIA ALBA</i> .....	43
4. CONCLUSIONES .....	455.
5. RECOMENDACIONES .....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
BIBLIOGRAFÍA .....	52
ANEXOS .....	57

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Concentración (g/kg AE) de los componentes mayoritarios en el AE y las fracciones tomadas cada 15 minutos.....	34
<b>Tabla 2.</b> Rendimientos de extracción del Aceite esencial.....	35
<b>Tabla 3.</b> Masa y rendimientos de las fracciones tomadas cada 15 minutos.....	36
<b>Tabla 4.</b> Masas y temperaturas de equilibrio promedio de las fracciones destiladas a presión reducida. ....	37
<b>Tabla 5.</b> Resultados del análisis ANOVA .....	39
<b>Tabla 6.</b> Observable global del proceso de rectificación .....	40
<b>Tabla 7.</b> Resultados del método FUG .....	42

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Lippia alba (Mill) N.E. Brown.....	18
<b>Figura 2.</b> Metodología de la investigación.....	25
<b>Figura 3.</b> Equipo de destilación por arrastre con vapor.....	26
<b>Figura 4.</b> Equipo de destilación fraccionada <i>B/R instrument 800- High Efficiency Micro Distillation</i> .....	28
<b>Figura 5.</b> Perfil cromatográfico del aceite esencial de <i>Lippia alba</i> (AE destilación fraccionada). Columna DB-WAX (60 m). Detector selectivo de masas (EI, 70 eV). .....	31
<b>Figura 6.</b> Concentración de citral en función del tiempo de fraccionamiento. ....	32
<b>Figura 7.</b> Concentración de los componentes mayoritarios del AE en función del tiempo de fraccionamiento.....	33
<b>Figura 8.</b> Concentración de citral de las fracciones obtenidas por rectificación a presión reducida a presiones de 3, 6 y 9 Torr.....	38
<b>Figura 9.</b> Concentración de geraniol de las fracciones obtenidas por rectificación a presión reducida a presiones de 3, 6 y 9 Torr.....	39
<b>Figura 10.</b> Equilibrio líquido vapor a 9 Torr de los principales compuestos del aceite esencial de <i>Lippia alba</i> quimiotipo citral.....	41

## RESUMEN

### TÍTULO:

Enriquecimiento de la concentración de citral en el aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown por medio de extracción por arrastre con vapor y rectificación a presión reducida\*.

### AUTORES:

Carlos Andrés Fajardo Pineda

Leonardo Alberto Ramírez Estrada\*\*

### PALABRAS CLAVE:

Aceite esencial, *Lippia alba*, Destilación por arrastre con vapor, Rectificación

### DESCRIPCIÓN

El presente trabajo tuvo como objetivo aumentar la concentración de citral en el aceite esencial (AE) de *Lippia alba* quimiotipo citral producido en la región de Barbosa (Santander). Para tal fin, se fraccionó el AE en el momento de su extracción del material vegetal por arrastre con vapor, realizando un seguimiento de la composición química del AE, a partir del cual se establecieron los intervalos de tiempo de fraccionamiento que favorecen la concentración. Adicionalmente, el AE se sometió por triplicado a un proceso de rectificación a presión reducida, en una torre de destilación de columna giratoria *B/R instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation* (Easton, MD, EE.UU), de 30 platos teóricos, a presiones de 3, 6 y 9 Torr. Se realizaron experimentos de reproducibilidad y se investigó el efecto que tiene la presión sobre la composición de las fracciones volátiles y de fondos. Los AEs obtenidos se analizaron por GC-MS; se identificó como componente mayoritario el citral. En el proceso de extracción se encontró que es conveniente realizar el fraccionamiento del AE del minuto 0-15, debido a que esta fracción tuvo una concentración de citral (363 g/kg AE) mayor que el AE (307 g/kg AE) y un alto rendimiento 24 %. La presión de operación que favoreció la concentración de citral en el proceso de rectificación fue de 9 Torr, a esta presión se aumentó la concentración de citral en 94 (g/kg AE) con un rendimiento 49 %.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jairo René Martínez, Químico PhD.

## ABSTRACT

### TITLE:

Enrichment of the citral concentration in the essential oil of *Lippia alba* (Mill.) NE Brown by steam distillation and rectification under reduced pressure\*

### AUTHORS:

Carlos Andrés Fajardo Pineda

Leonardo Alberto Ramírez Estrada\*\*

### KEYWORDS:

Essential Oil, *Lippia alba*, Steam distillation, Rectification

### DESCRIPTION:

This study aimed to increasing the concentration of citral of *Lippia alba* citral chemotype essential oil (EO), produced in the region of Barbosa (Santander). Thus, the EO was fractionated by steam distillation during the stage of extraction from its vegetable source. Monitoring of the EO chemical composition was conducted in order to set the fractionation interval times in which the concentration was favored. Additionally, EO was subjected to a rectification process at reduced pressure in a distillation column revolving B / R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation (Easton, MD, USA). Distillation column consisted on 30 theoretical plates, operated at pressures of 3, 6 and 9 Torr. Reproducibility assays were performed and the effect of pressure on volatile fractions and bottom composition was also investigated. GC-MS analysis identified *citral* and *geraniol* as the compounds with highest concentration. According to the results, it is convenient to carry out the fractionation between 0-15 minutes since the fraction had a citral concentration (363 g/kg) higher than that of the EO (307 g / kg AE) and a high yield 24%.The operating pressure which favored the concentration of citral in the rectification process was 9 Torr. At this pressure values, citral concentration was increased in 94 (g / kg AE) with yield 49%.

---

\*\* Graduation Project.

\*\* Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jairo René Martínez, Químico PhD.

## INTRODUCCIÓN

Colombia es un país privilegiado por sus riquezas naturales, el cual alberga más del 10 % de la biodiversidad del planeta. Es el segundo país del mundo en diversidad de plantas, anfibios, peces y mariposas [1]. Este potencial de plantas le otorga una ventaja respecto a otros países, que puede ser aprovechada para el desarrollo industrial basado en productos naturales. No obstante, Colombia es un importador neto de esencias, debido al déficit en el nivel de desarrollo de su cadena productiva de aceites esenciales y a la poca información sobre las especies aromáticas nativas.

El Centro Nacional de Investigaciones para la Agro-industrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales – CENIVAM, busca impulsar el desarrollo competitivo y sostenible de la agroindustria de aceites esenciales, extractos y derivados naturales de las plantas aromáticas. Uno de sus proyectos más recientes tiene como objetivo el desarrollo y la implementación del conocimiento tecnológico en la región de Barbosa (Santander), para la producción y comercialización a escala piloto de aceites esenciales de alta calidad, de manera rentable y competitiva, creando nuevas fuentes de ingreso para las comunidades campesinas y las asociaciones de productores. Una de las plantas aromáticas bajo estudio en esta región es la *Lippia alba*, debido al potencial de extracción y producción de su aceite esencial a escala agroindustrial.

La planta *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown ex Britton & Wills comúnmente conocida como pronto alivio, juanilama, orégano o salvia trepadora es un arbusto aromático perteneciente a la familia *Verbenaceae*, originaria del bosque seco tropical y subtropical americano, ampliamente usada en la medicina tradicional para tratar enfermedades gastrointestinales. Su aceite esencial presenta una notable variación en la composición química, debido a la existencia de quimiotipos (individuos de una misma especie botánica que poseen distinta composición química de sus metabolitos secundarios), a factores ecológicos, de cultivo, y a las condiciones de

extracción del aceite esencial [2]. En el país se han encontrado los quimiotipos citral, carvona, y un quimiotipo híbrido rico en citral y carvona [3]. El citral posee propiedades citotóxicas que son de interés en la aplicación del aceite esencial, efectivas contra ciertos patógenos, útiles en la preservación de productos agrícolas; es particularmente empleado en la síntesis de la vitamina C, y estudios recientes indican que tiene efectos anticancerígenos [2].

A partir de los métodos convencionales de extracción como la destilación por arrastre con vapor, destilación agua-vapor e hidrodestilación, se obtienen aceites crudos de baja calidad comercializados para fines artesanales como la fabricación de velas y productos de limpieza. Sin embargo, cuando se requieren aceites esenciales para fines específicos como en las industrias farmacéutica o cosmética, los aceites crudos deben ser tratados en procesos como rectificación al vacío, desterpenado, descerado y filtración, con el propósito de homogeneizar su calidad, eliminar los componentes indeseados y concentrar los de interés [4].

La presente investigación tuvo como objetivo mejorar la calidad del aceite esencial de *Lippia alba* quimiotipo citral producido en la región de Barbosa (Santander), aumentando la concentración de los compuestos de interés (citral y geraniol). Para tal fin, se fraccionó el aceite esencial en el momento de su extracción del material vegetal por arrastre con vapor, realizando un seguimiento a la composición química del aceite esencial, a partir del cual se establecen los intervalos de tiempo de fraccionamiento que favorecen la concentración. Adicionalmente se sometió el aceite esencial a un proceso de rectificación a presión reducida, en una torre de destilación de columna giratoria *B/R Instrument 800* (B/R Instrument Corporation, Easton, MD, EE.UU), investigándose el efecto que tiene la presión en la composición de las fracciones volátiles y de fondos. Además se representó el proceso de rectificación a presión reducida mediante las ecuaciones de Fenske, Underwood, Gilliland (FUG).

## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 ACEITE ESENCIAL

Los aceites esenciales, son mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles, que forman parte del metabolismo de las plantas aromáticas. Están generalmente compuestos por terpenoides cíclicos y acíclicos, asociados o no a otros compuestos como azúcares o lípidos y compuestos fenólicos; en conjunto estos compuestos generan el olor característico de la planta [2,5]. En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, son solubles en medios no polares, también suelen tener una alta solubilidad en etanol, lo que es ampliamente explotado en la elaboración de fragancias y extractos hidroalcohólicos en las industrias farmacéutica y cosmética [2].

En la naturaleza, los aceites esenciales desempeñan un papel importante en la protección de las plantas. Pueden ser: antibacterianos, antivirales, anti-fúngicos, insecticidas e incluso pueden afectar a algunos herbívoros mediante la reducción de su apetito por algunas plantas. También pueden atraer a algunos insectos para favorecer la dispersión de polen y semillas, o repeler otros indeseables. Las propiedades biológicas y medicinales que tienen los aceites esenciales son utilizadas en la conservación de los alimentos, elaboración de analgésicos, sedantes, anestesia, anti-inflamatorios y antimicrobianos [6].

### 1.2. *LIPPIA ALBA*

La planta *Lippia alba* (Mill.) N.E Brown, también conocida como *Lippia geniculata* HBK, o *Lantana alba* (Mill), recibe en Colombia nombres populares como: "Pronto Alivio" (Antioquia), "Curatodo" y Orégano de cerro" (Magdalena). La *Lippia alba* es un arbusto aromático perteneciente a la familia Verbenaceae, originario del bosque

**Figura 1.** *Lippia alba* (Mill) N.E. Brown



Reino: *Plantae*

Familia: Verbenacea

Género: *Lippia*

Especie: *alba* (Mill.) N.E. Brown

seco tropical y subtropical americano; crece principalmente en Centro América y Sur América. Se caracteriza por su intenso y penetrante olor a limón, lima o menta. Mide aproximadamente 1.5 m de alto y sus ramas son largas que caen hasta el suelo. Tiene hojas pequeñas de color verde por encima y gris por debajo. Esta planta contiene de 0,1 a 1,2 % de aceite esencial (AE) [2,7,8]. La composición química del AE de *Lippia alba* depende sensiblemente del origen geográfico de la planta, las condiciones de su cultivo, la edad y la parte de la planta empleada para la extracción, y de algunos otros factores geobotánicos [8].

La *Lippia alba* es usada en la medicina popular contra enfermedades gastrointestinales [9]. El té de sus hojas es muy usado como tranquilizador, potente analgésico. También se utiliza para tratar enfermedades hepáticas, respiratorias y diabetes. Sirve como remedio para la diarrea, disentería y dolor de vesícula [10,11,12].

En Colombia es empleada como estomacal y antiespasmódico en infusión teiforme; también se ha usado como sedante, desinfectante, diaforético y emenagogo [8]. En Centroamérica y la Amazonia Brasileira se ha empleado para tratar enfermedades hepáticas, gonorrea y sífilis. En Brasil, Guatemala y Venezuela, se ha usado para tratar enfermedades cutáneas, quemaduras, heridas, úlceras, fiebres; también lo utilizan como un remedio para resfríos, gripe, bronquitis, asma, dolor de estómago e indigestión [7,11].

### **1.3 DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR**

La extracción por arrastre con vapor de agua, puede considerarse el método más sencillo, seguro e inclusive, el más antiguo. Este proceso se lleva a cabo con un vapor sobrecalentado, generado usualmente por una caldera o calderín, que penetra el material vegetal a presión más alta que la atmosférica. La corriente de vapor rompe las células o canales oleíferos en la planta y arrastra la mezcla volátil, que se condensa luego de atravesar un refrigerante y se enfría en un condensador, donde regresan a la fase líquida el agua y el AE. Los dos productos inmiscibles finalmente se separan en un decantador o vaso florentino. Generalmente los aceites esenciales son más livianos que el agua y muy poco solubles en ella; por ende, pueden ser separados por decantación. Se exceptúa el aceite de clavo, que es más pesado que el agua y se recoge debajo de ella. El método de arrastre con vapor se usa para extraer aceites de rizomas, raíces, semillas (valeriana, jengibre, anís entre otras) y de hojas secas o fermentadas de algunas plantas (patchouli) [2,13].

### **1.4 DESTILACIÓN FRACCIONADA**

La destilación fraccionada es un proceso a contracorriente, en el que se pone en contacto el vapor generado de la mezcla a separar con un líquido que tiene los mismos componentes pero de concentración distinta a la de equilibrio, produciéndose una transferencia de los componentes más volátiles desde el líquido

hacia el vapor, y de los menos volátiles en sentido inverso. La corriente líquida necesaria para llevar a cabo la rectificación, generalmente, procede de la condensación de parte del vapor generado de la mezcla. Dicha corriente se conoce como reflujo [14,15,16].

En este tipo de destilación se utilizan columnas que permiten un mayor contacto entre el vapor ascendente y el líquido descendente debido a la utilización de diferentes bandejas o platos; cada plato representa una etapa de separación. La transferencia de masa en cada etapa se rige por las leyes del equilibrio entre fases, y es impulsada por la diferencia de concentración de las fases en contacto con respecto al equilibrio. Teóricamente se considera que se alcanza el equilibrio líquido-vapor en todas las etapas. Sin embargo, en la práctica es poco probable que esto suceda, siendo necesario definir la eficiencia de cada etapa para realizar el diseño de una torre de destilación [15,17].

#### **1.4.1 Destilación a presión reducida**

Hay varias sustancias que no pueden calentarse ni siquiera cerca de sus temperaturas normales de ebullición, debido a que las temperaturas son muy elevadas, o porque los compuestos se degradarían químicamente. Si se requiere separar por destilación este tipo de sustancias, se deben mantener bajas temperaturas de operación y asegurar que se produzca volatilización de los compuestos. La destilación fraccionada a presión reducida busca el cumplimiento de estos dos requerimientos y además permite un alto grado de separación. Este método consiste en emplear bajas presiones de operación para disminuir la temperatura de ebullición de los compuestos a destilar [16,18].

### 1.4.2 Destilación en columna giratoria

Este tipo de columna de destilación tiene una banda helicoidal giratoria que crea un elevado número de platos teóricos. La rápida rotación de la banda aumenta el contacto entre el líquido y el vapor produciendo una buena separación de los componentes. Además, el movimiento en espiral impulsa el líquido hacia abajo y ayuda a disminuir la retención. En estos sistemas la caída de presión es muy baja, debido a que la banda giratoria produce una gran cantidad de espacio libre; esto último es particularmente útil cuando se destilan compuestos que son sensibles térmicamente, ya que evita la aplicación excesiva de calor al material [17,19]

En CENIVAM se han realizado estudios sobre rectificación de aceites esenciales, empleando una torre de destilación de columna giratoria *B/R Instrument 800* (B/R Instrument Corporation, Easton, MD, EE.UU); los estudios reportados son: Conde (2008), Roa (2009), Matiz (2010) y Rueda (2012) [20,21,22,23]. Conde (2008) fraccionó el AE de *Lippia alba* quimiotipo carvona a una presión de 5 torr, logrando remover más del 95% de limoneno presente en el AE y concentrar la carvona desde el 38% en peso hasta el 94%. Roa (2009) fraccionó el AE de *Cymbopogon citratus* a una presión de 4.6 torr concentrando el citral del 36% en peso al 96%. Los estudios han mostrado que la técnica de destilación fraccionada en columna giratoria es apropiada para la rectificación de aceites esenciales.

