

**APLICACIÓN DE LA DESTILACION FRACCIONADA A PRESION REDUCIDA  
PARA EL AISLAMIENTO DE CITRAL CONTENIDO EN ACEITE ESENCIAL DE  
*CYMBOPOGON CITRATUS* (LIMONARIA)**

**SAUL ALBERTO ROA ROMERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

**APLICACIÓN DE LA DESTILACION FRACCIONADA A PRESION REDUCIDA  
PARA EL AISLAMIENTO DE CITRAL CONTENIDO EN ACEITE ESENCIAL DE  
*CYMBOPOGON CITRATUS* (LIMONARIA)**

**SAUL ALBERTO ROA ROMERO**

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

**Directora: ELENA E. STASHENKO, Química, Ph.D.**

**Co-director: JAIRO R. MARTÍNEZ, Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

**Dedicatoria:**

“A las personas más especiales en mi vida,  
Las cuales las llevo siempre en mi corazón:  
Mis padres Saúl y Carlina, mi hermano Oscar,  
mi hija Kristin Sofía y mi novia Tiffany.”

Saúl Roa

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer de manera muy cariñosa a:

Dios.

A los Doctores E. Stashenko y Jairo René Martínez por sus innumerables enseñanzas, su paciencia, su entusiasmo para trabajar y educar.

A mis padres quienes han depositado en mí su confianza y me han apoyado en cada instante de mi vida, por sus consejos y su amor incondicional.

A Natalia Conde y Martha Matiz por todo su apoyo, colaboración y enseñanzas en la realización de este proyecto.

A Karime, Joha, Jenny, Johan con quienes compartí gratos momentos en mi vida universitaria.

Al centro de excelencia CENIVAM, Colciencias y el Laboratorio de Cromatografía por el soporte brindado para la realización del proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Introducción</b>	1
<b>1. Estado del arte</b>	4
<b>1.1 Generalidades</b>	4
1.1.1 <i>Cymbopogon citratus</i>	4
1.1.2 Citral	6
<b>1.2 Extracción de metabolitos secundarios con destilación por arrastre con vapor.</b>	8
<b>1.3 Cromatografía de gases y Espectrometría de masas</b>	9
<b>1.4 Destilación Fraccionada.</b>	11
1.4.1 Destilación a presión reducida	13
1.4.2 Destilación <i>Batch</i>	14
1.4.3 Mezclas binarias	17
<b>1.5 Determinación de curvas de equilibrio líquido-vapor</b>	18
<b>2. Cienciometría</b>	26
<b>3. Desarrollo Experimental.</b>	30
<b>3.1 Extracción del aceite esencial de limonaria y su identificación.</b>	31
<b>3.2 Construcción Equilibrio Líquido-Vapor.</b>	33
3.2.1 Calibración del equipo de equilibrio líquido-vapor	34
3.2.2 Análisis de las fracciones Líquido-vapor de benceno-tolueno	35
3.2.3 Construcción de la curva de equilibrio líquido-vapor del aceite esencial de limonaria.	36
3.2.4 Análisis Cromatográfico de las fracciones obtenidas	37
3.2.5 Determinación de la volatilidad relativa del citral	38
<b>3.3 Aplicación del método de McCabe-Thiele.</b>	38

<b>3.4</b>	<b>Destilación Fraccionada a Presión Reducida.</b>	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>Análisis de resultados.</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtención del aceite esencial de limonaria y su identificación</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Diagrama de Equilibrio Líquido-vapor de benceno-tolueno</b>	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>Diagrama de equilibrio líquido-vapor para el citral en el aceite esencial de limonaria.</b>	<b>48</b>
4.3.1	Fraccionamiento del aceite esencial de limonaria.	48
4.3.2	Determinación de las composiciones en equilibrio de citral en el aceite esencial de limonaria.	51
4.3.3	Método de McCabe – Thiele.	53
<b>4.4.</b>	<b>Destilación Fraccionada a presión reducida.</b>	<b>56</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>Recomendaciones</b>	<b>74</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>75</b>

## Listado de Figuras

<b>Figura 1.</b>	Destilador por arrastre con vapor.	<b>8</b>
<b>Figura 2.</b>	Montaje de destilación <i>Batch</i> con columna de rectificación	<b>15</b>
<b>Figura 3.</b>	Montaje de Equilibrio Líquido – Vapor (ELV)	<b>18</b>
<b>Figura 4.</b>	Efecto de la condición de la de la alimentación sobre la línea de la alimentación	<b>22</b>
<b>Figura 5.</b>	Diagrama de McCabe- Thiele para destilación en continuo	<b>23</b>
<b>Figura 6.</b>	Diagrama McCabe- Thiele para destilación <i>batch</i>	<b>24</b>
<b>Figura 7.</b>	Montaje de Equilibrio líquido-vapor (ELV).	<b>33</b>
<b>Figura 8.</b>	Destilador ( <i>B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation</i> )	<b>40</b>
<b>Figura 9.</b>	Perfil cromatográfico del aceite esencial de limonaria	<b>42</b>
<b>Figura 10.</b>	Curva de calibración benceno	<b>44</b>
<b>Figura 11.</b>	Curva de equilibrio líquido – vapor para el sistema binario de benceno tolueno a 1 atm.	<b>47</b>

<b>Figura 12.</b>	Curva de calibración para la cuantificación de citral en las fracciones obtenidas del aceite esencial de <i>Cymbopogon citratus</i>	<b>48</b>
<b>Figura 13.</b>	Perfil cromatográfico de las fracciones previas obtenidas	<b>50</b>
<b>Figura 14.</b>	Diagrama de equilibrio líquido – vapor para el sistema Citral – aceite esencial a 4.6 torr	<b>53</b>
<b>Figura 15.</b>	Diagrama McCabe – Thiele, $\alpha = 1,6235$ . Relación de reflujo 4.57.	<b>54</b>
<b>Figura 16.</b>	Diagrama McCabe – Thiele, $\alpha = 1,6235$ . Relación de reflujo 6.85.	<b>55</b>
<b>Figura 17.</b>	Diagrama McCabe – Thiele, $\alpha = 1,6235$ . Relación de reflujo 6.85. Etapas teóricas requeridas para lograr una fracción con una concentración de 0,98 g Citral/g AE.	<b>56</b>
<b>Figura 18.</b>	Perfil cromatográfico Df1	
<b>Figura 18 A.</b>	Perfil cromatográfico de la fracción F1	<b>62</b>
<b>Figura 18 B.</b>	Perfil cromatográfico de la fracción F2	<b>62</b>
<b>Figura 18 C.</b>	Perfil cromatográfico de la fracción FD	<b>63</b>
<b>Figura 19.</b>	Perfil cromatográfico Df2	

<b>Figura 19 A.</b> Perfil cromatográfico de la fracción F1	<b>64</b>
<b>Figura 19 B.</b> Perfil cromatográfico de la fracción F2	<b>64</b>
<b>Figura 19 C.</b> Perfil cromatográfico de la fracción FD	<b>64</b>
<b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo de pasos a seguir para la separación de citral del aceite esencial de limonaria	<b>67</b>

## Listado de Tablas

<b>Tabla 1.</b>	Análisis Cienciométrico para la destilación fraccionada y el equilibrio líquido vapor para aceites esenciales.	<b>29</b>
<b>Tabla 2.</b>	Relación teórica entre las mezclas de benceno-tolueno y la temperatura de ebullición.	<b>35</b>
<b>Tabla 3.</b>	Fraccionamiento del aceite esencial de limonaria DF1.	<b>36</b>
<b>Tabla 4.</b>	Fraccionamiento del aceite esencial de limonaria DF2.	<b>37</b>
<b>Tabla 5.</b>	Resultados de la destilación en el equipo ( <i>B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation</i> ). (Df1)	<b>41</b>
<b>Tabla 6.</b>	Resultados de la destilación en el equipo ( <i>B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation</i> ). (Df2)	<b>41</b>
<b>Tabla 7.</b>	Identificación del aceite esencial de limonaria.	<b>43</b>
<b>Tabla 8.</b>	Composiciones en equilibrio de las mezclas de benceno tolueno	<b>45</b>
<b>Tabla 9.</b>	Datos obtenidos de las composiciones líquido-vapor para la mezcla benceno-tolueno.	<b>46</b>

<b>Tabla 10.</b>	Proporción entre los isómeros neral y geranial	<b>49</b>
<b>Tabla 11.</b>	Cantidades de citral obtenidas en las destilaciones previas	<b>50</b>
<b>Tabla 12.</b>	Fracciones de las fases vapor y líquido de citral en el aceite esencial de limonaria	<b>51</b>
<b>Tabla 13.</b>	Volatilidad relativa de las fracciones de citral	<b>52</b>
<b>Tabla 14.</b>	Cantidad relativa (%) de los componentes mayoritarios del aceite esencial de <i>Cymbopogon Citratus</i> y sus fracciones <i>Df1</i> .	<b>59</b>
<b>Tabla 15.</b>	Cantidad relativa (%) de los componentes mayoritarios del aceite esencial de <i>Cymbopogon Citratus</i> y sus fracciones <i>Df2</i> .	<b>60</b>
<b>Tabla 16.</b>	Cuantificación de citral en cada una de las fracciones obtenidas	<b>65</b>
<b>Tabla 17.</b>	McCabe-Thiele aplicada a una alimentación de 56% de citral	<b>69</b>
<b>Tabla 18.</b>	McCabe-Thiele aplicada a la cantidad obtenida de citral 96%.	<b>70</b>

## Listado de Ecuaciones

<b>Ecuación 1.</b> Balance general de masa.	<b>15</b>
<b>Ecuación 2.</b> Balance de masa para el componente más volátil en una mezcla binaria	<b>16</b>
<b>Ecuación 3.</b> Balance de masa en todo condensador	<b>16</b>
<b>Ecuación 4.</b> Relación de reflujo en todo condensador	<b>16</b>
<b>Ecuación 5.</b> Definición de reflujo	<b>16</b>
<b>Ecuación 6.</b> Reorganización de la ecuación de definición de reflujo.	<b>16</b>
<b>Ecuación 7.</b> Volatilidad relativa, $\alpha$	<b>16</b>
<b>Ecuación 8.</b> Fracción molar del compuesto más volátil en la fase vapor	<b>16</b>
<b>Ecuación 9.</b> Balance de masa diferencial	<b>17</b>
<b>Ecuación 10.</b> Balance de componente	<b>17</b>
<b>Ecuación 11.</b> Balance de masa a flujo constante en la sección de rectificación	<b>20</b>

<b>Ecuación 12.</b> Relación Entre reflujo interno y externo	<b>20</b>
<b>Ecuación 13.</b> Balance de masa a flujo constante en la sección de agotamiento	<b>21</b>
<b>Ecuación 14.</b> Volatilidad relativa, $\alpha$	<b>30</b>
<b>Ecuación 15.</b> Fracción molar del compuesto de interés en la fase vapor	<b>30</b>
<b>Ecuación 16.</b> Ecuación para calcular los índices de Kovàts	<b>31</b>
<b>Ecuación 17.</b> Ecuación para calcular el reflujo mínimo.	<b>39</b>
<b>Ecuación 18.</b> Ecuación para calcular el reflujo operacional	<b>39</b>
<b>Ecuación 19.</b> Ecuación para calcular la Fracción molar del compuesto de interés en la fase vapor con el reflujo operacional.	<b>54</b>

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<b><math>\alpha</math></b>	Volatilidad relativa
<b>AE</b>	Aceite esencial
<b>AELIM</b>	Aceite esencial de limonaria
<b>B</b>	Moles del fondo
<b>D</b>	Moles del destilado
<b>DF1</b>	Destilación fraccionada 1
<b><i>Df1</i></b>	Destilación fraccionada 1 en el destilador ( <i>B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation</i> ).
<b>DF2</b>	Destilación fraccionada 2.
<b><i>Df2</i></b>	Destilación fraccionada 2 en el destilador ( <i>B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation</i> ).
<b>DF3</b>	Destilación fraccionada 3
<b>DF4</b>	Destilación fraccionada 4
<b>DS1</b>	Destilación simple 1
<b>DS2</b>	Destilación simple 2
<b>ELV</b>	Equilibrio líquido – vapor.
<b><i>et al.</i></b>	<i>Et alii</i> (y otros)
<b>F</b>	Moles de la alimentación
<b>F1</b>	Fracción 1
<b>F2</b>	Fracción 2
<b>FD</b>	Fondo.
<b>FID</b>	Flame Ionization Detector
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b><math>I_k</math></b>	Índices de Kovats

<b>L</b>	Líquido que regresa a la columna
<b>L'</b>	Líquido que regresa a la columna en la sección de agotamiento.
<b>Lim.</b>	limonaria
<b>min</b>	mínimo.
<b>n</b>	Número de átomos de carbono del n-alcano que eluye antes del compuesto de interés;
<b>óp.</b>	Operacional.
<b>q</b>	Medida de la condición térmica de la alimentación.
<b>R</b>	Reflujo.
<b>t<sub>R</sub></b>	Tiempos de retención
<b>t<sub>Rn</sub></b>	tiempo de retención del n-alcano que eluye antes del compuesto de interés.
<b>t<sub>RN</sub></b>	Tiempo de retención del n-alcano que eluye después del compuesto de interés;
<b>t<sub>Rx</sub></b>	Tiempo de retención del compuesto de interés;
<b>V</b>	Vapor de la columna
<b>V'</b>	Vapor de la columna en la sección de agotamiento.
<b>x</b>	Fracción molar
<b>y</b>	Fracción molar del componente de interés en fase vapor

## RESUMEN

**TÍTULO:** APLICACIÓN DE LA DESTILACION FRACCIONADA A PRESION REDUCIDA PARA EL AISLAMIENTO DE CITRAL CONTENIDO EN ACEITE ESENCIAL DE *CYMBOPOGON CITRATUS* (LIMONARIA)\*

**Autor:** Saúl Alberto Roa Romero\*\*

**Palabras clave:** *Cymbopogon citratus*, destilación fraccionada, citral.

En la presente investigación se aisló el citral contenido en el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (limonaria) por medio de la destilación fraccionada a presión reducida, para ello se determinó el equilibrio líquido-vapor para la mezcla binaria citral-aceite esencial por medio de un diagrama de fases, con el fin de determinar el número de plato teóricos y el reflujo óptimo necesarios para aislar el citral con un 98% de pureza.

Se desarrolló una calibración del montaje utilizado para realizar el diagrama de equilibrio líquido-vapor con una mezcla de benceno-tolueno de composiciones conocidas, comparando los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, mostrando que los resultados obtenidos poseen un coeficiente de varianza pequeño y por lo tanto los resultados son confiables. La destilación fraccionada a presión reducida se realizó con base en la información proporcionada por el diagrama de equilibrio líquido-vapor, y fue identificada por GC-MS y cuantificada por medio de GC-FID con el método de estándar externo utilizando un patrón de citral del 95% de pureza.

Por otra parte, se realizó un duplicado para la destilación fraccionada con el fin de corroborar los resultados obtenidos, encontrándose que el equipo utilizado para la destilación fraccionada en este proyecto es repetible y reproducible.

\* Trabajo de grado.

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.  
Directores: Elena E. Stashenko y Jairo R. Martínez.

## ABSTRACT

**TITLE:** APLICATION OF FRACTIONAL DISTILLATION UNDER REDUCED PRESSURE FOR ISOLATION OF CITRAL CONTAIN IN *CYMBOPOGON CITRATUS* ESSENTIAL OIL (LEMOMGRASS OIL)\*

**Author:** Saúl Alberto Roa Romero\*\*

**Keywords:** *Cymbopogon citratus*, Fractional distillation, citral.

Citral contained in lemongrass oil was isolated by fractional distillation under reduce pressure, it was determinate the vapor-liquid equilibrium for the binary mixture Citral-Lemongrass Essential oil through a phase diagram, in order to determine the number of theoretical plates and the optimal reflux necessary to isolated the citral with 98% purity.

The apparatus used to determinate the vapor-liquid equilibrium was calibrate with a mixture of known compositions of Benzene and toluene comparing the results with those reporting in the literature, showing that results obtained with a small coefficient of variance and therefore the results are reliable. Fractional distillation under reduced pressure was conducted based on information provided by the diagram of liquid-vapor equilibrium, and was identified by GC-MS and quantified by GC-FID using the method of External Standard with a mixture of citral with 95% purity.

It was evaluated the efficiency of the fractional column used and the results showed a value of 50% of efficiency but this efficiency was offset by a high reflux and a good warming of the reservoir.

Moreover, a duplicate for the fractional distillation in order to corroborate the results, it found that the equipment used for the fractional distillation in this project is repeatable and reproducible.

\* Graduation project.

\*\* Industrial University of Santander, Science Faculty, School of Chemistry.  
Directors: Elena E. Stashenko and Jairo R. Martínez.

## INTRODUCCION

El uso de las plantas medicinales es tan antiguo como la historia del hombre mismo y lo que se sabe hoy de ellas es producto del proceso de prueba y error llevado a cabo por el hombre, que le permitió identificar aquellas especies útiles en medicina y luego transmitir el conocimiento de una generación a otra [1].

Cabe resaltar que dentro de estas plantas medicinales a las que se hace referencia están las plantas aromáticas y una de ellas es el *Cymbopogon citratus*. Esta especie se cultiva en numerosos países del mundo para la obtención de su aceite esencial, de gran importancia para la industria, ya que grandes cantidades son utilizadas para la extracción del citral, principal constituyente del aceite. El citral es un importante material para la perfumería, confitería y licorería. Se emplea de igual manera como materia prima en la síntesis de las iononas, sustancias aromáticas con fuerte olor a violetas y en la síntesis de vitamina A. Los aceites esenciales ricos en citral son bien conocidos también por sus propiedades bacterianas y fungicidas.

El *Cymbopogon citratus* se conoce ampliamente en México como té limón; en Honduras como Zacate limón, té limón y Zacate té; en Cuba con los nombres de caña santa, cañita de limón, hierba limón; y en República Dominicana el vulgo lo nombra limoncillo. En Colombia lo conocemos como LIMONARIA y LIMONCILLO, y es una de las plantas de mayor demanda debido a sus propiedades organolépticas y su uso en medicina alternativa.

En esta investigación se realizó un estudio de las condiciones fisicoquímicas necesarias para el aislamiento de citral por medio de la destilación fraccionada a presión reducida.

Se utiliza este método fisicoquímico ya que hoy en día la humanidad desea obtener sus productos sin la necesidad de transformaciones químicas (reacciones) y esto le da un mayor valor al producto.

