

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA DESTERPENACIÓN
DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*)**

HERMANN ALBERTO LUNA BERBESÍ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA DESTERPENACIÓN
DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*)**

HERMANN ALBERTO LUNA BERBESÍ

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

Directora: Elena Stashenko, Química, Ph. D.

Co-director: Jorge Grosso, Ingeniero Químico, M. Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. ESTADO DEL ARTE	17
1.1 GENERALIDADES DE LOS ACEITES ESENCIALES	17
1.1.1 Definición	17
1.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los aceites esenciales	18
1.1.3 Métodos de obtención de los aceites esenciales	18
1.1.4 Control de calidad de los aceites esenciales	19
1.1.5 Aplicaciones de los aceites esenciales	19
1.1.6 Procesamientos industriales	20
1.2 EL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	22
1.2.1 Aplicaciones del aceite esencial de naranja	23
1.2.2 Composición química del aceite esencial de naranja	23
1.2.3 Desterpenación del aceite esencial de naranja	24
1.2.3.1 Limoneno	25
1.2.3.2 Técnicas de desterpenación	25
2. PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 RECOLECCIÓN DE LAS CÁSCARAS DE NARANJA	29
2.2 TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA	29
2.3 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	29
2.4 DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	30
2.5 ANÁLISIS CUALITATIVO DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	31
2.6 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	33

2.7 CUANTIFICACIÓN DEL LIMONENO EN EL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	33
2.8 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PLATOS TEÓRICOS NECESARIO PARA LA DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 EXTRACCIÓN Y RENDIMIENTOS DE LOS ACEITES ESENCIALES	35
3.2 COMPOSICIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LAS DIFERENTES VARIEDADES DE NARANJA	35
3.3 DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	37
3.3.1 Balances de masa	37
3.4 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y DE LA DENSIDAD DE LOS ACEITES	40
3.5 DETERMINACION DE LA CONCENTRACIÓN DE LIMONENO EN EL ACEITE ESENCIAL NARANJA	40
3.6 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PLATOS TEÓRICOS PARA LA DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	41
CONCLUSIONES	43
RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	
A. MERCADO DE LOS ACEITES ESENCIALES	51
A.1 MERCADO INTERNACIONAL DE ACEITES ESENCIALES	51
A.2 EL MERCADO DE ESTADOS UNIDOS	52
A.3 EL MERCADO DE LA UNIÓN EUROPEA	53
A.4 EL MERCADO LATINOAMERICANO	54
A.4.1 El mercado colombiano de aceites esenciales	56
A.5 EL MERCADO DE SABORES Y FRAGANCIAS	57
B. CROMATOGRAFÍA DE GASES	58
B.1 EL PROCESO CROMATOGRÁFICO	58

B.2 ACOPLAMIENTO DE CROMATOGRAFÍA DE GASES A ESPECTROMETRÍA DE MASAS GC-MS)	60
B.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS	61
B.4 CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE PATRÓN EXTERNO	62
B.5 CROMATOGRAMAS	64
B.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA.	68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Investigaciones sobre la desterpenación del aceite esencial de cítricos.

Tabla 2: Rendimiento del aceite esencial de naranja (mL de aceite esencial/ kg de material vegetal).

Tabla 3: Cantidad relativa de monoterpenos, compuestos oxigenados y sesquiterpenos en las esencias de las diferentes variedades de naranja.

Tabla 4: Cantidad relativa de monoterpenos, compuestos oxigenados y sesquiterpenos en las esencias de naranja.

Tabla 5: Índices de refracción (20°C) y densidad (25°C) de los aceites esenciales.

Tabla 6: Concentración de limoneno en las esencias (mg/mL).

Tabla 7: Cantidad relativa (% p/p) del aceite esencial crudo y desterpenado.

Tabla 8: Exportaciones de esencias por país (millones de dólares).

Tabla 9: Importaciones de esencias por país (millones de dólares).

Tabla 10: Esencias importadas por EE.UU. (millones de dólares).

Tabla 11: Importaciones de esencias de la Unión Europea (millones de dólares).

Tabla 12: Precio de las esencias importadas por la Unión Europea.

Tabla 13: Producción mundial y latinoamericana de esencias en toneladas (ton).

Tabla 14: Importación Colombiana de esencias en miles de dólares. Años 2000-2002.

Tabla 15: Composición del aceite esencial de diferentes variedades de naranja.

Tabla 16: Composición del aceite esencial crudo, desterpenado y de las fracciones terpénicas, obtenidas a diferentes presiones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Columna empacada para la destilación fraccionada de esencias.

Figura 2: Partes del fruto del naranjo.

Figura 3: Estructura química del limoneno.

Figura 4: Variedades de naranja

Figura 5: Montaje de hidrodestilación asistida por la radiación de microondas (MWHD).

Figura 6: Equipo de destilación al vacío.

Figura 7: Cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies* 6890. *.Plus*, con detector selectivo de masas *Agilent Technologies* MSD 5973.

Figura 8: Aceite esencial de naranja crudo y desterpenado. .

Figura 9: Columna de destilación, para la desterpenación del aceite esencial de naranja.

Figura 10: Posibles rutas de fragmentación del limoneno.

Figura 11: Espectro de masas del limoneno.

Figura 12: Cuantificación del limoneno.

Figura 13: Cromatograma de la esencia de naranja *común* A.

Figura 14: Cromatograma de la esencia de naranja *común* B.

Figura 15: Cromatograma de la esencia de naranja *tangelo*.

Figura 16: Cromatograma de la esencia de naranja *grey*.

Figura 17: Cromatograma del aceite esencial de naranja crudo.

Figura 18: Cromatograma del aceite esencial de naranja desterpenado.

Figura 19: Cromatograma de la fracción terpénica del aceite esencial de naranja, producto de la desterpenación.

ACRÓNIMOS

AE	Aceite esencial
AEs	Aceites esenciales
°C	Grado(s) <i>Celsius</i>
CENIVAM	Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales
cm ²	Centímetro(s) cuadrado(s)
CO	Compuestos oxigenados
DPn	Desterpenado a la presión n
<i>e.g.</i>	Por ejemplo
EE.UU.	Estados Unidos
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionización en llama)
g	gramo(s)
Fn	Fracción terpénica a la presión n
GC	Cromatografía de gases, cromatógrafo de gases, según el contexto
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GHz	GigaHertz
HP	Hewlett-Packard
<i>i.e.</i>	Es decir
I _k	Índice de Kováts
kg	Kilogramo(s)
L	Litro(s)
M	Monoterpenos
m	Metro(s)
mm	Milímetro(s)

mbar	Milibar(es)
MERCADEFAM	Almacenes de mercados para familias
min	Minuto(s)
mL	Militro(s)
MS	Espectrometría de masas, espectrómetro de masas, según el contexto
MSD	<i>Mass Selective Detector</i> (Detector selectivo de masas)
MV	Material vegetal
MWHD	Hidrodestilación asistida por la radiación de microondas
<i>m/z</i>	Relación masa carga
NCA	Naranja común A
NCB	Naranja común B
NGR	Naranja <i>grey</i>
NTG	Naranja <i>tangelo</i>
NTP	Número de platos teóricos
ΔP	Delta de presión
P1	Presión de 35 mbar
P2	Presión de 70 mbar
P3	Presión de 105 mbar
R_f	Factor de respuesta
S	Sesquiterpenos
UE	Unión Europea
UIS	Universidad Industrial de Santander
UK	Reino Unido
μL	Microlitro(s)
US\$	Dólares americanos

**A quienes han luchado por una sociedad sin represiones
A todos los que han luchado por una universidad pública
A quienes creemos en la PAZ, el AMOR y la JUSTICIA**

AGRADECIMIENTOS

A la vida.

A la profesora **Elena Stashenko** por su aporte a mi formación en la investigación y por la dirección de este trabajo.

Al profesor **Jorge Grosso**, por su ayuda en situaciones determinantes.

A **Martica** y **Linita**, por sacarme de tantos líos.

Al doctor **Álvaro Ramírez**, Director de la escuela de Ingeniería Química por toda su valiosa colaboración, desde mi primer semestre en la Universidad.

A todos **mis compañeros** del CENIVAM

Obviamente, a mi **familia** que no me desampara de noche ni de día

A **Patricia Báez** por tanto amor

A la **familia Woods** por su amistad y hospitalidad

A **todos los trabajadores de la UIS**

A **todos mis amigos y a todas las personas que conocí en estos últimos años**

A la vida

TÍTULO

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*)*

AUTOR

HERMANN ALBERTO LUNA BERBESÍ**

PALABRAS CLAVES

ACEITE ESENCIAL, NARANJA, DESTERPENACIÓN, LIMONENO.

RESUMEN

El naranjo es un árbol perteneciente a la familia de las *Rutáceas*. Según la parte de la planta empleada, se pueden obtener distintos productos aromáticos. Así, por ejemplo, del epicarpio de sus frutos se obtiene el aceite esencial de naranja.

Los monoterpenos son los compuestos mayoritarios encontrados en los aceites de naranja; éstos son termolábiles, fácilmente oxidables y contribuyen muy poco al aroma de los aceites. Debido a su naturaleza química (no polar), son poco solubles en etanol e insolubles en agua, lo cual limita mucho su uso en la industria perfumística. Por lo tanto, es conveniente removerlos, para mejorar la calidad y aumentar el valor comercial de los aceites.

En el presente trabajo se obtuvieron los aceites esenciales de tres variedades de naranja ofrecidas en el mercado de la ciudad de Bucaramanga. Los aceites fueron extraídos utilizando la técnica de hidrodestilación asistida por la radiación de microondas y analizadas por cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas. La remoción de los monoterpenos se llevó a cabo mediante destilación simple al vacío. Se identificaron 70 compuestos en la fracción del aceite desterpenado, los cuales no se detectaron en el aceite crudo. Luego de la desterpenación, la cantidad relativa de monoterpenos disminuyó de un 94% hasta 47% y la de los compuestos oxigenados aumentó de 5,8% a 39,1%. Se obtuvo una fracción rica en monoterpenos, la cual es una excelente materia prima para la obtención de limoneno, importante producto en la síntesis química. Para obtener un aceite con menor contenido de monoterpenos, se requiere de un mayor número de etapas de destilación. Según los resultados de la simulación con el *Software PRO II v. 7.0*, se requieren por lo menos 10 etapas teóricas, para obtener un aceite libre de monoterpenos.

* Tesis

**Facultad de Ciencias, Elena E. Stashenko, Química Ph. D.

TITLE

OBTAINING, CHARACTERIZATION AND DETERPENATION STUDY OF ORANGE ESSENTIAL OIL (*Citrus sinensis*)

AUTHOR

HERMANN ALBERTO LUNA BERBESÍ**

KEY WORDS

ESSENTIAL OIL, ORANGE, DETERPENATION, LIMONENE.

ABSTRACT

The orange is a tree belongs to *Rutaceae* family. Different aromatics products are obtained of this plant. Thus, for instance, the orange essential oil is obtained of its fruit peel. The monoterpenes are the majority components found in the orange essential oil; these are termolabils and do not contributes to oil fragrance. Due to its chemicals properties, these are little soluble in ethanol and insoluble in water, which limits its use in the perfume industry. Therefore, is convenient to remove the monoterpenes to improve the oil quality and to increase its commercial value.

The essential oils of three orange varieties, offered in the Bucaramanga city market, were obtained in this research. The oils were extracted by hydro-distillation assisted by microwaves radiation and analyzed by high resolution gas chromatography with mass selective detector. The removal of the monoterpenes was carried out by vacuum simple distillation. 70 compounds were identified in the deterpenated oil fraction. After deterpenation, the monoterpenes relative quantity diminished from 94% to 47% and the oxygenated components increased from 5,8% to 39,1%. A fraction enriched with monoterpenes was obtained, which is an excellent raw material to obtain limonene, important product in the chemical synthesis.

A higher stages number are needed to obtain oil with lower monoterpenes content. 10 theoretical stages are required to obtain a free monoterpenes orange oil, in according to output of the simulation with the software *PRO II v. 7.0*.

* Thesis

**Faculty of sciences, Elena E. Stashenko, Chemist Ph. D.

INTRODUCCIÓN

Durante toda su historia, la humanidad ha utilizado las plantas aromáticas y sus componentes por sus propiedades medicinales y por su grata fragancia. Este uso ha evolucionado en la actual agroindustria de plantas aromáticas y aceites esenciales (AEs), la cual tiene muchas aplicaciones en las industrias perfumística, cosmética, de alimentos, aromaterapia, farmacológica, etc. A pesar de la riqueza en flora, Colombia, curiosamente, no ha sido un país con tradición en la industria esenciera. La Universidad Industrial de Santander se ha destacado por realizar algunos estudios acerca de la composición y extracción de AEs.

Actualmente, las cáscaras de naranja son producto de desecho en los lugares donde se procesa el fruto para la obtención de jugos. Este aceite tiene un bajo costo en el mercado comparado con las demás esencias; algunos de sus componentes son inestables y poco solubles en alcohol y agua. La desterpenación del AE de naranja permite obtener un aceite más estable, con mejores características organolépticas y con un valor comercial más alto. Además, luego de la desterpenación, se encuentran en el producto final nuevos compuestos que antes no eran detectados debido a su baja concentración.

La composición de los AEs depende, entre otros factores, de las condiciones ambientales del cultivo, tipo de fruta, su almacenamiento, por lo tanto, una esencia producida en Brasil, será diferente a una producida en Italia o en Colombia. A nivel nacional, no hay estudios sobre el proceso de desterpenación. En Colombia los AEs para el consumo interno son importados en su totalidad.

El presente trabajo hace parte de un grupo de estudios realizados por el Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales – CENIVAM, auspiciado por Conciencias, con el fin de impulsar el desarrollo competitivo y sostenible de la agroindustria de esencias, extractos y derivados naturales en Colombia.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 GENERALIDADES DE LOS ACEITES ESENCIALES

1.1.1 Definición. Un aceite esencial (AE) o una esencia se puede definir como una mezcla compleja de sustancias químicas que hacen parte del metabolismo de un vegetal, compuesta generalmente, por terpenos, que están asociados o no a otras sustancias, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ceras, resinas y pigmentos, entre otros, que en conjunto proporcionan a las esencias el olor que las caracteriza. Generalmente, los AEs se extraen de las llamadas plantas aromáticas, ya que aunque la mayoría de los vegetales las contienen, son éstas últimas las que los poseen en mayor cantidad [5, 30, 57].

Los AEs se clasifican con base en diferentes criterios. Según la consistencia de las esencias, éstas se dividen en fluidas, bálsamos y oleorresinas. Por su origen, se clasifican como naturales, artificiales y sintéticas, y de acuerdo con la naturaleza de sus componentes mayoritarios se clasifican en aceites tipo monoterpenoides, sesquiterpenoides y compuestos oxigenados [5, 57].