### 1.5 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR

El equilibrio líquido-vapor (ELV) es el principio de muchos procesos de la ingeniería química, en los que se destacan, la destilación, absorción, secado, entre otros. El equilibrio ocurre cuando no se presentan cambios en la temperatura y presión de la mezcla, y las fugacidades parciales de los componentes son iguales en ambas fases [24]. La forma de presentar los datos de ELV es a través de un diagrama de equilibrio de fases. La aproximación general para los cálculos de las columnas de

destilación para cualquier número de especies se define a través de la constante de equilibrio “ $K_i$ ”

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Para cada especie en una mezcla existe un valor de  $K_i$ . Es útil como una medida de la “ligereza” del componente, en otras palabras, la tendencia para pasar a la fase vapor. Cuando  $K_i$  es mayor que la unidad, la especie  $i$  exhibe una mayor concentración en la fase vapor [25].

### 1.5.1 ELV a presiones bajas.

El equilibrio líquido vapor a presiones bajas, es utilizado para analizar el proceso de destilación a presión reducida. El tratamiento matemático tiene en cuenta que la fase vapor y la fase líquida se encuentran en equilibrio a la misma temperatura y presión, cumpliéndose que la fugacidad del líquido del componente  $i$  es igual a la fugacidad del vapor del componente  $i$ , por lo tanto:

$$f_i^{(v)} = f_i^{(l)} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Al escribir esto en términos de fracciones molares y coeficientes de actividad, se tiene:

$$\phi_i^{(v)} y_i f_i^{(v)} = \gamma_i^{(l)} x_i f_i^{(l)} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde  $y_i$  es la fracción molar del gas y  $x_i$  es la fracción molar del líquido.

A bajas presiones  $\phi_i^{(v)} = 1$ , además las interacciones entre moléculas de distintas especies en la fase vapor disminuyen, de modo que esta fase adopta un comportamiento similar al de gas ideal  $f_i^{(v)} = P$ . En la fase líquida se tienen en cuenta las desviaciones respecto a la solución idealizada y que  $f_i^{(l)} = P^{sat}$  [26].

Teniendo en cuenta lo anterior:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P^{sat}}{P}$$

**Ecuación 4.**

Para la estimación de los coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ), se pueden utilizar diferentes modelos, basados en datos experimentales o en las interacciones de los grupos de cada especie. El modelo que se utilizó para estimar los coeficientes de actividad fue el UNIFAC (véase Anexo A), que tiene en cuenta las interacciones entre grupos; no se realizó el cálculo de los coeficientes de actividad por medio de los modelos de Van Laar ni NRTL, debido a la falta de información de las sustancias involucradas, porque estos modelos se basan en datos experimentales. Los valores de equilibrio líquido vapor (ELV) se pueden calcular por medio del método de temperatura de burbuja cuando se conocen las concentraciones de líquido y la presión del sistema (véase Anexo B).

### **1.6 MÉTODO DE FENSKE-UNDERWOOD-GILLILAND (FUG)**

El método de diseño aproximado recibe el nombre de (FUG), ya que utiliza las ecuaciones de Fenske, Underwood y Gilliland. La ecuación de Fenske, se usa para calcular el número mínimo de etapas de equilibrio, que corresponden a un reflujo total de la columna. La ecuación de Underwood permite estimar el reflujo mínimo de la columna; para esta ecuación existen dos clases. Clase 1, todos los componentes en la alimentación se distribuyen en el destilado y los fondos. Clase 2, más de uno de los componentes solo aparecen en el destilado o en los fondos. La ecuación de Gilliland permite calcular el número de platos teóricos [26,27]. Las ecuaciones del método FUG se encuentran en el anexo D.

### **1.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)**

La cromatografía de gases (GC) es la técnica oficial empleada para el análisis químico instrumental de aceites esenciales, debido a que sus constituyentes

(terpenos, terpenoides, etc.) son sustancias volátiles cuyas masas moleculares y temperaturas de ebullición no exceden 300 unidades de masa atómica (u.m.a.) y 250 °C respectivamente [13]. La técnica GC-MS permite realizar en una operación, para una muestra de 1 µl, un análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes de una mezcla compleja.

En el análisis GC-MS los componentes se separan en el cromatógrafo de acuerdo con su solubilidad, presión de vapor relativa y afinidad por la columna cromatográfica. Luego, los componentes ingresan en el espectrómetro de masas, donde se registra el correspondiente espectro de cada una de las sustancias separadas [2]. De este análisis se consigue la siguiente información: (1) tiempos de retención ( $t_R$ ), (2) áreas de los picos cromatográficos, que son la base para cuantificar los componentes y (3) espectros de masas (MS) [28]. La identificación presuntiva de un compuesto se realiza por comparación de su índice de retención con los reportados por otros autores como Babushok (2011) [29]. El índice de retención se calcula de la siguiente manera.

$$I_R = 100N + 100 \left( \frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{RN} - t_{Rn}} \right) \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde:

$I_R$ : Índice de retención del compuesto de interés;

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

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

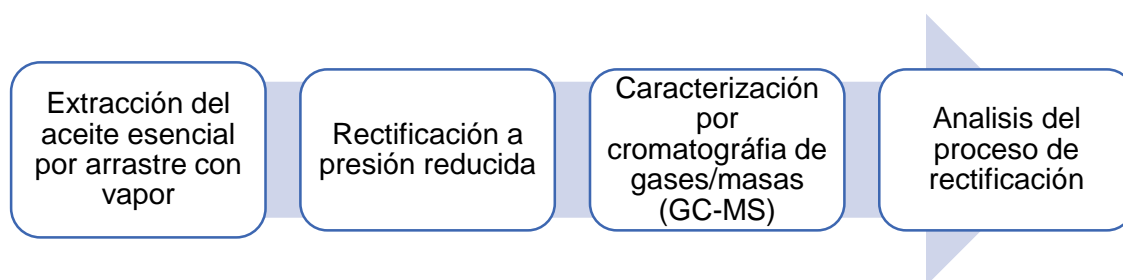
$t_{Rn}$ : tiempo de retención del n-alcano que eluye antes del compuesto de interés;

$t_{RN}$ : tiempo de retención del n-alcano que eluye después del compuesto de interés;

## 2. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental se llevó a cabo en cuatro etapas.

**Figura 2.** Metodología de la investigación



### 2.1 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL POR ARRASTRE CON VAPOR

La extracción del AE de *Lippia alba* citral se realizó por arrastre con vapor de agua durante 1 hora. En esta etapa de investigación se tomaron cuatro lotes de material vegetal, realizando un triplicado para el primer lote. Del lote 1 se recogió condensado cada 5 minutos durante una hora, con la finalidad de hacer un seguimiento a la composición química del AE y establecer los tiempos de fraccionamiento para los lotes 2, 3, y 4. Los lotes 2, 3, y 4 fueron fraccionados cada 15 minutos durante una hora, con el objetivo de obtener fracciones enriquecidas en los compuestos de alto valor agregado e interés industrial.

Para realizar las destilaciones, se empleó un equipo de destilación de 1 m<sup>3</sup> de capacidad ubicado en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander (sede Barbosa). El equipo está conformado por un alambique con su respectivo intercambiador de calor y su vaso separador (Florentino), como generador de vapor se utilizó una caldera *Tecnik* (Bogotá, Colombia) de 58,86 kw. El material vegetal (MV) se recolectó en las fincas<sup>1</sup> del municipio de Barbosa (Santander); fue picado

---

<sup>1</sup> Cemisa, de la vereda Alto Cantano, Monte, de la vereda Petacleros.

en trozos pequeños de aproximadamente 5-9 mm, en una picadora Penagos Hermanos & CIA. Ltda., modelo PE-800, rpm rotor 1400-1800, potencia de 5-7.5 HP. Para los lotes 1, 2, 3, y 4 se cargaron al destilador 200 kg, 150 kg, 150 kg, y 100 kg respectivamente, de MV previamente picado, luego se compactó para alcanzar la densidad deseada de la torta. Las destilaciones se llevaron a cabo a una presión de 552 kPa. Finalmente, el AE fue separado en un vaso florentino. El AE obtenido de cada destilación se secó con sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anhidro.

**Figura 3.** Equipo de destilación por arrastre con vapor



## 2.2 DESTILACIÓN FRACCIONADA A PRESIÓN REDUCIDA

El proceso de rectificación se desarrolló en un equipo de destilación fraccionada a escala laboratorio *B/R instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation* (Easton,

MD, EE.UU). Compuesto por un balón de 25 mL de capacidad de alimentación, una columna de destilación fraccionada de vidrio de 30 platos teóricos dentro de la cual se halla una banda rotatoria de teflón, válvula de reflujo manual, un reservorio con cuatro colectores para viales con capacidad de 4 mL para tomar las fracciones, dos termocuplas para el control de temperatura y un sistema de vacío de control digital B/R VAC-1000 (Easton, MD, EE.UU). La etapa de rectificación, se dividió en 2 partes: (1) reproducibilidad del proceso (2) estudio del efecto de la presión sobre la composición en las fracciones.

### **2.2.1 Descripción del proceso**

Véase *Figura 4*. Se cargó AE (20 g) al proceso de rectificación (1), luego se encendió la agitación magnética a 500 rpm, el baño de enfriamiento con la temperatura en  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y la bomba de vacío con la cual se controló la presión en el proceso. El AE fue calentado a una razón de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con una manta de calentamiento (3) hasta alcanzar la temperatura (T1) a la cual se observó un goteo del destilado en el tope de la columna (2). En ese momento se procedió a encender la banda rotatoria (5) para aumentar el contacto entre el líquido y el vapor, y producir una buena separación de los componentes. La temperatura del condensado (T2) aumentó hasta un valor constante, y se esperaron 15 minutos a esta temperatura, asegurando que el sistema estuviera en equilibrio, que es donde se logra la máxima separación. Posterior a esto, se abrió la válvula de reflujo (4) para tomar la primera fracción (F1), se estableció que la temperatura (T2) aumentara  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para cerrar la válvula; este criterio se eligió para que el proceso no se alejara del equilibrio y obtener una masa significativa de destilado. De esta misma manera se procedió para obtener las demás fracciones. En la medida que se recolecta una fracción de destilado la T1 aumenta; después de obtener la tercera fracción de destilado la T1 alcanzaba los  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; temperatura a la cual el AE, sufre cambios en sus propiedades fisicoquímicas y descomposición térmica. Por este motivo se termina el proceso.

**Figura 4.** Equipo de destilación fraccionada *B/R instrument 800- High Efficiency Micro Distillation*



1. Alimentación
2. Tope de la columna
3. Manta de calentamiento
4. Válvula de reflujo
5. Banda rotatoria
6. Recolector de fracciones
7. Sistema de vacío
8. Sistema de enfriamiento
9. Termocuplas

### 2.2.2 Reproducibilidad del proceso

Se estableció experimentalmente la presión máxima a la cual se puede destilar el AE sin sobrepasar la temperatura de 130 °C; la presión máxima fue de 9 Torr. Se destiló el lote 1 a esta presión por triplicado; se verificó que entre pruebas, las temperaturas de equilibrio presentaran baja variabilidad y el coeficiente de variación de masa para cada fracción fuera menor del 10%; esto indica que el proceso es reproducible bajo las condiciones de estudio (presión y aceite inicial).

### 2.2.3 Estudio del efecto de la presión sobre la composición en las fracciones

Para estudiar el efecto de la presión sobre la composición en cada fracción, se tomaron dos niveles de presión adicionales: 3 y 6 Torr. A cada nivel de presión se destiló por triplicado el AE del lote 1.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN

Con el fin de realizar una caracterización química de los metabolitos secundarios presentes en el AE de *Lippia alba* citral, se empleó la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En la preparación de muestras se tomó una alícuota de 50 µL de aceite esencial, luego se aforó a 1 mL con una solución de diclorometano a 1520 ppm de *Istd* (*n*-tetradecano); la mezcla se agitó en un shaker 1400 rpm durante un minuto.

### 2.3.1 Identificación y cuantificación.

La identificación de los componentes del aceite esencial se realizó por cromatografía de gases, con el cálculo de los índices de retención lineal (IRL) por columna polar, y por comparación de los espectros de masas obtenidos en GC-MS, con los espectros que se encuentran consignados en las bases de datos *Adams (2004)*, *NIST (2008)* y *Wiley (2008)*. Los índices de retención ( $I_R$ ), se calcularon teniendo en cuenta los tiempos de retención de una serie homóloga de patrones de hidrocarburos desde C10 hasta C25, que se corrieron en el GC. El equipo de cromatografía es descrito en el Anexo E.

La cuantificación de los compuestos se realizó mediante estandarización interna, empleando *n*-tetradecano, *Istd* (Patrón interno), según la ecuación 1. Se supuso, que los factores de respuesta del detector para el *Istd* y para los componentes de la mezcla son similares.

$$C_x = \frac{C_{Istd} * A_x}{A_{Istd}}$$

**Ecuación 6.**

Donde:

$C_x$ : Concentración del analito en la muestra;

$C_{Istd}$ : Concentración de *Istd*;

$A_x$ : Área del pico cromatográfico del analito;

$A_{Istd}$ : Área del pico cromatográfico del *Istd*;

## **2.4 ANÁLISIS DEL PROCESO DE RECTIFICACIÓN**

### **2.4.1 Sistema citral/geraniol/*trans*- $\beta$ -cariofileno**

Para interpretar el comportamiento de los componentes mayoritarios del AE en el proceso de rectificación a 9 Torr, se calcularon los ELV binarios en fracción molar por medio del método de temperatura de burbuja (Anexo B), teniendo en cuenta el equilibrio a bajas presiones. Para el cálculo de los coeficientes de actividad se utilizó el método UNIFAC.

