

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA JUAN MISAEL SARACHO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL**  
**DE LA CASCARA DE LIMÓN**

**Por:**

**EDWIN QUECAÑA ALDUNATE**

**Modalidad del trabajo “investigación aplicada” presentado a consideración de la “UNIVERSIDAD AUTÓNOMA JUAN MISAEL SARACHO”, como requisito para optar el grado académico de Licenciatura en Ingeniería Química.**

**13 diciembre de 2013**

**TARIJA – BOLIVIA**

## **Resumen**

El proyecto nace con la finalidad de dar un valor agregado a la cáscara de limón que es muy rica en aceite esencial, el cual es muy utilizado en la industria de la cosmética, elaboración de bebidas gaseosas como saborizante. Es importante también en la medicina por su efecto calmante del dolor.

En el presente proyecto para la extracción de aceite esencial se plantea un diseño factorial de  $2^4$  con 2 repeticiones, dando como resultado un total de 32 experimentos

La extracción de aceite esencial de limón se realizó triturando 300 y 400 g de cáscara de limón en una licuadora usando etanol diluido al 25 y 40% en volumen, para la elaboración del alcoholato, sometiendo luego las muestras a una maceración de 3 y 5 días para extraer el aceite esencial de la cáscara en el solvente, cada muestra se filtró cuidadosamente y posteriormente se separó el solvente por destilación a vacío a 50 y 55 °C.

De acuerdo a los análisis físicos que se pudo realizar del aceite esencial del limón extraído, las muestras obtenidas poseen las siguientes propiedades físicas: La rotación óptica tiene un mínimo de +54.13 y un máximo de +62.23, el índice de refracción varía entre 1.4736 y 1.4756 y la densidad promedio del aceite obtenido es de 1.3 g/cm<sup>3</sup>.

Por análisis cualitativo, empleando licor de Fehling y reactivo de Schiff se observó la presencia de aldehídos en las muestras obtenidas, los mismos son garantía de la calidad del aceite esencial.

Los parámetros tecnológicos óptimos para la extracción de aceite esencial de la cáscara de limón citrus por el método utilizado en el presente trabajo, fueron: Cáscara de limón citrus 300g, porcentaje de alcohol en volumen o grados Gay Lussac, 25%; tiempo de maceración, 5 días y 50 °C de temperatura de destilación a vacío; con un rendimiento en aceite esencial de 4.487 % en peso.

### **i.1. ANTECEDENTES.**

El aceite esencial de limón, se encuentra en la corteza (cáscara) de la fruta; se trata de un producto volátil de tono amarillo, posee un aroma fresco que recuerda a la cascara madura del fruto.

Los aceites esenciales se han usado desde la antigüedad para tratar enfermedades, en productos de belleza, adoración a varios dioses y hasta en el proceso de momificación. Estos maravillosos aceites poseen muchas propiedades beneficiosas. Cada aceite tiene una identidad, un aroma y unas características propias que muchas veces se usan en la industria de alimentos. El limón es muy conocido en la actividad culinaria, en la Industria alimentaria e incluso en la parte curativa, ya que es un calmante, antirreumático, ayuda al sistema nervioso, depurativo, anti anémico, expectorante, ayuda a combatir la acidez gastrointestinal, y tonificante. El aceite de limón en general es un aceite que se mezcla bien con otros ingredientes y tiene usos muy variados, siendo un ingrediente de un sinnúmero de alimentos según los hábitos de consumo.

Los aceites esenciales se han usado desde la antigüedad para tratar enfermedades, en productos de belleza, adoración a varios dioses y hasta en el proceso de momificación. Estos maravillosos aceites poseen muchas propiedades beneficiosas. Cada aceite tiene una identidad, un aroma y unas características propias que muchas veces se usan en la industria de alimentos. El limón es muy conocido en la actividad culinaria, en la Industria alimentaria e incluso en la parte curativa, ya que es un calmante, antirreumático, ayuda al sistema nervioso, depurativo, anti anémico, expectorante, ayuda a combatir la acidez gastrointestinal, y tonificante. El aceite de limón en general es un aceite que se mezcla bien con otros ingredientes y tiene usos muy variados, siendo un ingrediente de un sinnúmero de alimentos según los hábitos de consumo.

(Rothsteinge y Roldán V. J.C, 2010).