Una misma planta puede aportar diferentes tipos de AE, dependiendo de diversos factores, algunos intrínsecos a la especie vegetal, como en el caso del naranjo, donde la composición del AE depende de la parte de la planta que sea utilizada (hojas, flores o cáscaras del fruto) [5, 11], y otros extrínsecos, dependen de las condiciones ambientales (clima, calidad del suelo, exposición a la luz, hora de recolecta del material vegetal, etc.). En algunas investigaciones se estudió la variación de la composición del AE en función de la exposición de la planta a diferentes niveles de sombra (*Lippia alba*) [15], la época del año (mandarina) [24], la maduración de la flor y el pH de extracción (*Ylang ylang*) [64].

1.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los aceites esenciales. En general, los AEs son volátiles, líquidos a temperatura ambiente, translúcidos y de color amarillo. Cuando se exponen al aire, se tornan espesos y se colorean intensamente. Poseen una densidad normalmente menor que la del agua, excepto algunas esencias como la del clavo. Los AEs refractan la luz polarizada, también presentan un poder rotatorio característico, debido a que en su composición existen numerosos productos ópticamente activos. Estas dos propiedades son de gran importancia en la detección de adulteraciones en las esencias [5, 30, 57].

En cuanto a sus solubilidades, tienen la particularidad de que, si bien son solubles en medio no polar, suelen tener una solubilidad alta en etanol y, en algunos casos, también en agua, lo que es ampliamente explotado en la elaboración de fragancias y soluciones hidroalcohólicas para la industria farmacéutica y cosmética [5].

1.1.3 Métodos de obtención de los aceites esenciales. El método a utilizar para el aislamiento de las esencias es función, entre otros factores, del tipo de material vegetal (MV) a procesar [5, 30]. Los siguientes, son algunos de los métodos empleados en laboratorios y a nivel industrial:

- **Expresión:** Este método es muy común en la obtención de esencias de los cítricos. Presenta la ventaja de manejar temperaturas bajas. Consiste en la ruptura de las glándulas que contienen el AE y, luego, en la recolección inmediata de la esencia, para evitar que sea reabsorbida por la corteza esponjosa resultante [5, 30].
- **Destilación:** La destilación puede realizarse de tres formas: llevando al estado de ebullición una suspensión acuosa de material vegetal

(hidrodestilación), poniendo el MV sobre un falso fondo que impide el contacto con el medio líquido en ebullición (destilación con agua y vapor) o aplicando vapor directo al MV (destilación con vapor), que por su sencillez, bajo costo y altos rendimientos es la técnica más aplicada en la industria de AEs [5, 57].

1.1.4 Control de calidad de los aceites esenciales. El control de los AEs tiene como objetivo garantizar que el AE posee unas determinadas características analíticas, y que éstas se mantienen de un lote de producción a otro. El control es herramienta clave en la evaluación del cumplimiento de normas de calidad, para diferenciar las calidades, determinar el origen del producto y posibles adulteraciones en éste, e.g. el AE de naranja frecuentemente es adulterado con limoneno (sintético o aislado) o con una mezcla de hidrocarburos terpénicos de diferentes fuentes [5, 42].

En la actualidad, los métodos modernos de análisis de la composición de los AEs están fundamentados en la cromatografía de gases capilar, usando detectores convencionales, principalmente, de ionización en llama (FID) y selectivo de masas (MSD) [5,6].

1.1.5 Aplicaciones de los aceites esenciales. Los AEs tienen un amplio campo de aplicaciones en diversas ramas de la industria. Por ejemplo, son utilizados para otorgar un olor agradable a los productos en la industria perfumística (perfumes, aguas de tocador, colonias, etc.), en la industria cosmética se usan para hacer más agradable o impartir identidad a un producto (jabones, desodorantes, pasta de dientes, etc), también son usados para otorgar fragancias a productos de aseo (limpieza de pisos, aromatizantes del ambiente, etc.). Los AEs se utilizan en la industria del papel para impregnar de fragancias cuadernos, tarjetas, papel higiénico, toallas faciales y sanitarias, etc., y en la en la industria del plástico, textil y de pinturas, son usados como enmascaradores de olores [5, 30, 33, 57, 67].

Su sabor también es utilizado por varios sectores de la industria de alimentos, *e.g.* en confitería, en lácteos, en productos cárnicos, en licores, en condimentos, en bebidas, en medicamentos y en la industria tabacalera [33].

Gracias a sus propiedades biológicas, los AEs son usados como bactericidas, insecticidas, fungicidas, antiparasitarios, antiespasmódicos, antiinflamatorios, antiartríticos, además de tener efectos positivos sobre el sistema nervioso central, los aparatos digestivo y respiratorio. En aromaterapia y en aromacología se aducen muchas propiedades curativas a estos aceites, pero éstas han tenido dificultad para ser confirmadas en forma totalmente independiente de factores psicológicos o animistas [5, 44].

En la industria química son usados como materia prima para obtener compuestos de interés comercial, también son utilizados como disolventes biodegradables y como vehículos de flotación en la industria petroquímica [5,33].

1.1.6 Procesamientos industriales. Los AEs pueden ser sometidos a procesos industriales con el objeto de mejorar su calidad o aumentar la concentración de productos deseados. Entre los tratamientos más comunes están:

- **Descerado:** Es común en los AEs de cítricos obtenidos por expresión, encontrar una fracción con ceras provenientes del epicarpio de los frutos. Para eliminarlas, normalmente, se usa el proceso de enfriamiento, durante el cual las ceras se precipitan [5, 30].
- **Reacciones:** Mediante reacciones químicas sencillas (esterificación, hidrogenación, hidratación, oxidación) se consigue transformar una esencia o un compuesto aislado de ésta, para obtener nuevos productos con valor agregado más alto [2, 5, 48].

- **Desterpenación:** Este proceso se describe con más detalle en la Sección 1.2.3 del presente trabajo.
- **Rectificación:** Es el proceso más común, consiste en separar los compuestos del AE mediante una columna de rectificación [5, 30]. Generalmente, se trabaja en modo discontinuo, debido a que las cantidades de esencia utilizadas son muy pequeñas (de 1 a 50 L) [7, 20].

La rectificación o fraccionamiento es una operación a contracorriente en varias etapas, lo cual permite aumentar el grado de pureza de los componentes de la mezcla. En una columna de rectificación, cada etapa representa una destilación sencilla (véase Figura 1).

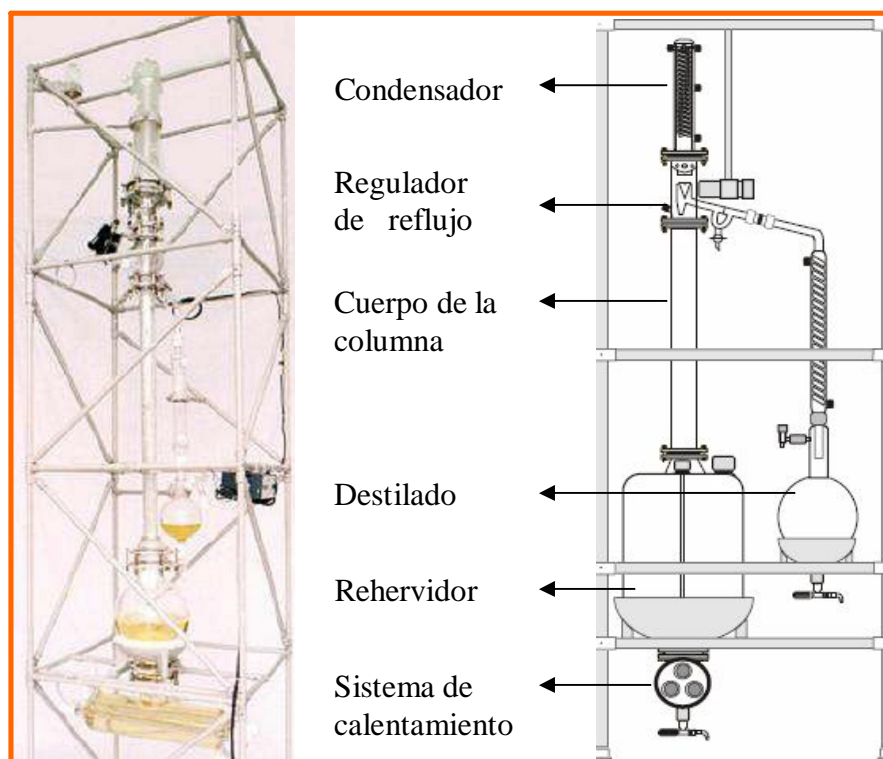


Figura 1: Columna empacada para la rectificación de esencias

El gas sube desde el rehervidor y el líquido desciende desde el condensador. A medida que el gas asciende se va enriqueciendo con los componentes más volátiles. Lo contrario le ocurre al líquido, el cual a medida que desciende se enriquece con los compuestos menos volátiles. La parte superior de la torre se denomina sección de enriquecimiento y la parte inferior de la torre sección de empobrecimiento. Parte del vapor condensado es devuelto a la torre (reflujo) y otra parte se recoge como destilado. La relación entre el reflujo y el destilado que sale de la torre se denomina relación de reflujo externo. El tiempo de operación para alcanzar cierto grado de pureza depende de esta relación [26, 31, 32, 39, 52, 63].

Para facilitar el contacto gas-líquido, en las torres se instalan platos o éstas se rellenan con material de empaque (anillos Rasching, anillos Pall, etc.). La pureza final de cada componente depende, entre otros factores, del diseño del plato o del tipo de empaque escogido [52, 54, 56].

En las columnas *batch*, generalmente, al inicio del proceso todo el vapor, que se condensa, es devuelto a la torre hasta alcanzar el estado estable. Luego, se da salida al condensado de la torre y, finalmente, se escoge la relación de reflujo dependiendo del grado de pureza deseado [9, 39, 52].

1.2 EL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

El naranjo, es un arbusto, o más exactamente, un árbol, del cual se pueden obtener distintos productos aromáticos, según la parte que sea utilizada. De sus flores se obtiene la esencia de nerolí o azahar, de sus hojas se obtiene la esencia de *petit-grain* y de la cáscara de sus frutos se obtiene la esencia o el aceite esencial de naranja. Estas esencias tienen una variedad de aplicaciones en la industria de sabores y fragancias, también son diferentes en cuanto a sus características fisicoquímicas, organolépticas y costos [5, 11]. El AE de naranja se

encuentra en glándulas ubicadas en el flavedo (Véase Figura 2). La composición del AE de naranja varía dependiendo del grado de maduración de los frutos [11].

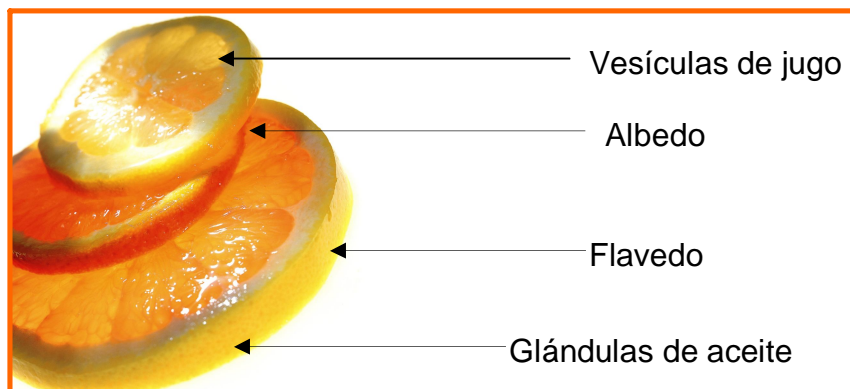


Figura 2: Partes del fruto del naranjo

1.2.1 Aplicaciones del aceite esencial de naranja. El AE de naranja tiene aplicaciones en la industria de cosméticos, perfumes y alimentos, entre otras. Esta esencia exhibe numerosas actividades farmacológicas, tales como, antibacterial, antifúngica y antimicrobial, entre otras [13]. Pero también se ha reportado, que esta esencia es causante de algunas enfermedades, e.g. su contacto con la piel, puede causar dermatitis. En alimentos la máxima concentración reportada es de 0.043% para el AE de naranja amarga, 75% para el AE de naranja dulce y 0.01% para el AE desterpenado de naranja [44]. Se ha demostrado el efecto lipolítico (reducción de grasas) de los AEs de cítricos [10] y su propiedad como calmante de la ansiedad [43].

1.2.2 Composición química del aceite esencial de naranja. La composición química del AE de naranja está representada principalmente por monoterpenos (M), sesquiterpenos (S) y compuestos oxigenados (CO) [11, 30, 42]. Los monoterpenos son hidrocarburos que tienen en su estructura dos unidades isoprénicas (C_5H_8), y los sesquiterpenos poseen tres de estas unidades. Los compuestos oxigenados son los mayores contribuyentes en el olor y el sabor característico de los aceites esenciales, sin embargo, los monoterpenos y

sesquiterpenos también contribuyen pero en una pequeña proporción [22, 30]. Por ejemplo, en el caso de los cítricos, el butirato de etilo da una nota a fruta madura, el *trans*-2-hexanal aporta un olor a hojas verdes, el 1,8-cineol a eucalipto, el borneol a tierra y los aldehídos *n*-octanal y citral (mezcla de los isómeros neral y geranial), son los responsables del olor característico a naranja intensa y limón, respectivamente [22].

Es característico de muchos monoterpenos su inestabilidad y fácil reordenamiento intramolecular debido al oxígeno, luz o calor. Como resultado de estas transformaciones se producen olores desagradables en los aceites almacenados [30, 61]. Además, los monoterpenos, a diferencia de sus derivados oxigenados son poco solubles en agua, lo que limita mucho su uso en productos perfumísticos. Por lo tanto, es conveniente remover parcial o totalmente estos compuestos para aumentar la vida útil del producto [5, 30, 33].

1.2.3 Desterpenación del aceite esencial de naranja. El proceso de remoción de terpenos, llamado desterpenación o *holding*, permite concentrar los compuestos oxigenados (aldehídos, alcoholes, ésteres y cetonas), conduciendo a un producto final más estable y mucho más soluble en agua. A un AE crudo se le puede agregar valor a medida que su calidad y su pureza aumentan [30, 33].

De acuerdo con el proceso aplicado y la concentración deseada, se puede obtener aceites esenciales de diferentes calidades. Si se parte de un AE crudo o *single fold*, luego, se obtiene un AE dos *fold*, el cual es un AE *single fold* que se le ha retirado el 50% de los terpenos, un AE 3 *fold* es un AE dos *fold* al cual se le ha retirado el 50% de los terpenos, y así, sucesivamente, se tienen aceites cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve *fold*. Por último, se obtiene el AE diez *fold*, considerado como un AE libre de terpenos, que supera varias veces en calidad organoléptica, estabilidad y precio al AE crudo [33]. En algunos casos, se denomina “*fold*” a las veces que se concentran los compuestos oxigenados [14].

1.2.3.1 El limoneno. En el proceso de la desterpenación del AE de naranja se obtiene una fracción rica en limoneno, el cual es comercializado por las industrias que realizan la desterpenación de cítricos [21, 62]. El limoneno, es un monoterpene cíclico con dos enlaces dobles aislados. Es incoloro y posee un ligero olor a cítrico. Es el componente mayoritario de los AEs extraídos de la corteza de los frutos cítricos [11, 30, 57].