### **2.4.2 Representación del proceso de destilación a presión reducida mediante el método FUG (Fenske-Underwood-Gilliland)**

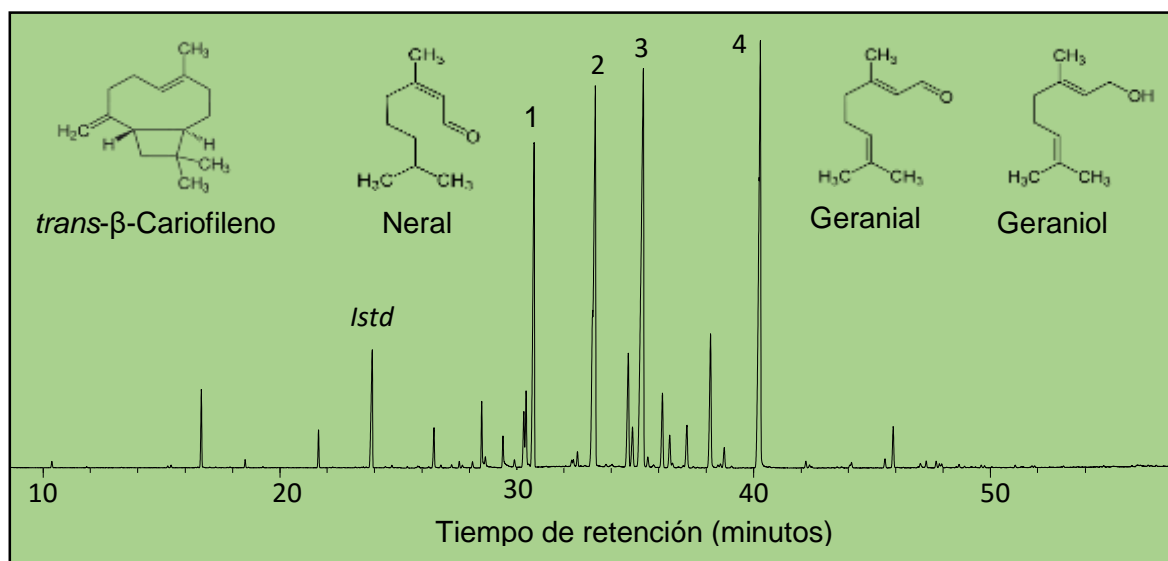
Por medio del método FUG, se representó el proceso de rectificación a presión reducida a 9 Torr, con el fin de establecer el número de platos teóricos para efectuar la separación de la mezcla. Se consideró que la mezcla es ideal, los componentes de la alimentación se distribuyen en el destilado y en el fondo (caso 1) y un reflujo operacional  $1.3 R_{min}$ . Se tomaron los datos experimentales de concentración de los componentes mayoritarios (citral/geraniol/*trans*- $\beta$ -cariofileno) en el AE sin rectificar y la fracción de fondos; los datos de concentración fueron normalizados. Mediante balances de masa se calcularon las concentraciones en la fracción volátil. Se identificó citral como clave ligero y *trans*- $\beta$ -cariofileno como clave pesado.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE *LIPPIA ALBA*

En la *Figura 5*. aparece el perfil cromatográfico característico del AE de *Lippia alba* quimiotipo citral (cromatograma del AE depositado en el balón de destilación fraccionada) obtenido por GC-MS, en columna DB-WAX (60 m), a partir del cual se identificaron 16 componentes con cantidades relativas mayores de 1 %; que representaron el 85 % de la composición química del AE. Los compuestos mayoritarios que abarcan el 60 % de la composición son: citral (2. neral + 3. geranial) 31 %, 4. geraniol 18 % y 1. *trans*- $\beta$ -cariofileno 11 %. En el aceite esencial se destaca la cantidad de monoterpenos oxigenados, 56 % y de hidrocarburos sesquiterpénicos, 25 %. Aunque el neral y geranial son isómeros geométricos, se observó una buena separación de estos dos compuestos en el cromatograma, debido a que su momento dipolar es diferente y el factor predominante de separación de la columna DB-WAX es la polaridad de los analitos [30,31]. Las tablas de composición relativa se encuentran en el Anexo F.

**Figura 5.** Perfil cromatográfico del aceite esencial de *Lippia alba* (AE destilación fraccionada). Columna DB-WAX (60 m). Detector selectivo de masas (EI, 70 eV).

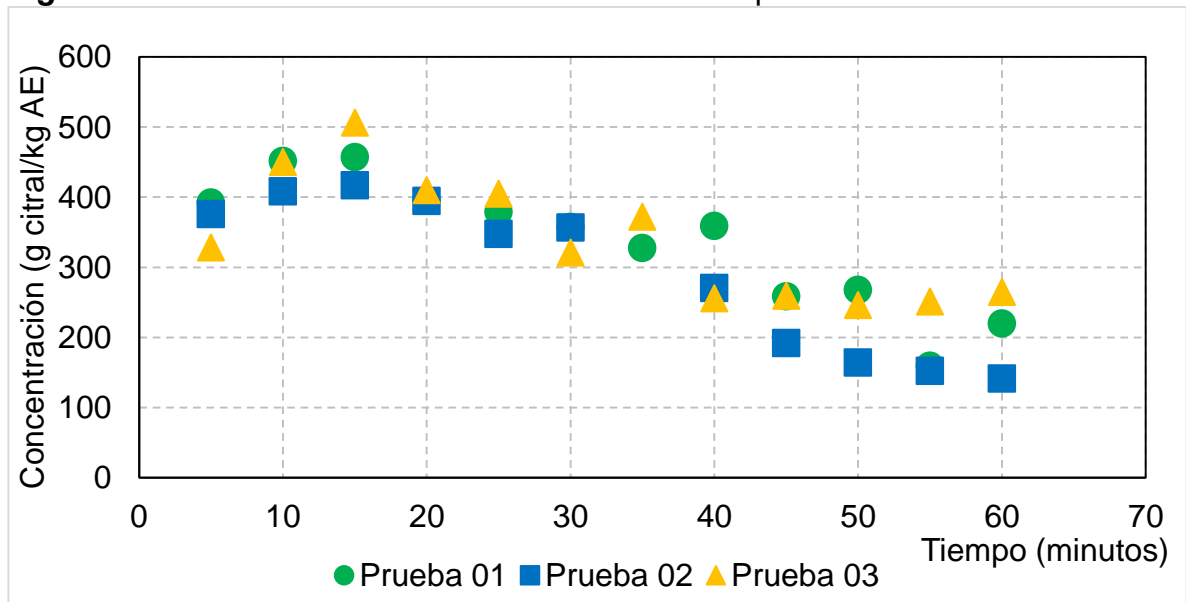


### 3.2 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL POR ARRASTRE CON VAPOR

A partir de las pruebas de fraccionamiento cada 5 minutos del MV (lote 1) de *Lippia alba* citral, con la técnica de arrastre con vapor, se realizó un seguimiento por triplicado de la concentración de los componentes mayoritarios. Los resultados se presentan en las Figuras 6 y 7.

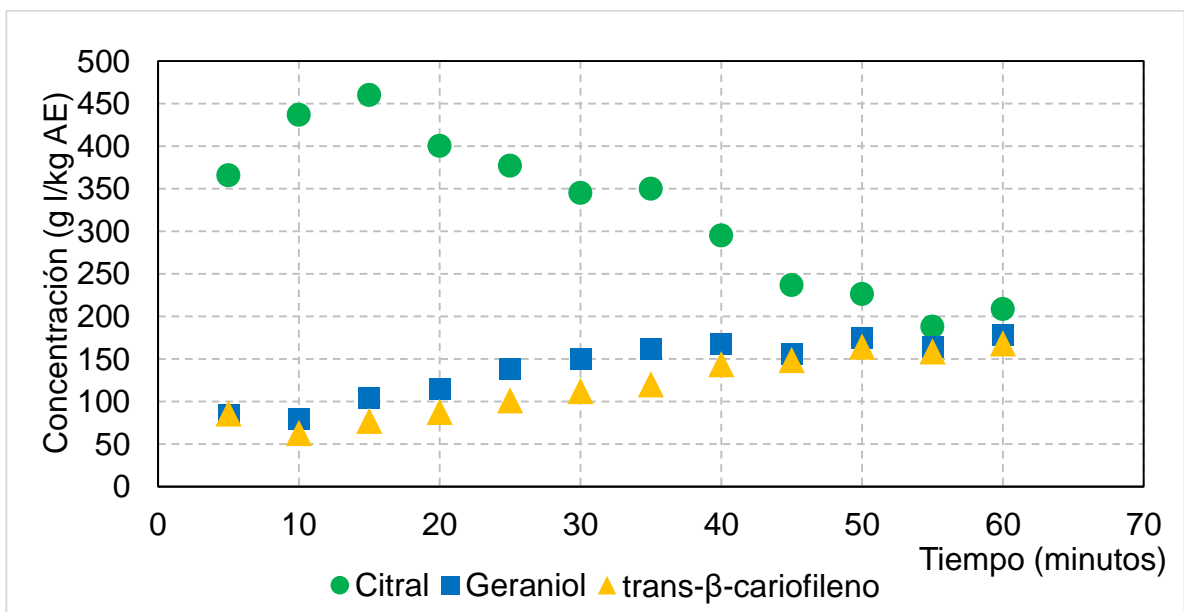
En la Figura 6. se aprecia una tendencia en la concentración de citral en la que se distinguen tres etapas. En la primera, comprendida entre los 0-15 minutos se alcanzaron las máximas concentraciones de citral, siendo de 457, 417 y 506 g citral/kg AE para las pruebas 1, 2 y 3 respectivamente; en esta etapa el flujo de condensado fue de 750 mL/min en los cuales se obtuvieron 16 mL AE/min. En la segunda, entre los 15 a 50 minutos la concentración disminuyó de manera constante, alrededor de 6,68 (g citral/kg AE) por minuto, y en la última etapa que comprende del minuto 50 hasta el final de la extracción, la concentración empezó a estabilizarse. A los 60 minutos el flujo de AE se redujo tanto a 3 mL AE/ min, que no valía la pena generar más vapor para continuar con la extracción, por este motivo se detuvo el proceso.

**Figura 6.** Concentración de citral en función del tiempo de fraccionamiento.



En la *Figura 7*. se observa que la concentración de geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno fueron similares y ambos componentes aumentaron a medida que avanzó la extracción del AE, alcanzándose las máximas concentraciones al final del proceso. A partir del minuto 50 la concentración de todos los componentes mayoritarios en el AE, fue alrededor de 200 (g/kg AE). La concentración de citral es mayor en los primeros minutos de la extracción debido a que al inicio de este proceso se extraen compuestos polares, solubles en agua, de bajo peso molecular, y a medida que avanza la extracción salen compuestos menos polares, con mayor peso molecular y menor volatilidad como geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno [27]. Las volatilidades relativas del citral, geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno a las condiciones del proceso de extracción (552 kPa, 96 °C) son 1,9, 1,6 y 1,0 respectivamente; las volatilidades están en referencia al *trans*- $\beta$ -cariofileno.

**Figura 7.** Concentración de los componentes mayoritarios del AE en función del tiempo de fraccionamiento.



Según el comportamiento evidenciado en las *Figuras 6 y 7* se establece un rango de 15 minutos para el fraccionamiento de los lotes 2, 3 y 4. En los primeros 15 minutos se obtuvo la mayor concentración en citral, la mínima en geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno.

### 3.2.1 Extracción y fraccionamiento del aceite esencial cada 15 minutos

La concentración de los componentes mayoritarios en las fracciones tomadas cada 15 minutos de los lotes 2, 3 y 4 se presentan en la *Tabla 1*. En comparación con el AE sin fraccionar se logró aumentar en promedio 56 g /kg AE, la concentración de citral en la primera fracción. En las fracciones 2, 3 y 4 la concentración de citral fue inferior que en el AE. La máxima diferencia en concentración de citral se presentó entre la fracción 4 y el AE, siendo en promedio de 136 (g /kg AE). Las mínimas concentraciones de geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno se obtuvieron en la primera fracción, siendo en promedio 26 y 19 (g/kg AE) menores que en el AE; las máximas concentraciones de geraniol (169 g/kg AE) y *trans*- $\beta$ -cariofileno (167 g/kg AE) se obtuvieron en la tercera y cuarta fracción respectivamente.

**Tabla 1.** Concentración (g/kg AE) de los componentes mayoritarios en el AE y las fracciones tomadas cada 15 minutos.

Compuesto	Lote	Aceite	Fracción 1 (0-15)	Fracción 2 (15-30)	Fracción 3 (30-45)	Fracción 4 (45-60)
<b>Citral</b>	2	264	321	254	209	155
	3	308	358	287	264	175
	4	348	411	267	206	183
<b>Promedio</b>		307	363	269	226	171
<b>Geraniol</b>	2	135	113	154	165	151
	3	156	123	125	178	177
	4	148	127	178	164	142
<b>Promedio</b>		147	121	152	169	157
<b><i>trans</i>-<math>\beta</math>- cariofileno</b>	2	112	99	115	150	159
	3	100	77	79	110	131
	4	83	62	94	141	211
<b>Promedio</b>		98	79	96	134	167

### 3.2.2 Rendimiento de la extracción del aceite esencial

Los rendimientos de extracción (g AE/ g MV) del aceite esencial de *Lippia alba* citral producido en Barbosa (Santander) mediante la técnica de arrastre con vapor, son presentados en la *Tabla 2* se encontraron en promedio en 0,15 %. En la literatura se han reportado rendimientos más altos para este quimiotipo, cuando se utilizan técnicas como la destilación asistida con microondas, con la cual se han alcanzado rendimientos de hasta 0,83 % [5]. Durán (2005) evidenció que para la *Lippia alba* se logran mayores rendimientos de extracción cuando el AE es extraído en la etapa de floración de la planta. Los lotes de MV sometidos al proceso de extracción estaban en la etapa de pre-floración por lo cual no se obtuvieron rendimientos más altos.

**Tabla 2.** Rendimientos de extracción del Aceite esencial

	Lote 1			Lote 2	Lote 3	Lote 4
Prueba	01	02	03	01	01	01
Rendimiento %(g AE/g MV)	0,17	0,14	0,16	0,15	0,13	0,17

En la *Tabla 3*. se presentan la masa de las fracciones de AE tomadas cada 15 minutos de los lotes de MV 2, 3 y 4, y sus rendimientos expresados como la relación de la masa de fracción por la masa total del AE. En el fraccionamiento cada 15 minutos, la segunda fracción tuvo el mayor rendimiento en todos los lotes siendo 36,4 %, seguido de las fracciones 3, 1 y 4 con rendimientos de 26,7 23,6 y 13,3 % respectivamente. Debido al alto rendimiento de las fracciones 1, 2 y 3, estas fracciones son las que determinan la concentración de los componentes en el AE.

**Tabla 3.** Masa y rendimientos de las fracciones tomadas cada 15 minutos

Lote	Fracción 1 (0-15)		Fracción 2 (15-30)		Fracción 3 (30-45)		Fracción 4 (45-60)	
	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren
<b>Promedio</b>	46,3	23,5	71,4	36,3	53,1	27,0	25,9	13,2
<b>Desviación estándar</b>	7,75	3,25	10,13	3,08	13,72	3,15	1,25	1,42

Ren: Rendimiento de fracción en porcentaje en peso.

Con base en los resultados obtenidos se concluyó que solo es conveniente realizar el fraccionamiento del minuto 0-15, debido a que la primera fracción es la única con una concentración de citral (363 g/kg AE) mayor que en el AE (307 g/kg AE), y presenta la mínima concentración de geraniol (121 g/kg AE) y *trans*- $\beta$ -cariofileno (79 g/kg AE), además tiene un alto rendimiento de fracción en porcentaje en peso 23,6 %. Esta fracción es la de mayor interés en el proceso de extracción.

### 3.3 DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA

Se realizaron nueve destilaciones a presión reducida del AE de *Lippia alba* citral, tres destilaciones para cada nivel de presión (3, 6 y 9 Torr), según la metodología planteada. Los resultados promedio de la masa de cada fracción y las temperaturas de equilibrio se presentan en la *Tabla 4*. La información de todas las pruebas realizadas se encuentra en el Anexo G.

Con base en que los coeficientes de variación calculados para la masa de las fracciones son menores del 10 %, y que las temperaturas de equilibrio promedio en el fondo y el tope de la columna tuvieron una variabilidad máxima de 3 °C, se infirió que en cada presión las pruebas realizadas son semejantes, y por lo tanto la metodología empleada fue repetible bajo estas condiciones (presión y AE).