Para el desarrollo de la destilación fraccionada es necesario contar con las dimensiones y el tipo de columna a utilizar, ya sea empacada o de platos; para ello se construye una curva de equilibrio entre la concentración de la sustancia en el líquido vs. la concentración de la sustancia en el vapor, conocida como diagrama de equilibrio líquido –vapor.

En este proyecto se obtuvo experimentalmente el diagrama de equilibrio líquido – vapor del aceite esencial de limonaria (mezcla multicomponente), específicamente se realizó el diagrama para el citral, componente mayoritario del aceite. El aceite esencial de limonaria se destiló previamente en una columna vigreux a presión reducida de 3-5 torr el equipo utilizado se observa en la figura 2.

Las fracciones obtenidas en esta destilación se pasaron por el equipo de equilibrio líquido- vapor (ELV) mostrado en la figura 3 obteniéndose así fracciones en fase líquida y vapor del aceite esencial con diferentes cantidades de citral para realizar el diagrama de equilibrio, estas fracciones fueron analizadas y cuantificadas posteriormente por cromatografía de gases (GC).

Esta investigación posee un marco teórico centrado en la destilación fraccionada, el analito bajo estudio, citral, y los diagramas de equilibrio liquido-vapor. Luego se describe el desarrollo experimental, los resultados con sus respectivos análisis y por último las conclusiones y recomendaciones. Con los resultados obtenidos se espera que el asilamiento de citral por medio de la destilación fraccionada a presión reducida sea llevado a escala industrial.

El proyecto se realizó dentro del Centro de Investigación de Excelencia para la Agroindustrialización de las Especies Vegetales y Aromáticas Medicinales Tropicales (CENIVAM), y contó con el respaldo económico de COLCIENCIAS, al igual que del Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1 Generalidades

#### 1.1.1 *Cymbopogon citratus*.

El *Cymbopogon citratus* es una de las variedades que posee el *lemongrass* (nombre en inglés de esta planta), y que son *citratus* y *flexuosus*; según Charles Wells se ha encontrado que poseen una composición diferente [2]. Sin embargo, el *Cymbopogon citratus* (lemongrass o limonaria) es una de las plantas de la especie poácea más utilizadas ya que de estas especies son muy pocas las que contienen en sus hojas aceites esenciales.

Esta planta posee las siguientes características:



**Nombre científico:** *Cymbopogon citratus* staff.

**Familia:** Poacea o Gramíneas.

**Sinonimia científica:** *Andropogon citratus*.

**Nombres comunes en algunos países latinoamericanos o de habla hispana:**

Caña limón (Cuba), Zácate limón, Té limón (Costa Rica y México), molojillo criollo (Venezuela), Hierba de limón, grama de limón.

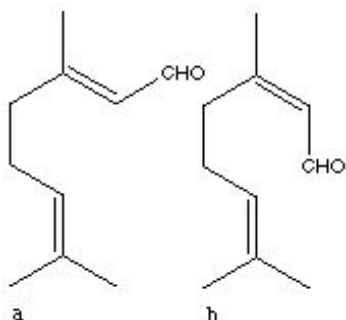
**Nombre común en inglés:** lemongrass, West indian lemongrass

**Usos:** De manera general, coincidiendo con los diferentes países, las personas han empleado la *limonaria* en casos de dolor de estómago. Se le atribuyen igualmente propiedades para aliviar el vómito, la mala digestión y la diarrea, así como la tos, gripe, asma, dolor de cabeza, fiebre, infecciones ováricas, nervios y colesterol. Tiene la propiedad de actuar como antiespasmódico, antipalúdico, diaforético y estimulante. Se le ha empleado en la preparación de infusiones, sólo o mezclado con otras plantas, para bajar la presión arterial, la fiebre y para aliviar los síntomas de la gripa [3]. A esto se le suman sus aplicaciones en fitoquímica debido a que su constituyente principal es el citral, el cual es un importante material para perfumería, confitería, licores, y se emplea como materia prima en la síntesis de las iononas, sustancias aromáticas con fuerte olor a violetas, y en la síntesis de la vitamina A [4].

El origen de esta planta se atribuye a la región tropical del sureste de Asia, India y Sri Lanka (antiguo Ceilán). En especial la India y África ecuatorial son junto con Guatemala sus principales productores [3]. Su parte útil son las hojas que tienen un marcado olor a limón. Su principal componente, al que se deben sus aplicaciones, es su aceite esencial. El aceite es de color amarillo, con intenso olor a limón; contiene citral (70 – 85%), geraniol, linalool, metilheptenona, citronelal, limoneno, como componentes principales.

La limonaria tiene la propiedad de ser antiespasmódico, antipalúdico diaforético y estimulante. Se ha empleado en la preparación de infusiones, sola o mezclada con otras plantas [5]. También se utiliza industrialmente en el uso que se tratará en este proyecto, el cual es el de la obtención y aislamiento de citral [6]. Este último producto se utiliza para obtener iononas y metil iononas; para la síntesis de vitamina A, en la preparación de jabones y detergente, en cosmetología y perfumería al igual que como agente de sabor.

### 1.1.2 Citral



Citral, es un monoterpeneo oxigenado, que consta de dos isómeros geométricos Citral a (Geranial) y Citral b (Neral), así mismo es un aldehído  $\alpha$ - $\beta$  insaturado con un doble enlace aislado. El enlace C=O puede adoptar una orientación ya sea un s-cis o un s-trans con respecto al enlace conjugado C=C [7].

Las propiedades físicas del Citral son las siguientes:

**Masa molar:** 152.24g/mol.

**Punto de ebullición:** 229°C.

**Índice de refracción:** 1.484 – 1.490 (20°C).

El citral es insoluble en agua y es un líquido aceitoso de color amarillo pálido con fuerte olor a limón [8]. Se ha mostrado que el Citral actúa como agente fungicida porque es capaz de formar un complejo de transferencia de cargas, capaz de donar electrones a las células de algunos hongos como *Candida albicans* que resultan en la muerte de dicho hongo. [9] Estudios previos han demostrado la actividad antifúngica contra *Candida albicans* del *Cymbopogon Citratus* [10].

Citral (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al), que está disponible de la destilación de aceites esenciales (aceite esencial de limonaria y aceite de *Litsea cubeba*) [11], puede ser utilizado como un material de partida para la producción de pseudoionona (6,10-dimetilundeca-3,5,9-trien-2-ona) por la condensación aldólica de citral y acetona. Citral se utiliza comercialmente en la producción de la vitamina A. [4].

Se han utilizados muchos métodos para obtener y separar citral. Entre ellos encontramos síntesis de citral a partir de la oxidación de geranil alquil éteres [12]. Otra síntesis que se ha usado para obtención de citral es a partir de mirceno usando cloruro de paladio II en presencia de un solvente de alquil-amida inerte en medio acuoso [13]. También se ha preparado por calentamiento de di-hidrolinalol en presencia de vanadio como catalizador y un alcano de 12 o 18 carbonos como co-catalizador por medio del cual se efectúa la isomerización [14].

Otro de los métodos es el de separación de citral por destilación fraccionada y este se ha desarrollado no solo para la obtención de citral sino para obtener otros productos de interés. En Colorado se realizó un estudio en el que por destilación con vapor del aceite esencial de limonaria se separó citral en un 90%. El citral obtenido es separado del agua por extracción con t- butil-metil éter. Luego el t- butil-metil éter se seca con cloruro de sodio saturado y se evapora dejando el citral [15].

Otro método divulgado acerca de la purificación de citral por destilación fraccionada pero inhibiendo la formación de isocitrales provenientes de la isomerización de citral en el proceso de destilación es el método que involucra una reducción del pH para evitar la isomerización debida a altas temperaturas, es decir, temperaturas mayores a 175°C prefiriendo un pH entre 4 y 5 [16]. En este proyecto se evitaron altas temperaturas mediante la reducción de la presión.

Se han desarrollado investigaciones sobre la extracción de citral con fluidos en estado supercrítico y uno de ellos es el desarrollado por Reverchon [17] quien aisló y fraccionó aceites esenciales con CO<sub>2</sub> en estado supercrítico, separó el citral por medio de una planta piloto especial. Dentro de sus resultados muestra la solubilidad del citral en el CO<sub>2</sub> para una relación de presión/temperatura de 90/50, el valor de la solubilidad es de 18 mg/g.

También se han desarrollado estudios de equilibrio líquido-vapor para mezclas de citral-CO<sub>2</sub>, estudio realizado por *Marteau et al.* [18] quienes determinaron a diferentes temperaturas el equilibrio líquido-vapor de mezclas de citral + CO<sub>2</sub> con el fin de contribuir a la determinación experimental de equilibrio de fases para mezclas de interés, que vayan a ser extraídas con fluido supercrítico.

## 1.2 Extracción de metabolitos secundarios con destilación por arrastre con vapor.



**Figura 1.** Destilador por arrastre con vapor.

Se les llaman extractos y fragancias volátiles a los componentes obtenidos de las plantas por técnicas extractivas; sin embargo, a la mezcla de sustancias obtenidas por la técnica de hidrodestilación o destilación por arrastre con vapor se le denomina aceite esencial [19].

En la hidrodestilación la muestra es sumergida en el solvente universal agua que es calentado hasta ebullición y de esto resulta el vapor de agua que es capaz de romper las estructuras celulares de la planta liberando de esta manera la esencia.

De esta forma, ascienden tanto el vapor de agua como el aceite esencial en una mezcla azeotrópica, se condensa la mezcla y luego se separan por decantación [19].

A diferencia de la hidrodestilación, en la destilación con arrastre de vapor se produce el vapor en una caldera en la cual se controla la presión del vapor y de allí este vapor entra en el alambique donde está el material vegetal; esta mezcla azeotrópica de vapor de agua y aceite esencial pasa a través de una alargadera que une el alambique con el condensador llamado cuello de cisne, en el condensador se obtiene la mezcla de aceite y agua que se recibe en un vaso florentino que es un recipiente en el cual se aprovecha la diferencia de densidad entre estas dos sustancias para separarlas mientras se realiza la destilación.

### **1.3 Cromatografía de gases y Espectrometría de masas.**

En la cromatografía de gases (GC) la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna cromatográfica. La elución se produce por flujo de una fase móvil que es un gas inerte. La cromatografía gas-liquido tiene gran aplicación en los campos de la ciencia.

Para evaluar la importancia de la cromatografía de gases, es necesario distinguir entre los papeles que desempeña esta técnica. Primero como herramienta de separación muy eficaz; en este sentido, resulta inmejorable para mezclas complejas como lo son los aceites esenciales, que son mezclas multicomponentes y además los compuestos que los conforman son muy volátiles. El segundo, es el de proporcionar un medio para llevar a cabo un análisis.

En este caso se emplean tiempos de retención, volúmenes de retención al igual que el acoplamiento a métodos espectroscópicos; también se usa el acoplamiento a espectrometría de masas [20].

En la cromatografía de gases (GC) las moléculas del analito son arrastradas por la fase móvil a través de la columna a diferentes velocidades, dependiendo de la afinidad del analito con la fase estacionaria, por ende emergen de la columna a diferentes tiempos, llamados tiempos de retención.

Es por eso que el éxito de la separación viene dado en gran parte por la columna, su selección y parámetros de funcionamiento. Actualmente, para el análisis de aceites esenciales se utilizan columnas capilares recubiertas con fases estacionarias polar o apolar. [21]

La detección de los analitos viene dada por diferentes sistemas de detección. Para los aceites esenciales se utilizan el FID (Flame Ionization Detector) y el detector selectivo de masas.

Para la identificación de los componentes por cromatografía de gases, se comparan los tiempos de retención de los analitos presentes en el aceite esencial con los de los patrones preparados previamente. Sin embargo, se tiene presente que los tiempos de retención dependen de muchas variables como la técnica de inyección y variaciones de temperatura, entre otras [22].

Para evitar este problema es necesario introducir parámetros más reproducibles, como los tiempos de retención relativos y los índices de retención. Estos valores se comparan con una serie de sustancias a las cuales se les asignan valores arbitrarios de retención. Esto es porque por definición el índice de retención para un alcano normal que son las sustancias que se utilizan es igual a 100 veces el número de carbonos del compuesto sin considerar el relleno de la columna,

la temperatura u otras condiciones cromatográficas. Es decir, para un alcano normal como lo es el heptano, su índice de Kovàts siempre será 700.

El sistema de índices de retención tiene la ventaja de basarse en materiales de referencia disponibles fácilmente, que cubren un amplio intervalo de puntos de ebullición [20, 23].

La combinación de la cromatografía de gases con espectrometría de masas es una herramienta analítica poderosa la cual continúa mostrando ser un método muy eficiente para el análisis de los aceites esenciales gracias a su rapidez y sensibilidad. Además porque los aceites esenciales poseen compuestos de bajo peso molecular. Los instrumentos de cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas se han utilizado para la identificación de cientos de compuestos presentes en sistemas naturales y biológicos [20, 24]. La cromatografía de gases acoplada a masas permite que con 1  $\mu$ L. realizar en una operación un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de una mezcla compleja como lo es un aceite esencial [19].

Este método es adecuado para aceites esenciales ya que los metabolitos secundarios poseen pesos moleculares bajos y por este motivo se inyecta la muestra directamente sin tratamiento previo, es decir, preparación de la muestra, lo cual es ventajoso porque no se pierden componentes que podrían perderse durante la preparación de la muestra [20].

#### **1.4. Destilación Fraccionada.**

La destilación fraccionada es una técnica de separación, que permite separar una mezcla de dos o más sustancias volátiles en sus componentes. Se vaporiza la mezcla por aplicación de calor, y luego se condensan estos vapores de tal manera

que se obtienen fracciones de puntos de ebullición diferentes, se vuelven a vaporizar estas fracciones y se separan sus vapores en fracciones similares, combinándose así las fracciones de similar puntos de ebullición y repitiéndose hasta obtener el grado de separación deseado [19]. Su origen viene de la acumulación de conocimientos empíricos de las industrias que destilaban alcohol; de allí que inclusive hoy en día la palabra “destilador” hace referencia a un aparato para hacer ron, brandy y otros licores, dándole el crédito por el desarrollo inicial de la destilación fraccionada a Francia.

La destilación fraccionada de aceites esenciales ha sido un proceso relativamente nuevo y ha nacido de la necesidad de obtener productos sin degradación por reacciones químicas y esto se evidencia en la industria alimenticia en la que consumidores y productores han expresado este deseo de reducir al máximo el uso de sustancias sintéticas para preservar los alimentos [25].

A partir de este hecho se han realizado varios estudios utilizando la destilación fraccionada en los aceites esenciales. Uno de ellos es en el mirto (*Myrtus communis L.*) de Marruecos, del cual fue extraído su aceite esencial y después fraccionado obteniéndose 3 fracciones principales la primera rica en  $\alpha$ -pineno y 1-8 cineol, la segunda dominada por 1-8 cineol, y la tercera se caracterizó el acetato de 2-pinen-10-ol [26].

En México se estudió la destilación fraccionada para el orégano (*Lippia graveolens HBK*), con el objetivo de enriquecer su contenido de compuestos fenólicos. Se llegó a concentrar el timol y el carvacrol en un 74% en una fracción del aceite esencial [27].

Los dos tipos de destilación más utilizados son la destilación continua y la destilación por lotes (batch). La primera es una operación empleada normalmente cuando se destila en grandes cantidades y se alimenta el sistema

constantemente. Por otro lado la destilación por lotes involucra la destilación de una porción de la mezcla o lote, llevándose a cabo el fraccionamiento hasta que la cantidad de muestra haya sido destilada. Usualmente serán hechas varias fracciones y en una de ellas estará el producto deseado.

Otro factor importante en la destilación es la columna que se utiliza, ya que existen dos tipos de columnas. La primera es una columna empacada y la segunda es una columna por platos; en la empacada es importante determinar la altura, el diámetro de empacado necesario para la separación, y el tipo de empaque a utilizar. El empacado debe tener alta área de contacto líquido-vapor debido a que la función principal del relleno consiste en aumentar la superficie de contacto entre el líquido y el vapor. Así mismo, el material de empaque debe ser de bajo costo, inerte químicamente, entre otras características.

La operación de transferencia de masa en estas columnas se lleva a cabo de manera continua.

En las columnas de platos la operación se lleva a cabo en etapas. El plato va a proporcionar una mezcla íntima entre las corrientes de líquido y vapor. El líquido pasa de un plato a otro por gravedad en sentido descendente, mientras que el vapor fluye en sentido ascendente a través de las ranuras de cada plato, burbujeando a través del líquido. En general cuanto mayor sea el número de platos de la torre, mayor será la separación conseguida [28].

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

Reducir la presión se usa frecuentemente en procesos de destilación con el propósito de bajar la temperatura requerida para la ebullición. Frecuentemente esto es importante en la destilación de sustancias orgánicas que son

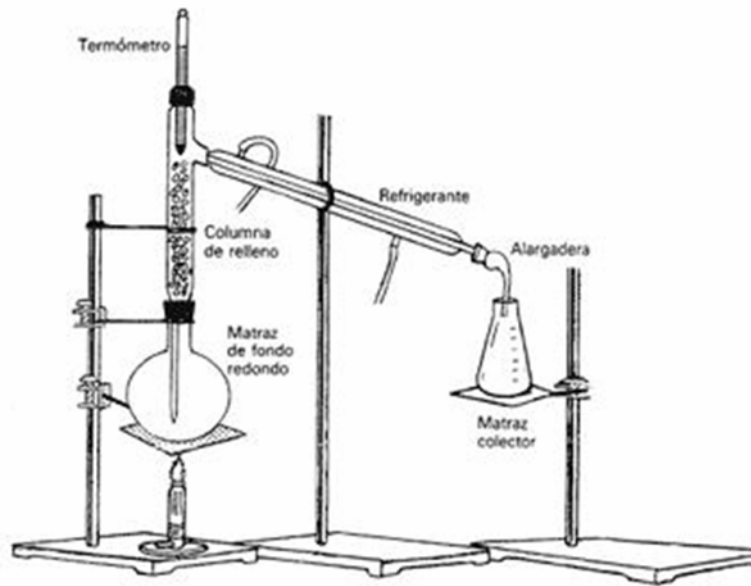
térmicamente inestables y se descompondrían si se hierve a presión normal. Como consecuencia de reducir la degradación térmica, la temperatura más baja a menudo modifica la volatilidad relativa o el grado de separación involucrado. Uno de los criterios básicos para el diseño de estos métodos es el equilibrio líquido-vapor. La condición de equilibrio entre el vapor y el líquido es una condición dinámica en que igual número de moléculas de cada especie entren y dejen el líquido por unidad de tiempo [29].