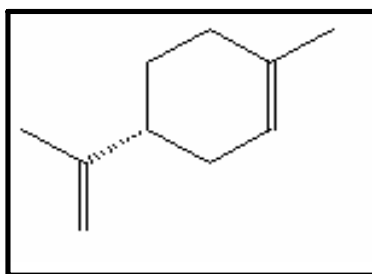


Figura 3: Estructura química del limoneno

El limoneno se utiliza como solvente industrial biodegradable y como agente dispersante en pinturas, tintas de impresión, etc. También se usa como materia prima en la síntesis de la carvona, un compuesto de gran interés en la industria perfumística [5, 44, 65]. Los autores en [4] obtuvieron un polímero “ecológico” a partir del óxido de limoneno y dióxido de carbono.

1.2.3.2 Técnicas de desterpenación. Aunque la destilación al vacío es la técnica de desterpenación de cítricos más utilizada en la industria [22, 30], la información disponible en la literatura abierta es muy escasa, la mayoría de los trabajos encontrados hacen referencia a la desterpenación con fluidos supercríticos (Véase Tabla 1).

Destilación al vacío: Esta técnica aprovecha la diferencia entre los puntos de ebullición de los diferentes compuestos que hacen parte de las esencias. En la mayoría de los casos el rango de ebullición de los M varía de 150 a 180°C a

presión atmosférica, el de los S de 240 a 280°C y el de la mayoría de los CO se encuentra en medio de estos dos rangos [30]. Las altas temperaturas, que se deben manejar para llevar a cabo la destilación a presión atmosférica, afectan nocivamente a muchos de los compuestos del AE (hidrólisis, polimerización y oxidación de compuestos) [30]. Trabajando a la menor presión, es posible reducir la degradación del aceite, además de lograr mejores notas olfativas y mayores concentraciones de compuestos oxigenados [59, 60].

Tabla 1: Investigaciones sobre la desterpenación del AE de los cítricos.

Título	País	Año
<i>Production of terpeneless essential oils</i> [53].	EEUU	1975
<i>Process for the production of citrus flavor and aroma composition</i> [35]	EEUU	1987
<i>Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling</i> [51].	Italia	1997
<i>Fractionation of citrus oil by countercurrent extractor with side stream withdrawal</i> [54].	Japón	1998
<i>Vapor–liquid equilibrium data and flooding point measurements of the mixture carbon dioxide and orange peel oil</i> [50].	Alemania	1999
<i>Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂</i> [8].	Alemania	1999
<i>Modeling high-pressure vapor–liquid equilibrium of limonene, linalool and carbon dioxide systems</i> [66].	Brasil	1999
<i>Estudo do processo de fracionamento do oleo de laranja por destilação a vácuo e dióxido de carbono supercrítico</i> [59].	Brasil	1999
<i>Optimal design of supercritical fluid processes</i> [16].	Argentina	2000
<i>Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process</i> [28].	Italia	2001
<i>Fractional extraction by supercritical carbon dioxide for the deterpenation of bergamot oil</i> [40].	Japón	2000
<i>Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO₂ for the fractionation of lemon oil</i> [41].	Japón	2002
<i>Influence of vacuum distillation parameters on the chemical composition of a five-fold sweet orange oil (Citrus sinensis Osbeck)</i> [60].	Brasil	2003
<i>Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids Optimal process and solvent cycle design</i> [17].	Argentina	2005
<i>Combination of supercritical CO₂ and vacuum distillation for the fractionation of bergamot oil</i> [18].	Japón	2004
<i>Process for reducing the concentration of undesired compounds in a composition</i> [14].	EE.UU.	2004
<i>Operation planning in the rectification of essential oils</i> [68].	Argentina	2005
<i>Supercritical carbon dioxide fractionation of lemon oil by means of a batch process with an external reflux</i> [29].	Italia	2005

Extracción con CO₂ supercrítico: Ésta es una técnica “limpia” y selectiva, que aprovecha la solubilidad de algunos compuestos del AE en el dióxido de carbono a presiones muy altas, por encima de punto crítico. La desterpenación con CO₂ supercrítico ha sido objeto de muchas investigaciones en los últimos años [17, 18, 29, 40, 59].

Los autores en [18] y [59], utilizando las dos técnicas anteriores, para la desterpenación del aceite de bergamota (*Citrus aurantium* Bergamia Risso) y de la esencia de naranja pera barasilerá (*Citrus sinensis* Osbeck), respectivamente, concluyeron que la destilación al vacío fue más apropiada para separar los monoterpenos de los compuestos oxigenados y que la extracción con CO₂ supercrítico fue más efectiva para separar los compuestos oxigenados de las ceras y pigmentos.

Desterpenación con solventes: El AE crudo se introduce dentro de una columna rellena con un material sólido absorbente tal como “gel de sílice” o alúmina, luego, se hace pasar una corriente de solvente orgánico que puede ser afín a los terpenos (terpenofílico), como el pentano, y otra corriente, afín a los compuestos oxigenados, como el etanol. Finalmente, las soluciones son destiladas a presión reducida para eliminar el solvente [14, 53]. Algunos de los solventes utilizados en esta técnica, son contaminantes del ambiente, por lo tanto, los autores en [3] proponen una técnica donde se utilizan líquidos iónicos que remplazan lo solventes orgánicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 RECOLECCIÓN DE LAS CÁSCARAS DE NARANJA



Figura 4: Variedades de naranja, utilizadas en el presente estudio.

En este trabajo, se utilizaron las cáscaras de tres variedades de naranja (*Citrus sinensis*) ofrecidas en el mercado de la ciudad de Bucaramanga, a saber: naranja común en estado medio de maduración (naranja común A, NCA), y maduras (naranja común B, NCB), naranja tangüelo (NTG) y naranja grey (NGR). Las cáscaras de naranja común se consiguieron en los puestos de venta de frutas ubicados en las afueras de la Universidad Industrial de Santander (NCA) y en

“Almacenes de Mercados para Familias, MERCADEFAM” (NCB). Estas cáscaras fueron productos de desecho, resultantes de la obtención de jugos. Para el caso de naranja *grey* (NGR) y naranja *tangelo* (NTG) se adquirieron frutos completos en MERCADEFAM.

2.2 TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

Antes de la extracción del AE, las cáscaras se sometieron a los siguientes procesos:

- Separación de la pulpa y la cáscara utilizando un elemento afilado como; tijeras o un cuchillo (sólo en el caso de las cáscaras de naranja *común*).
- Pelado del fruto (naranja *tangelo* y naranja *grey*);
- Lavado de la cáscara;
- Pesado de las cáscaras: se utilizó una balanza marca *Mettler Toledo*, ref. PB1502-5;
- Picado de las cáscaras en trozos de tamaño aproximado de 3 cm²;
- Remojo en agua de las cáscaras durante 2 horas.

2.3 EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

La extracción se llevó a cabo por el método de hidrodestilación asistida por la radiación de microondas (MWHd), descrito en [58]. Se utilizó un equipo de destilación tipo Clevenger [19], con reservorio de destilación *Dean-Stark* y adaptación para calentamiento por radiación de microondas, a través de un horno convencional marca LG, con una potencia de salida de 800 W (se utilizó el 50% de potencia) y frecuencia de radiación de 2.5 GHz.

En cada extracción, se usaron entre 700 y 750 g de material vegetal (cáscaras picadas) y 300 mL de agua destilada. Al final del proceso se agregó sulfato de

sodio al AE, para secar el agua residual. En total, se utilizaron unos 35 kg de cáscaras. Las extracciones se realizaron por triplicado.

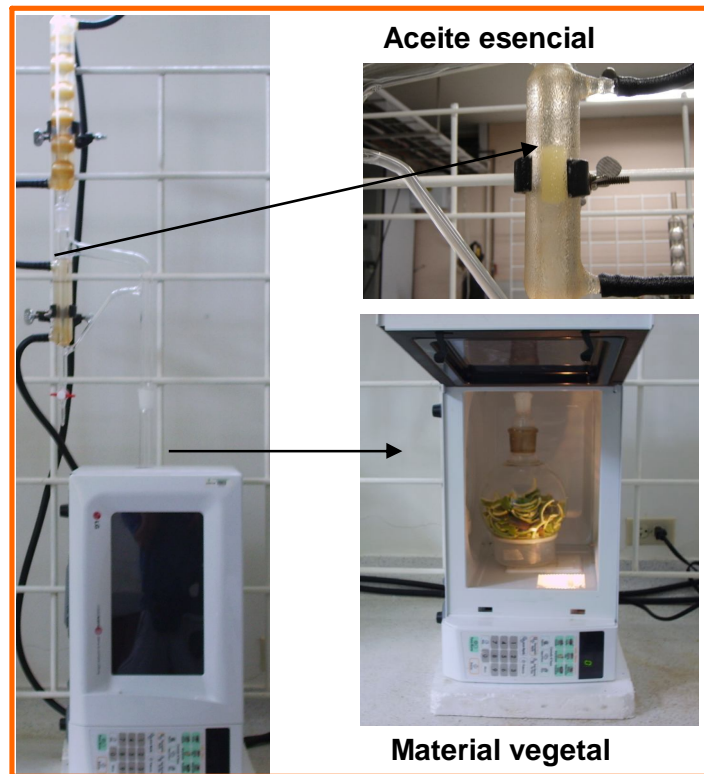


Figura 5: Montaje de hidroddestilación asistida por la radiación de microondas (MWHd).

2.4 DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

La desterpención del AE de naranja se llevó a cabo en un sistema de destilación al vacío con las siguientes especificaciones: Büchi, rotavapor R-205 (cuerpo del equipo), bomba Büchi VAC V-502, controlador de vacío V-800 y un baño de calentamiento Büchi B-49.

Se fijaron tres valores diferentes de presión de vacío, a saber: 35, 70 y 105 mbar; cada una con un ΔP de 5 mbar. Las pruebas se realizaron por triplicado y en cada una se utilizaron 15 mL de AE de naranja (mezcla de AE de naranja común y

tangelo). Al cabo de 30 min, tiempo de duración de cada destilación, se pesaron el AE destilado (concentrado, rico en monoterpenos) y el AE residual (concentrado, rico en compuestos oxigenados).



Figura 6: Equipo de destilación al vacío.

2.5 ANÁLISIS CUALITATIVO DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

Para cada prueba se tomaron 50 μL de AE y se diluyeron en diclorometano hasta completar 1 mL. Luego, 1 μL de la solución se inyectó al equipo descrito a continuación, para su análisis cromatográfico. Los análisis de los AEs crudos y destilados; así como de las fracciones ricas en monoterpenos, se llevaron a cabo mediante cromatografía de gases- espectrometría de masas (GC-MS) en un equipo *Agilent Technologies 6890 Plus* (HP, Palo Alto, California, EE.UU.), acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5973*, equipado con un puerto de inyección *split/splitless* (relación *split* 1:50), un inyector automático *Agilent Technologies 7863*, un sistema de datos HP-MS ChemStation G17001DA (Versión D.00.01.27, 2002), incluyendo las bases de datos Adams, NBS 75K, WILEY 138K y NIST 2002.



Figura 7: Cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies 6890 Plus*, con detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5973*

Se usó una columna capilar de sílice fundida DB-1 (*J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.*) de 60 m x 0.25 mm, D.I., poli (dimetilsiloxano) de 0.25 μm de espesor. El gas de arrastre fue helio (99.9995%, Aga Fano, S.A), con una velocidad lineal de 35 cm s^{-1} . La temperatura del horno fue programada de 45°C (5 min) hasta 250°C (30 min) @5°C min^{-1} . Las temperaturas de la cámara de ionización y de la línea de transferencia se mantuvieron a 230 y 285°C, respectivamente. Relación *split* fue de 1:50. 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^{-1} , en el rango de masas m/z 40-350. La homogeneidad de cada pico cromatográfico fue revisada, obteniendo fragmentogramas de masas, basados en iones característicos de cada compuesto (*e.g*, para monoterpenos m/z 93 y 136 para sesquiterpenos m/z 161 y 204, etc.). Para la identificación de los compuestos se usaron los espectros de masas e índices de retención de Kovàts [1, 37, 38], los cuales se calcularon con base en la Ecuación 2 (Ver Anexo B).

2.6 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

Se determinaron el índice de refracción (20°C) de los AEs y la densidad (25°C), según el procedimiento descrito en [30, 67]. Los valores se compararon con los reportados en la literatura [11, 30, 45].

2.7 CUANTIFICACIÓN DEL LIMONENO EN EL AE DE NARANJA.

La cuantificación del limoneno en los AEs crudos y los resultantes de la desterpenación, se llevó a cabo empleando la técnica de patrón externo, utilizando limoneno (C₁₀H₁₆, Sigma, 97% de pureza) como patrón. Se prepararon soluciones de limoneno en diferentes concentraciones (500, 600, 700 y 800 mg/mL) y éstas analizaron bajo las mismas condiciones cromatográficas que las muestras de los AEs.

Se obtuvieron las áreas correspondientes a estas concentraciones, se graficaron los datos obtenidos y con base en una curva de calibración se calculó el factor de respuesta (R_f) del limoneno. Utilizando el factor de respuesta (R_f), se corrigió el valor de las áreas obtenidas para el limoneno en los análisis de los AEs y se determinó la concentración de éste en todas las muestras (Ver Anexo B).

2.8 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PLATOS TEÓRICOS, NECESARIOS PARA LA DESTERPENACION DEL AE DE NARANJA.

La determinación del número de platos teóricos (NPT) se realizó con la ayuda del *Software PRO/II v. 7.0*. Se simuló el proceso de la desterpenación del AE de naranja en una columna de rectificación *batch*, con una presión de vacío de 35 mbar. La concentración inicial del limoneno en el AE se determinó

experimentalmente. El modelo termodinámico UNIFAC fue escogido para el cálculo de los coeficientes de actividad. Se determinó la relación de reflujo y el NTP, con el cual se alcanzará la pureza deseada en el menor tiempo (menos gasto energético).

Debido a la gran cantidad de compuestos encontrados en el AE de naranja y a la ausencia de muchos de éstos en la base de datos del *software usado*, se escogieron 6 compuestos que representan la fracción liviana (α -pineno, α -felandreno, *n*-octanal, β -felandreno, γ -terpineno y limoneno) y 9 compuestos que representan la fracción pesada (*n*-octanol, nonanal, nonanol, decanal, decanol, undecanal, dodecanal, dodecanol y ácido dodecanoico); a continuación aparecen características fisicoquímicas básicas de estos compuestos:

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	t°eb
α-pineno	C ₁₀ H ₁₆	136	155
<i>n</i>-octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	171
α-felandreno	C ₁₀ H ₁₆	136	171
limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	175
β-felandreno	C ₁₀ H ₁₆	136	178
γ-terpineno	C ₁₀ H ₁₆	136	183
<i>n</i>-octanol	C ₈ H ₁₈ O	130	195
nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	191
nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144	213
decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	208
decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	231
undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	170	272
dodecanal	C ₁₁ H ₂₄ O	184	238
dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	259
ácido dodecanoico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	308

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 EXTRACCIÓN Y RENDIMIENTOS DE LOS AEs

Los AEs de las diferentes variedades de naranja fueron líquidos, fluidos, menos densos que el agua, tenían apariencia blanca lechosa y una nota olfativa a materia quemada apenas eran extraídos; sin embargo, al cabo de 40 a 60 min, se tornaban incoloros y con un olor agradable, que evocaba la fragancia característica de cada variedad de fruto, cuando se les quitaban las cáscaras.