**Tabla 4.** Masas y temperaturas de equilibrio promedio de las fracciones destiladas a presión reducida.

Fracción	Masa promedio de fracción (g)	% CV masa	Temperatura en el fondo T1 (°C)	Temperatura en el tope T2 (°C)
<b>Presión 3 Torr</b>				
1	1,78	9,04	117 ± 3	45 ± 3
2	1,17	9,50	121 ± 3	69 ± 3
3	1,02	8,43	122 ± 3	71 ± 3
<b>Fondos</b>	14,56	0,84	No aplica	
<b>Presión 6 Torr</b>				
1	1,19	9,78	126 ± 3	58 ± 2
2	1,60	9,40	126 ± 3	70 ± 2
3	1,29	0,78	127 ± 3	72 ± 3
<b>Fondos</b>	12,54	6,44	No aplica	
<b>Presión 9 Torr</b>				
1	2,60	6,36	125 ± 2	58 ± 2
2	3,63	9,81	124 ± 2	68 ± 2
3	3,59	8,93	124 ± 1	67 ± 2
<b>Fondos</b>	7,72	5,83	No aplica	

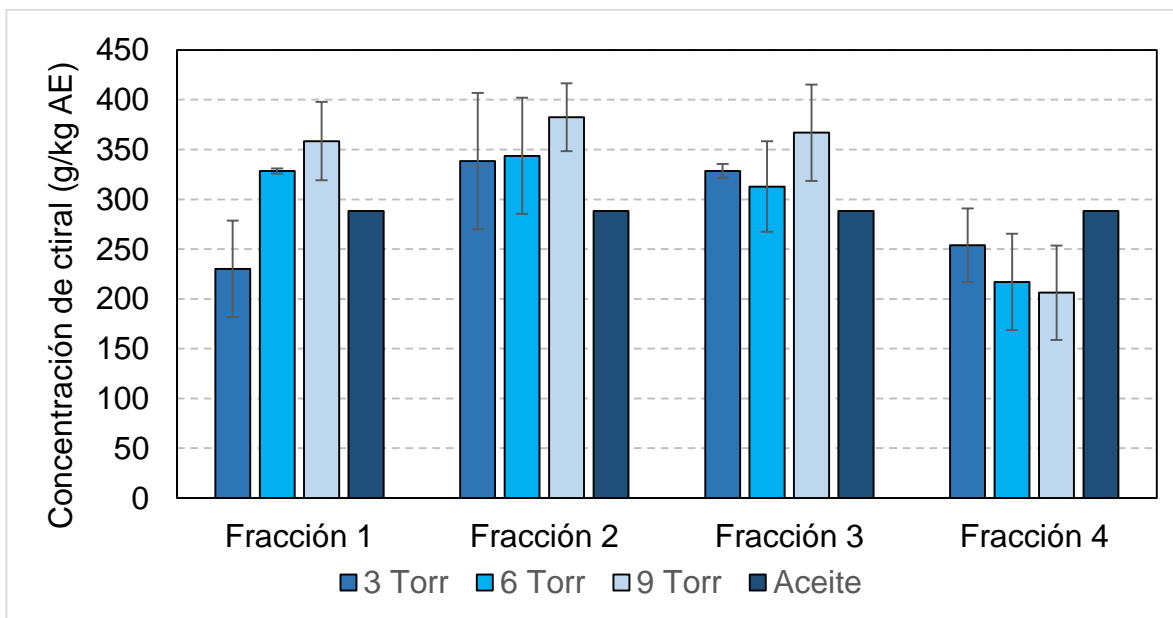
CV: Coeficiente de variación

### 3.3.1 Concentración de citral y geraniol en las fracciones

En la *Figura 8*. se observa que en todas las presiones evaluadas la concentración de citral fue mayor en las fracciones 1, 2 y 3 (fracciones volátiles) que en la fracción de fondos (fracción 4), a excepción de la fracción 1 obtenida a la presión de 3 Torr; a esta presión se favoreció la recuperación de compuestos muy volátiles como limoneno y 6-metil-5-hepten-2-ona los cuales se obtuvieron en cantidades

significativas en la primera fracción. La concentración de citral en las fracciones volátiles tuvo la tendencia de aumentar con la presión.

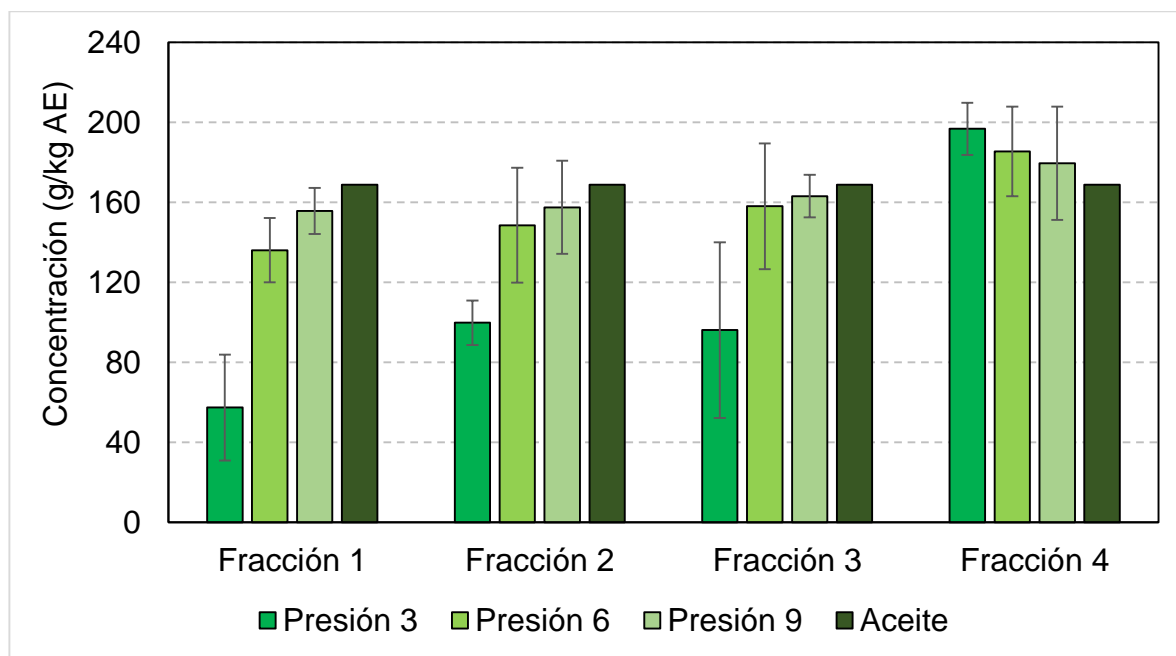
**Figura 8.** Concentración de citral de las fracciones obtenidas por rectificación a presión reducida a presiones de 3, 6 y 9 Torr.



La máxima concentración de citral se alcanzó en la fracción 2 obtenida a la presión de 9 Torr, que fue 94 (g /kg AE) mayor respecto al AE sin fraccionar, y la mínima concentración fue obtenida a esta presión en la fracción de fondos, siendo 82 (g /kg AE) menor que en el AE.

En la *Figura 9.* se observa que el geraniol tuvo la tendencia de concentrarse en la fracción de fondos (fracción 4), y entre más baja la presión de operación mayor fue su concentración. La máxima concentración se alcanzó en la fracción de fondos obtenida a la presión de 3 Torr, siendo 28 (g /kg AE) mayor respecto al AE sin fraccionar, y la mínima concentración fue obtenida a esta presión en la fracción 1, siendo 111 (g/kg AE) menor que en el AE sin fraccionar.

**Figura 9.** Concentración de geraniol de las fracciones obtenidas por rectificación a presión reducida a presiones de 3, 6 y 9 Torr.



Por medio del método ANOVA se evaluó con un nivel de confianza del 95% si existía alguna diferencia significativa entre las fracciones volátiles (1, 2 y 3) según su concentración de citral y geraniol para cada nivel de presión.

**Tabla 5.** Resultados del análisis ANOVA

Presión (Torr)	Compuesto	F umbral	Valor de F	Diferencia F1-F2-F3
3	Citral	5,14	4,55	No
6			0,39	No
9			0,26	No
3	Geraniol	5,14	1,81	No
6			0,53	No
9			0,17	No

Los resultados del análisis ANOVA presentados en la *Tabla 5*. indicaron que las fracciones volátiles no tenían diferencias significativas en su concentración de citral y geraniol, en ninguna de las presiones de estudio, por este motivo se concluye que el AE de *Lippia alba* citral debe ser separado solamente en una fracción volátil y una de fondos. El destilado enriquecido en citral es la fracción objetivo del proceso de rectificación, los fondos representan un subproducto.

A partir de los datos experimentales se construyó un observable global para el proceso de rectificación. El observable global (Y) está conformado por: un 30 % de la concentración de citral en la fracción volátil ( $C_{cv}$ ), 40 % de los costos asociados por cada gramo de AE sometido al proceso (C), y un 30 % del rendimiento (R). El rendimiento se expresó como la relación másica de la fracción volátil y la masa inicial de AE. El cálculo de los costos de los servicios industriales de proceso de rectificación se encuentra en el Anexo H. La masa de la fracción volátil se consideró como la sumatoria de las masas de las fracciones 1, 2 y 3, y su concentración fue la máxima obtenida en cada presión.

**Tabla 6.** Observable global del proceso de rectificación

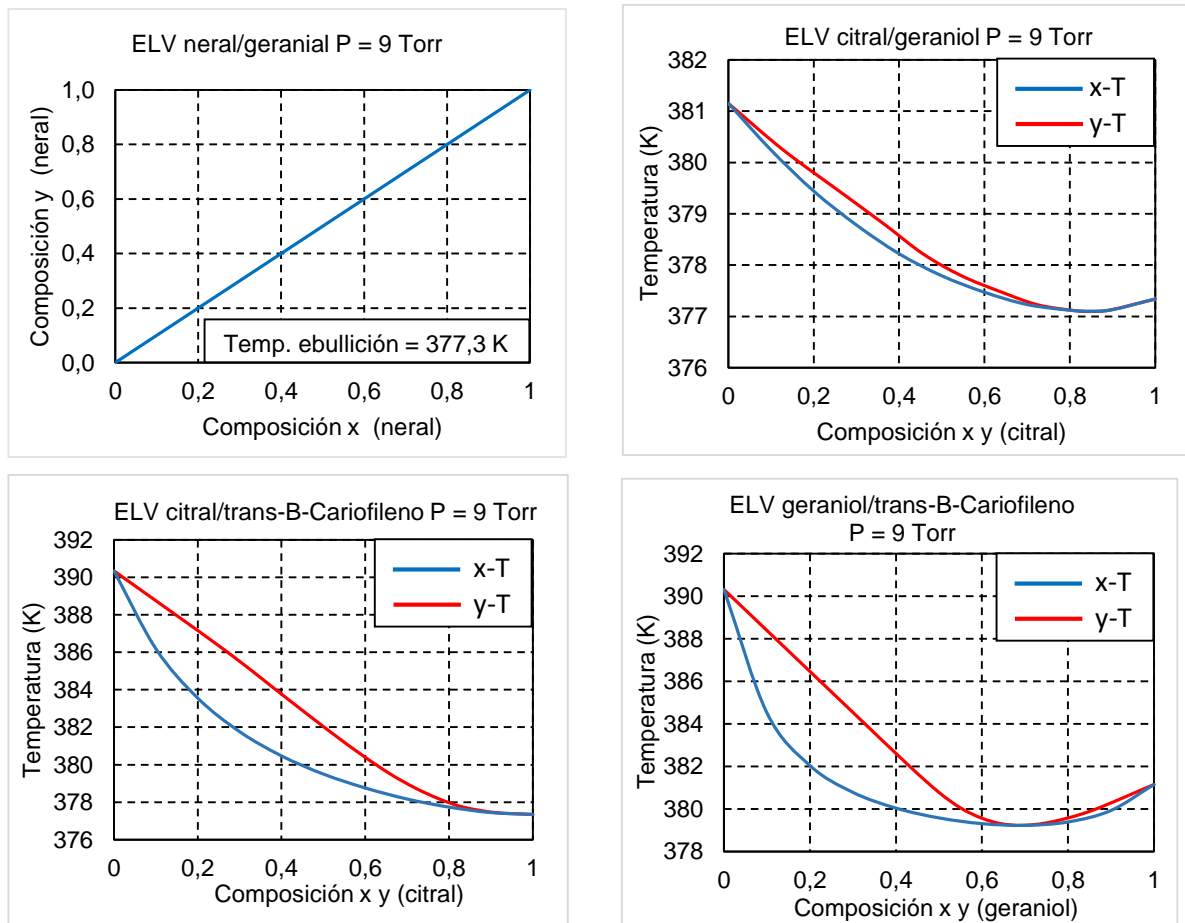
Y: (30 %* $C_{cv}$ ) + (40 %*1/C) + (30 %*R)				
Presión (Torr)	$C_{cv}$ (g citral/kg AE)	C (\$ COP/g AE)	R (% Peso)	Y
3	338	101	19,8	0,40
6	343	130	20,4	0,22
9	382	172	49,1	0,60

Teniendo en cuenta la concentración de citral de la fracción volátil, los costos de los servicios industriales, asociados al proceso y el rendimiento; en la *Tabla 6* se observa que la presión a la que se obtuvieron los mejores resultados fue 9 Torr. A esta presión se lograron altos valores de concentración y rendimiento sin acarrear grandes costos de operación.

### 3.4 SISTEMA CITRAL GERANIOL TRANS- $\beta$ -CARIOFILENO

Se calcularon los ELV de los principales componentes del AE, para describir el comportamiento de los sistemas y el grado de separación de los componentes del AE; para emplearlos en el diseño conceptual de estrategias de separación. En la *Figura 10*. se presentan los equilibrios binarios en fracción molar a la presión de 9 Torr, que es la presión a la cual se obtuvieron los mejores resultados en proceso de rectificación.

**Figura 10.** Equilibrio líquido vapor a 9 Torr de los principales compuestos del aceite esencial de *Lippia alba* quimiotipo citral



En el ELV entre neral y geraniol se observa que estos compuestos se comportan como una sustancia pura, con temperatura de ebullición definida, y sin posibilidad de ser separados mediante destilación; el neral y geraniol son los compuestos que

conforman el citral. En el ELV del sistema citral-geraniol la estrecha diferencia de las composiciones de vapor y líquido, evidencia que la separación de estos compuestos por destilación no se realiza de manera sencilla, y que además se requiere un elevado número de etapas para efectuarla; esto es debido a que la gran similitud estructural de las moléculas de citral y geraniol, causa que las propiedades de estos compuestos como la presión de vapor tengan un comportamiento similar. Los ELV respecto al *trans*- $\beta$ -cariofileno muestran que este es el componente más pesado, y que separar geraniol y citral de este componente es factible debido a sus diferencias de volatilidades. En todos los sistemas de equilibrio se presentan azeótropos que limitan el nivel de separación de los componentes, los azeótropos para los sistemas citral/geraniol, citral/*trans*- $\beta$ -cariofileno y geraniol/*trans*- $\beta$ -cariofileno se encuentran en las fracciones 0,85, 0,94 y 0,69 respectivamente, con respecto al primer componente de cada pareja.

### 3.5 MÉTODO FENSKE UNDERWOOD GILLILAND (FUG)

Los valores de concentración en la fracción volátil calculados por balances de masa y los resultados obtenidos a partir del método FUG se muestran en la *Tabla 7*. La presión de operación del proceso representado por las ecuaciones fue 9 Torr. En el cálculo del número de etapas teóricas se consideró un reflujo operacional óptimo que es 1.3 veces el reflujo mínimo.

**Tabla 7.** Resultados del método FUG

	Concentraciones en fracción molar			Moles
	Citral	Geraniol	<i>trans</i> - $\beta$ -Cariofileno	Total
<b>Alimentación</b>	0,544	0,314	0,142	0,125
<b>Fondos</b>	0,445	0,384	0,169	0,048
<b>Destilado</b>	0,604	0,271	0,125	0,077
<b>Número de etapas mínimas</b>				3
<b>Reflujo mínimo</b>				1,64
<b>Número de etapas teóricas</b>				7

El número de etapas teóricas calculadas por el método FUG para el proceso de rectificación a 9 Torr es menor que el número de etapas reales de la columna (30 etapas). La diferencia se atribuye a 3 factores: (1) el AE es un sistema complejo con alrededor de 20 compuestos en cantidades relativas mayores del 1 %, (2) la eficiencia de la columna no es del 100 %, (3) el reflujo operacional real fue menor que el reflujo óptimo ( $1.3R_{\text{MIN}}$ ). Al aumentar la concentración de citral en el aceite esencial de *Lippia alba* por medio de rectificación a presión reducida fue un proceso de baja eficiencia (23%), debido a que la separación de los componentes principales del aceite (citral-geraniol) es complicada. Se recomienda que para posteriores estudios de rectificación de aceites esenciales en este tipo de columna, se considere una eficiencia de platos de 23 %, como primera aproximación al emplear métodos cortos o rigurosos en el cálculo de las composiciones de equilibrio en el fondo y el destilado, y el reflujo óptimo.