#### **1.4.2 Destilación *Batch***

La operación en continuo se utiliza normalmente cuando el material a ser destilado está en gran cantidad y está a una razón de flujo uniforme, lo cual hace esta operación mas económica que por lotes [30]. Sin embargo, aunque no es tan ampliamente usada y tampoco tan sofisticada como la destilación en continuo, la destilación *batch* juega un papel importante en los procesos de las industrias químicas. Ésta se utiliza en muchas situaciones y una de ellas que se relaciona con la escala de laboratorio es cuando las sustancias a ser separadas son producidas en cantidades pequeñas, tal como en instalaciones comerciales a pequeña escala.

La destilación *batch* se divide en dos tipos: simple y fraccionada o con rectificación. Esta última se utiliza para obtener productos con un rango estrecho de composiciones y la columna puede funcionar a presión reducida o a presión atmosférica [31]. Esta destilación *batch* se lleva a cabo de dos maneras: una es mantener constante la composición del destilado con el aumento en la relación de reflujo como producto de la destilación, o mantener la relación de reflujo constante con una composición variable del destilado [31]. La composición variará durante la operación y usualmente se harán cortes dentro de las fracciones; esto quiere decir que se toma una porción de la fracción.

Se le denomina corte porque está dentro del rango de temperatura de la fracción, es decir, es la misma fracción. Algunos de esos cortes serán los productos de interés mientras que otros serán fracciones intermedias que pueden ser utilizadas como lotes subsecuentes para obtener una nueva separación [30].



**Figura 2.** Montaje destilación *batch* con columna de rectificación.

El tratamiento matemático para la destilación *batch* se obtiene partiendo de un balance general de masa.

$$F = D + B \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde F = moles de la alimentación.

D = moles del destilado.

B = moles del fondo.

En el caso de la destilación *batch* se conoce al fondo generalmente como residuo. Un balance de masa para el componente más volátil en una mezcla binaria o del componente clave en una mezcla compleja es

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde  $x$  = fracción molar en el líquido tanto para la alimentación como para el residuo y el destilado.

Un balance de masa en todo el condensador se obtiene de:

$$V = L + D \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde  $V$  = Vapor de la columna.

$L$  = líquido que regresa a la columna

Por definición  $L/D = R$  = relación de reflujo; por lo tanto  $V = D(R + 1)$  de la ecuación del balance del condensador (Ecuación 3)

$$\frac{V}{L} = 1 + \frac{D}{L} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Pero de la definición de reflujo

$$\frac{D}{L} = \frac{1}{R} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Se obtiene de esta manera

$$L/V = \frac{R}{R + 1} \quad \text{Ecuación 6.}$$

La volatilidad relativa,  $\alpha$ , que describe la relación de equilibrio entre las composiciones del vapor y el líquido es definida como

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde  $y$  = fracción molar del compuesto más volátil en la fase vapor. Esta relación se puede reorganizar en

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad \text{Ecuación 8.}$$

y usar para calcular composiciones de la fase vapor en equilibrio con una composición de la fase líquida particular. [30]

### 1.4.3. Mezclas binarias.

La destilación por lotes o batch de mezclas binarias será considerada para dos casos diferentes, (1) sin rectificación, (2) rectificación sin líquido atrapado en la columna.

Para la primera la destilación por lotes corresponde a las destilaciones simples. En la rectificación sin líquido atrapado en la columna (*rata de reflujo finita*) se asume que la destilación es llevada a cabo con una columna de fraccionamiento en que la cantidad de líquido atrapado en la columna es despreciable en comparación con el líquido en el sistema. La razón de cambio del líquido atrapado en la columna de un componente en un plato es despreciable en comparación con la rata de flujo de ese componente a través del plato.

Así se puede despreciar el cambio en la cantidad de cada componente en la columna, en los balances de masa diferenciales.

Con base en las suposiciones hechas

$$dD = -dL \quad \text{Ecuación 9.}$$

Donde, L representa las moles de líquido en el fondo o residuo y D representa el destilado. Un balance de componente da:

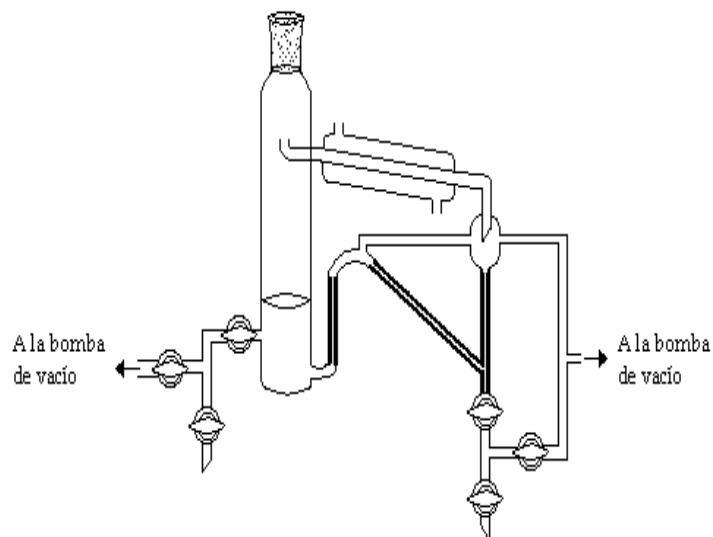
$$\frac{dD}{L} = \frac{dx_L}{x_L - x_D} \quad \text{Ecuación 10.}$$

Hay varias maneras en que se puede hacer la destilación, pero los casos más comunes involucran, uno, una operación con flujo constante y tomando fracciones

que promedian la composición deseada. Y dos, operación con flujo variable para obtener una composición del producto constante [30].

En este proyecto se tratará al aceite esencial como una mezcla binaria con rectificación en el que la operación esta dada por un flujo variable para así obtener una composición de producto constante necesario para construir la curva de equilibrio liquido-vapor.

### 1.5 Determinación de curvas de equilibrio líquido-vapor.



**Figura 3.** Montaje de Equilibrio Líquido-Vapor (ELV).

La separación de una mezcla de líquidos volátiles por medio de destilación fraccionada es posible cuando la composición del vapor que viene de la mezcla líquida es diferente de la del líquido. La separación es más fácil a mayor diferencia entre la composición del vapor y del líquido.

Un conocimiento de composiciones de equilibrio líquido-vapor es esencial para el diseño cuantitativo de la columna de la destilación fraccionada. En muchos casos el estudio es hecho con base en la composición del vapor en equilibrio con el líquido.

Para diseñar una columna para un propósito específico, o incluso para determinar el número de platos teóricos en una columna dada, se puede utilizar el montaje de ELV mostrado en la figura 3, cuyo funcionamiento se explicará con más detalle en la sección 3.2. La curva de equilibrio líquido-vapor completa se dibuja después que una serie de determinaciones individuales hayan sido hechas para el vapor en equilibrio, con el líquido en equilibrio desde que el líquido fue vaporizado [28, 29, 32].

Se han desarrollado muchos estudios de equilibrio líquido-vapor. Ejemplo de estos son los realizados para mezclas binarias como 1-propanol + 1-pentanol por *Asensi et al.* [33] en donde trabajaron a una presión constante de 101.3 KPa y el diagrama de equilibrio líquido-vapor se elaboró variando las composiciones y midiendo la temperatura. Se supusieron condiciones de equilibrio cuando la temperatura y la presión permanecían constantes por lo menos 30 min. Las coordenadas del diagrama fueron en el eje Y la temperatura en Kelvin y en el eje X la composición en fracción molar.

Otro trabajo es el realizado por *Mokbel et al.* en el que determinaron el equilibrio líquido-vapor para mezclas complejas de benceno + *n*-tetradecano and benceno + escualano [34]. En este trabajo midieron la energía de Gibbs para cada uno de los sistemas, los cuales mostraban que se hacía más negativa con el aumento de la temperatura. También encontraron que los datos que obtuvieron experimentalmente estuvieron muy parecidos a los reportados en la literatura.

Para dibujar esta curva de equilibrio líquido-vapor es necesario utilizar el método de McCabe-Thiele. Con este método se puede determinar el número de etapas de equilibrio: N. Para aplicar este método es necesario conocer la fase de la alimentación, es decir, en qué estado se encuentra la alimentación. También se debe conocer la relación de reflujo mínimo, la composición del destilado, el fondo y la alimentación. Se considera que la presión es constante a lo largo de la columna.

El método de McCabe- Thiele se basa en la representación de las ecuaciones de balance de materia como las líneas de operación en el diagrama x-y. Las líneas se hacen rectas mediante la suposición de que hay un *derrame molar constante* esto quiere decir que hay un equilibrio molar entre la fase líquida y la fase vapor. Se supone que el flujo de la fase líquida es constante de bandeja a bandeja en cada sección de la columna entre el punto de adición (alimentación) y el de retiro (producto). Si el flujo del líquido es constante, el flujo del vapor tendrá que ser constante también [30].

Las líneas de operación son 3 y son las líneas de agotamiento, de rectificación y de alimentación.

Cuando se obtiene un flujo constante en la sección de rectificación, la ecuación de balance de masa es:

$$y_n = (L/V)x_{n+1} + (Dx_D/V) \quad \text{Ecuación 11.}$$

Donde D es la razón de flujo del destilado.

Esta ecuación tiene la forma de una línea recta en la cual (L/V) es la pendiente de la línea de operación de rectificación que es igual a la razón de reflujo interno; ésta se relaciona con la razón de reflujo externo por medio de

$$\frac{L}{V} = \frac{L_{N+1}}{V_N} = \frac{RD}{(1+R)D} = \frac{R}{1+R} \quad \text{Ecuación 12.}$$

Así mismo, para la sección de agotamiento con  $L'$  y  $V'$  constantes la ecuación queda de la siguiente forma:

$$y_n = \frac{V'+B}{V'}x_{n+1} - \frac{B}{V'}x_B \quad \text{Ecuación 13.}$$

Donde  $B$  es la razón de flujo del fondo. La pendiente  $\frac{V'+B}{V'}$  determina la recta de agotamiento. De esta manera, uniendo las líneas de operación en el diagrama de equilibrio líquido – vapor se puede determinar el reflujo mínimo, reflujo óptimo y el número de platos teóricos. La localización de la alimentación es en la intersección de las líneas de operación en la cual se encuentra el estado de equilibrio entre las dos fases.

En la intersección la línea de operación de alimentación, determina cómo  $V$  está relacionada con  $V'$  y  $L$  con  $L'$ , y esto a su vez está dado por la fase en la que se encuentra la alimentación. Para ello se utiliza un parámetro  $q$  que es la medida de la condición térmica de la alimentación y representa las moles del líquido saturado que se forman en la etapa de alimentación por mol de material alimentado.

Según la condición térmica de la alimentación estos pueden ser los valores que puede tomar  $q$ :

Líquido subenfriado:  $q > 1$ .

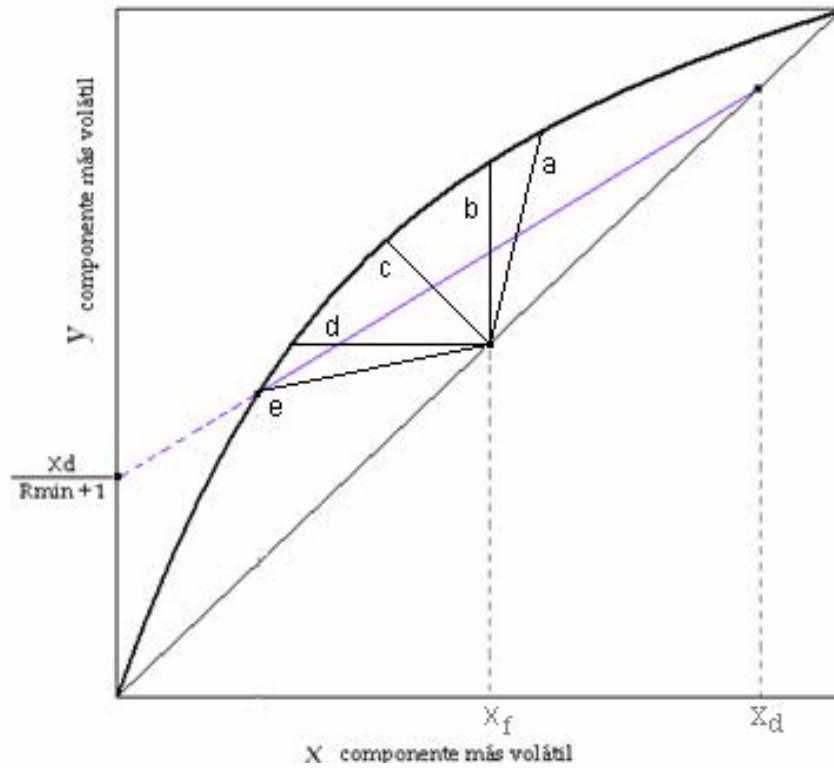
Líquido saturado:  $q = 1$ .

Parcialmente vaporizada:  $1 > q > 0$ .

Vapor saturado:  $q = 0$ .

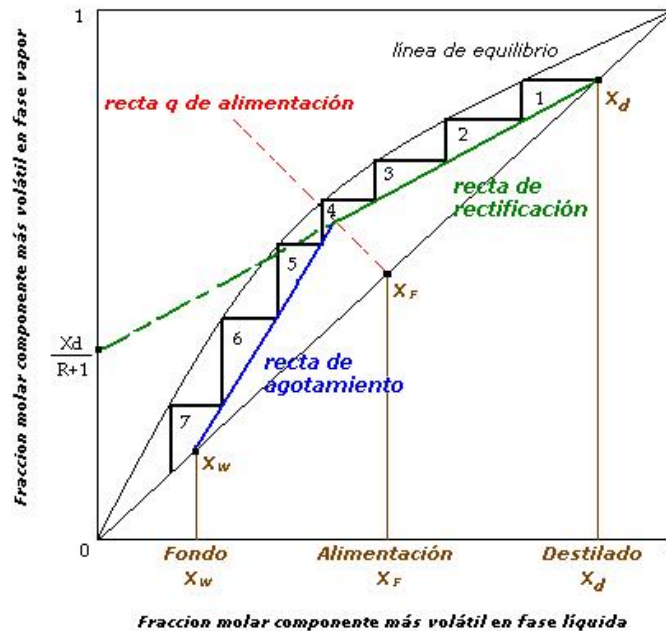
Vapor sobrecalentado:  $q < 0$  [29]

La grafica sufre ciertas modificaciones dependiendo del valor de  $q$ , esto se evidencia en la figura 4. La modificación se nota en especial para la línea de agotamiento ya que su destino será la intersección de las líneas de operación  $q$  y enriquecimiento [35].



**Figura 4.** Efecto de la condición de la alimentación sobre la línea de la alimentación. **a:** líquido subenfriado; **b:** líquido saturado; **c:** parcialmente vaporizada; **d:** vapor saturado; **e:** vapor sobrecalentado.

En la figura 5 parece el diagrama de McCabe –Thiele, como consecuencia de unir todas las líneas de operación.



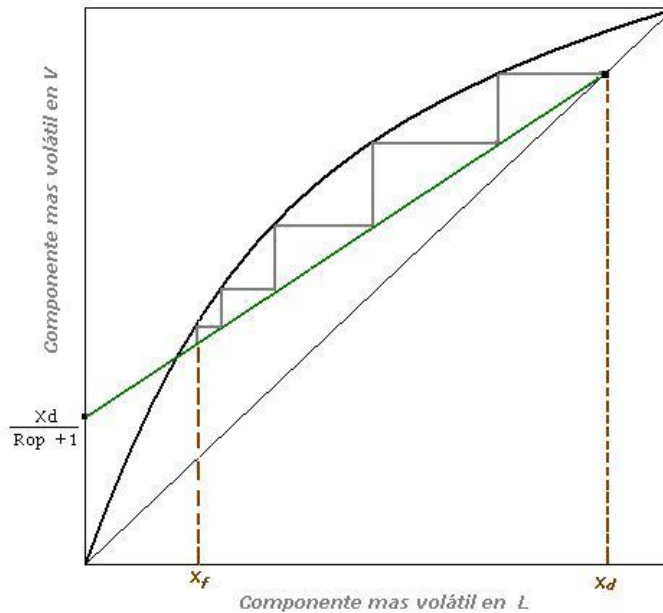
**Figura 5.** Diagrama de McCabe- Thiele para destilación en continuo.

Para el caso de reflujo total, el número de platos es un mínimo, pero el diámetro de la torre es infinito, lo que corresponde a un costo infinito de la torre y también de vapor y de agua de enfriamiento. Éste es uno de los límites en la operación de la torre. Además, para un reflujo mínimo el número de platos es infinito, lo que nuevamente produce un costo infinito. Este es el segundo límite de operación de la torre.

La razón de reflujo de operación que se debe aplicar en realidad está situada entre esos dos límites. Para seleccionar el valor apropiado de  $R$  se requiere un balance económico completo de los costos fijos de la torre y de los de operación. La razón óptima de reflujo que debe intervenir para un costo total mínimo por año, está situada entre el mínimo  $R$ , y el reflujo total.

Se ha demostrado en muchos casos que para lograr esto, la relación de reflujo de operación debe estar situada entre  $1.2R$  y  $1.5R$  [36].

Para la destilación *batch* la alimentación entra por la parte baja de la columna; por lo tanto, no hay una sección de agotamiento, solo de rectificación y de esta manera el diagrama de McCabe- Thiele quedará de la siguiente manera. Figura 6.



**Figura 6.** Diagrama McCabe- Thiele para destilación *batch*

Existen varios métodos aparte del de McCabe –Thiele para la construcción de la curva de equilibrio líquido-vapor y para la determinación del número de platos teóricos, y relación de reflujo. Estos están basados en datos termodinámicos, como entalpía. Este método para determinar un diagrama de equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria por medio de una curva entalpía-concentración, considera los calores latentes, los calores de disolución y los calores sensibles de los componentes de la mezcla. Para construir los diagramas se requiere la capacidad calorífica del líquido a presión constante,  $C_p$ , en función de la temperatura, la composición y la presión [36].

Cabe resaltar que si la mezcla no es binaria no se puede utilizar el método de McCabe-Thiele, debido a que la gráfica no es la misma y el procedimiento a seguir es diferente [36].