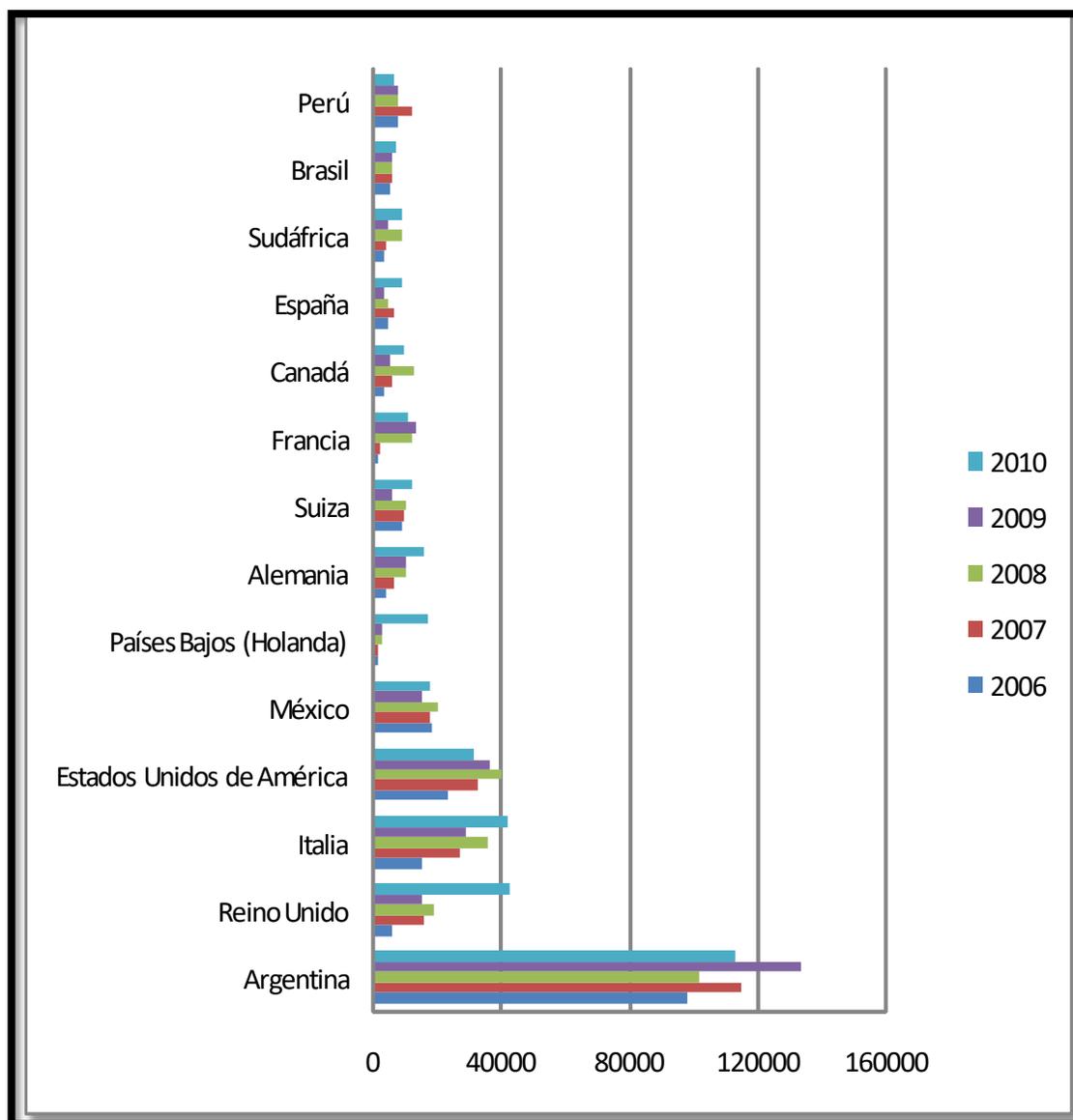
### **i.1.1 Análisis del comercio mundial para el aceite esencial de limón**

El mercado internacional de aceites esenciales es de alrededor de 1300 millones de dólares anuales. En América Latina países como Argentina y México lideran la producción y exportación de aceite esencial de limón. El alto nivel de rentabilidad en esta industria se debe a la gran capacidad productora de la materia prima (limón) en dichas zonas. Por ello, existe un gran potencial de desarrollo y comercialización para aceites esenciales de cítricos que resulta atractivo por su relación precio volumen.