### **3.6 PROCESO DE ENRIQUECIMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CITRAL EN EL ACEITE ESENCIAL DE *LIPPIA ALBA*.**

Con base en los resultados obtenidos de la investigación se propone el siguiente procedimiento para aumentar la concentración de citral en el AE de *Lippia alba*. El proceso de enriquecimiento debe iniciar con el acondicionamiento; que consiste en la recolección, transporte y picado del MV. Luego el MV previamente picado es compactado para realizar la extracción del AE por arrastre con vapor, se recomienda que el MV se encuentre en estado de floración para obtener un mayor rendimiento en este proceso. En la destilación por arrastre con vapor se tienen que tomar dos fracciones, la primera desde el inicio del proceso hasta el minuto 15, y la segunda del minuto 15 hasta finalizar la extracción (minuto 60). El AE obtenido se seca usando sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anhidro. El MV después de la extracción (biomasa) puede ser utilizado para la elaboración de compostaje. Luego la fracción de mayor concentración en citral (fracción 0-15), se somete a un proceso de rectificación a presión reducida a 9 Torr, en la rectificación se deben alcanzar las

temperaturas de equilibrio en el tope y en el fondo de la columna, que se encuentran alrededor de  $125 \pm 2$  y  $58 \pm 2$  °C respectivamente, antes de tomar el destilado (fracción enriquecida en citral). Desde la extracción hasta la rectificación del AE el aumento en la concentración de citral es 150 (g/ Kg AE), lo cual incrementó el precio de venta del kg de aceite crudo de \$ COP 60.000 a \$ COP 152.110 por kg de aceite rectificado; la ganancia al realizar este procedimiento es de \$ 10.626 por cada kg obtenido en la etapa de extracción por arrastre con vapor. A pesar del aumento en la concentración de geraniol en la fracción de fondos del proceso de rectificación se sugiere mezclarla con la fracción 15-60 de arrastre con vapor, ya que en estas dos fracciones la concentración no tiene una diferencia significativa. El diagrama del proceso se encuentra en el Anexo J.

#### 4. CONCLUSIONES

Con la realización del presente trabajo, se evidenció que es posible aumentar la concentración de citral en el aceite esencial de *Lippia alba*, por medio de la extracción por arrastre con vapor y rectificación a presión reducida a 9 Torr. En el proceso de extracción la fracción de interés fue tomada del minuto 0 al 15 y en el proceso de rectificación fue la fracción volátil, los aumentos en la concentración de citral correspondieron a 56 y 94 g/kg AE respectivamente.

Las fracciones volátiles (1, 2 y 3) obtenidas en el proceso de rectificación no presentaron diferencias significativas en la concentración de citral y/o geraniol, lo cual indicó que el aceite esencial de *Lippia alba* citral debe ser rectificado solamente en una fracción volátil y una de fondos.

El aumento en la concentración de citral le dio un mayor valor agregado al aceite esencial de *Lippia alba*, convirtiéndose en una alternativa de aprovechamiento agroindustrial en los nuevos mercados de las industrias cosmética y alimentos. Este aceite esencial es un producto novedoso, y un aumento en la concentración incrementa su precio y facilita su comercialización en el mercado nacional e internacional, haciéndolo más competitivo frente a otros productos y beneficioso para el productor.

## 5. RECOMENDACIONES

Se sugiere llevar a cabo estudios de actividad biológica principalmente sobre la fracción volátil obtenida en el proceso de rectificación, con el objetivo de determinar sus principales aplicaciones, y de ser posible elaborar un producto comercial con base en esta fracción.

Se recomienda realizar la extracción del aceite esencial de *Lippia alba* citral por arrastre con vapor cuando el material vegetal se encuentre en estado de floración, para aumentar el rendimiento de extracción.

En estudios posteriores de rectificación de aceites esenciales, se recomienda emplear el método (FUG) para realizar una estimación inicial del grado de separación de los componentes.

Se recomienda incorporar al equipo de destilación de columna giratoria *B/R Instrument 800* (B/R Instrument Corporation, Easton, MD, EE.UU) un control de reflujo automático, para facilitar y mejorar el control sobre el proceso de rectificación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. Informe sobre el estado de los recursos naturales renovables y del ambiente, componente de biodiversidad. Bogotá, 2012 p. 5.

[2] BANDONI, A. Los aceites esenciales. En: Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica, su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores. Buenos Aires: Red de editoriales universitarias, 2002, p. 27-31, 85-87, 136-148, 190-191.

[3] MONSALVE, L. Comparación de la composición química de los aceites esenciales de las plantas de *Lippia alba* (mill) N.E Brown, provenientes de diferentes regiones de Colombia, Tesis de Grado (Química), Universidad Industrial de Santander, 2007. p. 80-81.

[4] PLAZAS, Erika A. Curso de Aceites Esenciales: Química y proceso de producción. Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis, Bogotá, 2011, p. 23-24.

[5] OLIVERO, J., CABALLERO, K., JARAMILLO, B.E & STASHENKO, E.E. Actividad repelente de los aceites esenciales de *Lippia origanoides*, *Citrus sinensis* y *Cymbopogon nardus*. En: Revista Salud UIS, 2009, Vol. 41, No 3, p. 244-250.

[6] BAKKALI. F., AVERBECK. S., AVERBECK. D. & IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils. En: Food and chemical toxicology, 2007, Vol. 46, p. 446-475.

- [7] BRAGA, M., EHLERT, A., MING, L. & MEIRELES, M. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition. En: Journal of Supercritical Fluids, 2005, Vol. 34, p. 149-156.
- [8] STASHENKO, E. E., JARAMILLO, B. & MARTÍNEZ, J. R. Comparación de la composición química y de la actividad antioxidante in vitro de los metabolitos secundarios volátiles de plantas de la familia *Verbenaceae*. En: Académica Colombiana de Ciencias, 2003, Vol. 27, p. 579-597.
- [9] GUPTA, M. 270 Plantas medicinales Iberoamericanas. CYTED- SECAB: Bogotá, 1995, p. 554-559.
- [10] GURGEL, T., COUTO, E., SANTOS, J. & VIANA G. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown. En: Phytomedicine, 2002, Vol. 9, p. 709-714.
- [11] PASCUAL, M., SLOWING, K, CARRETERO, E., SÁNCHEZ, D. & VILLAR, A. *Lippia*: traditional uses, chemistry and pharmacology. En: Journal of Ethnopharmacology, 2001, Vol. 76, p. 201-214.
- [12] RAMOS. A., VISOZO. A., PILOTO. J., GARCIA. A., RODRIGUEZ. C. & RIVERO R. Screening of antimutagenicity via antioxidant activity in Cuban medicinal plants. En: Journal of Ethnopharmacology, 2003, Vol. 8, p 241-246.
- [13] STASHENKO, E. E. Aceites Esenciales. División de Publicaciones UIS, Bucaramanga, 2009, p 13-34,87-122.
- [14] ALBRIGHT, L. Albright's Chemical Engineering Handbook. Taylor & Francis Group, 2009, p. 971-972. ISBN 978-0-8247-5362-7.

[15] MARCILLA, A., GÓMEZ A., GARCÍA, A. & CAYUELA P. Introducción a las operaciones de separación: cálculo por etapas de equilibrio. Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante, 1998, p. 225-227, ISBN 84-7908-405-7.

[16] TREYBAL, R. E. Operaciones de Transferencia de Masa. 2 ed. McGraw-Hill, 1986, p. 378-379, 510-511.

[17] IBRRAHIM, H. Design of Fractionation Columns. En: Bennett, K. MATLAB Applications for the Practical Engineer. InTech, 2014, p. 139-142. ISBN 978-953-51-1719-3.

[18] BETTINI, F. Purification of Orange Peel Oil and Oil Phase by Vacuum Distillation. En: SHI, J. Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies. 1 ed. Taylor & Francis Group, 2006, p. 158-159. ISBN 978-0-8493-2441-3.

[19] AMAREGO, W. & CHAI, C. Purification of Laboratory Chemicals. 6 ed. Elsevier Inc, 2009, p. 12. ISBN 978-1-85617-567-8.

[20] CONDE, N. Aislamiento de la carvona presente en el aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown por destilación fraccionada a presión reducida. Bucaramanga, 2008. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

[21] ROA, S. Aplicación de la destilación fraccionada a presión reducida para el aislamiento de citral contenido en el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (Limonaria). Bucaramanga, 2009. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

[22] MATIZ, M. Elaboración de un manual de procedimiento para el aislamiento de limoneno con 98% de pureza, a partir de aceite crudo de naranja, por destilación fraccionada. Bucaramanga, 2010. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

[23] RUEDA, C. Estudio de la rectificación por destilación fraccionada a presión reducida y de la hidrólisis básica del aceite esencial de *Cymbopogon martinii* (Palmarosa). Bucaramanga, 2012. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

[24] CASADO, L. & VALLEJO A. Diseño de un software para el estudio de mezclas binarias en equilibrio líquido-vapor por medio de superficies 3D y sus proyecciones 2D. San Andrés Cholula (México), 2004. Trabajo de grado (Licenciatura en Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos): Universidad de las Américas Puebla. Escuela de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos.

[25] SMITH, J., VAN NESS, H. & ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 7 ed. McGraw-Hill, 1997, p. 338-363, 575-590, 791.

[26] GÓMEZ, A. & FONT, A. Ampliación de operaciones de separación. 2007. Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química.

[27] TORO, L. Métodos matemáticos avanzados para la modelación y simulación de equipos para procesos químicos y biotecnológicos. Manizales, 2013. Trabajo de grado (Doctorado en Ingeniería-Línea Automática): Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Departamento de electrónica y Computación. p. 61-72.

[28] STASHENKO, E. E. & MARTÍNEZ, J. R. Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles. En: Scientia Chromatographica. 2011, Vol. 3, No 3, 199-221.

[29] BABUSHOK, V., LINSTROM, P. & ZENKEVICH, I. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils. En: Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2001, Vol. 40, No. 4, p. ISBN 043101-043101-47.

[30] AGILENT TECHNOLOGIES. Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC. 2010, p. 14.

[31] STASHENKO, E. E. & MARTÍNEZ, J. R. GC y GC-MS: Configuración del equipo versus aplicaciones. En: Scientia Chromatographica, 2010, Vol.2, No 3, p. 33-59.

[32] DURÁN, D. Estudio del aceite esencial de *Lippia alba* (fam. *verbenaceae*) y de los aspectos fisiológicos en diferentes etapas de su crecimiento bajo tres niveles de luz, 2005. Trabajo de Grado (Químico), Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

## BIBLIOGRAFÍA

AGILENT TECHNOLOGIES. Guía de selección de columnas Agilent J&W para GC. 2010, p. 14.

AMAREGO, W. & CHAI, C. Purification of Laboratory Chemicals. 6 ed. Elsevier Inc, 2009, p. 12. ISBN 978-1-85617-567-8.

ALBRIGHT, L. Albright's Chemical Engineering Handbook. Taylor & Francis Group, 2009, p. 971-972. ISBN 978-0-8247-5362-7.

BABUSHOK, V., LINSTROM, P. & ZENKEVICH, I. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils. En: Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2001, Vol. 40, No. 4, p. ISBN 043101-043101-47.

BAKKALI. F., AVERBECK. S., AVERBECK. D. & IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils. En: Food and chemical toxicology, 2007, Vol. 46, p. 446-475.

BANDONI, A. Los aceites esenciales. En: Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica, su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores. Buenos Aires: Red de editoriales universitarias, 2002, p. 27-31, 85-87, 136-148, 190-191.

BETTINI, F. Purification of Orange Peel Oil and Oil Phase by Vacuum Distillation. En: SHI, J. Functional Food Ingredients and Nutraceuticals: Processing Technologies. 1 ed. Taylor & Francis Group, 2006, p 158-159. ISBN 978-0-8493-2441-3.

BRAGA, M., EHLERT, A., MING, L. & MEIRELES, M. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition. En: Journal of Supercritical Fluids, 2005, Vol. 34, p. 149-156.

CASADO, L. & VALLEJO A. Diseño de un software para el estudio de mezclas binarias en equilibrio líquido-vapor por medio de superficies 3D y sus proyecciones 2D. San Andrés Cholula (México), 2004. Trabajo de grado (Licenciatura en Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos): Universidad de las Américas Puebla. Escuela de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos.

CONDE, N. Aislamiento de la carvona presente en el aceite esencial de *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown por destilación fraccionada a presión reducida. Bucaramanga, 2008. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

DURÁN, D. Estudio del aceite esencial de *Lippia alba* (fam. *verbenaceae*) y de los aspectos fisiológicos en diferentes etapas de su crecimiento bajo tres niveles de luz, 2005. Trabajo de Grado (Químico), Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

GÓMEZ, A. & FONT, A. Ampliación de operaciones de separación. 2007. Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química.

GUPTA, M. 270 Plantas medicinales Iberoamericanas. CYTED- SECAB: Bogotá, 1995, p. 554-559.

GURGEL, T., COUTO, E., SANTOS, J. & VIANA G. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown. En: Phytomedicine, 2002, Vol. 9, p. 709-714.

IBRRAHIM, H. Design of Fractionation Columns. En: Bennett, K. MATLAB Applications for the Practical Engineer. InTech, 2014, p. 139-142. ISBN 978-953-51-1719-3.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS ALEXANDER VON HUMBOLDT. Informe sobre el estado de los recursos naturales renovables y del ambiente, componente de biodiversidad. Bogotá, 2012 p. 5.

MARCILLA, A., GÓMEZ A., GARCÍA, A. & CAYUELA P. Introducción a las operaciones de separación: cálculo por etapas de equilibrio. Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante, 1998, p. 225-227, ISBN 84-7908-405-7.

MATIZ, M. Elaboración de un manual de procedimiento para el aislamiento de limoneno con 98% de pureza, a partir de aceite crudo de naranja, por destilación fraccionada. Bucaramanga, 2010. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

MONSALVE, L. Comparación de la composición química de los aceites esenciales de las plantas de *Lippia alba* (mill) N.E Brown, provenientes de diferentes regiones de Colombia, Tesis de Grado (Química), Universidad Industrial de Santander, 2007. p. 80-81.

OLIVERO, J., CABALLERO, K., JARAMILLO, B.E & STASHENKO, E.E. Actividad repelente de los aceites esenciales de *Lippia origanoides*, *Citrus sinensis* y *Cymbopogon nardus*. En: Revista Salud UIS, 2009, Vol. 41, No 3, p. 244-250.

PASCUAL, M., SLOWING, K, CARRETERO, E., SÁNCHEZ, D. & VILLAR, A. *Lippia*: traditional uses, chemistry and pharmacology. En: Journal of Ethnopharmacology, 2001, Vol. 76, p. 201-214.

PLAZAS, Erika A. Curso de Aceites Esenciales: Química y proceso de producción. Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis, Bogotá, 2011, p. 23-24.

RAMOS. A., VISOZO. A., PILOTO. J., GARCIA. A., RODRIGUEZ. C. & RIVERO R. Screening of antimutagenicity via antioxidant activity in Cuban medicinal plants. En: Journal of Ethnopharmacology, 2003, Vol. 8, p 241-246.

ROA, S. Aplicación de la destilación fraccionada a presión reducida para el aislamiento de citral contenido en el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (Limonaria). Bucaramanga, 2009. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

RUEDA, C. Estudio de la rectificación por destilación fraccionada a presión reducida y de la hidrólisis básica del aceite esencial de *Cymbopogon martinii* (Palmarosa). Bucaramanga, 2012. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

SMITH, J., VAN NESS, H. & ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 7 ed. McGraw-Hill, 1997, p. 338-363, 575-590, 791.

STASHENKO, E. E. Aceites Esenciales. División de Publicaciones UIS, Bucaramanga, 2009, p 13-34,87-122.

STASHENKO, E. E. & MARTÍNEZ, J. R. Algunos consejos útiles para el análisis cromatográfico de compuestos orgánicos volátiles. En: Scientia Chromatographica. 2011, Vol. 3, No 3, 199-221.

STASHENKO, E. E. & MARTÍNEZ, J. R. GC y GC-MS: Configuración del equipo versus aplicaciones. En: Scientia Chromatographica, 2010, Vol.2, No 3, p. 33-59.