Tabla 2: Rendimientos de las esencias de naranja, promedio de tres extracciones (mL de aceite/ kg de cáscaras).

<i>Naranja común</i>		<i>Naranja tangelo</i>	<i>Naranja grey</i>
A (MERCADEFAM)	B (UIS)		
0,30 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,02
0,50 ± 0,04	0,30 ± 0,04	0,40 ± 0,05	0,20 ± 0,02

Rendimientos del AE de cáscaras con 2 horas de remojo

El AE obtenido de las cáscaras de NCB presentó el mayor rendimiento, casi 2 veces más alto que el del AE de NCA. El remojo mejoró notablemente el rendimiento de los AEs, sobre todo, en el caso de la NTG, que presentó un aumento del 230%. Además de esto, el remojo evitó que parte del material vegetal se quemara. Se hizo fácil el reconocimiento de cada AE por su olor.

3.2 COMPOSICIÓN DEL AE DE DIFERENTES VARIEDADES DE NARANJA.

La composición química de los AEs varió tanto cualitativamente, como cuantitativamente, de una variedad de naranja a otra. En el AE de NCA se detectaron 25 compuestos, en cantidad relativa superior a 0.1%; 14 en el AE de NCB, 34 en el AE de NTG y 35 en el AE de NGR, de los cuales se identificaron

positivamente por medio de los I_k y espectros de masas el 99.4, 100, 100 y 99,9%, respectivamente.

En todos los AEs el compuesto mayoritario fue el limoneno (NTG-62%; NTG-78%), seguido por el linalool (4.2-10.3%) en los AEs de naranja *común*, el γ -terpineno (9.3%) en el AE de NTG y el *n*-octanal (5.3%) en el AE de NGR. Entre los compuestos más importantes para determinar la calidad y valor comercial del AE de naranja, se encontraron los aldehídos *n*-octanal (NCA-1.4%; NTG-4.6%), *n*-decanal (NTG-0.4%; NCA-1.4%) y citral (NTG-0.6%; NGR-2.1%).

Algunos de los compuestos “diagnóstico” fueron el δ -cadineno en el AE de NCA, *p*-cimeno en AE de NTG y *trans-p*-menta-2,8-dien-1-ol en el AE de NGR, los cuales no se detectaron en las demás esencias de naranja.

Tabla 3: Cantidad relativa (%) de monoterpenos, compuestos oxigenados y sesquiterpenos en las esencias de diferentes variedades de naranja.

Naranja	Monoterpenos	Oxigenados	Sesquiterpenos
Común A	74	23,3	1,8
Común B	90,4	9,6	0
Tangelo	80,9	15,1	2,9
Grey	75,1	18,7	2,4

En los AE de la cáscara de naranja predominaron los monoterpenos (M), seguidos por los compuestos oxigenados (CO) (alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres terpénicos) y sesquiterpenos (S). El AE de NCB presentó el mayor contenido de M y el menor de CO y S. En el AE de NCA se encontró mayor concentración de compuestos oxigenados y la menor de S. EL AE de naranja *tangelo* presentó el mayor contenido de compuestos sesquiterpénicos.

3.3 DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

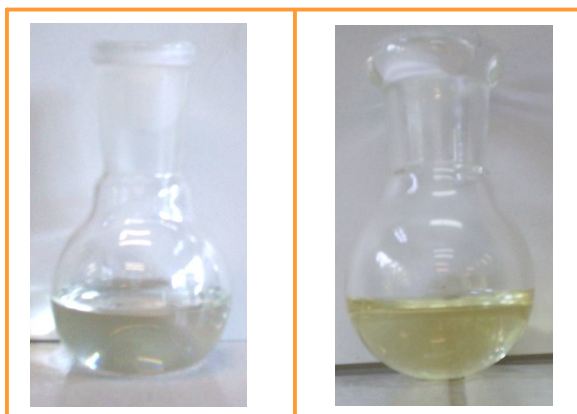


Figura 8: Esencia de naranja cruda (izquierda) y desterpenada (derecha).

De los 15 mL utilizados en cada experimento, se obtuvieron 12,5 mL de fracción terpénica y 1,5 mL de fracción oxigenada. Una parte del mililitro restante se perdió con el aire absorbido por la bomba y otra parte se quedó adherida al equipo de destilación. Luego, de la desterpenación el color del AE se tornó amarillo y su olor semejante al del citral. Es posible, que el cambio de color se deba al aumento de la concentración de pigmentos en la esencia. Puesto que éstos son compuestos más pesados.

En total, se detectaron 92 compuestos en cantidad relativa mayor del 0.1%, se identificaron positivamente el 100% en el AE de naranja crudo y en las fracciones terpénicas. En el AE de naranja desterpenado a 35, 70 y 105 mbar (P1, P2 y P3), se identificaron positivamente el 95.3, 97.1 y 95.1%, respectivamente. Se determinaron 72 compuestos, que no se detectaron en el AE crudo. De éstos, 35 son compuestos oxigenados. El limoneno fue el componente mayoritario en todos los AEs: 86.4% para el AE crudo, 47-55% en los aceites desterpenados y 85-89% en las fracciones terpénicas. La concentración de muchos de los compuestos de mayor interés aumentó, así como su aporte a la fragancia del AE: el linalool aumentó de 2.5 a 7.9%, el citral de 0.5 a 4.6%, el decanal de 0.8 a 4.5%, el α -sinesal de 0 a 0.5%, entre otros, compuestos oxigenados.

La concentración de compuestos oxigenados aumentó notablemente, sobre todo, en el caso de la mezcla obtenida durante la destilación a 35 mbar (de 6 a 39,5%). La mayor remoción de monoterpenos (50%) se logró en el experimento, a menor presión de trabajo. Parte de los CO se retiraron del AE crudo junto con la fracción terpénica. Con el aumento de presión se incrementa la pérdida de estos compuestos. La concentración de S aumentó de 0% en el AE crudo hasta 6.1 % en el AE destilado. Las fracciones terpénicas obtenidas resultaron ricas en monoterpenos, pobres en compuestos oxigenados y de concentración nula de sesquiterpenos.

Tabla 4: Cantidad relativa (%) de monoterpenos, compuestos oxigenados y sesquiterpenos, en el aceite crudo, destilado y de las fracciones terpénicas obtenidas a diferentes presiones

	Monoterpenos	Oxigenados	Sesquiterpenos
Aceite Crudo	93,4	6	0
Destilado P1	47,7	39,5	5,6
Destilado P2	54,5	36,2	6,1
Destilado P3	55,7	33,2	2,8
Fracción P1	94,8	5	0
Fracción P2	95,1	4,9	0
Fracción P3	91,4	7,2	0

3.3.1 Balances de masa. Aplicando las ecuaciones 1 y 2, y con las densidades determinadas en la Sección 3.4 del presente trabajo, se determinó la masa (g) de la fracción terpénica, del aceite destilado y del aceite que se pierde durante la destilación.

Ecuación 1: $m_p = m_C - m_D - m_F$

Ecuación 2: $m = Vx\rho$

Donde:

m_P , es la masa del aceite que se pierde durante la destilación (g);

m_C , es la masa del aceite crudo (g);

m_D , es la masa del aceite desterpenado (g);

m_F , es la masa de la fracción terpénica (g);

V , es el volumen de aceite (mL);

y ρ , la densidad del aceite (g/mL).

De los resultados obtenidos sobre el balance de masa total, se observa, que la fracción oxigenada representa el 10% (1,29 g) de la masa del aceite crudo (12,9 g), la fracción terpénica el 81% (10,5 g) y las pérdidas el 9% (1,1 g).

Aplicando las ecuaciones 3 y 4, y con las concentraciones de limoneno en las esencias, determinadas en Sección 3.5 del presente trabajo, se calcularon las masas de limoneno (g) de la fracción terpénica, del aceite crudo y desterpenado, y del aceite, que se pierde durante la destilación.

Ecuación 3: $m_{LP} = m_{LC} - m_{LD} - m_{LF}$

Ecuación 4: $m = CxV$

Donde:

m_L , es la masa de limoneno (g);

V , es el volumen de cada aceite (mL);

y C , es la concentración de limoneno en cada aceite (g/mL).

De los resultados obtenidos del balance de masa del limoneno, se concluye que del limoneno presente en el aceite crudo (11,3 g), se recuperan 9,9 g (88%) en la fracción terpénica y 0,8 g (7,1%) permanecen en el aceite desterpenado.

3.4 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y LA DENSIDAD DE LOS AES

Las propiedades físicas determinadas para los AEs son similares a las reportadas en la literatura para AEs comerciales de Brasil, India e Italia [30, 45]. El índice de refracción aumenta con la concentración de lo CO, y fue diferente de una variedad de naranja a otra.

Tabla 5: Índices de refracción (20°C) y densidad (25°C) de los AEs

NC A	0,848 ^{a)}	AE crudo	0,844	Fracción P1	0,847
	1,481 ^{b)}		1,481		1,481
NCB	0,843	Desterpenado P1	0,853	Fracción P2	0,846
	1,482		1,486		1,481
NTG	0,845	Desterpenado P2	0,851	Fracción P3	0,846
	1,481		1,485		1,481
NGR	0,845	Desterpenado P3	0,851		
	1,48		1,485		

^{a)} Densidad a 25°C (g/mL)

^{b)} Índice de refracción a 20°C

3.5 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL LIMONENO EN EL AE DE NARANJA

Los valores de áreas cromatográficas correspondientes a cada concentración de limoneno, fueron obtenidos según la ecuación de la recta:

$$Y = 5E-7xX \quad \text{Coeficiente de correlación} = 0.998$$

Por definición, el factor de respuesta es la pendiente de la recta.

Tabla 6: Concentración de limoneno en los AEs (mg/mL)

N. Común A	646	AE crudo	750	Fracción P1	792
N. Común B	678	Desterpenado P1	532	Fracción P2	787
N. Tangelo	567	Desterpenado P2	549	Fracción P3	784
N. Grey	581	Desterpenado P3	559		

Como se esperaba, en el AE de naranja desterpenado la concentración de limoneno (532-559 mg/mL) fue menor que en el AE crudo (750 mg/mL). Las fracciones terpénicas presentaron una concentración alta de limoneno (784-792 mg/mL). En el AE de NTG el contenido de limoneno fue menor que en los demás AEs y en el AE de NCB fue mayor.

3.6 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE PLATOS TEÓRICOS NECESARIOS PARA LA DESTERPENACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

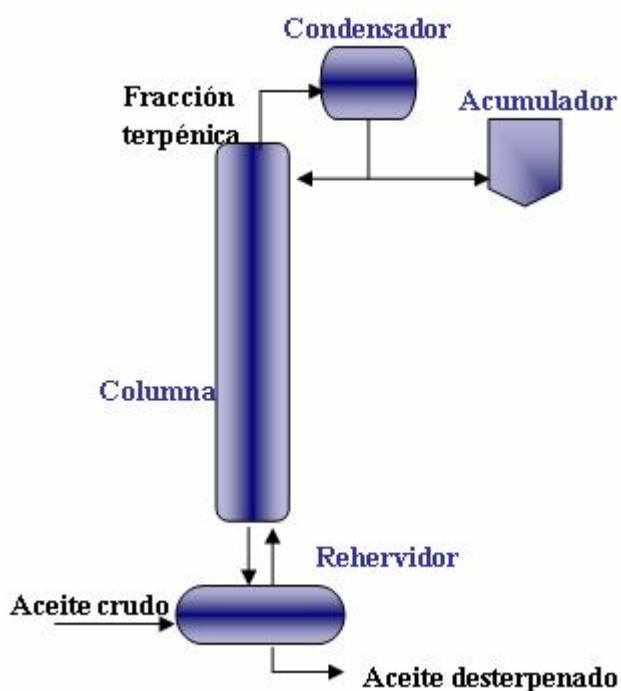


Figura 9: Columna de destilación, para la desterpenación del aceite esencial de naranja.

El valor de concentración asignado a cada componente, representa la composición de un grupo de compuestos con puntos de ebullición cercanos entre sí. La presión de trabajo fue 35 mbar. Se realizó una serie de experimentos, aumentando el número de platos hasta lograr que la concentración de limoneno fuera menor de 1% p/p. Según los resultados de la simulación, utilizando 10 platos teóricos se logra la pureza final deseada. Se realizó otra serie de experimentos donde se tomó como variable la relación de reflujo externo. Se encontró que utilizando una relación de reflujo de 1:3, se lograba la separación deseada en el menor tiempo, por lo tanto, con menor consumo de energía y menor riesgo de degradación del AE por exposición prolongada a temperaturas altas. Estos resultados también son aplicables a aceites con contenido de limoneno más bajo (62-82%). En la Tabla 9, se muestran las cantidades relativas del aceite crudo y del aceite destemperado, simulados en *Pro II v. 7.0*.

Tabla 7: Cantidad relativa (% p/p) del aceite esencial crudo y destemperado a 35 mbar. Simulación en *Pro II v. 7.0*.

Compuesto	Aceite Crudo	Aceite Destemperado
α-pineno	2,5	0
<i>n</i>-octanal	4,9	0
α-felandreno	0,34	0
limoneno	89	1
β-felandreno	0,39	0
γ-terpineno	0,11	0
<i>n</i>-octanol	0,55	3,6
nonanal	0,29	29,4
nonanol	0,11	4,4
decanal	1,36	45,7
decanol	0,23	8,1
undecanal	0,04	2,3
dodecanal	0,04	2,3
dodecanol	0,03	2,2
ácido dodecanoico	0,02	1
Fracción liviana		

4. CONCLUSIONES

1. Se observaron cambios tanto cuantitativos como cualitativos en la composición química de los aceites esenciales, extraídos de diferentes variedades de naranja. El limoneno fue el componente mayoritario (72-86,2%) en las esencias analizadas y los monoterpenos formaron la familia principal de compuestos (74-90,6%). El contenido total de aldehídos determinado en el aceite esencial de naranja común, el cual es de gran importancia para la determinación de su calidad, fue de 3,4 a 8,7%, que superó el contenido de las esencias producidas industrialmente en Italia y Estados Unidos (0,47-1,6%).