Para pasar de platos ideales a platos reales es preciso aplicar una corrección para tener en cuenta la eficacia de los platos. Antes de que el diseño esté completo es preciso tomar otras importantes decisiones, algunas de tanta importancia como fijar el número de platos. Un error en estas decisiones da lugar a un mal fraccionamiento, menor capacidad de la deseada, entre otros. También se hace necesario para pasar de platos ideales a platos reales conocer la eficacia de los platos. El tratamiento que sigue es igualmente aplicable a columnas de absorción y rectificación. La eficacia global se define como la relación entre el número de platos ideales que se necesitan en toda la columna y el número de platos reales. La condición más importante para obtener eficacias satisfactorias es que los platos operen correctamente. Un íntimo contacto entre el líquido y el vapor es esencial. Toda operación errónea de la columna, tal como excesiva formación de espuma o arrastre, mala distribución del vapor, cortocircuito, goteo, o anegamiento de líquido, disminuye la eficacia de los platos [35].

## 2. CIENCIOMETRÍA

La 'cienciometría' es el conjunto de métodos cuantitativos y algoritmos cuyo objetivo es evaluar la calidad científica de un investigador, una revista periódica, un país o región. En última instancia intenta facilitar la tarea de los pares proporcionando elementos de juicio objetivamente medibles. La aplicación de criterios 'cienciométricos' en el proceso de evaluación de proyectos se está volviendo cada vez más frecuente –aunque no por ello menos controvertida [37].

Por esto es importante hacer este análisis cienciométrico ya que la investigación debe ir acompañada de la información y la comunicación de esta, para conocer el estado en el que se encuentra un tema específico de investigación y así ir avanzando en la innovación de conocimiento permitiendo un flujo de información y descubrimientos.

Para el trabajo de investigación se emplearon las base de datos **ISI web of Science** y **Scopus** el día 7 de noviembre de 2008.

Debido a que el tema de mayor importancia para el proyecto es la destilación fraccionada se utilizó la siguiente ecuación de búsqueda para esta técnica aplicada a los aceites esenciales. Ecuación de Búsqueda: *Topic = (Fractional distillation) AND Topic = (Essential oil) timespan = 2001-2008 DATABASES= SCI-EXPANDED, SSCI, A&HCL.*

Encontrándose solo 9 artículos para la base de datos ISI web of science. En Scopus la ecuación de búsqueda corresponde a: (TITLE-ABS-KEY(fractional distillation) AND TITLE-ABS-KEY(essential oil\*)) AND DOCTYPE(ar OR re) Encontrándose 20 artículos.

El otro tema importante en este proyecto es el equilibrio líquido-vapor de aceites esenciales por lo tanto se utilizaron las siguientes ecuaciones de búsqueda, para la ISI web of science: Topic= (liquid vapor equilibrium) AND Topic=(essential oil\*) Timespan= 2001 – 2008. Databases=SCI-EXPANDED, SSCI, A&HCI. Encontrándose 13 artículos mientras que para Scopus la ecuación de búsqueda fue: (TITLE-ABS-KEY (liquid vapor equilibrium) AND TITLE-ABS-KEY(essential oil\*)) AND DOCTYPE(ar OR re) encontrándose 14 artículos.

En la tabla 1 se puede observar los resultados de este análisis cuantitativo. En el cual se resalta como estas investigaciones hasta ahora están empezando a tomar fuerza en el área investigativa, aunque, en la industria llevan muchos años aplicando los principios de la destilación fraccionada. Estas investigaciones han tomado fuerza en especial en áreas tales como ingeniería química, química, físico química para el caso de equilibrio líquido-vapor en aceites esenciales y en cuanto a la destilación fraccionada de estos están ciencias biológicas, agricultura, química. Y por consiguiente las revistas que mayor número de publicaciones poseen son *Journal of Supercritical Fluids*, *Flavor and fragrance journal*. De donde se sacaron publicaciones importantes tales como Fractional distillation effect on the chemical composition of Moroccan myrtle (*Myrtus communis L.*) essential oils, también se encontraron artículos de preparación de citral por medio de transformaciones químicas estudio realizado por **Chabardes et al.** que impulsó aun más la importancia de realizar este proyecto.

Así mismo, el estudio que realizó **Sasser**, quien aisló el citral por medio de la destilación fraccionada manteniendo un pH de 4-5 para evitar la formación de isocitrales debido a las altas temperaturas.

Otro artículo importante fue tomado de *Fluid Phase Equilibria* donde se encontró un estudio realizado por Zamar *et al.* donde se plantea una metodología para desarrollar modelos que representen cada una de las etapas del proceso de separación para la planeación de una destilación por lotes en columna para sistemas con un número amplio de componentes y cuyo rendimiento puede ser mejorado variando las condiciones de proceso, como es el caso de la rectificación de aceites esenciales empleando un programa computacional denominado *HYSYS*.

**Tabla 1.** Análisis Cienciométrico para la destilación fraccionada y el equilibrio líquido vapor para aceites esenciales en las bases de datos *Scopus* y *Web of Science (ISI Web of Knowledge)*. Fecha de búsqueda: 7 de nov de 2008.

	Scopus		ISI Web of Science	
	<i>liquid vapor equilibrium and essential oil</i>	<i>fractional distillation and essential oil</i>	<i>liquid vapor equilibrium and essential oil</i>	<i>fractional distillation and essential oil</i>
<b>Nº Artículos</b>	14	20	13	9
<b>Años con mayor número de publicaciones</b>	2005 (2) 2004 (2) 2002 (2)	2007 (2) 2006 (3) 2003 (5)	2008 (2) 2007 (2) 2006 (2)	2007 (4) 2006 (2) 2002 (1)
<b>Revistas con mayor número de publicaciones</b>	- <i>Journal of Supercritical Fluids</i> (7) - <i>Fluid Phase Equilibria</i> (3) - <i>Canadian Journal of Chemical engineering</i> (1)	- <i>Flavour and Fragrance Journal</i> (6) - <i>Journal of Essential Oil Research</i> (5) - <i>Acta Botanica Gallica</i> (2)	- <i>Journal of Supercritical Fluids</i> (5) - <i>Journal of Chemical and Engineering Data</i> (2) - <i>Fluid Phase Equilibria</i> (1)	- <i>Acta Botanica Gallica</i> (2) - <i>Flavour and Fragrance Journal</i> (1) - <i>Journal of Essential Oil Research</i> (1)
<b>Áreas de mayor investigación</b>	- <i>Chemistry</i> (10) - <i>Chemical engineering</i> (5) - <i>Materials Science</i> (4)	- <i>Agricultural and biological sciences</i> (18) - <i>Chemistry</i> (17) - <i>Chemical Engineering</i> (2)	- <i>Engineering, Chemical</i> (13) - <i>Chemistry, Physical</i> (6) - <i>Chemistry, Multidisciplinary</i> (2)	<i>Food Science &amp; Technology</i> (4) - <i>Plant Sciences</i> (4) - <i>Chemistry, applied</i> (2)

### 3. Desarrollo Experimental

La metodología que se desarrolló en este proyecto viene dada en primera medida por la extracción del aceite esencial de limonaria y su identificación. Una segunda parte fue el diseño y la comprobación del equipo usado para la obtención de las fracciones en equilibrio liquido-vapor del aceite esencial. Para esta comprobación se utilizó una mezcla de benceno-tolueno y se comparó la curva reportada con la obtenida experimentalmente. La tercera etapa consistió en la construcción del diagrama liquido-vapor utilizando para ello las ecuaciones (14 y 15) y posteriormente la aplicación del método McCabe-Thiele para una composición del 98% de citral. Por último se hizo la destilación fraccionada a presión reducida para el aceite esencial de limonaria en el equipo (*B/R Instrument 800 - High Efficiency Micro Distillation*), para obtener esta concentración de citral.

$$\alpha = \frac{(1-x)y}{(1-y)x} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$y = \frac{\alpha x}{(1+(\alpha-1)x)} \quad \text{Ecuación 15}$$

### 3.1 Extracción del aceite esencial de limonaria y su identificación

Para la extracción del aceite esencial de limonaria se pesaron 82 kg de material vegetal sembrado en el complejo Cenivam de la universidad industrial de Santander, se dejó secar un día y se procedió a picar todo el material obteniéndose un peso de 68 kg de limonaria picada, luego se introdujo el material vegetal picado en un alambique de acero inoxidable de 100 kg capacidad (Figura 1) y se destiló por arrastre con vapor a una presión de 40 psi durante 2 horas y media.

La identificación del aceite esencial se realizó por medio de los índices de Kovàts. Los índices de Kovàts se calcularon teniendo en cuenta los tiempos de retención de una serie homóloga de patrones de hidrocarburos desde C<sub>10</sub> hasta C<sub>25</sub>, que se corrieron en el GC bajo las mismas condiciones operacionales que los aceites esenciales.

La ecuación que se usó fue:

$$I_k = 100n + 100 \left[ \frac{t_{Rk} - t_{Rn}}{t_{Rn+1} - t_{Rn}} \right] \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

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

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

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

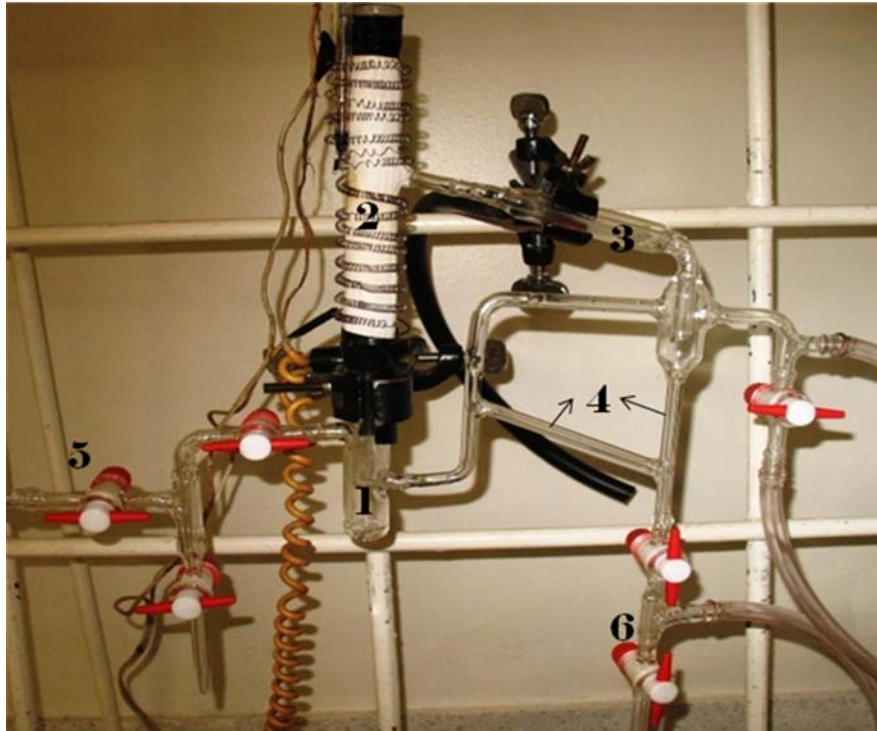
$t_{Rx}$ : *Tiempo de retención del compuesto de interés;*

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

El Cromatógrafo que se utilizó fue un equipo *Agilent Technologies 6890 Plus Series GC System* acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5973 Network, Mass Selectivity Detector*, equipado con un puerto de inyección *split/splitless* (250 °C, relación de *split* 30:1), un inyector automático *Agilent Technologies 7893* y un *autosampler Agilent Technologies 7863 Series*. La columna empleada fue una columna capilar apolar DB5-MS (*J&W Scientific Folsom, CA, EE.UU*) de 60 m x 0.25 mm, D.I x 0,25 m,  $d_f$ , con fase estacionaria de 5%-fenil-poli(metilsiloxano). El gas de arrastre empleado fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 16.47 psi. La temperatura del horno se programó de 45 °C (5 min) @4 °C/min hasta 150 °C (2 min) @5 °C/min hasta 250 °C (5 min) @ 10 °C/min hasta 275 °C (15 min). Los espectros de masas fueron obtenidos por impacto con electrones (EI) con energía de 70 eV. Las temperaturas de la cámara de ionización y de la línea de transferencia se mantuvieron a 230 °C y 285 °C respectivamente. Los espectros de masas y corrientes iónicas reconstruidas (TIC) fueron obtenidos en un cuadrupolo, por medio de barrido automático de frecuencia (*full scan*), en el rango de masas de  $m/z$  40-350. Los datos cromatográficos fueron adquiridos y procesados con el sistema de datos *Hewlet-Packard MSChemStation* que incluye bases de datos *QuadLib2004 (Adams)*, *NIST* versión 2005 y *Wiley* 2002.

### 3.2. Construcción de la Curva de Equilibrio Líquido-Vapor

Para la construcción de la curva de equilibrio líquido-vapor se utilizó el equipo de la figura 7.



**Figura 7.** Montaje de Equilibrio Líquido-vapor (ELV).

Este aparato consta de 5 partes:

1. Reservorio de la muestra a destilar.
2. Espacio de cabeza.
3. Condensador.
4. Capilares de Recirculación del destilado.
5. Salida de la fracción del líquido.
6. Salida de la fracción del vapor.
7. Baños termostáticos.
8. Bomba de alto vacío.

El equipo de ELV funciona de la siguiente manera: primero se ajusta la presión a trabajar; para ello se prende la bomba de vacío y con una llave que posee, se abre o se cierra hasta lograr la presión deseada que es medida por medio de un manómetro. Luego se eleva la temperatura en el reservorio por medio de una chaqueta de calentamiento, se controla la temperatura por medio de un baño termostático.

El vapor formado por este calentamiento pasa por el espacio de cabeza evitando cualquier condensación parcial. Para evitar esto, se tiene una resistencia conectada a un controlador de temperatura, llegando al condensador. El destilado pasa por los capilares volviendo al reservorio y así circula por el equipo. Una vez se llega al equilibrio, que para este caso se asumió cuando se alcanzaba una velocidad de destilación de 10 gotas/min, se toman las fracciones tanto de líquido como de vapor por medio de las llaves que se encuentran en las salidas 5 y 6 respectivamente.

### **3.2.1. Calibración del equipo de equilibrio liquido-vapor**

Para la comprobación del funcionamiento de este equipo se realizó la curva de equilibrio liquido-vapor para una mezcla de benceno-tolueno. Para ello se utilizaron diferentes mezclas de composición conocida (tabla 2) y se tomaron 4 mL de mezcla y se introdujeron en el reservorio. Se cerró el sistema y por medio de 2 termocuplas (*Sper Scientific 2 channel thermometer*), se midió la temperatura, que era controlada por medio de un baño termostático tanto en el espacio de cabeza como en el reservorio. Se ajustó la presión y se empezó a elevar la temperatura. Para evitar las condensaciones parciales en el espacio de cabeza se utilizó una resistencia conectada a un controlador de temperatura DIGI-SENSE (*Cole Palmer Instrument Company*) y esta temperatura se mantuvo 30° por encima de la temperatura del reservorio. Una vez alcanzada la temperatura 10°C por debajo de la temperatura de ebullición, se calentó lentamente hasta alcanzar una

velocidad de destilación de 10 gotas/min. Cuando se consiguió esta velocidad se dejó el sistema en recirculación por un tiempo de 10 min. Pasado este tiempo se recolectaron las fracciones de líquido y vapor.

**Tabla 2.** Relación teórica [30] entre las mezclas de benceno-tolueno y la temperatura de ebullición.

<b>Relación molar Benceno : Tolueno</b>	<b>T<sub>eb</sub>* (°C)</b>
34:76	99
44:66	96
64:46	90
74:36	87
84:26	84
* Perry's Chemical Engineers' Handbook	

### 3.2.2. Análisis de las fracciones Líquido-vapor de benceno-tolueno

Obtenidas las fracciones se procedió a su análisis por medio de cromatografía de gases en el equipo *Agilent Technologies 6890 Plus Series GC System* acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies MSD 5973 Inert XL Mass Selective Detector* descrito en la sección 3.1 cambiando los siguientes parámetros: Relación de reflujo *Split* 50:1, El proceso de separación de los analitos se llevó a cabo en una columna capilar polar DB-WAX (*J&W Scientific Folsom, CA, EE.UU*), con fase estacionaria entrecruzada e inmovilizada de poli(etilenglicol) de 60 m x 0,25 mm D.I. x 0,25 m, d<sub>f</sub>.

El gas de arrastre utilizado fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de columna de 20,15 psi. La temperatura del horno se programó desde 45 °C (10 min) @ 10 °C/min hasta 200 °C (10 min).

### 3.2.3. Construcción de la curva de equilibrio liquido-vapor del aceite esencial de limonaria

Para la construcción de la curva de equilibrio del aceite esencial de limonaria se obtuvieron fracciones de diferente concentración de citral para que cubriera un rango amplio en la curva de equilibrio. Y eliminar la concentración de algunos componentes del aceite esencial como linalol, mirceno entre otros. Esto es con el fin de facilitar la obtención de la curva de equilibrio líquido-vapor, debido a que el aceite esencial es una mezcla multicomponente se hace necesario esta eliminación de sustancias que pueden interferir en el equilibrio liquido-vapor. Para obtener estas fracciones se hizo una destilación fraccionada del aceite esencial de limonaria a presión reducida por medio del montaje de la figura 7 equipado con una columna Vigreux de 20 cm. Se destiló entre 17.73 gr – 20.14gr a una presión entre 4.2 y 4.8 torr obteniéndose los resultados de las tablas 3 y 4.

**Tabla 3.** Primer fraccionamiento del aceite esencial de limonaria

Destilación Fraccionada 1 (DF1)	Fracción 1 (DF1F1)	Fracción 2 (DF1F2)	Fondo (FD1)
Temperatura cabeza de destilación	72°C – 76°C	92°C – 96°C	N/A
Temperatura columna	38°C – 44°C	70° - 82°C	N/A
Peso	6.55 g	11.88 g	2.39 g

**Tabla 4.** Segundo fraccionamiento del aceite esencial de limonaria

Destilación Fraccionada 2 (DF2)	Fracción 1 (DF2F1)	Fracción 2 (DF2F2)	Fondo (FD2)
Temperatura cabeza de destilación	60°C - 64°C	92°C - 96°C	N/A
Temperatura columna	38°C – 40°C	76° - 88°C	N/A
Peso	4.13g	12.44 g	2.01 g

Estas fracciones reportadas anteriormente se almacenaron para su análisis cromatográfico. Sin embargo, fueron necesarias otras destilaciones para lograr obtener fracciones con variaciones en su concentración. Destilaciones simples a presión reducida arrojaron concentraciones de citral bajas ya que el fondo de las fracciones anteriores no se pudo utilizar para la construcción de la curva debido a su alta viscosidad.

#### **3.2.4. Análisis Cromatográfico de las fracciones obtenidas**

Para el análisis cromatográfico fue empleada la técnica de cromatografía de gases acoplada a un detector selectivo de masas en una columna apolar. La cuantificación se realizó por el método de estándar externo utilizando para ello un patrón de citral al 95%.