STASHENKO, E. E., JARAMILLO, B. & MARTÍNEZ, J. R. Comparación de la composición química y de la actividad antioxidante in vitro de los metabolitos secundarios volátiles de plantas de la familia *Verbenaceae*. En: Académica Colombiana de Ciencias, 2003, Vol. 27, p. 579-597.

TORO, L. Métodos matemáticos avanzados para la modelación y simulación de equipos para procesos químicos y biotecnológicos. Manizales, 2013. Trabajo de grado (Doctorado en Ingeniería-Línea Automática): Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Departamento de electrónica y Computación. p. 61-72.

TREYBAL, R. E. Operaciones de Transferencia de Masa. 2 ed. McGraw-Hill, 1986, p. 378-379, 510-511.

## ANEXOS

### ANEXO A

#### MÉTODO UNIFAC

El método UNIFAC está formado por dos partes aditivas, un término combinatorio  $\dot{g}^C$  que toma en cuenta el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término residual  $\dot{g}^R$  que toma en cuenta las interacciones moleculares.

$$\dot{g} = \dot{g}^C + \dot{g}^R \quad \text{Ecuación A1.}$$

La función  $\dot{g}^C$  contiene solamente parámetros de especie pura, mientras que la función  $\dot{g}^R$  incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas. Para un sistema de multicomponentes,

$$\dot{g}^C = \sum_i X_i \ln \frac{\phi_i}{X_i} + 5 \sum_i q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad \text{Ecuación A2.}$$

$$\dot{g}^R = - \sum_i q_i X_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad \text{Ecuación A3.}$$

Donde

$$\phi_i = \frac{X_i \Gamma_i}{\sum_j X_j \Gamma_j} \quad \text{Ecuación A4.}$$

$$\theta_i = \frac{X_i q_i}{\sum_j X_j q_j} \quad \text{Ecuación A5.}$$

Los subíndices  $i$  identifican las especies y  $j$  es un índice ficticio que recorre todas las especies; las adiciones se hacen sobre todas las especies. Sin embargo, cuando  $i=j$ , entonces  $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ . En estas ecuaciones,  $\Gamma_i$  (es un volumen molecular relativo) y  $q_i$  (un área superficial molecular relativa) son parámetros de especies

puras. La influencia de la temperatura sobre  $\hat{g}$  se introduce por medio de los parámetros de interacción  $\tau_{ji}$  con la ecuación A.3.

$$\tau_{ji} = \text{Exp} - \frac{-(U_{ji} - U_{ii})}{RT} \quad \text{Ecuación A6.}$$

Se pueden encontrar valores para los  $(U_{ji} - U_{ii})$ , por medio de una regresión de la información en el EVL binario en Gmehling y colaboradores<sup>1</sup>

Para la estimación de los coeficientes de actividad (Ecuación A.7), depende del concepto de que una mezcla líquida pueda ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las que se forman moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se llaman subgrupos, y algunas de ellas se encuentran en la segunda columna de la *Tabla A.1*. Un número, designado  $k$ , identifica cada subgrupo. El volumen relativo  $R_k$  y el área superficial relativa  $Q_k$  son propiedades de los subgrupos, y sus valores se encuentran en las columnas 4 y 5 de la *Tabla A.1*.

$$\text{Ln}(\gamma_i) = \text{Ln}(\gamma_i)^c + \text{Ln}(\gamma_i)^R \quad \text{Ecuación A7.}$$

Donde:

$$\text{Ln}(\gamma_i)^c = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad \text{Ecuación A8.}$$

$$\text{Ln}(\gamma_i)^R = q_i \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{S_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{S_k} \right) \right] \quad \text{Ecuación A9.}$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad \text{Ecuación A10.}$$

<sup>1</sup>GMEHLING, J., Onken, U. & ARLT W. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, 1974-1990, Vol. 1, No. 1-8.

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad \text{Ecuación A11.}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i X_i q_i e_{ki}}{\sum_j X_j q_j} \quad \text{Ecuación A12.}$$

$$S_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad \text{Ecuación A13.}$$

Las cantidades  $J_i$  y  $L_i$  se puede estimar con las ecuaciones A.14 y A.15, de modo que:

$$J_i = \frac{\Gamma_i}{\sum_j \Gamma_j X_j} \quad \text{Ecuación A14.}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j X_j} \quad \text{Ecuación A15.}$$

Para calcular el volumen el volumen relativo y el área superficial molecular relativa con las ecuaciones A.16, A.17

$$\Gamma_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \text{Ecuación A16.}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad \text{Ecuación A17.}$$

Los valores de los parámetros de  $a_{mk}$  de interacción de grupo, sus valores se encuentran en la *Tabla A.2*

$$\tau_{mk} = \text{Exp} \left( \frac{-a_{mk}}{T} \right) \quad \text{Ecuación A18.}$$

El subíndice k identifica los subgrupos y m es un índice ficticio que recorre todos los subgrupos. La cantidad  $v_k^{(i)}$  es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de especie i.

**Tabla A.1:** Parámetros del subgrupo de EVL-UNIFAC

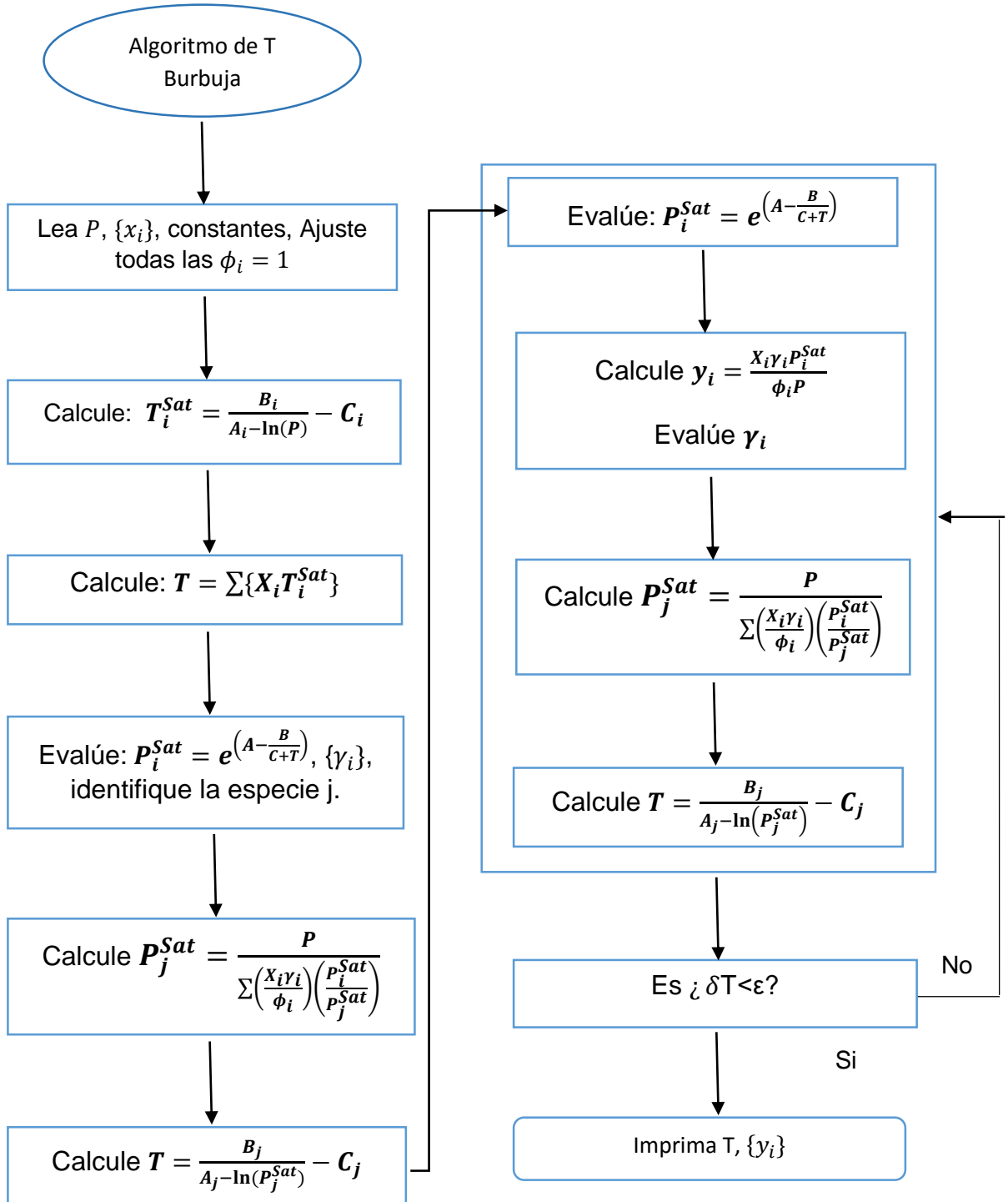
Grupo principal	Subgrupo	K	$R_k$	$Q_k$
<b>1 "CH<sub>2</sub>"</b>	CH <sub>3</sub>	1	0,9011	0,848
	CH <sub>2</sub>	2	0,6744	0,540
	CH	3	0,4469	0,228
	C	4	0,2195	0,000
<b>3 "ACH"</b>	ACH	10	0,5313	0,400
	AC=Carbono Aromático			
<b>4 "ACCH<sub>2</sub>"</b>	ACCH <sub>3</sub>	12	1,2663	0,968
	ACCH <sub>2</sub>	13	1,0396	0,660
<b>5 "OH"</b>	OH	15	1,0000	1,200
<b>7 "H<sub>2</sub>O"</b>	H <sub>2</sub> O	17	0,9200	1,400
<b>9 "CH<sub>2</sub>CO"</b>	CH <sub>3</sub> CO	19	1,6724	1,488
	CH <sub>2</sub> CO	20	1,4457	1,180
<b>13 "CH<sub>2</sub>O"</b>	CH <sub>3</sub> O	25	1,1450	1,088
	CH <sub>2</sub> O	26	0,9183	0,780
	CH-O	27	0,6908	0,468
<b>15 "CNH"</b>	CH <sub>3</sub> NH	32	1,4337	1,244
	CH <sub>2</sub> NH	33	1,2070	0,936
	CHNH	34	0,9795	0,624
<b>19 "CCN"</b>	CH <sub>3</sub> CN	41	1,8701	1,724
	CH <sub>2</sub> CN	42	1,6434	1,416

**Tabla A.2:** Parámetros de interacción de EVL-UNIFAC,  $a_{mk}$ , en Kelvin

	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH <sub>2</sub>	0,00	61,13	76,50	986,50	1.318	476,40	251,5	255,7	597
3 ACH	-11,12	0,00	167	636,10	903,80	25,77	32,14	122,8	212,5
4 ACCH <sub>2</sub>	-69,70	-146,8	0,00	803,2	5.695	-52,1	213,1	-49,29	6.096
5 OH	156,4	89,6	25,82	0,00	353,5	84	28,06	42,70	6,712
7 H <sub>2</sub> O	300	362,3	377,6	-229,1	0,00	-195,4	540,5	168	112,60
9 CH <sub>2</sub> CO	26,76	140,1	365,8	164,5	472,5	0,00	-103,60	-174,2	481,70
13 CH <sub>2</sub> O	83,36	52,13	65,69	237,7	-314,7	191,1	0,00	251,5	-18,51
15 CNH	65,33	-22,31	223	-150	-448,2	394,60	-56,08	0,00	147,1
19 CCN	24,82	-22,97	-138,4	185,4	242,8	-287,5	38,81	-108,5	0,00

## ANEXO B.

### ALGORITMO PARA EL CÁLCULO DE TEMPERATURA DE BURBUJA



## ANEXO C

### PRESIONES DE VAPOR

La presión de vapor para los componentes mayoritarios se calculó a partir de la ecuación de Antoine.

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Ecuación C1.}$$

La temperatura en grados Kelvin, la presión para geraniol y *trans*- $\beta$ -cariofileno en mmHg y para citral en Pascales.

A continuación se presentan los parámetros A, B y C de los componentes.

Componente	A	B	C	Referencia
<b>Citral</b>	20,4	3298,8	-129,50	(1)
<b>Geraniol</b>	8,60	2773,1	-18,71	(2)
<b><i>trans</i>-<math>\beta</math>-cariofileno</b>	15,60	3752,2	-110,29	

Nota. En el caso del geraniol reemplazar el logaritmo natural por logaritmo en base 10.

En el cálculo de los coeficientes de la ecuación de Antoine para *trans*- $\beta$ -cariofileno, primero se linealizó la ecuación de la siguiente manera.

$$Y = C1 * X_1 + C2 * X_2 + C3 \quad \text{Ecuación C2.}$$

$$T * \ln(P^{Sat}) = -C * \ln(P^{sat}) + A * T + (A * C - B) \quad \text{Ecuación C3.}$$

---

1. WÖRZ, N., CLAUS, P., LANG, S. & HAMPE M. Thermodynamics and transport properties of citral. *En: AIChE Journal*, 2012, Vol. 58, No 8, p 2557-2562.

2. YAWS, C., NARASIMHAN, P. & GABBULA, C. *Yaws' handbook of Antoine coefficients for vapor pressure*. 2nd, Electronic Ed. Knovel, 2009. Versión en línea disponible en: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYHACVPEH/yaws-handbook-antoine/yaws-handbook-antoine>

A partir de datos de equilibrio encontrados en la literatura para este compuesto, se calcularon las variables Y, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>.

P <sup>sat</sup> [mmHg]	T [°C]	X <sub>1</sub> = -ln(P <sup>sat</sup> )	X <sub>2</sub> = T	Y=T*ln(P <sup>sat</sup> )
15381	741,18	-9,64	741,18	7145,63
760	526,56	-6,63	526,56	3492,85
50	433,15	-3,91	433,15	1694,49
0,0128	298,15	4,36	298,15	-1299,43

Con los datos de Y, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, se realizó una regresión lineal múltiple calculando las constantes C1, C2 y C3.

$$Y = -110,29X_1 + 15,60X_2 - 5472,35$$

Con esta ecuación se calcularon los parámetros A, B y C, de la ecuación de Antoine, para el *trans-β-cariofileno*. El error obtenido con estos parámetros se presenta a continuación.

P <sup>sat</sup> [mmHg]	T real [°C]	T estimada [°C]	Error absoluto
15381	741,18	740,95	1,23
760	526,56	528,75	2,19
50	433,15	431,32	1,83
0,0128	298,15	298,29	0,14

## ANEXO D

Ecuaciones del método FUG

### Ecuación de Fenske

$$N_{min} = \frac{\text{Log}_{10} \left[ \left( \frac{XD_{(lk)}}{XD_{(wl)}} \right) * \left( \frac{XF_{(wk)}}{XF_{(lk)}} \right) \right]}{\text{Log}_{10}(\alpha_{AB})}$$

Ecuación D1.

### Ecuación de Underwood

$$R_{min} = \frac{\left[ \left( \frac{XD_{(lk)}}{XF_{(lk)}} \right) - \alpha_{AB} \left( \frac{XD_{(wk)}}{XF_{(wk)}} \right) \right]}{\alpha_{AB} - 1}$$

Ecuación D2.

$$R_{operacional} = 1.3 * R_{min}$$

Ecuación D3.

### Ecuación de Gilliland

$$\ddot{x} = \frac{R_{Total} - R_{min}}{R_{Total} + 1}$$

Ecuación D4.

$$\ddot{y} = e^{\left[ \left( \frac{1+54.4*\ddot{x}}{11+117.2*\ddot{x}} \right) \left( \frac{\ddot{x}-1}{\sqrt{\ddot{x}}} \right) \right]}$$

Ecuación D5.

$$N = \frac{\ddot{y} + N_{min}}{1 - N_{min}}$$

Ecuación D6.