2. A través del proceso de desterpenación por destilación sencilla al vacío, se obtuvo un aceite con el contenido de limoneno 50% más bajo; la concentración alta de limoneno en la esencia limita su uso en perfumería, puesto que este monoterpeno es muy poco soluble en agua y etanol. En el producto desterpenado se identificaron 72 compuestos “nuevos”, de ellos 35 son compuestos oxigenados, que no se detectaron en el aceite crudo, por encontrarse en concentraciones muy bajas. Éstos últimos tienen olor más rico, son más solubles en agua y etanol, lo que amplía mucho el espectro de las aplicaciones industriales del aceite esencial desterpenado. Las fracciones terpénicas resultantes del proceso de la desterpenación de la esencia de naranja desterpenada, pueden ser excelente materia prima para la obtención de limoneno, importante producto en la industria química. La presión (35-105 mbar) y la temperatura de trabajo (90- 130°C), no conllevaron la degradación térmica del aceite esencial de naranja.

3. La simulación con el *software Pro II v. 7.0* permitió estimar, que para la remoción de los monoterpenos de la esencia de naranja se requieren por lo menos 10 etapas teóricas, y que utilizando una relación de reflujo de 1:3 se realiza la operación en el tiempo más corto.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio técnico-económico de la posibilidad de producir y comercializar en Colombia, el aceite esencial de naranja desterpenado, así como las fracciones ricas en compuestos monoterpénicos, resultantes del proceso de la desterpenación.
- Estudiar el proceso de la desterpenación mediante el uso de otras técnicas, e.g., fluidos supercríticos, solventes, líquidos iónicos y/o la combinación de éstas.

BIBLIOGRAFÍA

1. ADAMS, R., Identification of essential oil components by gas chromatography quadruple mass spectroscopy Ed. Allured Publishing. **2004**, 469 p.
2. ALIRIO, F., Estudio de la oxidación del aceite esencial de naranja catalizada por complejos tipo bases de Schiff encapsulados en zeolita NaY. Tesis de grado (Química). Facultad de Ciencias. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. **1999**.
3. ARCE, A. Essential oil terpenless by extraction using organic solvents or ionic liquids. *AIChE J.* **2006**, 52 (6), p.p. 2089-2097.
4. BYRNE, C., Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (37), p.p. 11404 -11405.
5. BANDONI, Arnaldo (Ed.). Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica, su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores. Argentina: Red de Editoriales Universitarias, **2000**, 410p.
6. BICCHI, C., SANDRA, P. (eds), Capillary gas chromatography in essential oil analysis, Ed. Huethig Verlag, Heidelberg, **1987**, 435p.
7. BR-INSTRUMENT, www.brinstrument.com. Consultada en noviembre de **2006**
8. BUDICH, M., HEILIG, S., Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, 14, p.p. 105–114.
9. CARNEY, T., Laboratory fractional distillation. New York: Ed. MacMillan. **1949**, 259 p.
10. CHOI, H., Lipolytic effects of citrus peel oils and their components. *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54, p.p. 3254-3258
11. COMBARIZA, M., BLANCO, C., Estudio comparativo de los aceites esenciales de hojas y frutos cítricos colombianos. Bucaramanga: Tesis de grado (Química). Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander, **1995**, 156 p.
12. CORPORACIÓN COLOMBIA INTERNACIONAL, Inteligencia de mercados, Plantas aromáticas y aceites esenciales. Colombia, **2004**, 10 p.

13. DABBAH, R., Antimicrobial action of some citrus fruit oils on selected food-borne bacteria. *J. Appl. Microbiol.*, **1970**, 19(1), p.p. 27-31.
14. DOWDLE, P., Process for reducing the concentration of undesired compounds in a composition. US Patent, **2004**. 2004/0069713.
15. DURÁN, C., Estudio del AE de *Lippia alba* (Fam. *Verbenaceae*) y de los aspectos fisiológicos en diferentes etapas de su crecimiento bajo tres niveles de luz. Bucaramanga: Tesis de grado (Química). Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander, **2005**, 122 p.
16. ESPINOSA, S., Optimal design of supercritical fluid processes. *Comp. Chem. Eng.* **2000**, 24, p.p. 1301-1307.
17. ESPINOSA, S., DIAZA, S., Citrus peel oil dewatering with supercritical fluids optimal process and solvent cycle design. *J. Supercrit. Fluids*, **2005**, 35, p.p. 49-61.
18. FANG, T, GOTO, M., Combination of supercritical CO₂ and vacuum distillation for the fractionation of bergamot oil. *J. Agric. and Food Chem.*, **2004**, 52, p.p. 5162-5167.
19. FERHATA, M., MEKLATIA, B., An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *J. Chromatogr., A*. **2006**, 1112 (1-2), p.p. 121-126.
20. FIGMAY. www.figmay.com.ar. Consultada en noviembre de **2006**.
21. FLORIDA CHEMICAL COMPANY. www.floridachemical.com. Consultada en noviembre de **2006**
22. FORBES, J., The future of citrus, *Perfumer & Flavorist J.*, **2006**. 31 (1), p.p. 12-15.
23. FORMACEK, V., Essential oils analysis by capillary GC and carbon-13 NMR spectroscopy, Ed. John Wiley & Sons, Bristol, **1982**. 373p.
24. FRIZZO, R., Composition and seasonal variation of the essential oils from two mandarin cultivars of southern Brazil. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, p.p. 3036-3041
25. FUNDACIÓN EXPORT-AR, Análisis de la tendencia internacional del mercado de aceites esenciales. Argentina, **2003**, 22 p.

26. GEANKOPLIS, C., Procesos de transporte y operaciones unitarias. Ed. Continental. México, **1998**, 1024 p.
27. GROB, R., Modern practice of gas chromatography, Ed. John Wiley & Sons, New York. **1985**, 897 p.
28. GIRONI, F, Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process. *J. Supercrit. Fluids.*, **2001**, 20, p.p. 29–44.
29. GIRONI, F., Supercritical carbon dioxide fractionation of lemon oil by means of a batch process with an external reflux. *J. Supercrit. Fluids.*, **2005**, 35, p.p. 227–234.
30. GÜENTHER, E., The essential oils vol I, III, Ed. Van Nostrand, New York, **1955**, Vol I 427p, Vol III, 777 p.
31. HENLEY, E., Operaciones de separación por etapas en Ingeniería química. Ed. Reverté. México, **2000**, 841 p.
32. HENGSTEBECK, J., Distillation: Principles and desing procedures. Ed. Reinhold. New York, **1961**, 365 p.
33. INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE RECURSOS BIOLÓGICOS "ALEXANDER von HUMBOLDT. Biocomercio Sostenible: Estudio del mercado colombiano de aceites esenciales. Bogotá, **2003**, 85 p.
34. INTERNATIONAL TRADE CENTRE UNCTAD/WTO. The United States market for natural ingredients used in dietary supplements and cosmetics. EE.UU., **2003**, 152p.
35. JAPIKSE, C., Process for the production of citrus flavor and aroma composition. *US Patent* **1987**, 4647466.
36. JENNINGS, W., Analytical gas chromatography. San Diego: Ed. Academic Press, **1987**, 259 p.
37. JENNINGS, W., y SHIBAMOTO, T., Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography, Ed Academic Press, New York, **1980**, 472 p.

38. KOVÁTS, E., Gas chromatographic characterization of organics substances in the retention index sistem., *Advan. Chromatogr.*, **1965**, 1: p.p. 229-247.
39. KIRSCHBAUM, E., Distillation and rectification. Ed. Chemical Publishing. Brooklyn, **1948**, 426 p.
40. KONDO, M., GOTO, M., Fractional extraction by supercritical carbon dioxide for the deterpenation of bergamot oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, p.p. 4745-4748.
41. KONDO, M., Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO₂ for the fractionation of lemon oil. *J. Supercrit. Fluids.*, **2002**, 23, p.p. 21-27.
42. LAWRENCE, B.M., Essential oils, Vols 1-4, Ed. Allured Publishing Corporation, Illinois, 1981-1993.
43. LEHRNER, J., Ambient odors of orange next term and lavender reduce anxiety and improve mood in a dental office. *Physiol. Behav.*, **2005**, 86 (1-2), p.p. 92-95.
44. LEUNG, A., Encyclopedia of common natural ingredients. Ed. Wiley-Interscience, New york, **2003** p.p. 393-399.
45. MASADA, Y., Analysis of essential oils by chromatography and mass spectrometry. New York: Ed. John Wiley. **1976**. p.p. 150-157.
46. MCGRAW, G., HEMINGWAY, R., Thermal degradation of terpenes: Camphene, 3-Carene, Limonene, and α -Terpinene. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (22), p.p. 4029 -4033.
47. PETER LANDAU, P., Weather shorts brazilian crop; Orange Oil Prices Are Firming. *Chemical Market Reporter*. **2000**, 257 (3).
48. PINZÓN, M., ÁLVAREZ, J., Montaje y puesta en marcha de un reactor para hidrogenación catalítica del aceite esencial de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). Tesis de grado (Ingeniería Química). Facultad de Fisicoquímicas. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. **1995**.
49. PROGRAMA NACIONAL DE BIOCOCOMERCIO SOSTENIBLE. Breve scan de mercado para aceites esenciales. Bolivia, **2005**, 44p.

50. RAEISSI, S., Vapor-liquid equilibrium data and flooding point measurements of the mixture carbon dioxide and orange peel oil, *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, 33, p.p. 201-208.
51. REVERCHON, E., Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling., *Chem. Eng. Sci.*, **1997**, 52 (6), p.p. 1019-1027
52. ROBINSON, C., Elements of fractional distillation. Ed. McGraw Hill. New York, **1950**, 492p
53. ROCKLAND, L., Production of terpeneless essential oils. *US Patent*, **1975**. 3867262.
54. SATO, M., KONDO, M., Fractionation of citrus oil by countercurrent extractor with side stream withdrawal. *J. Supercrit. Fluids*, **1998**. 13, p.p. 311-317.
55. SCHELZA, Z., Antimicrobial and antiplasmodial activities of essential oils. *Fitoterapia*. **2006**, 7 (4), p.p. 279-285.
56. SKOOG, D., LEARY, J., Análisis instrumental. Ed McGraw Hill. Madrid, **1994**, p.p. 491-527.
57. STASHENKO, E., COMBARIZA, Y., Aceites esenciales: Técnicas de extracción y análisis, Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander, **1998**.
58. STASHENKO, E., JARAMILLO, B., MARTÍNEZ, J. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its *in vitro* antioxidant activity. *J. Chromatogr. A*. **2004**. 1025: p.p. 93-103.
59. STUART, G, DARIVA, C., “Desterpenação do óleo da casca da laranja por destilação a vácuo e fracionamento com SC-CO₂”, XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, **1999**, p.
60. STUART, G., LOPEZ, D., Influence of vacuum distillation parameters on the chemical composition of a five-fold sweet orange oil (*Citrus sinensis* Osbeck). *J. Essent. Oil Res.*, **2003**, 15, p.p. 408-411.
61. SUN, D., PETRACEK, P., Grapefruit gland oil composition Is affected by wax application, storage temperature, and storage time. *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47(5), p.p. 2067-2069.

62. THE BRAZILIAN ASSOCIATION OF CITRUS EXPORTERS. ORANGE By-products. www.abecitrus.com.br. Consultada en noviembre de **2006**.
63. TREYBAL, R., Operaciones de transferencia de masa. McGraw Hill, New York, **1986**, 865 p.
64. TORRES, W., Variación composicional del aceite esencial de Yang-yang con la maduración de la flor y pH de extracción. Tesis de grado (Química). Facultad de Ciencias. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. **1999**, 100 p.
65. TRYTEK, M., FIEDUREK, J., A novel porphyrin-based photocatalytic system for terpenoids production from (R)-(+)-Limonene. *Biotechnol. Prog.*, **2006**, 12, p.p. 105-109.
66. VIERA, S., COSTA, G., Modeling high-pressure vapor–liquid equilibrium of limonene, linalool and carbon dioxide systems. *J. Supercrit. Fluids.*, **1999**, 16, 107–117.
67. XUANG, N., DINH, T., Extraction and distillation of essential oils. Processing, Analysis and Application of Essential Oils. Leopold Jirovetz and Buchbauer Editors. Har Krishan y Sons, Dehradun, India, **2005**.
68. ZAMAR, S., SALOMONE, H., Operation planning in the rectification of essential oils. *J. Food Eng.*, **2005**, 69, p.p. 207–215.

A. EL MERCADO DE LOS ACEITES ESENCIALES

A.1 MERCADO INTERNACIONAL DE ACEITES ESENCIALES

Los valores varían según la fuente consultada, por tanto, los datos dados a continuación deben tomarse como orientativos.

Un análisis del mercado mundial de los AEs permite observar, que los principales exportadores e importadores han logrado mantener fija su posición en los últimos años. Para el año 2002 sólo 6 países en conjunto, concentraron el 70% de las exportaciones totales, a saber: Estados Unidos (EE.UU.) exportó el 28%, Francia el 15%, Reino Unido (UK) el 8%, Brasil el 7% , China el 6% y Argentina el 6% [25].

Tabla 8: Exportaciones de esencias por país (millones de dólares)

País	2000	2001	2002
Estados Unidos	300,803	298,77	312,498
Francia	150,394	151,829	162,099
Reino Unido	94,533	96,739	88,712
Brasil	45,909	52,267	78,6
China	81,908	83,462	68,852
Argentina	54,496	59,13	67,068
Indonesia	37,636	52,987	51,366
México	35,691	40,758	50,994
Italia	45,544	41,441	40,653
Alemania	31,195	34,363	40,316

Fuente: Fundación Export.AR. 2003 [25].

5 países (EE.UU., Francia, UK, Japón y Alemania) concentran el 62% del total de las importaciones mundiales. Desde el año 1998 hasta el 2002 el valor de estas importaciones se mantuvo alrededor de los 1.300 millones de dólares [25].

Tabla 9: Importaciones de esencias por país (millones de dólares)

País	2000	2001	2002
Estados Unidos	276,101	268,187	301,976
Francia	148,253	147,395	168,979
Reino Unido	126,136	128,903	147,406
Japón	94,102	96,608	96,154
Alemania	80,836	79,905	95,621
Suiza	53,759	51,89	72,932
México	35,691	40,758	50,994
China	51,678	54,674	49,639
España	34,775	33,894	44,803
Países Bajos	45,535	45,908	41,239

Fuente: Fundación Export.AR 2003 [25].

A.2 EL MERCADO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Estados Unidos es el principal proveedor de AEs en el mundo. Sus principales destinos son México, Reino Unido, Japón, Cánada y China. Los principales aceites exportados son los de la menta y los agrios [25, 34].

Estados Unidos también es el mayor importador de AEs en el mundo. Para el año 2002 sus importaciones llegaron a los 302 millones de dólares, registrando un crecimiento del 10% con respecto al 2001. Sus principales proveedores son Francia, India, Argentina, China y Brasil.

Los principales aceites importados por EE.UU. son los no agrios, *i.e.* eucalipto, nuez moscada y sándalo y los agrios, *i.e.* aceites de naranja y limón. Las importaciones de AE de naranja en millones de dólares crecieron en un 40% desde el año 2000 hasta el 2002 [25].