Un análisis del comercio mundial de aceites esenciales en los últimos años permite observar que los principales exportadores e importadores han mantenido una constante presencia en el comercio mundial del sector. Por ello a continuación se procede a describir la oferta y demanda mundial basada en el análisis de las exportaciones e importaciones de los diferentes países que producen y consumen aceite esencial de limón.

Figura.i-1

## Principales países exportadores de aceite esencial de limón a nivel mundial.

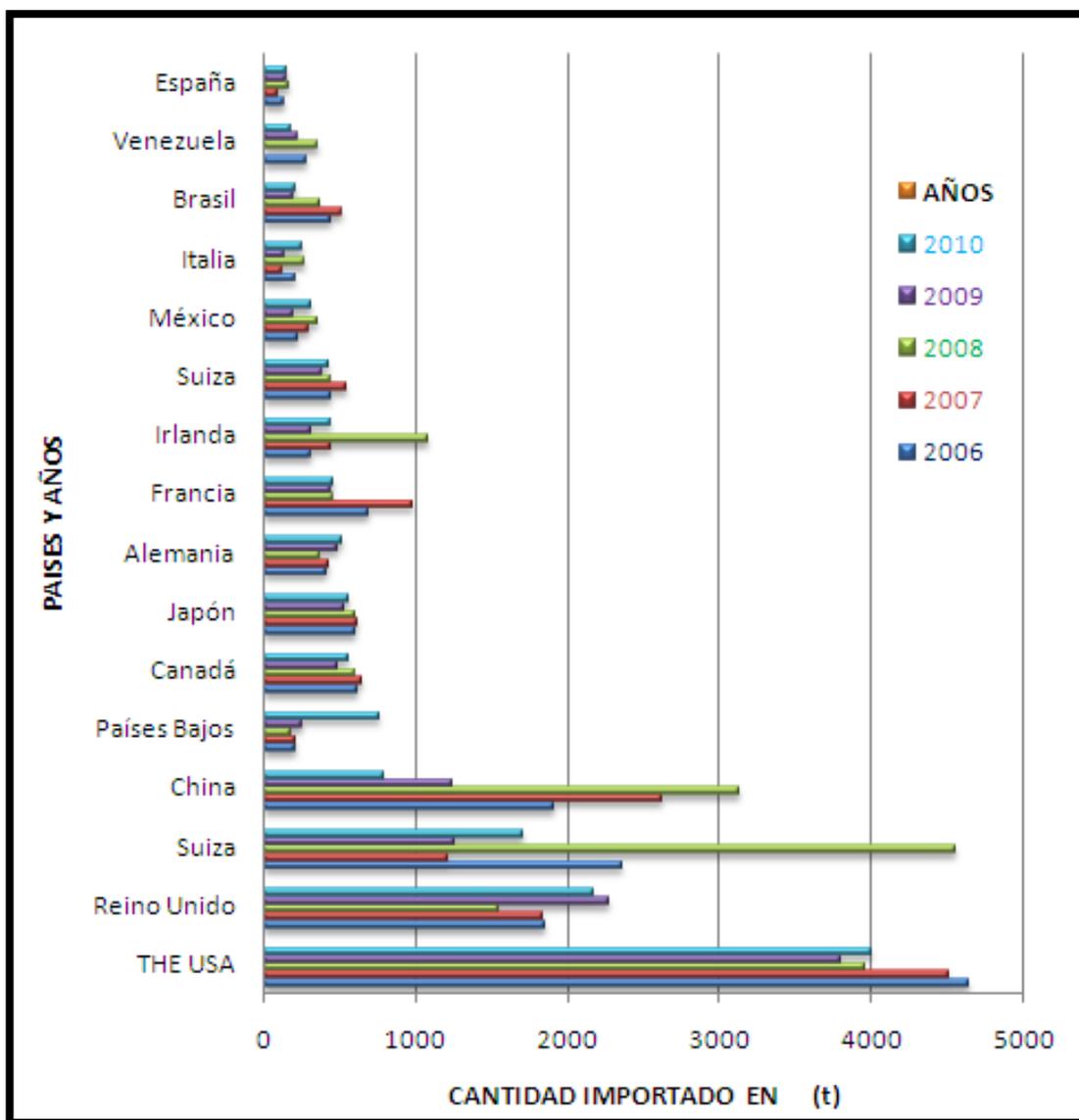


Fuente: trademap, 2011

Argentina, Estados Unidos, Reino Unido, Italia y México lideran las exportaciones totales de aceite esencial de limón, pues estos cinco países en su conjunto abarcan el 69% de las exportaciones mundiales.