Donde:

$XD_{(lk)}$  : Fracción destilado clave ligero

$XD_{(wk)}$  : Fracción destilado clave pesado

$XF_{(wk)}$  : Fracción fondo clave pesado

$XF_{(lk)}$  : Fracción fondo clave ligero

$\alpha_{AB}$  : Volatilidad relativa clave ligero/pesado

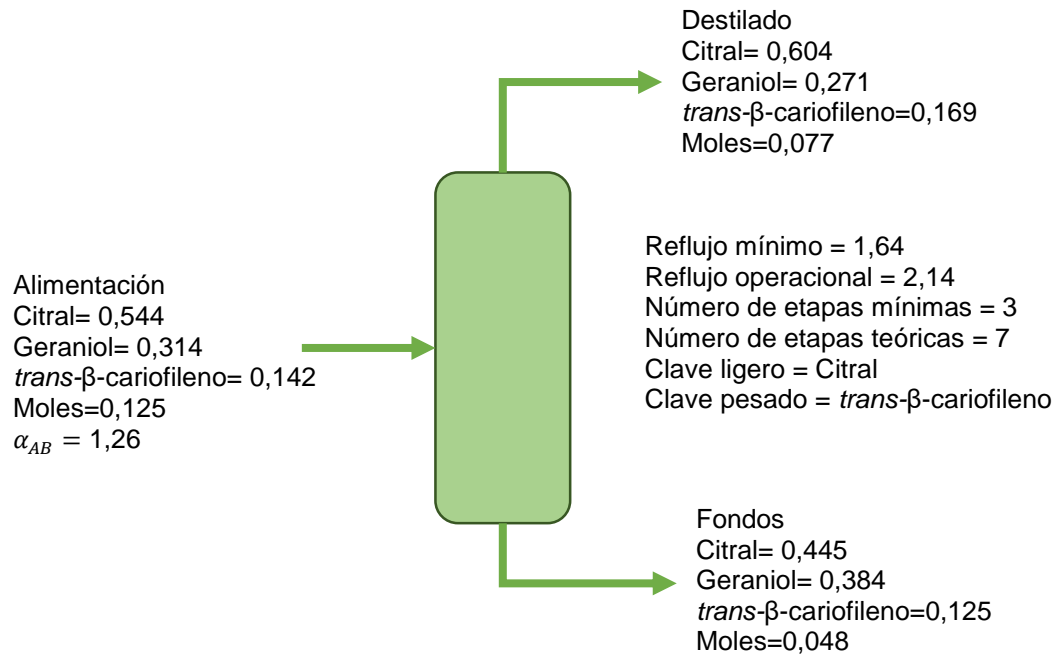
$N_{min}$  : Número de etapas mínimas

$N$  : Número de etapas teóricas

$R_{min}$  : Reflujo mínimo de etapas mínimas

$R$  : Reflujo operacional

**Figura D1. Proceso de rectificación del aceite esencial de *Lippia alba* quimiotipo citral a 9 Torr.**



## ANEXO E

### DESCRIPCIÓN DEL CROMATÓGRAFO

La identificación del AE de *Lippia alba* quimiotipo citral, se realizó en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A* (Figura E1) acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5975C*, con analizador cuadrupolar; un puerto de inyección *split/splitless* (250°C, relación de *Split* 30:1). El proceso de separación de los metabolitos de la mezcla se llevó a cabo en una columna polar de sílice fundida DB-WAX (J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU)) con fase estacionaria de polietilenglicol de 60 m X 0.25 mm D.I X 0.25 µm df. El gas arrastre empleado fue helio (99.9995%, Aga Fano, S.A) con una presión de entrada de la columna de 16.91 psi. La programación de la temperatura del horno inicio desde 50°C (5min) hasta 150°C (7 min) a 4°C min<sup>-1</sup>, seguidamente, se aumentó hasta 230°C (40 min) a 4°C min<sup>-1</sup>. Espectros de masas y corrientes iónicas reconstruidas (TIC) se obtuvieron en un cuadrupolo, por medio de barrido automático de frecuencia (*full scan*), a 4.75 scan s<sup>-1</sup>, en el rango de masas m/z 40-350.



**Figura E1.** Cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies 7890 A*, acoplados a espectrómetros de masas *Agilent Technologies 5975C*,

## ANEXO F

### TABLAS DE COMPOSICIÓN RELATIVA

Nomenclatura usada en las tablas:

#### Fraccionamiento arrastre con vapor cada 5 minutos

- F1:** Fracción 1 (0-5 minutos)
- F2:** Fracción 2 (5-10 minutos)
- F3:** Fracción 3 (10-15 minutos)
- F4:** Fracción 4 (15-20 minutos)
- F5:** Fracción 5 (20-25 minutos)
- F6:** Fracción 6 (25-30 minutos)
- F7:** Fracción 7 (30-35 minutos)
- F8:** Fracción 8 (35-40 minutos)
- F9:** Fracción 9 (40-45 minutos)
- F10:** Fracción 10 (45-50 minutos)
- F11:** Fracción 11 (50-55 minutos)
- F12:** Fracción 12 (55-60 minutos)

#### Fraccionamiento arrastre con vapor cada 15 minutos

- AC:** Aceite esencial acumulado (0-60 minutos)
- F1:** Fracción 1 (0-15 minutos)
- F2:** Fracción 2 (15-30 minutos)
- F3:** Fracción 3 (30-45 minutos)
- F4:** Fracción 4 (45-60 minutos)

#### Rectificación a presión reducida

- AC:** Aceite esencial (sin rectificar)
- F1:** Fracción 1
- F2:** Fracción 2
- F3:** Fracción 3
- F4:** Fracción fondos

**a** Tipo de compuesto: hidrocarburos monoterpénicos (HM), monoterpeno oxigenado (MO), compuesto oxigenados (CO), hidrocarburos sesquiterpénicos (SH), sesquiterpeno oxigenado (SO)

**b** Índices de retención lineales determinados experimentalmente en columna DB-WAX (60 m)

**c** Identificación tentativa basada en los índices de retención lineales

**d** Identificación tentativa basada en los espectros de masas (EI, 70eV)

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Fraccionamiento arrastre con vapor (5 minutos) lote1											
			Prueba 01											
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	3,7	1,5	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	1,9	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	4,6	1,9	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	2,4	2,3	1,6	1,2	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,1	1,2	1,2	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	1,4	1,3	1,7	1,7	2,1	2,0	2,2	2,0	2,6	2,2	2,6	2,8
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	1,3	1,6	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,1	2,6	2,8	3,0	3,0
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	7,1	9,5	9,5	9,7	10,4	10,8	11,1	10,8	12,2	12,6	12,7	12,6
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	20,1	23,2	22,8	21,2	18,3	17,2	16,3	15,4	13,8	12,1	4,9	9,6
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	1,4	6,2	1,9
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	2,6	3,4	3,8	3,3	4,4	4,5	5,1	5,2	5,7	6,0	6,2	6,1
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	1,1	1,2	1,3	1,5	1,5	1,6	1,6	1,8	1,9	2,0	2,0
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	24,8	28,1	27,0	25,1	21,8	20,1	18,9	19,0	15,7	14,5	12,7	11,6
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	2,8	3,1	3,4	3,6	3,6	3,4	3,1	3,2	2,9	2,6	2,4	2,1
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	3,5	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	-	1,1	1,4	1,5	1,9	2,0	2,2	2,3	2,7	3,0	3,4	3,6
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	1,4	1,7	2,0	2,3	2,5	2,8	2,8	2,7	2,8	2,8	2,7	2,6
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	11,7	12,5	4,4	16,7	19,8	21,4	21,8	23,5	23,3	27,5	26,4	28,3
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	-	-	-	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,4	1,6	2,0	2,2
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			3,7	1,5	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoterpenos oxigenados (MO)			69,6	72,1	61,2	68,8	65,7	63,9	62,1	61,9	56,9	58,2	47,9	53,3
Compuestos oxigenados (CO)			4,7	4,1	3,4	3,6	4,6	4,4	4,1	4,3	4	3,8	3,6	3,3
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			12,4	18	19,2	19,3	22,3	22,9	24,4	25,1	27,6	29,9	36,1	32
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			-	-	-	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,4	1,6	2	2,2

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Fraccionamiento arrastre con vapor (5 minutos) lote1										
			Prueba 02										
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F8	F9	F10	F11	F12
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	4,4	2,3	1,6	1,1	-	-	-	-	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	2,5	1,8	2,0	1,7	1,2	1,3	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	2,6	2,3	2,2	1,8	1,2	1,2	-	-	-	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	3,0	2,4	1,9	1,6	1,1	1,3	-	-	-	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,6	1,7	1,5	1,5	1,2	1,3	1,0	-	-	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	1,6	1,8	2,1	2,7	3,2	3,9	4,8	5,4	5,8	6,2	5,7
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,0	1,8	1,7	1,7	1,8	1,8	2,1	2,4	2,7	2,8	3,1
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	8,0	8,5	9,6	10,5	11,9	12,7	15,0	16,6	18,3	17,2	20,2
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	21,9	24,2	22,4	20,2	17,8	16,9	11,9	6,4	6,4	4,1	4,7
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	-	-	-	-	2,1	1,6	3,2	7,1	5,4	7,8	6,7
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	2,2	2,9	3,3	3,9	4,0	5,0	6,2	7,3	8,5	7,9	9,8
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,5	1,7	2,0	1,8	2,4
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	26,4	28,9	26,3	23,7	21,4	20,4	15,6	13,3	10,6	11,3	8,9
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	2,8	4,0	4,8	5,2	5,6	5,4	4,7	4,2	3,7	3,4	2,9
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	-	-	-	1,0	1,1	1,2	1,2	1,1	1,0	1,1	-
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	1,5	1,5	1,6	1,8	2,2	2,2	2,8	3,4	4,0	3,6	4,8
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	1,1	1,2	1,4	1,6	1,7	2,0	2,1	1,9	1,7	1,7	1,3
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	-	-	-	-	1,1	1,2	1,1	1,2
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	9,3	9,0	10,3	11,8	13,1	14,8	16,7	16,5	15,2	16,5	13,0
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	1,1	-	-	1,0	1,8	1,3	1,9	2,5	3,1	2,3	3,8
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			4,4	2,3	1,6	1,1	-	-	-	-	-	-	-
Monoterpenos oxigenados (MO)			65,9	69,7	66	63,2	58,6	59,1	48,5	39,2	34,9	34,7	27,9
Compuestos oxigenados (CO)			5,3	5,8	6,8	6,9	6,8	6,7	4,7	5,3	4,9	4,5	4,1
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			15,3	17,5	19,4	21,8	26,5	28,5	35,6	43,9	46,7	47,3	52,7
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			1,1	-	-	1	1,8	1,3	1,9	2,5	3,1	2,3	3,8

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Fraccionamiento arrastre con vapor (5 minutos) lote1											
			Prueba 03											
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	1,2	1,4	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-	-	1,1
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	1,0	1,1	1,1	-	1,1	1,0	1,1	-	1,0	1,0	-	1,2
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	1,3	1,6	1,5	1,1	1,4	1,0	1,3	-	1,0	-	-	1,1
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,0	1,1	1,5	1,1	1,3	-	1,1	-	-	-	-	1,0
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	4,1	1,0	2,0	2,7	3,2	3,6	4,0	4,7	4,9	5,1	4,8	4,6
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,8	1,5	1,3	1,8	1,8	2,2	2,3	2,9	2,9	3,2	3,4	3,1
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	15,4	5,9	7,5	10,5	11,2	13,5	14,2	18,2	17,9	19,0	19,4	17,4
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	16,4	28,1	26,5	22,0	20,2	16,6	17,3	9,5	9,2	8,3	10,5	10,8
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	2,6	-	-	-		2,5	1,0	5,9	5,5	6,2	4,0	4,5
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	6,7	-	2,7	3,8	4,6	4,7	5,8	7,9	7,6	8,1	8,3	7,1
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	1,8	-		1,2	1,1	1,4	1,4	1,9	1,8	2,0	2,1	1,8
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	21,5	38,2	34,1	28,2	25,1	22,1	21,2	17,4	16,8	16,4	15,0	17,4
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	2,2	2,8	3,0	3,2	3,0	2,9	2,7	2,5	2,4	2,4	2,3	2,5
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	3,4	1,2	1,4	2,0	1,9	2,3	2,2	3,1	2,9	3,3	3,4	3,0
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	-	-	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	-	-	-	-	1,1
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805		-	-	-	-	1,0	-	1,1	1,0	1,0	-	-
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	9,0	8,7	11,2	11,8	12,3	12,4	12,4	9,9	10,2	9,9	9,2	11,3
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	2,7	3,9	1,7	3,5	2,6	4,2	3,1	4,8	4,0	4,0	4,1	2,8
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			1,2	1,4	1	-	-	-	1	-	-	-	-	1,1
Monoterpenos oxigenados (MO)			50,2	78,8	76,9	65,3	62,5	54,2	55,6	36,8	38,2	35,6	34,7	43,9
Compuestos oxigenados (CO)			2,2	2,8	3	3,2	3	3,9	2,7	3,6	3,4	3,4	2,3	2,5
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			36,8	9,6	14,9	22	23,8	30,2	30,9	44,6	43,5	46,9	45,4	41,5
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			2,7	3,9	1,7	3,5	2,6	4,2	3,1	4,8	4	4	4,1	2,8

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Fraccionamiento arrastre con vapor (15 minutos)									
			Lote 2					Lote 3				
			AC	F1	F2	F3	F4	AC	F1	F2	F3	F4
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	2,4	3,4	1,6	-	-	2,5	3,0	2,7	2,0	1,2
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	2,4	3,3	1,6	-	-	1,8	2,3	2,1	1,2	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	-	-	-	-	-	1,2	1,5	1,4	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	2,1	2,6	1,8	1,1	-	1,9	2,3	2,2	1,5	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,2	1,2	1,2	-	-	1,1	1,3	1,1	1,0	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	2,8	2,5	3,0	3,6	3,9	3,1	2,5	2,9	3,6	4,5
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,4	2,2	2,5	3,2	3,6	1,6	1,5	1,4	1,7	2,3
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	13,5	12,6	13,8	16,4	17,1	10,7	9,2	10,0	12,0	15,1
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	13,2	19,8	12,6	10,1	7,2	13,7	20,1	16,3	12,8	9,0
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	2,7	2,4	2,8	3,6	4,0	2,1	1,8	2,0	2,6	3,3
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	4,9	3,9	5,2	7,0	7,8	4,5	3,6	4,1	5,2	6,8
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	1,4	1,0	1,4	2,0	2,4	-	-	-	1,0	1,4
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	18,7	21,1	17,8	12,9	9,5	19,2	22,6	20,2	16,0	11,2
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	1,6	1,6	1,7	1,6	1,4	3,4	2,8	3,6	3,8	3,6
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	-	-	-	-	-	1,0	-	1,0	1,1	1,0
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	1,7	1,3	1,9	3,0	4,0	1,8	1,6	1,7	2,1	3,0
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	2,3	2,2	2,5	2,1	1,7	3,4	3,0	3,4	3,9	3,5
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	1,1	1,2	-	-	-	-	-
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	16,3	14,4	18,4	18,1	16,3	16,7	14,7	15,9	19,4	20,4
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	1,2	-	1,5	2,6	3,3	1,3	1,1	1,1	1,6	2,4
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			2,4	3,4	1,6	-	-	2,5	3	2,7	2	1,2
Monoterpenos oxigenados (MO)			53,8	61,3	54,3	44,3	34,7	58,2	65,5	61,5	55,7	45,1
Compuestos oxigenados (CO)			4	4,9	3,3	2,7	2,6	5,2	5,1	5,7	5	3,6
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			29,4	25,9	30,6	38,8	42,8	23,8	20,2	22,1	28,2	36,4
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			1,2	-	1,5	2,6	3,3	1,3	1,1	1,1	1,6	2,4

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Fraccionamiento arrastre con vapor (15 minutos)				
			Lote 4				
			AC	F1	F2	F3	F4
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	2,0	2,5	1,8	1,4	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	1,1	1,6	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	1,6	2,0	1,1	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	1,7	2,1	1,1	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,1	1,4	-	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	3,0	2,2	3,7	5,2	5,9
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	1,2	1,0	1,3	2,0	2,5
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	9,1	7,1	10,7	15,0	17,9
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	15,7	21,4	13,3	9,6	6,6
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	2,0	1,4	2,4	3,3	4,0
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	4,0	3,0	4,9	6,9	8,6
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	-	-	1,1	1,5
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	22,4	25,7	16,9	12,3	8,9
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	3,3	3,0	3,9	3,3	2,7
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	1,2	1,2	1,3	1,0	-
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	1,6	1,3	1,8	2,7	3,4
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	2,8	2,8	3,2	2,5	1,6
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	-	-
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	16,2	14,6	20,2	17,4	12,0
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	1,6	1,1	2,1	2,7	3,6
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			2	2,5	1,8	1,4	-
Monoterpenos oxigenados (MO)			62,7	71,2	57,1	42,8	29,1
Compuestos oxigenados (CO)			4,4	4,6	3,9	3,3	2,7
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			20,9	16	24,8	36,2	43,8
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			1,6	1,1	2,1	2,7	3,6