Tabla 10: Esencias importadas por EE.UU. (millones de dólares)

Esencias	2000	2001	2002
Los demás aceites no agríos	112,782	117,6	120,2
AE de limón	47,281	40,8	47
AE de naranja	21,372	22,7	35,7
Los demás	34,014	29,9	33
AE de lima	15,6	16,8	15
AE de las demás mentas	12,6	12,2	13,4
Los demás aceites agríos	10,9	11,3	10
AE de <i>Menta piperita</i>	6,2	5,3	8,7
AE de lavanda	8,9	7,9	7,2
Resinoides	2,3	3,1	4,7
AE de bergamota	2,8	2,6	2,6
AE de geranio	1,7	1,8	1,7
AE de jasmín	1	1,3	1,7
AE de vetíver	0,5	0,6	0,7
Total	278	274	302

Fuente: Fundación Export.AR 2003 [25].

A.3 EL MERCADO DE LA UNIÓN EUROPEA (UE)

La UE se ha convertido en uno de los principales demandantes de plantas aromáticas y AEs. Los principales aceites importados son AE de naranja, *Menta piperita*, limón y los pertenecientes a la partida arancelaria 330129. El valor de las importaciones de AE de naranja fueron estables entre los años 1997-2001. Los países de la UE que realizaron las mayores demandas de AEs fueron Francia, Reino Unido y Alemania. Cabe resaltar, que la UE cada vez importa menos AEs de los países desarrollados, dando así mayor oportunidad a los países en desarrollo [12, 49].

Tabla 11: Importaciones de la Unión Europea (millones de dólares)

Producto	1997	1999	2001
Los demás aceites	173,3	62,2	161,3
AE de Menta piperita	71	59,4	54,2
Disoluciones acuosas de AEs, oleorresinas y otros	20,3	25,8	33,4
AE de limón	21	31	25,3
AE de las demás mentas	26,4	26,9	22
AE de naranja	21,9	17,2	21,5
AE de lima	8,7	10,8	10,8
AE de los demás cítricos	11,1	8,4	9,7
AE de jasmín	2,5	4	5,1
AE de geranio	7,4	5,1	5,1
Resinoides	4,7	3,6	3,7
AE de lavanda	4	3,8	3,4
AE de vetiver	4,5	3,3	3
AE de bergamota	0,6	1	1,4
Total	377,2	363	359,8

Fuente Corporación Colombia Internacional (CCI). 2004 [12].

Los precios de los AEs presentan tasas de crecimiento anuales negativas, lo cual se debe en parte a la entrada de nuevos proveedores en el mercado. El producto de mayor precio unitario es el AE de jasmín que en el año 2001 alcanzó los 256 US\$/kg, nivel que contrasta con el bajo precio del AE de naranja que tuvo un valor de 1.61 US\$/kg en el mismo año.

Tabla 12: Precio de los AEs importados por la Unión Europea. (US\$/kg)

AE de	1999	2000	2001
Bergamota	51,8	16,24	34,5
Naranja	1,48	2	1,6
Limón	16,35	14,1	14,9
Lima	15,11	17	19,2
Geranio	40	40,1	37,5
Jasmín	190,18	195,9	256
Lavanda	25,85	20,52	17,8
<i>Menta piperita</i>	19,28	20	20,4
Las demás mentas	12,65	12,2	11,8
Vetiver	53,11	43,2	36,9

Fuente Corporación Colombia Internacional (CCI). 2004 [12].

A.4 EL MERCADO LATINOAMERICANO

Brasil y Argentina son los principales productores de AEs en Latinoamérica, en el siguiente cuadro se observa la producción por país de las esencias que son de mayor importancia en Latinoamérica [5, 25].

Tabla 13: Producción mundial y latinoamericana de esencias en toneladas (ton). Año 1998

Esencia	Producción mundial estimada (tn)	País y su producción (tn)
Trementina	250000	EEUU: 90000, Brasil: 8000, Argentina: 4000
Naranja	30000	Brasil: 18000, EEUU: 7500, Argentina: 200
<i>Mentha arvensis</i>	14500	India: 4000, China: 3000, Brasil: 100, Paraguay: 100
Limón	5400	Argentina: 2000, EE.UU.: 600
<i>Eucaliptus</i>	3000	Brasil: 70, Paraguay: 30, Bolivia: 10, Uruguay: 10
Citronella	2800	China: 1500, Argentina: 200, Brasil: 150
<i>Litsea cubeba</i>	1500	China
Lavandas y lavandines	1300	Francia: 980, España: 130
Lima	1200	México y Perú
<i>Lemongrass</i>	1000	Brasil: 300, Guatemala: 200
Geranios	300	China: 120
<i>Petit grain</i>	300	Paraguay: 250
Vetiver	200	Indonesia: 70, Brasil: 8, Haití: 45
Ylang-ylang	120	Madagascar: 17, Brasil: 8, Haití
Palo de rosa	100	Brasil: 100
Palmarosa	55	India: 35, Paraguay: 8
Cardamomo	50	Guatemala: 30
Boldo	20	Chile
Cabreuva (<i>Baccharis</i>)	5	Brasil y Paraguay: 5
<i>Schinus molle</i>	0,1	Chile, México, EE.UU.

Fuente: Bandoni Los recursos vegetales en Latinoamérica [2].

Las exportaciones brasileras se concentran principalmente en AE de naranja (49% del total) y subproductos terpénicos, residuales de la desterpenación de los AEs (37%) [14, 62]; y las producciones argentinas en el AE de limón (95%). En el año

1999, en Brasil el kg de AE de naranja crudo se comercializó a un precio de 1 a 1.3 dólares y el de limoneno a un precio de 66 centavos de dólar [47].

De la Tabla 15 se puede observar, que algunas esencias son producidas casi con exclusividad por un solo país, como es el caso del AE de cardamomo en Guatemala, el de *petit grain* de Paraguay o el de lima en México y Perú.

A.4.1 El mercado colombiano de aceites esenciales. Colombia, no es un país productor de esencias. La totalidad de las esencias que utilizan las empresas, son importadas. En los años 2000 a 2002 los AEs que más se importaron fueron los AEs de menta y los AEs de cítricos. Los principales países de donde se importaron los AEs, eran países desarrollados como Estados Unidos, México y Suiza, donde se encuentran las oficinas de las principales casas multinacionales de fragancias y sabores. El valor total de las importaciones para el año 2002 fue 162.756 mil dólares [33].

Tabla 14: Importación Colombiana de AEs en miles de dólares.

Años 2000-2002

Esencia	2000	2001	2002
Demás mentas	4784	2876	6522
Demás AEs no cítricos	1833	1675	1841
Demás cítricos	1179	621	799
<i>Menta piperita</i>	814	1091	1015
Resinoides	462	621	324
AE de naranja	411	795	462
AE de limón	343	691	253
Demás AEs	73	160	1165
Eucalipto	139	270	345
AE de lavanda	107	122	157

Fuente: Instituto Alexander von Humboldt. 2003 [33].

Algunas de las empresas radicadas en Colombia, que importan aceites esenciales para sus actividades son BEL STAR S.A., PEPSI COLA, FIRMENICH S.A,

CHICLE ADAMS S.A., Colgate Palmolive Compañía, Productos Roche S.A., Sabores y Fragancias, Johnson & Johnson de Colombia S.A. y Colombina, entre otras [33].

A.5 EL MERCADO DE SABORES Y FRAGANCIAS

La industria de sabores y fragancias es la principal usuaria de AEs. Este negocio moviliza unos 10.000 millones de dólares (1995). Estados Unidos representa casi el 50% y Latinoamérica algo más del 5%. Los mayores consumidores de sabores son los elaboradores de bebidas analcohólicas o alcohólicas [5, 33].

Nueve grupos manejan el 80% de de este mercado: IFF (empresa norteamericana,17%), Givaudan-Roure (grupo Hoffman-La Roche, 11%), Quest (grupo ICI, 8%) Haarmann & Reimer (grupo Bayer, 8,5%), Firmenich (5%), Tastemaker, Takasago, Bush Boak Allen y Dragoco. El resto está dividido entre grandes empresas nacionales y un sinnúmero de pequeñas y medianas empresas. Esta concentración de recursos hace cada vez más difícil la competencia para empresas regionales o locales. Por este motivo, es mejor iniciar una producción de esencias para estructuras comerciales más reducidas [5, 33].

B. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La técnica cromatográfica más importante para el análisis de aceites esenciales es la cromatografía de gases (CG). Inicialmente para el análisis de los AEs se empleaban columnas empacadas, que permitían identificar satisfactoriamente sólo los compuestos mayoritarios. En los años ochenta aparecieron las columnas capilares de alta eficiencia de vidrio o sílica fundida, las cuales permitían la detección de la mayoría de los constituyentes de las esencias, aún aquellos que se encuentran a nivel de trazas. Actualmente es una herramienta indispensable en la clasificación quimiotaxonómica de las especies productoras de AEs [5, 6, 57].

B.1 EL PROCESO CROMATOGRÁFICO

La CG es una técnica de separación fisicoquímica, basada en la distribución de varios analitos entre dos fases, una estacionaria (sólido o líquido viscoso y poco volátil) soportada sobre las paredes de la columna y otra móvil gaseosa (N_2 , He, Ar o H_2), que se desplaza sobre la fase estacionaria [6, 36]. La columna se coloca en horno, el cual puede mantener la temperatura constante o incrementarla a una velocidad determinada. Por medio de un sistema de inyección se introduce una pequeña porción de la muestra a analizar en la columna. Los analitos pasan a través de la columna a diferentes velocidades, de acuerdo a sus coeficientes de distribución entre las dos fases, saliendo de la columna a diferentes tiempos (tiempos de retención, t_R). Al final de la columna se conecta a un detector, el cual dependiendo de la concentración de cada componente, emite una señal eléctrica. La señal se amplifica y se grafica en función del tiempo. Esta gráfica recibe el nombre de cromatograma [6, 27, 36].

Las fases estacionarias más adecuadas son de CARBOWAX 20M (polietilenglicol, fase polar) y OV-101 (Ultral, HP-1, DB-1, etc.) (polidimetilsiloxano, fase apolar). El uso de columnas cromatográficas capilares de alta resolución, permiten separar las mezclas multicomponentes de las sustancias de diversa polaridad y/o isómeros. El empleo de columnas cromatográficas con fases estacionarias quirales permite distinguir la presencia de isómeros ópticos en los AEs. La polaridad de la fase estacionaria, diámetro y longitud de la columna influyen directamente sobre la eficiencia de la separación. Esta eficiencia también depende de la temperatura y la fase estacionaria escogida [6, 37, 57].

Al comparar los tiempos de retención con los de patrones analizados bajo las mismas condiciones cromatográficas puede realizarse una identificación, pero solo tentativa. Esto se debe a que dos compuestos pueden tener el mismo t_R y además los t_R pueden variar de una corrida a otra, dependiendo de los parámetros de trabajo (diseño del equipo, técnica de inyección, velocidad del gas de arrastre, etc.). Para solucionar este inconveniente se introdujeron diversos sistemas de índices de retención, sobresaliendo el propuesto por E. Kóvats en 1958 [38]. En el sistema de Kóvats el t_R de un compuesto se refiere a su posición entre dos n -alcanos que eluyen antes y después del soluto, respectivamente [6, 37].

Estos índices se pueden calcular con base en las siguientes ecuaciones:

Índices de retención isotérmicos:

$$I = 100n + 100 \left[\frac{\log t_{Rx} - \log t_{Rn}}{\log t_{RN} - \log t_{Rn}} \right] \quad \text{Ecuación 1}$$

Índices de retención con temperatura programada:

$$I = 100n + 100 \left[\frac{t_{Rx} - t_{Rn}}{t_{RN} - t_{Rn}} \right] \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $n < N$

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

t_{Rx} = Tiempo de retención del compuesto de interés.

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

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

En la literatura se encuentran reportados los índices de Kováts de gran cantidad de constituyentes de los AEs [1, 37]. La identificación de los compuestos no debe basarse únicamente en estos índices, ya que muchos poseen valores muy similares y su reproducibilidad no es muy alta, sobre todo en columnas polares.

B.2 ACOPLAMIENTO DE CROMATOGRAFÍA DE GASES A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)

En los últimos años se ha demostrado que ésta técnica es el mejor método para el estudio de la composición de los aceites esenciales. Ya que la esencia se aplica directamente al cromatógrafo sin ningún tratamiento previo, se elimina la posibilidad de modificar la composición de la muestra o la estructura de los constituyentes [23, 57].

En el sistema GC-MS se analizan cantidades muy pequeñas de muestra, del orden de $1\mu\text{L}$. Los componentes del AE pueden ser simultáneamente separados e identificados con base en sus índices de retención y en sus espectros de masas (patrones de fragmentación) [56, 57].

B.3 ESPECTROMETRIA DE MASAS

La identificación confirmatoria de los componentes de los AEs se realiza con base en sus espectros de masas (MS). Todos los tipos de EM requieren que las moléculas a analizar sean ionizadas. Los métodos de ionización son la ionización por impacto de electrones (IE)(70 y/o 12-20 eV) y/o por la ionización química [18]. Los iones se aceleran desde la cámara de ionización hacia el analizador de masas del instrumento, donde son separados según su relación masa/carga (m/z), el movimiento de estas cargas produce una corriente eléctrica de 10^{-5} a 10^{-7} A. Varios analizadores se utilizan en GC-MS (magnético, cuadrupolar, trampa magnética). Estas corrientes son amplificadas por medio de un electromultiplicador, después son convertidas a voltaje y, finalmente, pasan a través de un convertidor análogo-digital [56].

Los espectros de masas de terpenos, son bastantes parecidos. Los EM de los monoterpenos monocíclicos (felandreno, limoneno, terpinoleno), bicíclicos (α -pineno y sabineno) y acíclicos (mirceno) poseen una fragmentación característica común: presentan en sus EM el ión m/z 93 (>80%) como pico de base o de alta intensidad, producida por una ruptura alílica en la molécula, acompañada de la eliminación de un radical $C_3H_7^\bullet$. El ión molecular $M^{+\bullet}$ (m/z 136) es de intensidad media o baja (<30%) y se descompone eliminando sucesivamente los radicales CH_3^\bullet y $C_3H_7^\bullet$, con formación de los iones en m/z 121 y 93, respectivamente. El ión $(M-C_3H_7)^+$ posteriormente pierde CH_3^\bullet , para generar el fragmento $(M-C_3H_7-CH_3)^+$ en m/z 79 [57].