El equipo utilizado fue un equipo *Agilent Technologies 5890 Plus Series GC System* con detector FID, equipado con un puerto de inyección *split/splitless* (250 °C, relación de *split* 30:1), un inyector automático *Agilent Technologies 7893* y un *autosampler Agilent Technologies 7863 Series*.

La columna de separación fue capilar polar DB-Wax (*J&W Scientific Folsom, CA, EE.UU*) de 60 m x 0.25 mm, D.I x 0,25 m,  $d_f$ , con fase estacionaria entrecruzada e inmovilizada de poli(etilenglicol). El gas de arrastre empleado fue helio, con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 16.47 psi. La temperatura del horno se programó de 45 °C (10 min) @3 °C/min hasta 220 °C (15 min). Los datos fueron adquiridos y procesados en el sistema *ChemStation* HP 5890. Para la curva de calibración se prepararon soluciones de concentraciones a saber: 7500, 10000, 12500, 15000, 18000 y 21000 ppm. Se graficó el área cromatográfica *versus* la concentración respectiva. Las fracciones a cuantificar fueron corridas bajo las mismas condiciones operacionales.

Una vez cuantificadas se procedió a utilizar estas fracciones en el equipo de ELV y se obtuvieron las composiciones de líquido-vapor del citral en el aceite esencial de limonaria siguiendo con el procedimiento descrito en la sección 3.2.2 para benceno-tolueno a una presión de 4.6 torr y se cuantificaron estas fracciones por medio del estándar externo descrito anteriormente.

### **3.2.5. Determinación de la volatilidad relativa del citral**

Para hallar la volatilidad relativa del citral se utilizó la ecuación 14. Una vez obtenidos se procedió a hallar el promedio de estos datos y con el promedio de la volatilidad relativa se realizó la curva de equilibrio líquido-vapor para el citral.

### **3.3. Aplicación del método de McCabe-Thiele.**

Con la curva de equilibrio hecha se procedió a la aplicación del método de McCabe-Thiele para hallar el número de platos teóricos para obtener una cantidad del 98% de citral a partir del aceite esencial de *Cymbopogon citratus*. Para ello se procedió de la siguiente manera: primero se ubica la composición que se desee obtener y en este caso es 0.98 de citral.

Este sería el  $X_d$ . Este punto se une por medio de una línea al punto  $X_f$  que es la alimentación o el punto de la composición de citral que se va a destilar. Luego de obtener la línea trazada se halla el intercepto con el eje Y, con el cual se halla el reflujo mínimo con la ecuación (17). Con el valor hallado de reflujo mínimo se procedió a encontrar el reflujo operacional  $R_{op}$  el cual se halla multiplicando el reflujo mínimo por un factor operacional de 1.5 como lo muestra la ecuación (18). Con este valor se calculó el nuevo valor de la intersección en el eje Y, con la ecuación 15. Al obtener la nueva línea de operación trazada se procede determinar el número de etapas teóricas trazando líneas paralelas a los ejes X y Y desde el punto  $X_d$  hasta la intersección entre la curva de equilibrio con la línea de operación pasando por el punto  $X_f$ , siempre tocándolas de tal manera que se forma una especie de escalera como se muestra en la figura 6. El número de escalones es el número de platos teóricos requeridos para la separación del compuesto deseado al reflujo operacional dado. En este proyecto para una separación del 98%.

$$R(\text{min}) = (XD/y)-1 \quad \text{Ecuación 17.}$$

$$R(\text{óp.})= F*R(\text{min}) \quad \text{Ecuación 18.}$$

### 3.4 Destilación Fraccionada a Presión Reducida

Con base en el número de platos teóricos obtenidos se realizó la destilación fraccionada a presión reducida con el fin de obtener la cantidad de citral estipulada en la sección anterior (98%) en un equipo (*B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation*) con columna de 30 etapas teóricas. Figura 8.



**Figura 8.** Destilador (*B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation*)

Para ello se utilizó la misma presión que se usó para la curva de equilibrio líquido-vapor (4.6 Torr). Se tomó una cantidad de 15 g de aceite esencial de limonaria y se obtuvieron las 2 fracciones mostradas en la tabla 5.

Con el fin de comprobar la validez de los resultados obtenidos en la destilación, se desarrolló una prueba confirmatoria la cual consistió en hacer una destilación bajo las mismas condiciones tomando 20 g de aceite esencial. Los resultados se muestran en la tabla 6.

**Tabla 5.** Resultados de la destilación en el equipo  
(*B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation*). (*Df1*)

Destilación Fraccionada ( <i>Df1</i> )	Fracción 1 ( <i>Df1F1</i> )	Fracción 2 ( <i>Df1F2</i> )
Temperatura cabeza de destilación	96°C	107°C
Temperatura columna	32°	48°C
Peso	1.23 g	8.29 g

**Tabla 6.** Resultados de la destilación en el equipo  
(*B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation*) (*Df2*).

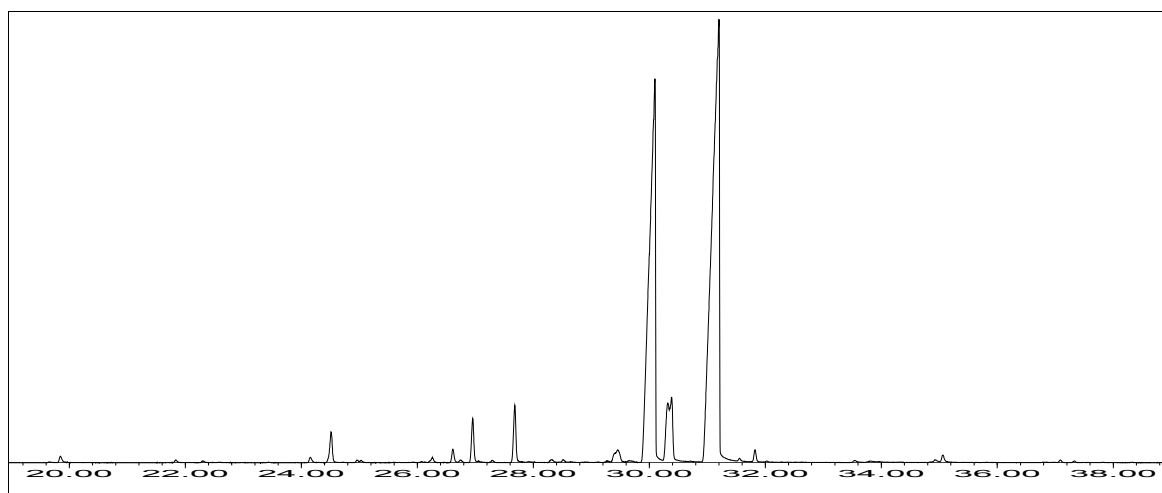
Destilación Fraccionada ( <i>Df2</i> )	Fracción 1 ( <i>DF2F1</i> )	Fracción 2 ( <i>DF2F2</i> )
Temperatura cabeza de destilación	100°C	111°C
Temperatura columna	35°	48°C
Peso	3.63 g	14.39 g

Una vez obtenidas estas fracciones se identificaron y se cuantificaron por cromatografía de gases siguiendo la metodología de la sección 2.2.4.

## 4. ANALISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Obtención del aceite esencial de limonaria y su identificación

Se obtuvo una cantidad de 304.55 g de aceite esencial para un rendimiento de 0.447% y su identificación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas se encuentra registrada en la tabla 7, según su orden de elución en la columna DB5-MS junto con los índices de retención y cantidad relativa (%); así mismo en la figura 9 se observa el perfil cromatográfico.



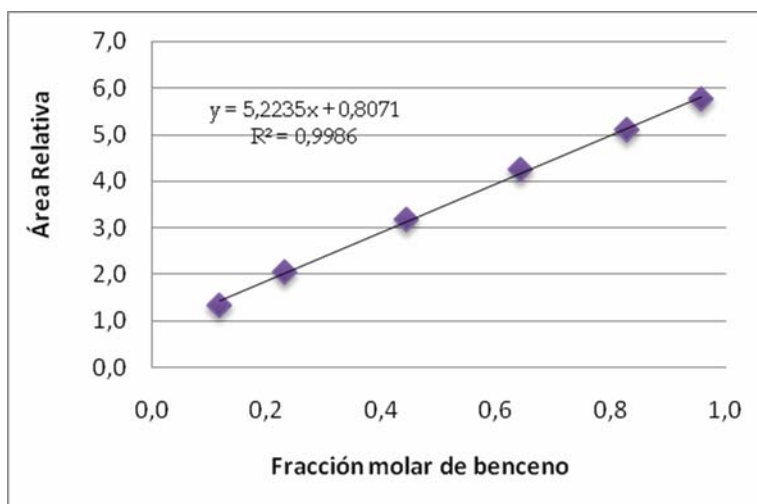
**Figura 9.** Perfil cromatográfico del aceite esencial de limonaria.

**Tabla 7.** Composición del aceite esencial de limonaria.

Nº Pico	Tiempo de retención (min)	Área	%, cantidad relativa	índice de Kovàts (Ik-DB-5)	Compuesto
1	19.85	156683	15.34	993	Mirceno
2	21.84	2032798	1.37	1034	$\beta$ -(Z)-Ocimeno
3	22.31	1447953	1.19	1045	$\beta$ -(E)- Ocimeno
4	24.16	133878	0,47	1090	6,7-Epoximirceno
5	24.52	776737	2.27	1101	Linalol
6	26.26	122962	0.43	1115	fotocitral
7	26.61	338448	-	NI	NI
8	26.96	1101632	1.01	1163	cis-Verbenol
9	27.68	1442432	2.61	1182	Verbenona
10	29.46	308982	1.267	1207	Nerol
11	<b>30.10</b>	<b>9658970</b>	<b>27.70</b>	<b>1245</b>	<b>Neral</b>
12	30.32	1479987	5,15	1251	Geraniol
13	30.39	1636712	0.66	1253	Geraniol
14	<b>31.20</b>	<b>11079529</b>	<b>34.65</b>	<b>1275</b>	<b>Geranial</b>
15	31.83	306749	0.84	1292	<2>Undecanona
16	34.93	3272798	0.19	1373	Propanoato de Geranilo
17	35.06	177906	0,62	1376	acetato de Geranilo

## 4.2 Diagrama de Equilibrio líquido-vapor de benceno-tolueno

Para la cuantificación de las fracciones de benceno y tolueno se utilizó la curva de calibración de la figura 10.



**Figura 10.** Curva de calibración benceno

Las composiciones obtenidas de las fracciones de benceno se pueden observar en la tabla 8 resaltándose entre los resultados la similitud entre las temperaturas experimentales con las temperaturas reportadas en la literatura.

**Tabla 8.** Composiciones en equilibrio de las mezclas de benceno y tolueno.

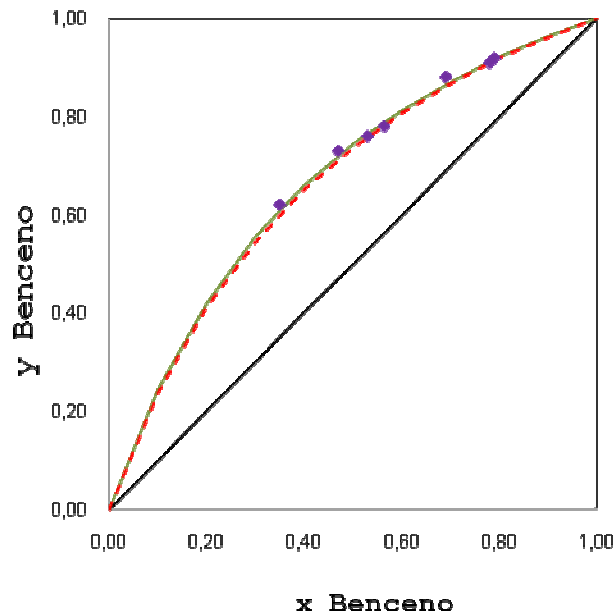
Mezcla <sup>*</sup>	T <sub>Experimental</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> <sup>**</sup> (°C)	Fracción molar benceno	
			Fase Líquida	Fase Vapor
<b>34:76</b>	100 – 101	99	0,35	0,62
<b>44:66</b>	97 – 98	96	0,47	0,72
<b>64:46</b>	90 – 91	90	0,53	0,76
	89 – 90		0,56	0,78
<b>74:36</b>	86 – 87	87	0,70	0,87
<b>84:26</b>	83 – 84	84	0,78	0,91
	84 – 85		0,79	0,92
* Relación molar benceno : tolueno				
** Perry's Chemical Engineers' Handbook				

Utilizando la ecuación 14 y con los datos obtenidos anteriormente de las composiciones líquido-vapor de benceno (tabla 9) se calcularon la volatilidad relativa y el porcentaje de error teniendo en cuenta que el valor teórico es de 2.9 [38].

**Tabla 9.** Datos obtenidos de las composiciones líquido-vapor para la mezcla benceno-tolueno.

Fracción molar benceno		Volatilidad
Fase Líquida	Fase Vapor	Relativa $\alpha$
0,35	0,62	3,0
0,47	0,73	3,1
0,53	0,76	2,8
0,56	0,78	2,7
0,69	0,88	3,3
0,78	0,91	2,9
0,79	0,92	3,1
$\alpha_{\text{prom}} \pm \text{SD}$		$3,0 \pm 0,2$
% CV		6,4
% Error		2,6

El valor promedio de la volatilidad relativa se reemplazó en la ecuación (15) y se obtuvieron los puntos para graficar el diagrama de equilibrio líquido-vapor. Este diagrama se puede ver en la figura 11.



**Figura 11.** Curva de equilibrio líquido – vapor para el sistema binario de benceno y tolueno a 1 atm. Datos obtenidos experimentalmente ( ), curva graficada a partir de la volatilidad relativa promedio experimental ( - - - ) y curva calculada a partir de la volatilidad relativa reportada del benceno ( ). (  $x$ : fracción molar de la fase líquida,  $y$ : fracción molar de la fase vapor).

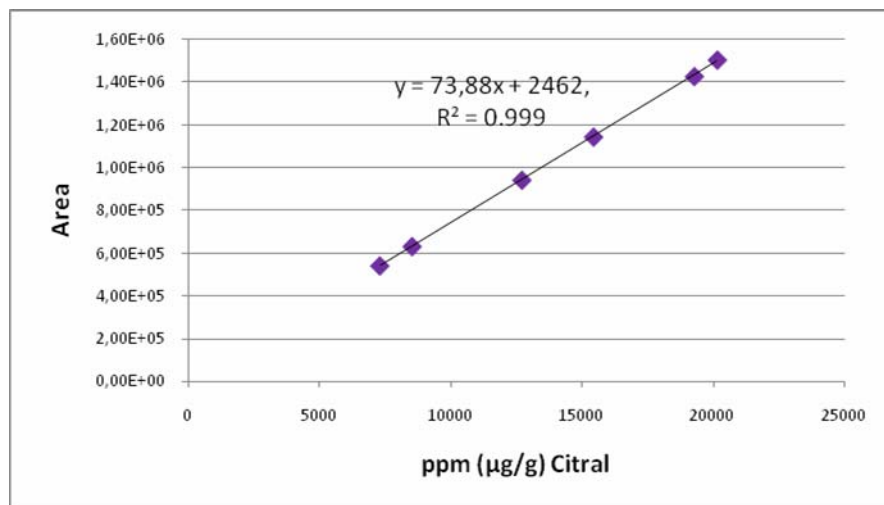
En la tabla 9 se observa que el porcentaje de error calculado para la volatilidad relativa de estos datos es de 2.6% y su coeficiente de varianza es menor del 10% lo cual indica que con los datos obtenidos y el método a utilizar son confiables.

En conclusión, el montaje ELV que se utilizó para la curva de equilibrio líquido-vapor para la mezcla benceno-tolueno, es confiable para la realización del diagrama líquido- vapor para el sistema del aceite esencial de limonaria.

### 4.3 Diagrama de equilibrio líquido-vapor para el citral en el aceite esencial de limonaria.

#### 4.3.1 Fraccionamiento del aceite esencial de limonaria.

Se obtuvieron 6 fracciones del aceite esencial de limonaria cuyas concentraciones fueron diferentes (tabla 11). Para hallar dichas concentraciones se utilizó la curva de calibración de la figura 12.



**Figura 12.** Curva de calibración para la cuantificación de citral en las fracciones obtenidas del aceite esencial de *Cymbopogon citratus*. Columna DB-Wax (60m). Detector de ionización en llama (FID).

La cuantificación del citral por cromatografía de gases GC se realizó teniendo en cuenta la mezcla de los isómeros neral y geranial. Para cuantificar, se utilizó un patrón de citral que contenía 37% de neral y 65% de geranial.

En el cromatograma de la figura 13 se observa que los isómeros de citral se separan en dos picos bien definidos, por lo tanto, cada isómero posee su área y para su cuantificación fue necesario sumar las áreas; de esta manera se puede hallar la concentración de citral por medio de la curva de calibración.

En la tabla 10 se muestra la proporción neral/ geranial en el aceite esencial y cada una de las fracciones. En la tabla 10 se observa que esta proporción se mantuvo constante lo cual indica que posiblemente no hubo alguna conversión térmica entre neral y geranial durante la destilación.

**Tabla 10.** Proporción entre los isómeros neral y geranial.

Muestra	Neral	Geranial	Neral/Geranial
<b>AELIM*</b>	<b>514908</b>	<b>562061</b>	<b>0.9</b>
<b>DS1</b>	<b>668719</b>	<b>753847</b>	<b>0.9</b>
<b>DS2</b>	<b>421070</b>	<b>566024</b>	<b>0.7</b>
<b>DF1</b>	<b>812674</b>	<b>931094</b>	<b>0.9</b>
<b>DF2</b>	<b>520488</b>	<b>593237</b>	<b>0.9</b>
<b>DF3</b>	<b>920667</b>	<b>1124230</b>	<b>0.8</b>
<b>DF4</b>	<b>596025</b>	<b>705180</b>	<b>0.9</b>
<b>* Aceite esencial de <i>Cymbopogon citratus</i> (LIMONARIA)</b>			

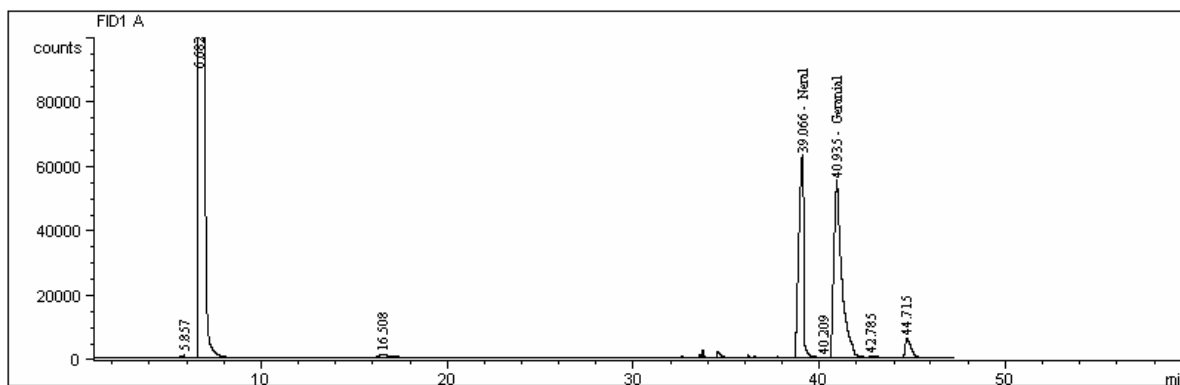
El nombre de cada una de las muestras viene dado de la siguiente manera:

La letra **D** hace referencia a la destilación, las letras **S** y **F** hacen referencia al tipo de destilación, es decir, **S** para una destilación simple y **F** para una destilación fraccionada y el número hace referencia al orden en que fueron hechas las destilaciones. Ejemplo: **DS1**: destilación simple 1, **DF1**: destilación fraccionada 1.