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	AC	Rectificación a presión reducida 3 Torr							
				Prueba 01				Prueba 02			
				F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	1,5	6,7	-	-	-	12,6	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	-	5,3	-	-	-	6,9	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	-	3,7	1,7	-	-	1,9	4,9	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	1,4	7,5	4,1	-	-	3,7	8,2	1,5	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,1	-	3,0	1,0	-	-	3,9	1,5	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	1,5	2,2	2,4	2,9	3,0	2,1	2,5	3,8	2,8
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,0	-	1,9	2,0	2,3	1,1	2,4	3,0	2,3
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	10,8	-	7,8	7,2	11,9	1,7	9,2	14,9	11,6
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	11,8	21,9	29,7	21,3	8,6	17,6	21,1	26,8	8,7
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	3,9	-	-	-	1,0	-	-	-	1,4
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	3,9	-	-	-	3,0	-	-	1,1	2,4
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	1,3	-	-	-	1,8	-	-	1,1	1,7
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	18,9	15,3	21,5	22,2	22,5	18,2	21,0	19,2	21,8
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	2,2	-	1,4	2,4	3,1	1,3	1,2	-	3,0
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	-	1,1	1,2	1,3	1,4	1,3	1,1	2,1	1,3
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	1,4	-	-	-	2,0	-	-	1,0	2,0
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	4,3	2,8	5,0	4,8	5,4	3,6	4,3	-	5,3
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	-	1,0	-	-	4,3	1,0
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	18,0	6,1	13,6	17,8	22,4	9,5	13,1	14,4	23,1
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	1,1	7,2	-	5,7	1,9	6,3	-	1,7	2,1
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			1,5	6,7	-	-	-	12,6	-	-	-
Monoterpenos oxigenados (MO)			55,5	58,4	79,8	68,4	60,3	55,8	77,6	65,5	60,2
Compuestos oxigenados (CO)			2,2	5,3	1,4	2,4	4,1	8,2	1,2	4,3	4,0
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			24,8	2,2	12,1	12,1	25	4,9	14,1	24,9	24,2
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			1,1	7,2	-	5,7	1,9	6,3	-	1,7	2,1

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	3 Torr Prueba 03				6 Torr Prueba 01			
			F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	9,6	-	-	-	-	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	4,8	-	-	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	2,5	4,0	3,4	-	-	-	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	3,8	7,2	10,5	-	-	-	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	1,4	3,3	8,3	-	-	-	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	2,0	2,3	1,8	2,7	2,9	2,9	3,0	2,3
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	1,8	2,2	1,7	2,3	2,1	2,1	2,2	2,1
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	7,3	7,4	3,7	11,2	10,8	11,6	11,6	11,1
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	21,0	21,7	36,3	5,7	20,0	19,7	19,0	3,5
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	-	-	-	1,8	-	-	-	3,3
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	-	-	-	1,5	2,8	3,0	3,2	5,3
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	-	-	1,8	1,1	1,1	1,2	2,0
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	20,5	20,4	14,3	21,0	23,2	22,6	22,8	17,4
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	1,2	1,6	-	3,1	2,5	2,3	2,6	3,4
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	1,1	1,1	1,0	1,4	1,6	1,4	1,5	1,2
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	-	-	-	1,9	1,0	-	1,1	3,1
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	4,4	4,5	4,4	5,2	6,3	5,8	6,0	4,4
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	1,0	-	-	-	1,3
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	12,4	13,4	7,7	23,3	19,6	18,7	20,0	17,2
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	1,1	1,1	-	2,8	-	-	-	2,8
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			9,6	-	-	-	0	0	0	0
Monoterpenos oxigenados (MO)			67,1	75,6	85,9	56,6	70,7	68,2	69,3	43,7
Compuestos oxigenados (CO)			6,0	1,6	-	4,1	2,5	2,3	2,6	4,7
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			11,1	11,9	7,2	23,2	20,7	20,7	22,3	29,2
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			1,1	1,1	-	2,8	0	0	0	2,8

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Rectificación a presión reducida 6 Torr								
			Prueba 02				Prueba 03				
			F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	2,4	-	-	-	1,4	1,0	-	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	4,6	-	-	-	3,1	2,2	-	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	3,2	1,1	-	-	2,4	2,1	2,7	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	2,7	3,2	3,2	3,4	2,7	2,9	3,1	3,4	-
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,1	1,9	2,3	2,4	1,9	2,0	2,0	2,2	-
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	8,7	9,4	12,0	12,3	8,3	9,5	9,8	11,4	-
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	15,3	15,7	9,2	2,1	19,6	16,2	14,1	5,9	-
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	5,5	6,0	4,4	4,4	5,0	-	7,4	5,2	-
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	1,4	1,0	2,7	5,1	1,1	1,6	1,9	3,9	-
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	-	1,4	2,4	-	1,0	1,0	1,8	-
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	19,9	23,9	24,4	18,1	21,2	21,5	21,0	20,5	-
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	1,9	2,2	3,1	4,1	1,8	2,2	2,2	3,2	-
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	1,4	1,8	1,6	1,2	1,6	1,5	1,5	1,4	-
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	-	-	1,2	2,8	-	-	-	2,0	-
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	5,3	6,8	5,8	4,4	6,1	5,8	5,8	5,3	-
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	14,9	16,7	19,8	21,2	14,8	16,2	15,8	19,9	-
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	-	1,5	-	2,6	-	-	-	1,7	-
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			0	0	0	0	0	0	0	0	0
Monoterpenos oxigenados (MO)			67	66	60,8	47	70,2	66,5	60,9	53	
Compuestos oxigenados (CO)			1,9	2,2	3,1	5,4	1,8	2,2	2,2	3,2	
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			20,4	21,5	27,2	32,8	19	17	25,2	29,9	
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			0	1,5	0	2,6	0	0	0	1,7	

Compuesto	Tipo <sup>a</sup>	I <sub>R</sub> DB-WAX <sup>b</sup>	Rectificación a presión reducida 9 Torr											
			Prueba 01				Prueba 02				Prueba 03			
			F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Limoneno <sup>c d</sup>	HM	1195	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6-Metil-5-hepten-2-ona <sup>c d</sup>	CO	1329	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citronelal <sup>c d</sup>	MO	1473	2,6	-	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-
Linalol <sup>c d</sup>	MO	1536	4,4	1,8	-	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-
<i>trans</i> -Isocitral <sup>d</sup>	MO	1563	2,7	2,3	1,2	-	2,5	1,3	-	-	-	-	-	-
β-Elemeno <sup>c d</sup>	HS	1592	2,5	2,8	3,0	2,9	2,8	2,9	2,9	2,9	3,1	2,7	3,0	2,9
α-Guaieno <sup>d</sup>	HS	1595	2,0	2,0	1,8	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	2,4	2,0	2,3	2,2
<i>trans</i> -β-Cariofileno <sup>c d</sup>	HS	1604	9,8	10,7	11,3	12,0	10,5	11,1	11,7	11,7	13,1	10,9	12,4	10,9
Neral <sup>c d</sup>	MO	1675	18,5	18,2	17,1	6,8	17,5	18,2	16,1	6,4	18,0	16,5	14,7	4,0
α-Humuleno <sup>c d</sup>	HS	1678	1,4	3,3	2,7	5,2	3,9	2,9	3,6	4,5	1,3	1,5	1,2	-
Germacreno D <sup>c d</sup>	HS	1716	1,9	2,4	3,0	4,7	2,4	2,8	3,2	4,2	3,4	3,2	4,0	5,6
α-Bulneseno <sup>c d</sup>	HS	1720	-	-	1,1	1,8	-	1,0	1,2	1,7	1,3	1,1	1,3	2,0
Geranial <sup>c d</sup>	MO	1723	22,6	23,5	23,7	17,5	23,1	23,8	24,0	17,3	21,9	23,8	22,3	13,6
Acetato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1746	1,6	1,9	2,2	3,0	1,8	2,0	2,3	2,9	2,5	2,7	3,0	3,6
Citronelol <sup>c d</sup>	MO	1749	1,2	1,1	1,1	-	1,1	1,2	1,1	1,0	1,3	1,6	1,4	1,1
<i>cis</i> -α-Bisaboleno <sup>c d</sup>	HS	1771	-	-	1,0	2,3	-	-	1,1	2,2	1,3	1,1	1,4	3,1
Nerol <sup>c d</sup>	MO	1786	4,9	5,0	5,0	4,1	5,0	5,1	5,1	4,1	5,2	6,0	5,4	4,1
Isobutirato de geranilo <sup>c d</sup>	CO	1805	-	-	-	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-	1,4
Geraniol <sup>c d</sup>	MO	1835	16,4	15,0	16,6	20,2	17,7	16,0	17,5	20,1	18,9	20,3	18,6	17,0
Óxido de Cariofileno <sup>c d</sup>	SO	1984	-	-	-	2,2	-	-	-	2,3	-	-	-	2,9
Hidrocarburos monoterpénicos (HM)			1,6	1,9	2,2	4	1,8	2	2,3	3,9	2,5	2,7	3	5
Monoterpenos oxigenados (MO)			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compuestos oxigenados (CO)			17,6	21,2	23,9	30,9	21,6	22,7	25,6	29,1	25,9	22,5	25,6	26,7
Hidrocarburos sesquiterpénicos (HS)			73,3	66,9	64,7	48,6	70,1	65,6	63,8	48,9	65,3	68,2	62,4	39,8
Sesquiterpenos oxigenados (SO)			-	-	-	2,2	-	-	-	2,3	-	-	-	2,9

## ANEXO G

Masas y Rendimientos de fracción del aceite esencial fraccionado cada 15 minutos en el proceso de extracción por arrastre con vapor

Lote	Fracción 1 (0-15)		Fracción 2 (15-30)		Fracción 3 (30-45)		Fracción 4 (45-60)	
	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren	Masa(g)	Ren
<b>2</b>	47,7	21,2	83,0	36,9	68,0	30,2	26,3	11,7
<b>3</b>	53,2	27,3	64,5	33,1	50,3	25,8	26,9	13,8
<b>4</b>	37,9	22,3	66,6	39,2	41,0	24,1	24,5	14,4
<b>Promedio</b>	46,3	23,5	71,4	36,3	53,1	27,0	25,9	13,2
<b>Desviación estándar</b>	7,75	3,25	10,13	3,08	13,72	3,15	1,25	1,42

Ren: Rendimiento en porcentaje en peso

## ANEXO H

### TEMPERATURAS DE EQUILIBRIO Y MASA DE LAS FRACCIONES DEL PROCESO DE RECTIFICACIÓN

Prueba	Fracción	Masa de fracción (g)	Temperatura en el fondo T1 (°C)	Temperatura en el tope T2 (°C)
<b>Presión de 3 Torr</b>				
<b>1</b>	1	1,61	114	43
	2	1,09	121	68
	3	1,40	121	73
	Fondos	14,69	No aplica	
<b>2</b>	1	1,80	119	44
	2	1,13	118	68
	3	1,10	119	69
	Fondos	14,45	No aplica	
<b>3</b>	1	1,93	118	48
	2	1,30	123	71
	3	0,93	125	72
	Fondos	14,53	No aplica	
<b>Presión de 6 Torr</b>				
<b>1</b>	1	1,17	126	61
	2	1,59	123	72
	3	1,28	125	72
	Fondos	11,92	No aplica	
<b>2</b>	1	1,32	123	57
	2	1,45	129	71
	3	1,30	131	75
	Fondos	12,24	No aplica	

Prueba	Fracción	Masa de fracción (g)	Temperatura en el fondo T1 (°C)	Temperatura en el tope T2 (°C)
<b>Presión de 6 Torr</b>				
<b>3</b>	1	1,09	128	57
	2	1,75	126	68
	3	1,29	126	69
	Fondos	13,45	No aplica	
<b>Presión de 9 Torr</b>				
<b>1</b>	1	2,46	125	60
	2	3,60	124	68
	3	3,60	123	65
	Fondos	8,24	No aplica	
<b>2</b>	1	2,78	124	59
	2	3,29	126	71
	3	2,90	125	67
	Fondos	7,47	No aplica	
<b>3</b>	1	2,55	127	56
	2	4,00	123	66
	3	3,26	124	68
	Fondos	7,45	No aplica	

## ANEXO I

### COSTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR

Para estimar los costos del proceso de extracción por arrastre con vapor de agua, se tuvieron en cuenta los siguientes equipos: caldera, torre de enfriamiento, picadora, y el alumbrado donde se llevó a cabo el proceso.

Consumo de servicios		
Equipo	Servicio	Servicio/h
Caldera	Gas m3/h	10,976
	Electricidad Kwh	4,503
	Agua m3/h	0,064
Torre enfriamiento	Agua m3/h	0,007
	Electricidad Kwh	3,358
Picadora	Electricidad Kwh	8,405
Alumbrado	Electricidad Kwh	0,750

Costos de servicios industriales en Barbosa (Santander)

Costo de servicios		
Agua	\$/m3	3272,9
Gas	\$/m3	731,42
Energía	\$/KW	319,7913

Costo del proceso por cada extracción de *Lippia alba*

Servicio	Consumo del proceso	Costo (COP)
<b>Energía</b>	17.0173 kwh	5.442
<b>Gas</b>	10.9759 m <sup>3</sup>	8.028
<b>Agua</b>	0,0715 m <sup>3</sup>	234
<b>Total COP</b>	\$ 13.704	

El costo de extracción del aceite esencial de *Lippia alba* quimiotipo citral es \$ COP 13.704.

### COSTOS DEL PROCESO DE RECTIFICACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA

Para estimar los costos de destilación fraccionada a presión reducida, se tuvieron en cuenta la energía que gasta los siguientes equipos: manta de calentamiento, bomba de vacío, baño de enfriamiento, y el motor del *spinning*.

Equipo	Consumo Kwh	Consumo de energía P=3 torr [kwh]	Consumo de energía P=6 torr [kwh]	Consumo de energía P=9 torr [kwh]
Manta de calentamiento	0,05	0,22	0,28	0,37
Bomba de Vacío	0,25	1,04	1,34	1,78
Baño de enfriamiento	1,2	5	6,44	8,56
Motor	1,52	6,30	8,11	10,78

Costo de Energía \$/kwh	Costo P=3 Torr [\$ COP/g AE]	Costo P=6 Torr [\$ COP/g AE]	Costo P=9 Torr [\$ COP/g AE]
319,8	\$100,7/g AE	\$129,7/g AE	\$172,4/g AE

El costo para realizar la rectificación del aceite esencial de *Lippia alba* quimiotipo citral a las presiones de 3, 6 y 9 Torr es 100,7, 129,7 y 172,34 \$ COP/g AE respectivamente.

## ANEXO J

### TEMPERATURAS NORMALES DE EBULLICIÓN

Compuesto	Temperatura normal de ebullición (K)
Limoneno	449
6-Metil-5-hepten-2-ona	446
Citronelal	474
Linalol	472
<i>trans</i> -Isocitral	492
$\beta$ -Elemeno	524
$\alpha$ -Guaieno	554
<i>trans</i> - $\beta$ -Cariofileno	518
Neral	501
$\alpha$ -Humuleno	439
Germacreno D	509
$\alpha$ -Bulneseno	547
Geranial	502
Acetato de geranilo	518
Citronelol	498
<i>cis</i> - $\alpha$ -Bisaboleno	548
Nerol	500
Isobutirato de geranilo	513
Geraniol	503
Óxido de Cariofileno	552

## ANEXO K

### DIAGRAMA DEL PROCESO DE ENRIQUECIMIENTO DE CITRAL