Figura.i-2

## Principales países importadores de aceite esencial de limón a nivel mundial.

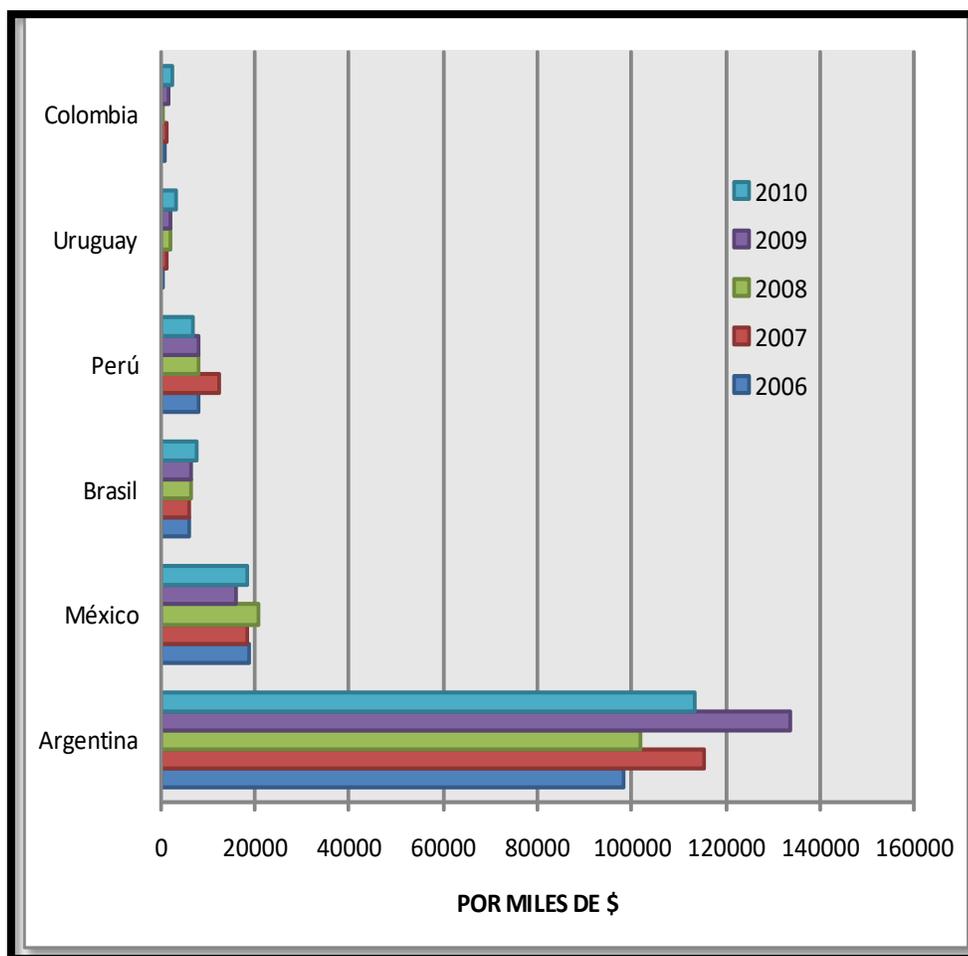


Fuente. Trademap, 2011

El flujo de importaciones mundiales de aceite esencial de limón se ha mantenido estable oscilando en el 2006- 2010 en los 150 millones de dólares. Los primeros 5 países importadores de aceite esencial de limón concentran el 63% de las importaciones mundiales.

Figura.i-3

**Principales países exportadores de aceite esencial de limón en América Latina.**



Fuente. Trademap, 2011.

En América latina el principal exportador de aceite esencial de limón es Argentina que abarca más del 70% de las exportaciones.

#### **i.1.2.1 Aceite esencial de limón en la región.**

El principal uso de limón en Bolivia es el consumo fresco de la fruta, tanto para la elaboración casera de zumos y refrescos, como aliño y condimentos para multitud platos. En los últimos años se puede apreciar recientemente la entrada del limón industrializado, como el concentrado de limón, en el mercado nacional. Un ejemplo es el concentrado de limón “Harry el limonero” en abril de 2006, se vende este

concentrado en supermercados y tiendas de bebidas. Actualmente el concentrado no es procesado en Bolivia, si no es importado de Argentina y Chile, y luego embotellado en Cochabamba (IBCE, 2010).