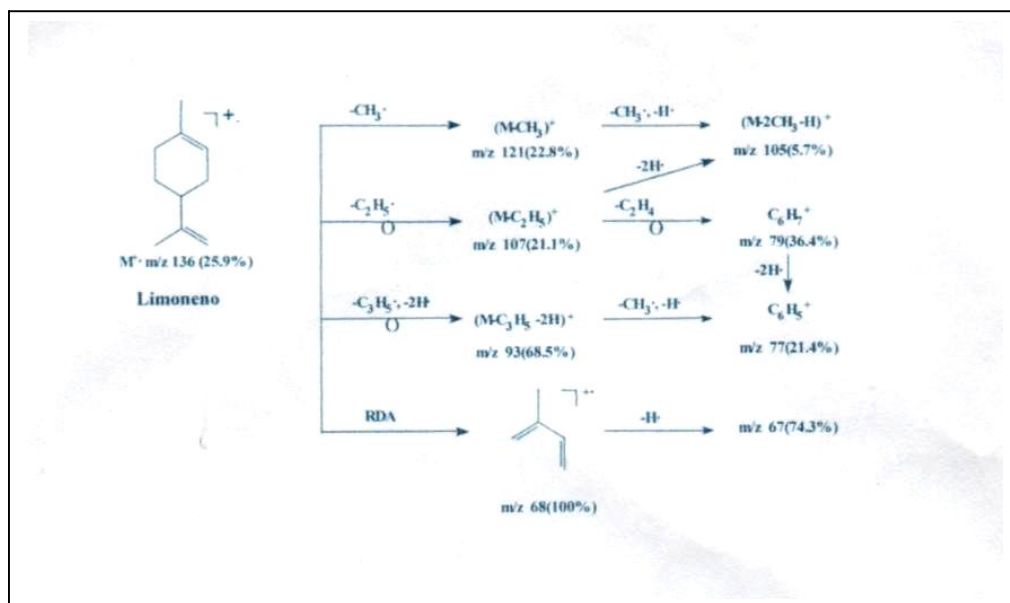


Figura 10 : Posibles rutas de fragmentación del limoneno

El ion molecular M^{+0} en m/z 136 (26.8%) tiene una estabilidad, Wm^{+} de 7.69% y su fragmentación se caracteriza por una ruptura de tipo *retro-Diels-Alder* (RDA), acompañada de la formación de un pico base en m/z 68 (100%) [57]. El espectro de masas del limoneno se presenta en la Figura 11.

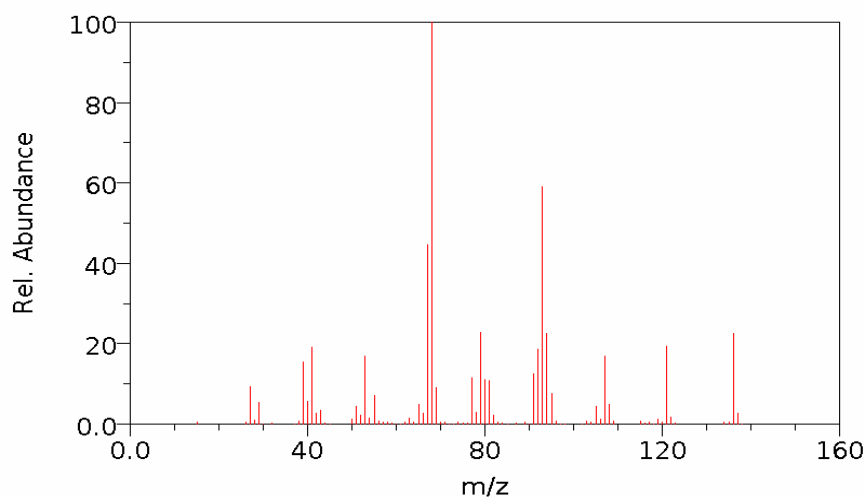


Figura 11: Espectro de masas del limoneno

B.4 CUANTIFICACIÓN POR EL MÉTODO DE PATRÓN EXTERNO

Inicialmente se preparan soluciones de diferentes concentraciones, a partir del patrón de la sustancia de interés (limoneno). Las soluciones se analizan bajo las mismas condiciones cromatográficas que las muestras de AE. Las concentraciones se grafican contra las respectivas áreas reportadas por el detector. La pendiente de la recta es el factor de respuesta R_f . Con base en el R_f se determinan las concentraciones del analito en los AEs.

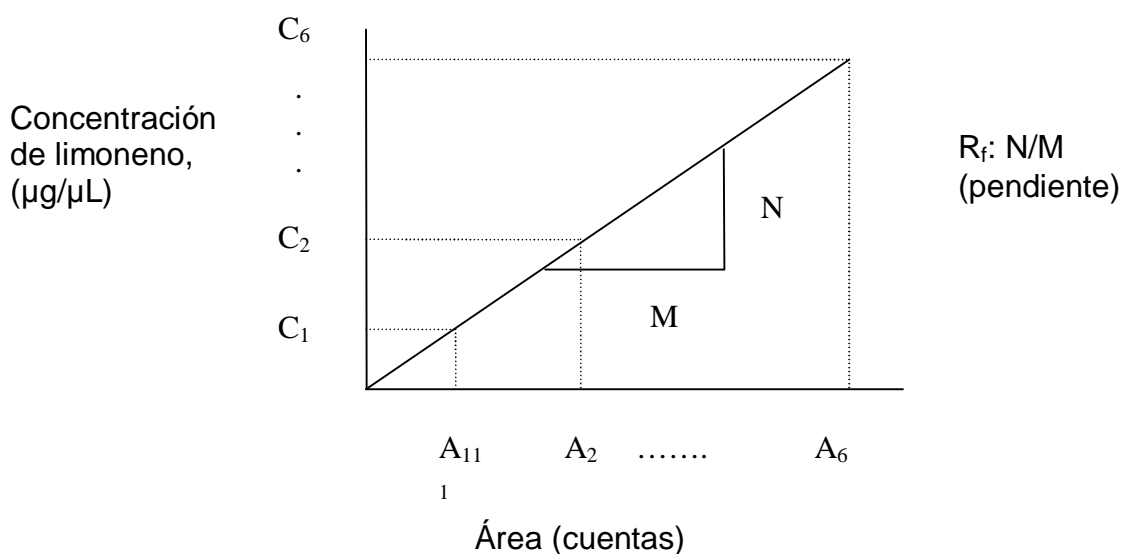


Figura 12: Cuantificación del limoneno: estandarización externa

Donde:

C_n : Concentración de limoneno en solución de CH_2Cl_2 , (mg/mL);

A_n : Área reportada por el detector para la concentración C_n (promedio de 3 inyecciones), en cuentas;

$N = \Delta A$;

$M = \Delta C$;

R_f : Factor de respuesta del detector al limoneno.

B.5 CROMATOGRAMAS

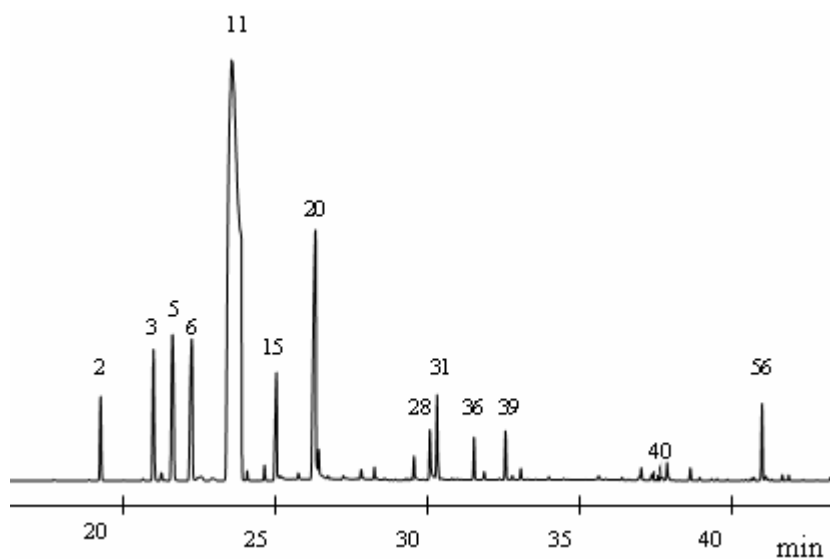


Figura 13: Cromatograma del AE Naranja *común* A. La identificación de los picos se reporta en la Tabla 15.

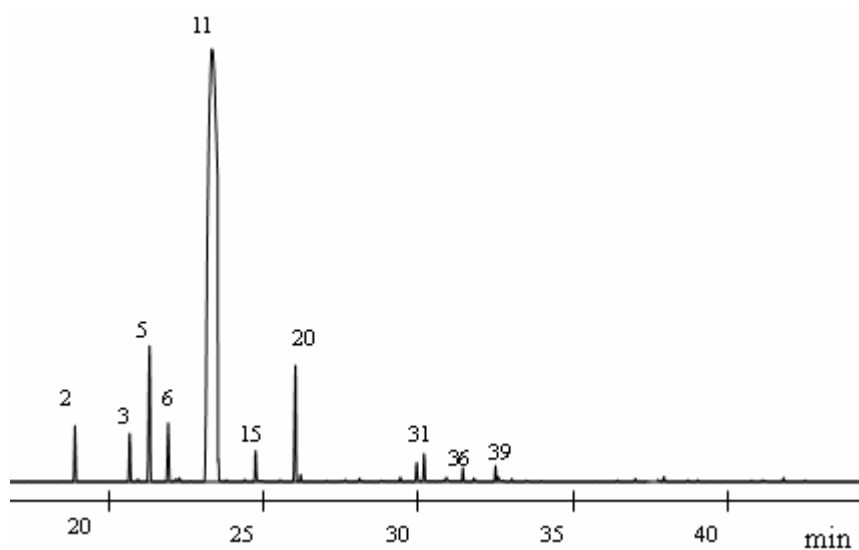


Figura 14: Cromatograma del AE Naranja *común* B. La identificación de los picos se reporta en la Tabla 15.

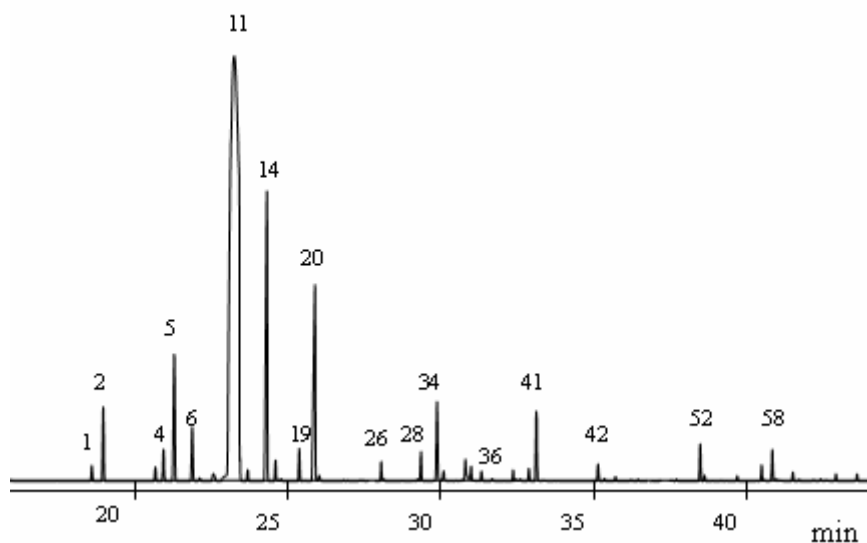


Figura 15: Cromatograma del AE naranja *tangelo*. La identificación de los picos se reporta en la Tabla 15.

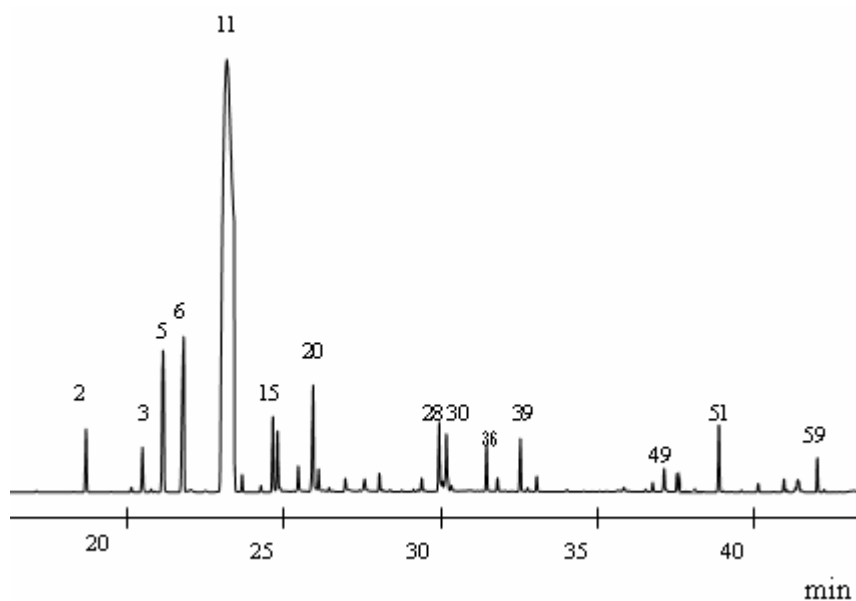


Figura 16: Cromatograma del AE naranja *grey*. La identificación de picos se reporta en la Tabla 15.

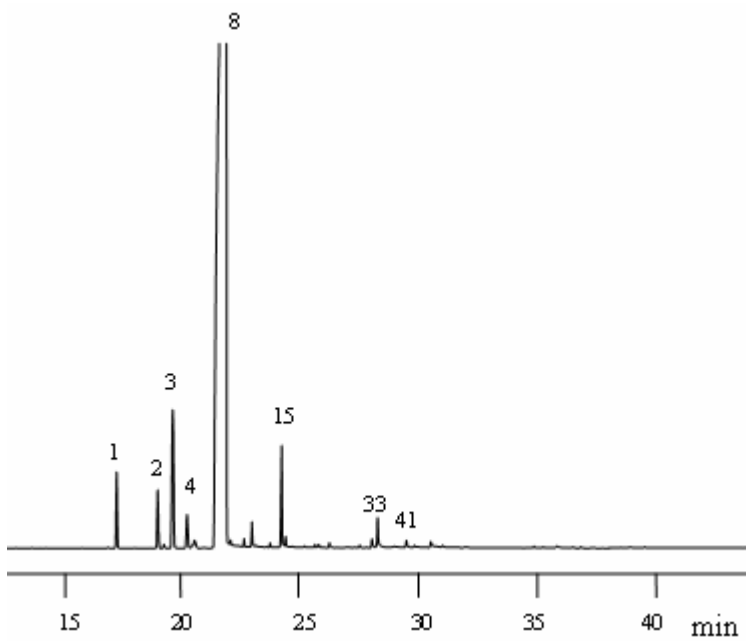


Figura 17: Cromatograma del AE de naranja crudo. La identificación de los picos se reporta en la Tabla 16.