**Tabla 11.** Cantidades de citral obtenidas en las destilaciones previas.

Muestra	Fracción en peso de citral g citral/g AE-limonaria
<b>AELIM*</b>	<b>0,36</b>
<b>DS1</b>	<b>0,40</b>
<b>DS2</b>	<b>0,20</b>
<b>DF1</b>	<b>0,56</b>
<b>DF2</b>	<b>0,39</b>
<b>DF3</b>	<b>0,76</b>
<b>DF4</b>	<b>0,46</b>
<b>*Aceite esencial de <i>Cymbopogon citratus</i> (LIMONARIA)</b>	

El perfil cromatográfico del aceite esencial de limonaria desterpenado por destilación fraccionada a presión reducida (4.6 torr). Columna DB-Wax (60m). Detector de ionización de llama (FID), se encuentra en la figura 13.



**Figura 13.** Perfil cromatográfico de las fracciones previas obtenidas

#### 4.3.2 Determinación de las composiciones en equilibrio de citral en el aceite esencial de limonaria.

Una vez obtenidas estas fracciones de citral en cantidades diferentes, se desarrolló la determinación de las composiciones líquido-vapor siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.3, con lo que se lograron los resultados de la tabla 12, en donde se encuentran las temperaturas y las composiciones en equilibrio.

**Tabla 12.** Fracciones de las fases vapor y líquido de citral en el aceite esencial de limonaria

Muestra	T <sub>eb.</sub> (°C)	Fracción en peso de Citral	
		Fase vapor	Fase líquida
DS1	92 - 95	0.59	0.47
DS2	92.5-96.5	0.42	0.32
DF1	94 - 97	0.54	0.45
DF2	94.5 – 99	0.74	0.62
DF3	99.5 - 104	0.92	0.88
DF4	93 - 97	0.87	0.79

La volatilidad relativa para los datos de las fracciones en equilibrio líquido-vapor se halló a partir de la ecuación (14) y se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 13.

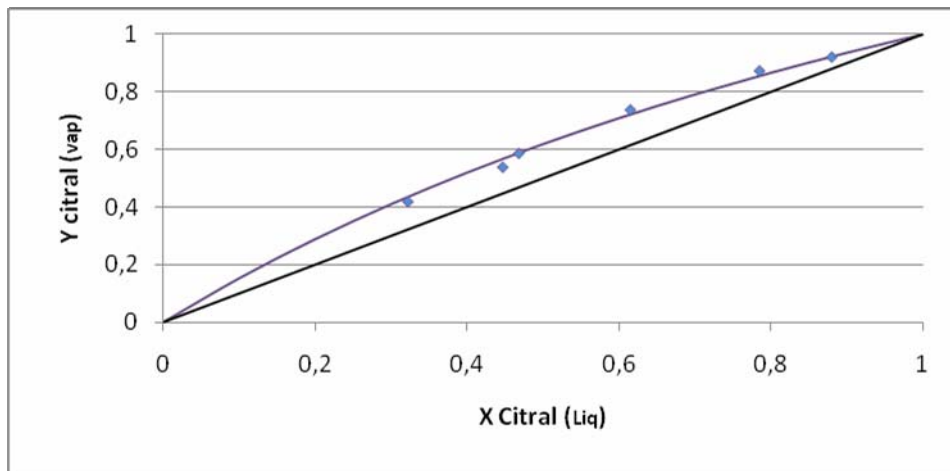
**Tabla 13.** Volatilidad relativa de las fracciones de citral.

Muestra	Fracción en peso de Citral		Volatilidad Relativa ( $\alpha$ )
	Fase vapor	Fase líquida	
<b>DS1</b>	0.59	0.47	1.52
<b>DS2</b>	0.42	0.32	1.61
<b>DF1</b>	0.54	0.45	1.44
<b>DF2</b>	0.74	0.62	1.75
<b>DF3</b>	0.92	0.88	1.86
<b>DF4</b>	0.87	0.79	1.55
	$\alpha_{prom}$	1.62 $\pm$ 0.15	
	%CV	9.6	

El coeficiente de variación para los datos de la volatilidad relativa  $\alpha$ , es de 9.6%, menor que el 10%, lo cual indica que los datos obtenidos son confiables.

Esto permite utilizar el valor del  $\alpha_{prom}$  como valor constante en el rango de temperatura en el cual fueron obtenidas las fracciones y graficar el diagrama de equilibrio líquido-vapor para el citral.

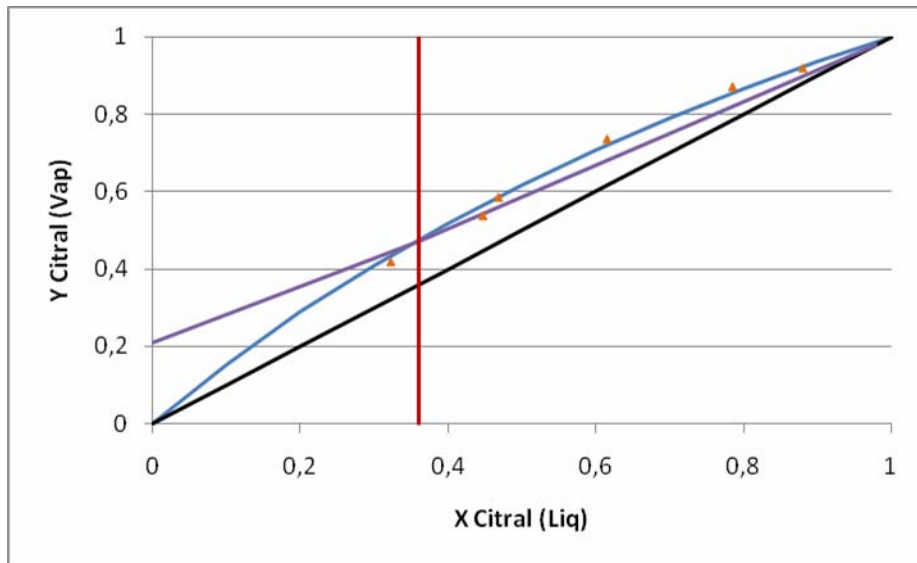
Utilizando la ecuación  $y = \alpha x / ((1 + (\alpha - 1) x))$  se calcularon los valores de  $y$  para los valores de  $x$  de 0 a 1, y se obtuvo el diagrama de la figura 14.



**Figura 14.** Diagrama de equilibrio líquido – vapor para el sistema Citral – aceite esencial a 4.6 torr. Datos obtenidos experimentalmente ( ) y curva graficada a partir de la volatilidad relativa promedio experimental ( ). ( x: fracción en peso de la fase líquida, y: fracción en peso de la fase vapor).

#### 4.3.3 Método de McCabe – Thiele

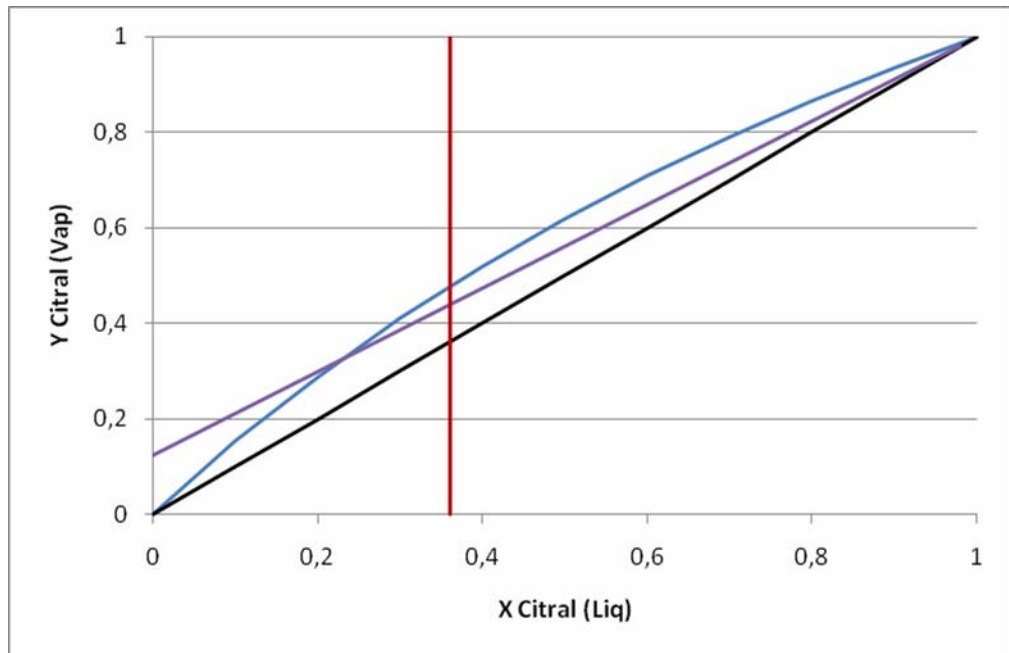
Una vez obtenido el diagrama de equilibrio líquido - vapor para el sistema Citral-Aceite esencial, se realizó el respectivo análisis gráfico por medio del método de McCabe – Thiele, utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.3. El aceite esencial del cual se aislaría el citral contenía una alimentación de 0.3608 g Citral/g AE. Con base en esta cantidad de citral y las condiciones de obtener un producto del 98% de citral se trazaron los puntos en el diagrama de equilibrio (figura 15).



**Figura 15.** Diagrama McCabe – Thiele,  $R = 1,6235$ . Relación de reflujo 4.57.

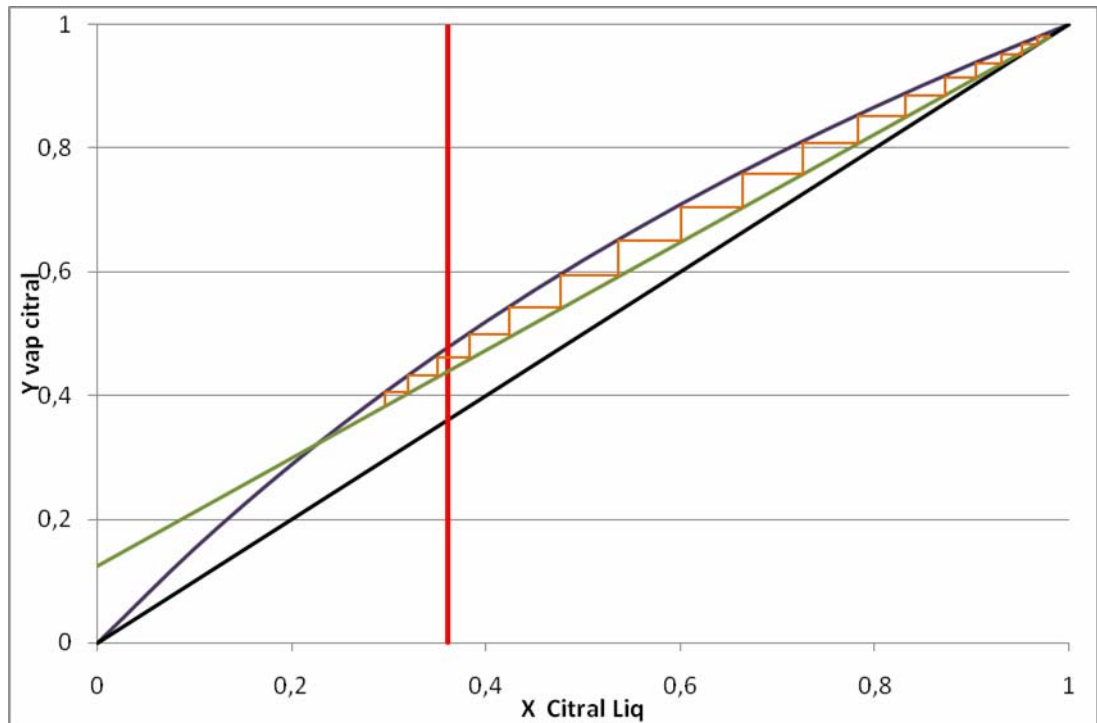
Con la recta (línea de operación de enriquecimiento) se determinó el valor de 0.217 para el punto de corte en el eje  $y$ . Con el valor de  $y$ , se halló el valor del reflujo mínimo  $R(\min)$  con la ecuación 17 obteniéndose un valor de 4.57. Para hallar el reflujo operacional se utilizó un factor  $F$  de 1.5. Reemplazando estos valores en la ecuación 18 se obtuvo un valor de 6.85 para el reflujo operacional y así determinar el número de etapas teóricas que se necesitan. Con el valor del reflujo operacional se calculó el nuevo punto de intersección con el eje  $y$  utilizando la ecuación 19. El nuevo punto de intersección o  $y_{(óp.)}$  fue de 0.125 quedando la línea de operación como se observa en la Figura 16

$$y_{(óp.)} = X_D/R_{(óp.)} + 1 \quad \text{Ecuación 19.}$$



**Figura 16.** Diagrama McCabe – Thiele,  $\alpha = 1,6235$ . Relación de reflujo 6.85.

Una vez trazada la línea de operación (—) se determinó el número de platos o etapas teóricas según la metodología descrita en la sección 3.3 se completó así el análisis gráfico de los datos por medio del método de McCabe – Thiele (Figura 17).



**Figura 17.** Diagrama McCabe – Thiele,  $R = 1,6235$ . Relación de reflujo 6.85.

Etapas teóricas requeridas para lograr una fracción con una concentración de 0,98 g Citral/g AE.

Según el análisis gráfico el número de platos o etapas teóricas para obtener el Citral aislado en un 98% por medios destilativos a partir de una alimentación de 36% de citral en el aceite esencial de limonaria (*Cymbopogon citratus*) es de 15 platos teóricos a una operación de reflujo operacional de 6.85.

#### 4.4 Destilación Fraccionada a presión reducida.

De acuerdo con los datos obtenidos del diagrama de equilibrio líquido – vapor de citral se estableció que es posible utilizar el equipo destilación fraccionada (*B/R Instrument 800 – High Efficiency Micro Distillation*) Figura 16, para aislar el citral

del aceite esencial de limonaria (*Cymbopogon citratus*) ya que se puede iniciar la destilación con la destilación como una primera etapa del proceso y continuar con el aislamiento de citral.

Se realizó la destilación con una presión igual a la presión utilizada para el diagrama de equilibrio líquido-vapor (4.6 Torr) para darle validez al número de etapas teóricas determinadas anteriormente en la sección 4.3.3. El resultado de esta destilación proporcionó 3 fracciones las cuales fueron F1 (fracción de componentes más volátiles), F2 (fracción rica en citral) y FD (fondo o residuo de la destilación).

En la tabla 14 se pueden observar las cantidades relativas de los compuestos mayoritarios identificados en cada una de las fracciones para la *Df1*.

En la tabla 15 se observan las cantidades relativas de los compuestos identificados en cada una de las fracciones para la *Df2*.

La destilación se llevó a cabo a una presión de 4.6 torr, se inicio con un calentamiento homogéneo y lento, hasta alcanzar una temperatura de 92°C en la cabeza de destilación y 22°C en la columna. A esta temperatura, se formó la 1ª gota; en ese momento se contabilizó un tiempo de equilibrio de 15 minutos y se recogió la 1ª fracción destilando de esta manera el aceite esencial de limonaria. La 1ª fracción se recogió a una temperatura de 96°C - 100°C en la cabeza de destilación y de 32° - 35°C en la columna de fraccionamiento. Cuando la temperatura cambió su valor se dejó de recoger la 1ª fracción.

Se continuó con el calentamiento hasta alcanzar una temperatura en la cabeza de destilación de 107°C - 111°C y de 48°C en la columna, debido a que a ésta temperatura se observó un goteo continuo indicando así la 2ª fracción, se contabilizó de nuevo el tiempo de equilibrio de 15 minutos y se recogió la fracción.

La destilación se terminó cuando la temperatura aumentó y el goteo disminuyó considerablemente. La destilación fraccionada a presión reducida del aceite esencial de limonaria tardó 3 horas y media.

**Tabla 14.** Cantidad relativa (%) de los componentes mayoritarios del aceite esencial de *Cymbopogon Citratus* y sus fracciones *Df1*.

Nº Pico	índice de Kovàts (Ik-DB-5)	Compuesto	Cantidad Relativa (%)			
			AELIM	F1	F2	FD
<b>1</b>	<b>993</b>	<b>Mirceno</b>	<b>15.34</b>	<b>82.63</b>	<b>3,07</b>	<b>-</b>
2	1034	$\beta$ -(Z)-Ocimeno	1.37	5.11	0,25	-
3	1045	$\beta$ -(E)-Ocimeno	1.19	2.70	0,18	-
4	1090	6,7-Epoximirceno	0,47	0.73	-	-
5	1101	Linalol	2.27	1.98	-	-
6	1115	fotocitral	0.43	0.68	0,21	0.27
7	1140	Iso-citral	-	0.91	0,30	0.78
8	1163	cis-Verbenol	1.01	2.38	-	-
9	1182	Verbenona	2.61	4.87	0.45	0.81
10	1207	Nerol	1.267	-	0.32	0.48
<b>11</b>	<b>1245</b>	<b>Neral</b>	<b>27.70</b>	<b>0.002</b> <b>2</b>	<b>39.81</b>	<b>20.85</b>
12	1251	Geraniol	5,15	-	1.69	1.11
13	1253	Geraniol	0.66	-	-	-
<b>14</b>	<b>1275</b>	<b>Geranial</b>	<b>34.65</b>	<b>0.003</b> <b>7</b>	<b>50.32</b>	<b>21.89</b>
15	1292	2-Undecanona	0.84	-	1.09	13,14
16	1373	propanoato de Geranilo	0.19	-	0.34	3.58
17	1376	acetato de Geranilo	0,62	-	1.14	3,78

**Tabla 15.** Cantidad relativa (%) de los componentes mayoritarios del aceite esencial de *Cymbopogon Citratus* y sus fracciones Df2.