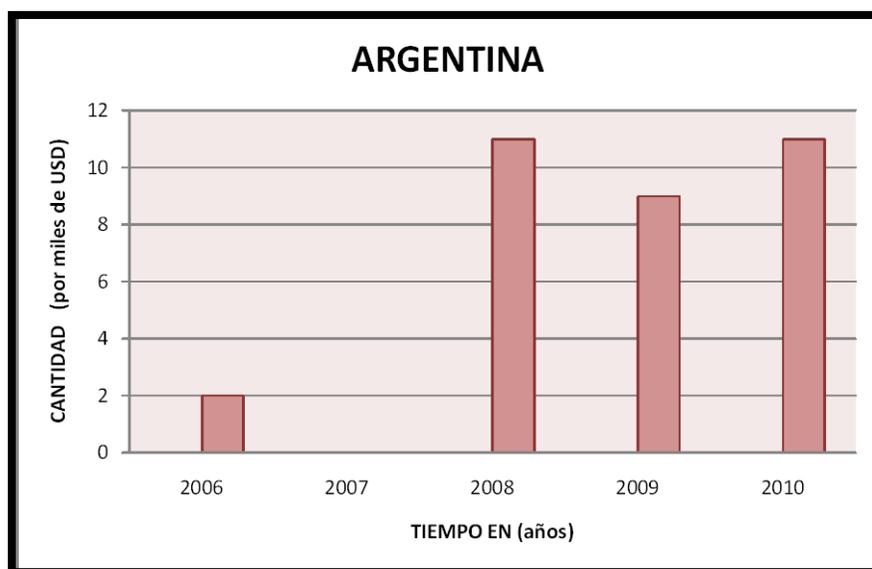
En el departamento de Tarija se producen diversas frutas y cítricos que se consumen generalmente en forma natural sin el aprovechamiento de los subproductos que contienen; una de ellas es el limón la misma que se encuentra a la venta como fruta medicinal y para la elaboración de jugos e ingrediente para diversidad de platos, debido a que no se tiene mucha investigación en el sector industrial.

En la región el aceite esencial se utiliza como ingrediente para la elaboración de diversos alimentos; pero todos los volúmenes de aceite esencial que se consumen son importados.

A la fecha no se han reportado ninguna industria dedicada a la industrialización de limón, por tanto todo el aceite esencial que se consume en el país y la región es importado del exterior principalmente de la Argentina como muestra la figura i-4

**Figura.i-4**

**Países exportadores de aceite esencial a Bolivia**



FUENTE. Trademap, 2011

La figura i-4 muestra la cantidad de aceite esencial importado de la Argentina en las distintas gestiones.

Por lo mencionado anteriormente, este trabajo pretende obtener un producto de alta calidad y que con los parámetros obtenidos se pueda implementar para una planta industrial.

## **i.2. OBJETIVOS.**

### **i.2.1 Objetivo General**

- Extraeraceiteesencial a partir de la cáscara del limón, a escala de laboratorio.

### **i.2.2 Objetivos Específicos.**

- Seleccionar el proceso más adecuado, a escala de laboratorio, para la extracción del aceite esencial de limón
- Determinar las variables necesarias para el proceso de extracción.
- Realizar el diseño factorial
- Aplicar el proceso elegido para la extracción del aceite esencial a escala de laboratorio, en base al diseño factorial.
- Realizar el análisis de identificación de aldehídos.
- Realizar el análisis físico del aceite esencial de limón obtenido.

## **i.3. JUSTIFICACIÓN**

La finalidad del presente proyecto es darle un valor agregado a la materia prima existente en el país y en la región; con lo cual se llegaría a generar diversas fuentes de empleo para la región.

La producción del limón se encuentra en los Valles y el Oriente de Bolivia; generalmente en escala reducida y producida por pequeños productores campesinos. Las zonas importantes de producción son: la Cuenca del Río Caine (Cochabamba-Potosí), la Cuenca del Río Pilcomayo (Chuquisaca-Potosí), Río Chico (Chuquisaca), Bermejo (Tarija), Provincia Ichilo, el Carmen y La Guardia-El Torno (Santa Cruz).

También se puede observar la producción de Limón en las zonas tropicales de los Yungas de La Paz y del Chapare cochabambino (IBCE, 2010).