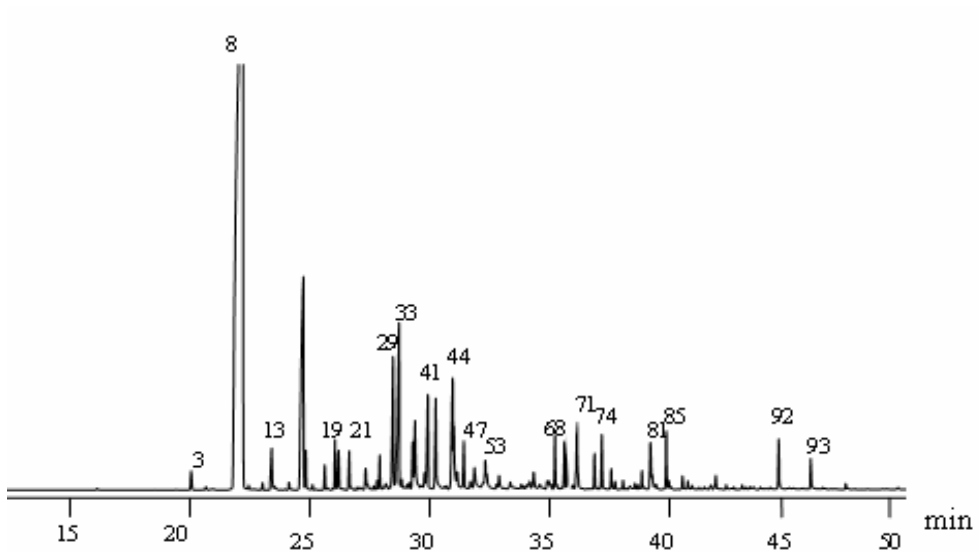


Figura 18: Cromatograma del AE desterpenado de naranja. La identificación de los picos reporta en la Tabla 16.

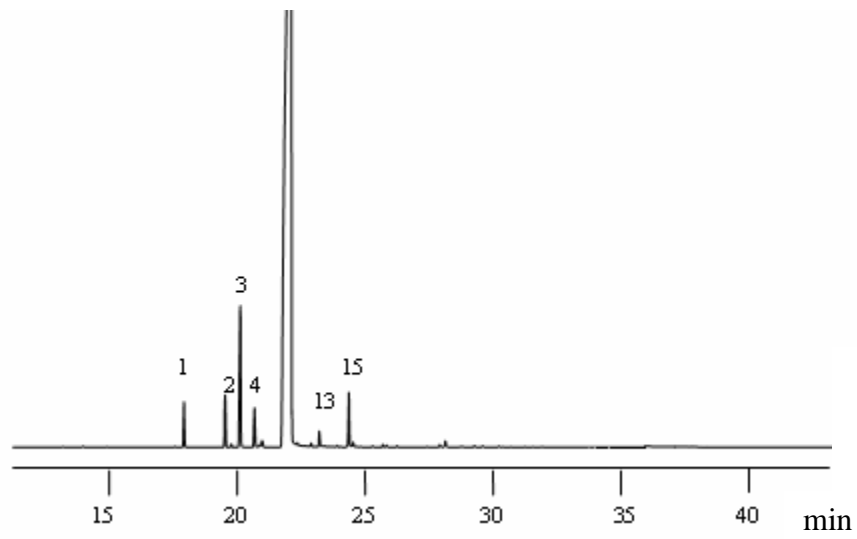


Figura 19: Cromatograma de la fracción terpénica del AE de naranja, producto de la desterpenación. La identificación de los picos se reporta en la Tabla 16.

B.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUALITATIVO DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA.

Tabla 15: Composición del AE de diferentes variedades de naranja.

Nº pico	I _k ^{a)} , DB-1	Compuestos	Cantidad relativa ^{b)}			
			Común A	Común B	Tangelo	Grey
1	-	α-tujeno	-	-	0,4	-
2	-	α-pineno	1,9	2	1,9	1,4
3	-	Sabineno	3,5	3,6	0,4	1,1
4	-	β-pineno	0,2	0,2	0,9	-
5	-	β-mirceno	5,4	5,6	4	4,3
6	1003	<i>n</i> -octanal	4,6	1,7	1,4	5,3
7	1009	α-felandreno	-	0,1	0,1	0,2
8	1012	Δ-3-careno	0,2	0,3	-	-
9	1022	α-terpineno	0,1	-	0,4	-
10	1033	<i>p</i> -cimeno	-	-	0,2	-
11	1039	limoneno	62	78,4	62	67,7
12	1043	β-felandreno	-	0,2	0,2	-
13	1047	<i>cis</i> -β-ocimeno	0,2	-	0,2	0,3
14	1065	γ-terpineno	0,2	-	9,3	0,1
15	1069	1-octanol	2,2	0,7	0,4	1,7
16	1073	<i>trans</i> -óxido de linalool	0,2	-	-	1,3
17	1074	no identificado	-	-	-	0,1
18	1088	<i>cis</i> -óxido de linalool	-	-	-	0,6
19	1089	terpinoleno	0,1	-	0,8	-
20	1099	linalool	10,3	4,2	6,8	2,7
21	1103	nonanal	0,6	0,2	-	0,5
22	1107	mezcla de nonanal-transhidrato de sabineno	-	-	0,3	-
23	1125	<i>trans-p</i> -menta-2,8-dien-1-ol	-	-	-	0,4
24	1140	mezcla de <i>cis-p</i> -menta-2,8-dien-1-ol y <i>cis</i> -óxido de limoneno	-	-	-	0,4
25	1143	<i>trans</i> -óxido de limoneno	0,2	-	-	-
26	1153	citronelal	0,2	0,1	0,5	0,3
27	1186	terpinen-4-ol	0,5	0,2	0,6	0,3
28	1200	α-terpineol	1,2	0,7	1,9	1,7
29	1202	<i>cis</i> -dihidro-carvona	-	-	-	0,2
30	1205	mezcla de γ-terpineol y decanal	-	-	-	1,5
31	1206	decanal	1,4	0,6	0,4	-
32	1207	acetato de octilo	-	-	-	0,2
33	1210	<i>trans</i> -dihidro-carvona	-	-	-	0,1
34	1228	citronelol	-	0,2	0,5	-
35	1233	no identificado	-	-	0,2	-
36	1240	neral	0,8	0,3	0,3	1

Continuación Tabla 15

37	1249	carvona	0,2	-	-	0,3
38	1252	mezcla de carvona y geraniol	-	0,2	-	-
39	1268	geranial	0,9	0,3	0,3	1,1
40	1282	perilla aldehído	0,2	-	0,3	0,3
41	1291	timol ^{a)}	-	-	1,7	-
42	1344	Δ -elemeno	-	-	0,5	-
43	1350	no identificado	-	-	-	-
44	1353	<i>cis</i> -acetato de carvilo	-	-	-	0,1
45	1357	acetato de nerilo	-	-	-	-
46	1376	acetato de geranilo	-	-	-	0,2
47	1385	α -copaeno	-	-	-	-
48	1387	no identificado	-	-	-	0,5
49	1396	β -cubebeno	-	-	-	0,4
50	1398	mezcla de β -cubebeno y β -elemeno	-	-	0,2	0,1
51	1411	dodecanal	0,2	0,2	-	1,5
52	1434	<i>trans</i> - β -cariofileno	0,5	-	0,6	-
53	1440	γ -elemeno	-	-	0,2	-
54	1472	α -humuleno	-	-	0,2	0,2
55	1493	<i>trans</i> -Muurolo-4(14),5 dieno	-	-	0,3	0,3
56	1504	γ -cadineno	1,3	-	-	-
57	1507	Biciclo-germacreno	-	-	-	0,5
58	1507	valenceno	-	-	0,6	-
59	1530	Δ -cadieno	-	-	0,6	0,7
60	1577	germacreno B	-	-	0,2	0,2
61	1581	no identificado	0,1	-	-	-

a) Índices de Kovàts determinados experimentalmente;

b) Promedio de tres extracciones independientes;

* Compuestos identificados tentativamente.

Tabla 16: Composición del AE crudo, desterpenado y de las fracciones terpénicas obtenidas a diferentes presiones

Nº pico	I _k ^{a)} , DB-1	Compuesto	Cantidad Relativa ^{b)}						
			CRUDO	DP1	DP2	DP3	FP1	FP2	FP3
1	-	α-pineno	1,4	-	-	-	0,4	0,4	0,4
2	-	sabineno	1,2	-	-	-	0,8	0,7	0,7
3	-	mircenol	3,7	0,3	0,4	0,4	4,3	4,1	4,1
4	1005	n-octanal	1	0,2	-	0,2	0,5	0,9	0,6
5	1011	α-felandreno	0,1	-	-	-	-	-	-
6	1012	Δ-3-careno	0,3	-	-	-	0,2	0,3	0,2
7	1032	p-cimeno	-	-	-	0,2	-	-	0,1
8	1044	limoneno	86,2	47,3	53,9	54,8	88,7	89,3	85,4
9	1046	β-felandreno	0,4	0,1	0,2	-	0,3	0,3	0,5
10	1048	silvestreno	-	-	-	-	0,1	-	-
11	1063	γ-terpineno	0,1	-	-	-	-	-	-
12	1074	n-octanol	0,5	1,1	0,9	0,8	0,5	0,5	0,4
13	1095	p-cimeno	-	-	-	0,3	-	-	-
14	1107	linalool	2,5	7,9	7,8	5,9	2,7	1,7	1,5
15	1109	nonanal	0,2	0,7	0,6	0,4	0,2	1,2	0,1
16	1107	no identificado	-	-	-	0,1	-	-	0,1
17	1130	trans-menta-2,8-dien-1-ol	-	0,4	0,4	-	0,3	0,3	0,2
18	1141	óxido de limoneno mezcla de cis-menta-2,8-dien-1-ol y	-	1,4	0,8	3,1	0	-	1,4
19	1144	trans-óxido de limoneno	-	1,1	0,8	2,3	0,2	-	0,8
20	1155	citronelal	0,1	0,5	0,6	0,2	-	-	-
21	1174	nonanol	-	0,5	0,4	0,5	-	-	-
22	1175	no identificado	-	-	-	0,2	-	-	-
23	1186	no identificado	-	0,2	0,1	0,2	-	-	-
24	1188	terpinen-4-ol	-	0,5	0,5	0,3	-	-	-
25	1192	p-metil-acetofenona	-	-	-	0,3	-	-	0,1
26	1195	criptona	-	-	-	0,3	-	-	0,2
27	1195	criptona y octanoato de etilo	-	0,2	0,2	0	-	-	-
28	1203	α-terpineol	0,3	2,7	2,6	1,9	0,2	-	0,2
29	1203	dihidrocarveol	-	-	-	0,4	-	-	0,4
30	1205	γ-terpineol	-	-	-	-	-	-	0,4
31	1207	mezcla de cis-piperitol y γ-terpineol	-	0,4	0,3	1	-	-	-
32	1210	Decanal	0,8	4,1	3,8	2	0,4	0,2	0,3
33	1213	trans-dihidrocarvona	-	0,2	0,1	-	-	-	-
34	1220	no identificado	-	0,1	0,1	-	-	-	-
35	1223	dihidro carveol <neoiso-> *	-	0,1	0,1	-	-	-	-
36	1227	trans-carveol	0,1	1,1	0,8	1,8	-	-	0,3
37	1228	sabineno hidrato acetato <cis-> *	-	-	-	-	-	-	0,5
38	1229	mezcla de citronelol y nerol	-	1,7	1,6	1,3	-	-	-
39	1241	cis-carveol	-	0,4	0,3	0,5	-	-	-
40	1244	neral	0,3	2	2	1,4	-	-	-
41	1251	carvona	-	-	-	-	-	0,1	0,6

Continuación tabla 16

42	1253	mezcla de carvona y geraniol	-	2,2	1,9	2,6	-	-	-
43	1273	geranial	0,2	2,6	2,4	1,5	-	-	-
45	1274	decanol	-	1,4	1,2	1,1	-	-	-
46	1278	no identificado	-	0,4	0,4	0,5	-	-	-
47	1286	perilla aldehído	-	0,9	0,9	0,8	-	-	0,2
48	1294	acetato de isopulegilo*	-	0,3	0,2	0,8	-	-	0,2
49	1298	limonen-10-ol	-	1	0,8	0,8	-	-	-
50	1306	acetato neoisopulegilo*	-	-	-	0,4	-	-	-
51	1308	perilla alcohol	-	0,3	0,2	0,3	-	-	-
52	1310	undecanal	-	0,6	0,5	0,4	-	-	-
53	1313	acetato de dihidrocarveilo	-	0,9	0,6	1,2	-	-	0,2
54	1314	no identificado	-	0,2	-	-	-	-	-
55	1323	no identificado	-	0,5	0,4	-	-	-	-
56	1326	no identificado	-	0,4	-	0,9	-	-	0,2
57	1338	no identificado	-	0,7	0,2	0,4	-	-	-
58	1350	acetato de citronelilo	-	0,2	0,1	-	-	-	-
59	1356	α -cubebeno	-	0,3	-	0,2	-	-	-
60	1358	acetato de nerilo	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-
61	1362	ácido decanoico	-	0	0,5	0,2	-	-	-
62	1365	no identificado	-	1	-	0,6	-	-	-
63	1371	no identificado	-	0,4	0,1	0,6	-	-	-
64	1379	acetato de geraniol	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-
65	1378	no identificado	-	-	0,2	0,3	-	-	-
66	1380	isoledeno	-	-	0,1	-	-	-	-
67	1381	acetato <i>trans</i> de mirtanilo*	-	0,6	-	-	-	-	-
68	1387	α -copaeno	-	0,9	0,9	0,7	-	-	-
69	1397	β -cubebeno	-	0,6	0,8	-	-	-	-
70	1397	β -elemeno	-	-	-	0,2	-	-	-
71	1413	dodecanal	-	1,4	1,2	0,7	-	-	-
72	1414	no identificado	-	0,2	0,2	-	-	-	-
73	1435	<i>trans</i> - β -cariofileno	-	0,5	0,6	-	-	-	-
74	1444	β -copaeno	-	0,9	0,9	0,6	-	-	-
75	1456	<i>trans</i> - β -farneseno	-	0,4	0,2	0,2	-	-	-
76	1460	sesquisabineno	-	0,2	0,1	-	-	-	-
77	1470	α -humuleno	-	0,2	0,1	-	-	-	-
78	1477	dodecanol	-	0,2	0,1	-	-	-	-
79	1484	γ -muuroleno	-	-	0,1	-	-	-	-
80	1493	germacreno D	-	-	0,3	-	-	-	-
81	1505	valenceno	-	0,8	0,9	0,5	-	-	-
82	1508	α -muuroleno	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-
83	1512	bisaboleno	-	-	0,1	-	-	-	-
84	1514	no identificado	-	0,1	-	-	-	-	-
85	1528	D-cadineno	-	0,8	0,8	0,3	-	-	-
86	1532	mezcla de β -sesquifelandreno y <i>trans</i> -calameno	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-
87	1552	no identificado	-	0,3	0,2	0	-	-	-

Continuación tabla 16

		Mezcla de elemol y ácido							
88	1559	dodecanoico	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-
89	1599	óxido de cariofileno	-	0,5	0,3	0,4	-	-	-
90	1678	cis-calamen-10-ol	-	-	-	0,1	-	-	-
91	1700	β -sinesal	-	0,9	0,8	0,3	-	-	-
92	1751	α -sinesal	-	0,3	0,5	-	-	-	-

a) Índices de Kovàts determinados experimentalmente;

b) Promedio de tres extracciones independientes;

* Compuestos identificados tentativamente.