N° Pico	índice de Kovàts (Ik-DB-5)	Compuesto	Cantidad Relativa (%)			
			AELIM	F1	F2	FD
<b>1</b>	<b>993</b>	<b>Mirceno</b>	<b>15.34</b>	<b>80.69</b>	<b>3.45</b>	<b>-</b>
2	1034	$\beta$ -(Z)-Ocimeno	1.37	4.99	-	-
3	1045	$\beta$ -(E)-Ocimeno	1.19	2.64	-	-
4	1090	6,7-Epoximirceno	0,47	0.71	-	-
5	1101	Linalol	2.27	1.04	-	-
6	1115	fotocitral	0.43	0.41	0.14	0.33
7	1140	isoocitral	-	2.62	0.15	-
8	1163	cis-Verbenol	1.01	0.25	-	-
9	1182	Verbenona	2.61	5.16	-	1.24
10	1207	Nerol	1.267	-	0.38	0.71
<b>11</b>	<b>1245</b>	<b>Neral</b>	<b>27.70</b>	<b>0.25</b>	<b>41.30</b>	<b>18.37</b>
12	1251	Geraniol	5,15	-	1.24	3.78
13	1253	Geraniol	0.66	-	-	-
<b>14</b>	<b>1275</b>	<b>Geranial</b>	<b>34.65</b>	<b>0.17</b>	<b>49.21</b>	<b>20.16</b>
15	1292	2-Undecanona	0.84	-	3.35	5.23
16	1373	propanoato de Geranilo	0.19	-	0.21	-
17	1376	acetato de Geranilo	0,62	-	1.84	0.44

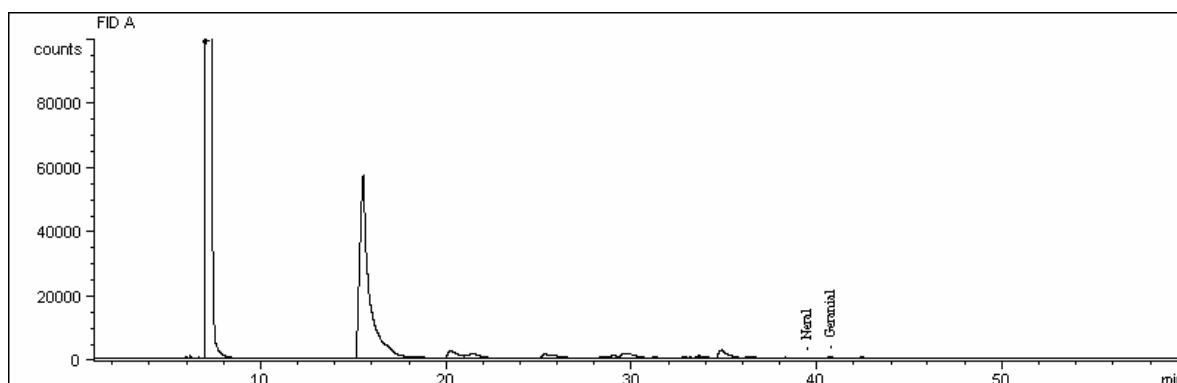
En las tablas 13 y 14 se muestra cómo la separación por medio de la destilación fraccionada es muy eficiente, al encontrar que la F1 contiene los compuestos más volátiles del aceite esencial de limonaria, tanto así que posiblemente algunos de ellos no se condensaron debido a su alta volatilidad, donde el mirceno es la sustancia que se encuentra como componente mayoritario con una cantidad relativa de 82.6% para *Df1* y 80.7% para la *Df2*. Cabe resaltar, que para las destilaciones *Df1* y *Df2* la fracción F1 pesó 1.23 g y 3.63 g respectivamente. Es una cantidad pequeña en comparación con los 14.93 g ó 19.86 g de aceite esencial que se tenía de alimentación para las destilaciones *Df1* y *Df2* respectivamente. Las temperaturas a las cuales se recogieron las fracciones fueron entre 96°C - 100°C en la cabeza de destilación y entre 32°C – 48°C en la columna de fraccionamiento.

Mirando la fracción 2 (F2) se obtuvo una cantidad de citral mayor que 90% en cantidad relativa. Sin embargo, al cuantificar por medio del estándar externo este proporciona una cantidad real del 96% de citral separado. Los compuestos volátiles anteriores, es decir, que pertenecen a la fracción F1, están por debajo del 5% para las dos destilaciones ya que los compuestos que se encuentran son mirceno, isocitral y fotocitral, mostrando así la separación total de las dos fracciones, la cantidad de citral para cada una de las destilaciones es de 8.29 g y 14.34 g para *Df1* y *Df2* respectivamente. Las temperaturas para esta fracción están entre 107°C – 111°C para la cabeza de destilación y 48°C en la columna de fraccionamiento.

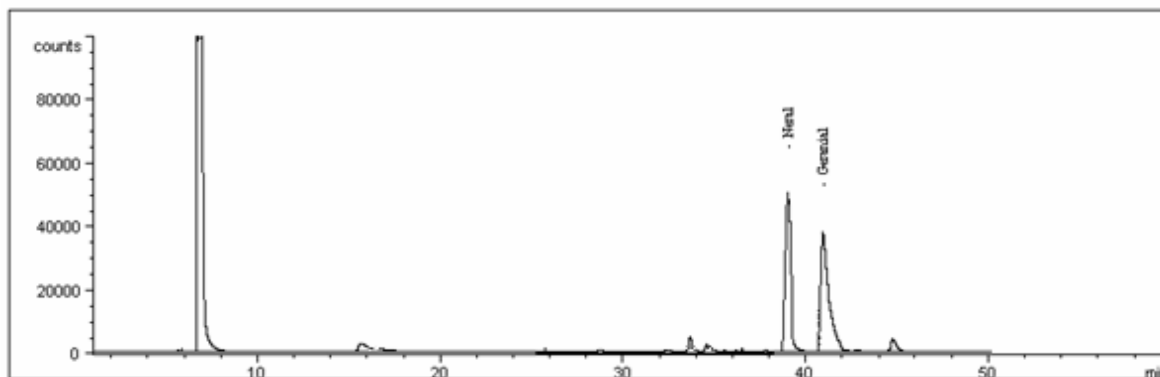
El fondo FD contiene una cantidad relativa de citral del 42.74% para *Df1* y de 38.53% para *Df2* mostrando la cantidad de citral que aun es posible separar optimizando el proceso de destilación.

El análisis de esta fracción es algo engorroso debido a la viscosidad que posee por el calentamiento realizado y la cantidad que quedó de residuo que fue de 3.46 g y de 2.48 g. La destilación tuvo una duración de 3 horas y media.

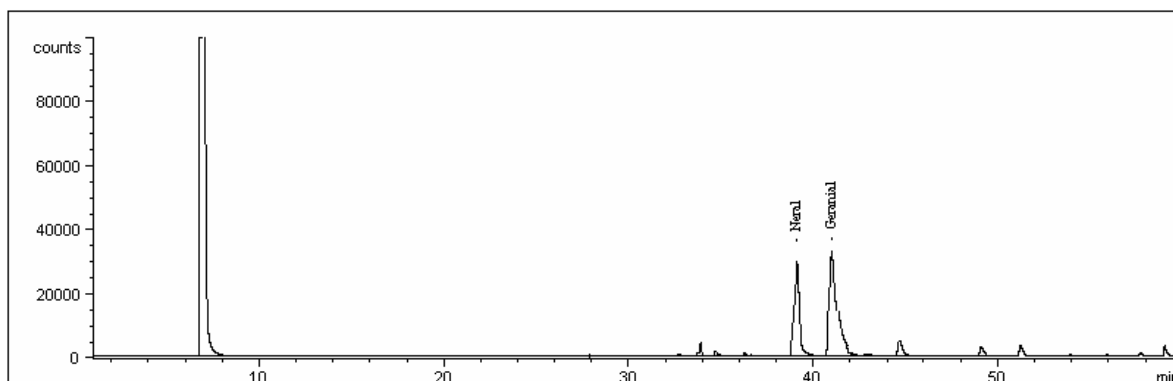
Para diferenciar bien estas fracciones se muestran los cromatogramas de cada una de las fracciones en donde se puede observar cómo van desapareciendo los más volátiles hasta que solo se observa el citral para la *Df1*, figura 18.



**Figura 18 A.** Perfil cromatográfico de la fracción F1



**Figura 18 B.** perfil cromatográfico de la fracción F2



**Figura 18 C.** Perfil cromatográfico del residuo FD.

En el cromatograma **A** se puede observar que la cantidad de citral no es detectable mientras que los más volátiles como el mirceno están en una cantidad muy grande, lo cual evidencian la separación de la fracción volátil con la fracción de citral.

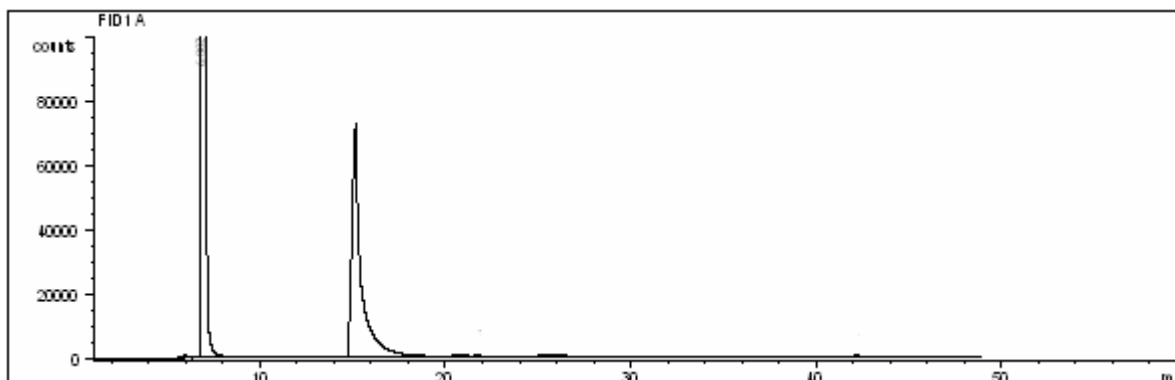
En el cromatograma **B** la cantidad de mirceno disminuye significativamente mientras que el citral aumenta en gran cantidad identificándose bien las 2 fracciones principales del aceite esencial de limonaria y que sin embargo hay residuos de la fracción F1.

Es relevante el hecho de que el nerol y geraniol se hayan detectado en la fracción 2 y en el fondo, en una cantidad muy pequeña, esto es posiblemente por una oxidación de estos alcoholes a sus respectivos aldehídos neral y geraniol.

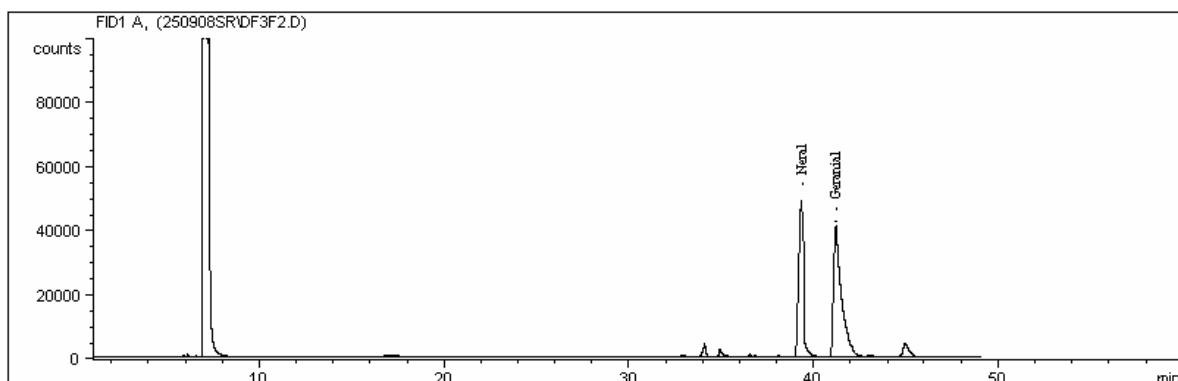
En el cromatograma **C** se observa cómo en el fondo de la destilación aún queda gran cantidad de citral por extraer. Sin embargo, se comprobó y se midió la capacidad de separación de la columna que se empleó en esta destilación.

El pico que aparece en todos los cromatogramas con un tiempo de retención de 8 min es el pico del solvente que en este caso es el diclorometano.

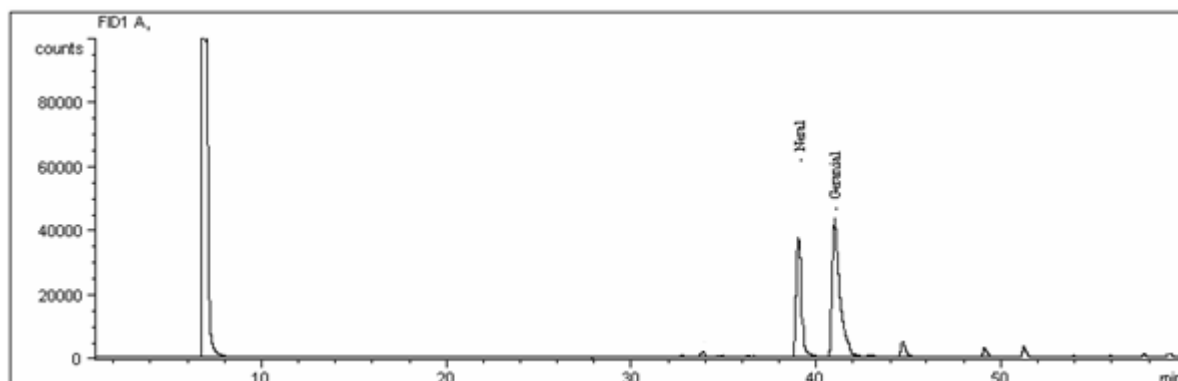
Los cromatogramas de la destilación *Df2* se observan en la figura 19.



**Figura 19 A.** perfil cromatográfico de la fracción F1



**Figura 19 B.** perfil cromatográfico de la fracción F2



**Figura 19 C.** perfil cromatográfico de la fracción FD

En el cromatograma de la figura **19 A** se puede observar que la cantidad de citral es muy pequeña con tendencia a cero mientras que los más volátiles como el mirceno, fotocitral entre otros están en una cantidad grande, lo cual permite ver la separación de la fracción volátil de la fracción de citral.

En el cromatograma **19 B** la cantidad de mirceno disminuye hasta el punto que no fue posible su detección, mientras que el citral aumenta en gran cantidad alcanzando una cantidad relativa mayor que 90%.

En la figura **19 C** Al igual que en la destilación anterior aun hay citral sin extraer; sin embargo se logró separar una cantidad significativa.

Para determinar la cantidad real de citral se utilizó la cuantificación por estándar externo debido a que la cantidad relativa es una estimación y no necesariamente la cantidad verdadera de una sustancia en una mezcla. Esta cuantificación arrojó una cantidad de citral para cada fracción y estos resultados se muestran en la tabla 16.

**Tabla 16.** Cuantificación de citral en cada una de las fracciones obtenidas.

Fracción	<i>Df1</i>	<i>Df2</i>
	g Citral*/g AE.	g Citral*/g AE.
AELIM	0.36	0.36
F1	< 0.01	< 0.5
F2	0.96	0.95
FD	0.44	0.40

\*Cantidad de los isómeros neral + geranial.

Esto indica que la cantidad de citral aislado es de casi un 96%, y aunque no se alcanzó la meta propuesta del 98%, se lograron varios aspectos importantes.

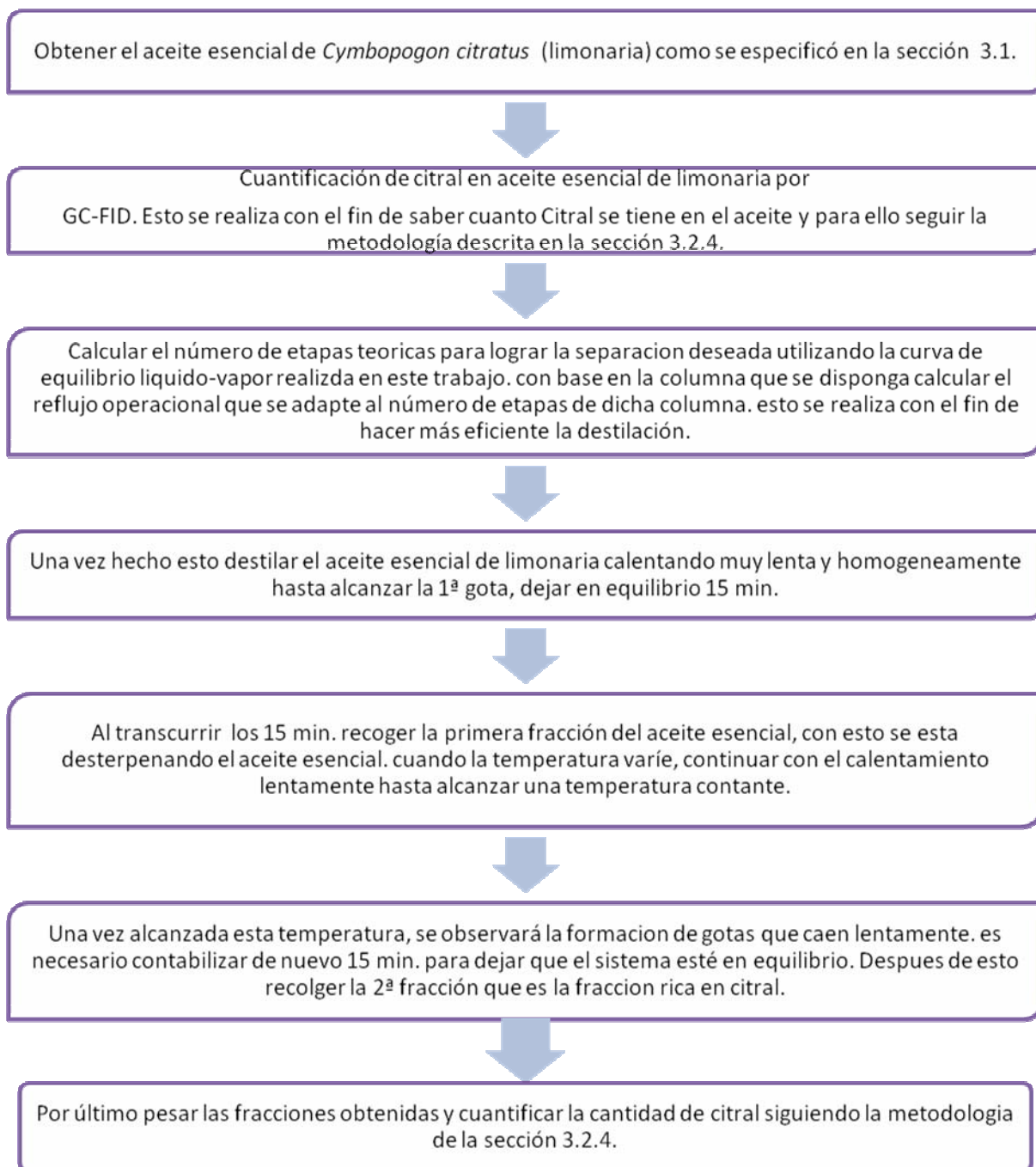
Primero construir el diagrama de equilibrio liquido-vapor para el aceite esencial de limonaria. También se logró obtener una cantidad de citral al 96% de pureza y por último se recopiló información para obtener el citral en un 98% de pureza y para ello el procedimiento seguido es el mostrado por medio de un diagrama de flujo (figura 19), y en el que se explica que es posible llegar a aislar el citral del aceite esencial de limonaria en el que está en un 36% a una fracción rica en citral del 98%.