### **Justificación personal**

La finalidad de este proyecto de investigación es explorar nuevas técnicas, omejorar las ya existentes para extraer el aceite esencial de la corteza del limón el cual va a ser usado como aditivo en la industria alimenticia y cosmética identificando el proceso adecuado.

El presente proyecto plantea la obtención de aceite esencial de la cascara de limón a escala de laboratorio con el fin de obtener un producto procesado con buena calidad, que satisfaga al consumidor y que tanto el precio de producción como el de la venta sean accesibles debido a que hoy en día la mayoría de los subproductos del limón son importados a del exterior y no son productos totalmente orgánicos, presentan altos costos de adquisición para las industrias que demandan este producto ya que el aceite esencial sirve de materia prima para la elaboración de otros productores.

También se quiere lograr mejores condiciones del producto para la exportación de limón no solo en su estado natural como se reporta hasta ahora, sino también en producto industrializado como propone el presente trabajo de investigación de extracción de aceite esencial de la cascara de limón, mediante métodos de extracción, como la extracción con solventes y destilación en un producto de mayor durabilidad y un producto que cumpla con todas la normas de propiedades fisicoquímicos pudiendo así darle un valor agregado, mediante un método sencillo y aplicable en el medio.

### **Justificación científica-tecnológica.**

En la actualidad existen métodos tecnológicos para la extracción de aceites esenciales de cítricos y como también hay información científica que demuestran que el aceite esencial de la cascara de los cítricos se pueden aprovechar con diferentes métodos de extracción.

Con el presente trabajo de investigación se pretende aprovechar toda la información científica tecnológico para la extracción de aceite esencial de la cascara del limón.

### **Justificación social**

La agroindustria limonera de Argentina tiene un alto grado de autoabastecimiento. La producción de los cultivos es suficiente para exportar la fruta en estado fresco y para proveer de materia prima a la industria elaboradora de jugos, aceites esenciales y cáscara deshidratada. En el año 2002, más del 70% de la producción fue destinada a la industria, triplicando el volumen alcanzado en 1990

La agroindustria limonera boliviana es también importante y la producción de los cultivos es suficiente para proveer de materia prima a la industria elaboradora de jugo, aceite esencial y cáscara deshidratada, debido a que existe información de que una parte importante de la producción limonera se exporta a diferentes países sólo como fruta fresca, sin ningún valor agregado, como muestra la tabla i.2 a continuación.

**Tabla i-2 Principales mercados de Bolivia para la exportación del limón, expresados en dólares y kilogramos brutos.**

<b>Países importadores</b>	<b>Valor (Miles de dólares)</b>	<b>Masa (kg)</b>
Países bajos	81,894	122,594
Italia	46,420	72,958
Francia	30,182	48,640
Lituania	16,223	24,318
Total	174,734	268,510

Fuente: IBCE, 2010.

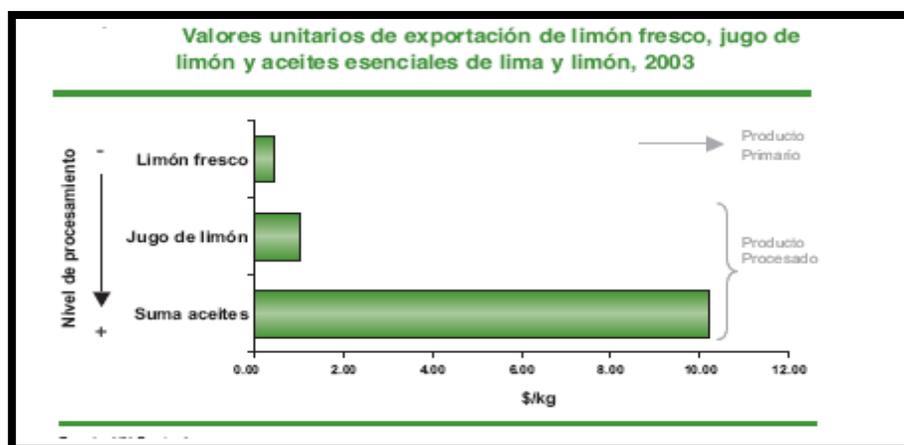
En el caso de los aceites esenciales la dinámica es diferente, estos pueden mantenerse almacenados por largo tiempo, lo que determina que haya períodos durante los cuales su demanda es casi nula. Además, dada su diversidad de usos, la demanda de las diferentes industrias que utilizan aceites esenciales no es uniforme.