El porcentaje de recuperación se determinó conociendo la cantidad de aceite esencial destilado y las cantidades de citral obtenidas con su porcentaje. Por lo tanto el porcentaje de recuperación para 14.93g de aceite esencial en el que se recolectaron 8.29g al 98% de pureza es de 55.5% para *Df1*, sin embargo el porcentaje de recuperación para la destilación *Df2* fue de 72.5%.

Es un valor relativamente alto teniendo en cuenta que el citral está en el aceite esencial de limonaria es de 86%, este rendimiento se puede mejorar si se optimiza el proceso, es decir, evitar al máximo la excesiva formación de arrastre, la mala distribución del vapor, cortocircuito, goteo, o anegamiento de líquido.

Estos errores mencionados anteriormente pueden darse debido a la columna utilizada, ya que la diferencia entre el número de etapas teóricas entre la columna utilizada y la columna es de 15 etapas lo cual es grande y provoca dichos errores.

Por este motivo para una mayor eficacia en la separación se prefiere usar una columna con un número de platos, mayor que el requerido pero cercano al necesitado para lograr una mejor separación.



**Figura 20.** Diagrama de flujo de pasos a seguir para la separación de citral del aceite esencial de limonaria.

Es importante resaltar que por medios destilativos se logró conseguir una cantidad de citral muy elevada. Por otra parte en el fondo quedó bastante cantidad de citral 44% lo cual permite pensar en la posibilidad de buscar una manera de disminuir esta cantidad, aunque podría esperarse el efecto contrario debido a que en la destilación podría arrastrar compuestos que están en el fondo como lo son la <2> undecanona, propanoato de geranilo y acetato de geranilo entre otros, aumentando su concentración en la fracción y así disminuyendo la cantidad de citral.

Por otra parte se consiguió obtener citral a una concentración del 96% a un flujo operacional alto el cual no es favorable debido a que la relación de reflujo está definida como la relación entre el destilado que se remueve de la columna y el destilado que retorna a ella y así, la línea de operación de enriquecimiento se igualaba con la línea  $y = x$ , es decir, un reflujo alto hace que se requiera un menor número de platos teóricos para la separación, haciendo que la distancia entre el número de platos ideales y reales se haga mas grande, disminuyendo la eficacia global de los platos reales. Sin embargo, se logró la separación de citral en un porcentaje elevado de pureza posiblemente debido a una disminución en la presión de vapor.

Para evitar este problema se requiere una relación de reflujo menor que indica que la porción de destilado que es removida del sistema es mayor y por lo tanto se disminuye la cantidad de destilado que retorna a la columna, disminuyendo la cantidad de líquido que interacciona con el vapor que sube por la columna, eliminando así el goteo o anegamiento del líquido. Sin embargo, esto es posible ya que en el equipo empleado el reflujo es regulado por el operador y no siempre es posible alcanzar el mismo reflujo ya que este se controla por medio de una llave que se cierra y se abre en cualquier momento del proceso.

Para este reflujo se abría la válvula un número constante de vueltas (4) cada vez que se producía una saturación evidenciada por un burbujeo el cual se dejaba por un tiempo de equilibrio de 15 minutos.

El método de McCabe-Thiele se aplicó para una alimentación XD de 0.36 % por tanto fue necesario un reflujo alto, es por ende que se podría tomar una fracción intermedia y de allí partir para una nueva destilación. De tal manera que se pueda usar un reflujo operacional menor y así utilizar un mayor número de etapas teóricas y hacer mas eficiente la destilación.

Se realizó el método de McCabe-Thiele para una alimentación de 56% de citral obtenida en una fracción previa encontrándose una disminución significativa del reflujo operacional a utilizar para obtener citral al 98 % esto se refleja en la tabla 17. También se halló para la cantidad de citral obtenida, 96% en donde se ve un reflujo operacional muy parecido al hallado para el del 98% con una alimentación del 36% y por tanto el número de platos encontrados para esta destilación fue de 15 como se muestra en la tabla 18.

**Tabla 17.** McCabe-Thiele aplicada a una alimentación de 56% de citral

Corte en el eje Y	0.257
R(min)	2.81
R(óp.)	4.22
Corte en eje Y*	0.188
Nº de etapas Teóricas	17

\*corte en eje Y usando el reflujo operacional

**Tabla 18.** McCabe-Thiele aplicada a la cantidad obtenida de citral 96%.

Corte en el eje Y	0.183
R(min)	4.25
R(óp.)	6.37
Corte en eje Y*	0.130
Nº de etapas Teóricas	15

\*corte en eje Y usando el reflujo operacional

En el momento de la destilación se encontró que en el intercambio de las fracciones F1 y F2 hay una pequeña mezcla entre estas lo cual permite pensar en recolectar por aparte esta fracción intermedia y así eliminar compuestos volátiles de la fracción F1 que terminan en la Fracción F2 y aumentar la cantidad de citral en la fracción 2.

Por otro lado la eficacia global de los platos utilizados está dada por la relación entre los platos ideales calculados y los platos reales [35] obteniéndose de esta manera para la columna utilizada en esta destilación:

$$(15\text{platos ideales}) / (30 \text{ platos reales}) = 0.50$$

Es decir un 50%, lo cual es bajo, y permite concluir que para una mayor eficacia y posteriormente una mayor separación de una sustancia no debe ser muy grande la diferencia entre los platos ideales y los platos reales que se van a utilizar.

Sin embargo no es suficiente esta relación como único parámetro para determinar la eficiencia de los platos reales ya que la eficacia también esta influenciada por una operación incorrecta o errónea de la columna, tal como excesiva formación de espuma o arrastre, mala distribución del vapor, cortocircuito, goteo, o anegamiento de líquido [35].

La formación excesiva de arrastre se da cuando es necesario aumentar la energía para lograr la separación de una fracción dada, en este proyecto la fracción F1. Este aumento de energía hace que se arrastren compuestos más pesados que no deberían destilar en la fracción. El corto circuito es un error poco común ya que consiste en el aumento o disminución de la distancia entre platos de una columna. El goteo o anegamiento del líquido se presenta cuando el líquido que está en equilibrio en la columna se adhiere a la superficie de los platos o a la pared de la columna rompiendo el equilibrio ya antes formado y que es indispensable en la destilación fraccionada [30].

En este proyecto estos errores ya mencionados fueron disminuidos significativamente gracias a la columna utilizada ya que es una columna rotatoria, la cual aumenta el contacto líquido-vapor y de esta manera se logra aumentar la eficiencia de los platos.

Como conclusión, la columna rotatoria ayudó en gran parte para lograr la separación al contrarrestar la pérdida de eficiencia dada por la diferencia entre los platos teóricos y los reales.

## 5. Conclusiones

- ✓ Se modificó un montaje que permitió tomar muestras en equilibrio de las fases líquido y vapor para una mezcla de benceno- tolueno y para el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (limonaria) y así se determinó su contenido de citral en función de la temperatura, a presión constante.
- ✓ La eficiencia global del proceso de destilación fue de un 50% lo cual indica que el proceso se puede optimizar, disminuyendo la diferencia entre platos teóricos y reales, para ello, se pueden hacer 2 cosas, primero cambiar la columna, lo cual no es muy conveniente por el costo, la segunda es bajar el valor del reflujo óptimo.
- ✓ A partir de las fracciones en equilibrio de líquido y vapor se determinó la volatilidad relativa para cada fracción y se halló el promedio de estos datos, obteniéndose un coeficiente de varianza de 9.6 que es un valor alto demostrando una gran variabilidad en los datos, pero, sin embargo permitió en el rango de temperatura trabajado el uso del valor de la volatilidad relativa promedio como el valor constante para el citral en el aceite esencial de limonaria cuyo valor fue de 1.62.

- ✓ El porcentaje de recuperación para las destilaciones Df1 y Df2 fueron de 55.5% y 72.5 % respectivamente, indicando un porcentaje considerablemente bueno, teniendo en cuenta que el porcentaje del citral en el aceite esencial es del 82 %, por lo tanto se recupera una gran parte de citral contenido en el AE de limonaria y que sin embargo, se puede mejorar optimizando el proceso.
  
- ✓ Se construyó el diagrama de equilibrio líquido-vapor para el citral contenido en el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (limonaria) y a partir de allí se estableció las condiciones del proceso destilativo para su aislamiento, demostrando así la importancia de las fracciones previas que no solo permitió concentraciones diferentes de citral sino que disminuyó la concentración de componentes volátiles limitantes que no son claves para el proceso destilativo tal como lo plantea Kister en su libro *Distillation Design* (1992).
  
- ✓ Se aplicó el método de McCabe-Thiele y se estableció que son necesarios 15 platos teóricos para obtener citral en un porcentaje del 96% partiendo de una alimentación de 36% a un reflujo operacional de 6.85, realizando un corte en la fracción donde se recoge la mayor cantidad de citral.
  
- ✓ Se aisló el citral contenido en el aceite esencial de *Cymbopogon citratus* (limonaria) con un valor de pureza del 95.8% por medio de la destilación fraccionada a presión reducida de 4.6 torr.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda realizar un estudio detallado de la estabilidad térmica de los isómeros nerol y geraniol, así como un estudio de la posible oxidación de nerol y geraniol por efecto de la temperatura con el fin de obtener información sobre una posible conversión térmica entre los isómeros. También se recomienda realizar el proceso por medio de la destilación fraccionada continua con el fin de comparar los dos métodos y así encontrar el método más eficiente y económico para el aislamiento de citral.

Es importante también realizar los diagramas de equilibrio líquido-vapor para otros aceites esenciales que poseen compuestos mayoritarios importantes para la industria cosmética, licorera y otras, así mismo estudiar fracciones obtenidas de estas separaciones ya que estos aceites presentan actividad biológica, como agentes antimicóticos, antimicrobianos, entre otras.

Por otra parte cabe resaltar la optimización de este proceso para llevarlo a escala industrial con el fin de obtener mayor cantidad de citral el cual es de gran importancia debido a que es materia prima en la producción de la vitamina A.

## BIBLIOGRAFIA

1. MARTÍNEZ, J. V.; BERNAL, H. Y.; CÁCERES, A. Primera edición. Fundamentos de agrotecnología de cultivo de plantas medicinales iberoamericanas. Convenio Andrés Bello – CYTED: 2000.
2. Essentially Oils Newsletter Jan. 1996. "Prompted by an article by Bob Harris and Rhiannon Lewis of the Natural Therapies Database U.K. lemongrass and its use in Aromatic Medicine.
3. JULIA LAWLESS, The Encyclopedia of essential oils, Element, Shaftesbury. (1992) p. 56-67, 120.
4. SUSHIL KUMAR, SAMRESH DWIVEDI, A.K. KUKREJA, J.R. Sharma and G.D. Bagchi Lucknow. 1ed. Cymbopogon: The Aromatic Grass Monograph,. Central Institute of Medicinal & Aromatic Plants, 2000, quoted at <http://www.vedamsbooks.com/no21297.htm> May 2004.
5. <http://www.tlahui.com/medic/medic21/telimon.htm>. Febrero 14 de 2008.
6. [www.herbotecnia.com.ar](http://www.herbotecnia.com.ar). Octubre 29 de 2007.
7. PIHLASALO, Jouni. Conformational equilibria of citral. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 814 (2007) 33–41.

8. <http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/CITRAL.htm>.  
Febrero 14 de 2008.
9. N. Kurita, M. Miyaji, R. Kurane, Y. Takahara, *Agric. Biol. Chem.* 45 (1981) 945–952
10. V.J.A. Schuck, M. Fratini, C.S. Rauber, *Rev. Bras. Ciênc. Farm* 47(2001) 45–49.
11. K. Bauer, D. Garbe, H. Suburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
12. Bay Paul, Synthesis of citral from geranyl alkyl ethers. United States Patent office. 1958 Ser. N° 747, 337.
13. Woell James, Process for the conversion of myrcene to citral. United States patent 1989, patent number 4'978.804.
14. Charbades et al. Process for the preparation of citral. United States patent 1984, patent number 4'463.196.
15. <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/ext/ext.htm>.
16. Sasser, David. Process for the distillative purification of citral. . United States patent 1992, patent number 5'094.720.
17. Reverchon, Ernesto. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. *Journal of supercritical fluids* 10 (1997). p. 1-37.

18. Marteau, Ph. Experimental Determination of vapor-Liquid equilibria of CO<sub>2</sub> + limonene and CO<sub>2</sub> + Citral Mixtures. *The Journal of supercritical fluids* 8 (1995). P. 20-24.
19. BANDONI, A. (ED). Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica, su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores 1<sup>o</sup> Edición. La plata. Argentina, 2000.
20. SKOOG, D. LEARY J. Analisis Instrumental. España: MCGraw-Hill. 1994. p. 491-527.
21. A.L. MORA, MARTINEZ. E. STASHENKO\*. Estudio Cromatográfico de los aceites esenciales de Las especies *Cymbopogon citratus* y *Cymbopogon nardus*. Laboratorio de productos Químicos vegetales. Departamento de Química. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Medellín Colombia. \*Escuela de Cromatografía. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga Colombia.
22. GROB, R.L Modern Practice of gas chromatography. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 895- 897.
23. KOVATS, E. Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. *Advan. Chromatogr.* 1. 1965 p. 229-247.
24. SANDRA, P. BICCHI C. Capillary gas chromatography in the essential oil analysis. New York: Huethig Verlag. 1987. p. 435.
25. Delaquis, Pascal. Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *International Journal of Food Microbiology* 74 (2002) 101– 109.

26. farah, a et al. fractional distillation effect on the chemical composition of moroccan myrtle (*myrtus communis* L.) essential oil. flavour and fragrance journal 21 (351-354) 2006.
27. Castillo Gustavo, Extraction method that enriches phenolic content in oregano (*Lippia graveolens* HBK) essential oil.
28. ROBINSON AND GILLILAND. Elements of Fractional Distillation. McGraw-Hill Book Company. 4 Ed. New York 1950. Pág. 1, 3, 370-390.
29. CARNEY P. Thomas. Laboratory Fractional Distillation. The Macmillan Company. New York. 1944. Pág. 106
30. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Tomo II. Segunda Parte. Sección 13. Distillation. McGraw-Hill. New York. 1999.
31. HENGSTEBECK, R.J. Distillation. Principles and design procedures. Reinhold Book Corporation. New York, 1961.
32. ATKINS. P.W. University of Oxford. W.H. Freeman and Company. San Francisco. 1978. Pág. 287
33. Asensi, Juan Carlos. Isobaric vapour-liquid equilibria data for the binary system 1-propanol + 1-pentanol and isobaric vapour-liquid-liquid equilibria data for the ternary system water + 1-propanol + 1-pentanol at 101.3 kPa. Fluid Phase Equilibria 200 (2002) 287-293.
34. Mokbel, I. Vapor-liquid equilibria of two binary mixtures: benzene+ *n*-tetradecane and benzene + squalane. Fluid Phase Equilibria 149\_1998.287-308.

35. McCABE, Warren L. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. McGraw-Hill. 4ed. España. 1991. P. 554-583.
36. GEANKOPLIS, C.J. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. CECSA. 3ed. México. 1998. P. 743-762.
37. <http://www.cienciahoy.org.ar/ln/hoy89/cienciometria.htm> Diciembre 12 de 2007.
38. KISTER, H.Z. Distillation Design. McGraw-Hill. New York. 1992.
39. RAURBER, Cristiane da S, GUTIERRES Silvia, SCHAPOVAL Elfrides. LC determination of citral in *Cymbopogon citratus*. J. Pharmaceutical and Biomedical analysis vol 37 (2005); p. 597-600.
40. EDRIS, Arm. GIRGIS, Badie. FADEL, Hoda. Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. J. Food Chem. vol 82, (2003); p 195-202.
41. G. Rajendrudu and V. S. Rama Das. Interspecific differences in the constituents of essential oils of *Cymbopogon*. Proc. Indian Acade. Sci. (Plant Sci.) Vol. 92, N° 4.
42. ONAWUNMI GO, OGUNLANA EO. Study of the antibacterial activity of the essential oil of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) stapf. Int J Crude Drug Res vol 24 (1986); 64-88 (1983) p. 331-334.
43. De MATOUSCHECK, B.V.; STAHL-BISKUP E. Phytochemical study of nonvolatile substances from *Cymbopogon citratus* (DC) stapf (poaceae). Pharm. Acta Helv vol 66: (1991); 9-10.

44. K.N. PUSHPAKUMARI, PAUL A. VATAKENCHERRY. A New Method of Estimation of Citral in *Lemongrass* oil by Physical Separation of Citral ISHS Acta Horticulturae 188: V International Symposium on Medicinal, Aromatic and Spice Plants.
45. ZAMAR, S.; SALOMONE, H.; IRRIBARREN, O. Operation planning in the rectification of essential oils. *Journal of Food Engineering* 69, **2005**, 207-215.
46. ADAMS, R.P. Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy. Carol steam, Allured Publishing Corporation. Illinois, 2004. 456p.