En el mercado mundial de aceites esenciales, los países en desarrollo son los principales productores y los países desarrollados son los principales consumidores”.

(UTEPI, 2006)

A pesar de la tendencia a la baja de los precios internacionales de los aceites esenciales, en el período 2000-2003 el valor de sus exportaciones mundiales creció a un 4% anual, gracias a un incremento significativo del volumen comercializado 16%. A medida que el producto se somete a un mayor procesamiento, su valor unitario de exportación se incrementa. Esto se debe a que la obtención de jugo y, sobre todo, de aceite implica mayores costos, y a que estos productos deben cumplir estándares de calidad para ingresar en los distintos mercados. Por eso, el precio unitario de los aceites esenciales es 10 veces mayor que el del jugo y 22 veces mayor que el del limón fresco” como se muestra en la figura i-5. (UTEPI, 2006).

**Figura i-5 Valores unitarios de exportación de limón fresco, jugos de limón y aceites esenciales de lima y limón.**



Fuente: UTEPI, 2006

### **Justificación ambiental**

Con el presente proyecto de investigación se pretende aprovechar la cáscara del limón que normalmente es desechada al ambiente.

### **Justificación económica**

La producción del Limón genera un importante ingreso económico para el pequeño productor boliviano según un estudio del Centro de Investigación y Promoción del

Campesinado (CIPCA), en la Cuenca del Río Caine, la producción de limón es la fuente de ingreso económico más importante. La producción estimada es de 3,9 toneladas promedio por familia, lo que significa un aporte de aproximadamente 3900 Bs. al ingreso familiar anual, generando un flujo monetario continuo durante el año.

Dentro de los cítricos, el limón ocupa el segundo lugar en importancia tanto por su consumo fresco como por su uso industrial. En cuanto al destino de exportación a nivel mundial en los últimos años se dirige a mercados como: Japón, Francia e Inglaterra debido a que los precios en estos países se mantienen más estables y altos durante el año, por lo que el nivel de calidad del limón se exige más alto (IBCE, 2010)

En la gestión 2008 Bolivia exportó más de 219000 dólares americanos con un volumen aproximado de 500000 kg de limón, y según datos preliminares de la gestión 2009, las ventas ascienden a más de 42500 dólares americanos con un volumen de 100520 kg siendo su principal mercado destino los Países Bajos. (IBCE, 2010)

El limón se industrializa en diferentes formas tales como: jugo-pulpa, corteza o cáscara y aceite esencial. Los porcentajes de obtención de estos subproductos dependen de la variedad de la fruta, de sus características físicas y de su lugar de origen. La tabla 1 muestra los principales subproductos obtenidos del procesamiento del limón

**Tabla.i-1 Subproductos obtenidos del procesamiento de limón**

<b>Subproductos del limón</b>	<b>Porcentaje de materia prima (%)</b>
Jugo de pulpa	45-55
Cáscara	45-55
Aceite esencial	0,2-0,5

Fuente UTEPI, 2006

“A pesar de que el mercado de limón es diferente al de otros cítricos como la naranja y la mandarina, es importante comparar la evolución de sus precios. Entre 2000 y 2003 el precio del limón fresco creció al 2% anual, tasa inferior a la de todos los

cítricos frescos, cuyos precios, en promedio, se incrementaron al 6% anual”(UTEPI, 2006)

Lo contrario sucedió en el caso del jugo de limón, cuyo precio creció al 8% anual, tasa que duplica a la de los jugos cítricos en general (3.8%), y está muy por encima de la alcanzada por el jugo de naranja (2.3%), que es el líder dentro del segmento de jugos cítricos.

# **CAPITULO I**

## **MARCO TEÓRICO**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **1.1 LIMÓN.**

El Limón es de gran valor nutricional debido a que es muy rico en vitamina C y en menor cantidad: en A, E, y grupo B. También es rico en minerales como el potasio, magnesio, calcio, fósforo, también de cobre, zinc, hierro y manganeso.

A este cítrico se le han venido atribuyendo notables propiedades curativas: por ejemplo beneficioso para la circulación (reducción presión arterial) ayuda a la digestión blanqueador, astringente, y por su alto contenido en vitamina C ayuda a prevenir resfriados y a fortalecer nuestro sistema inmunológico. Además, estudios recientes han demostrado que es buen protector en la prevención de algunos tipos de cáncer. Reduce niveles de colesterol, astringente, antiviral y antibacteriano. Eficaz en dietas de adelgazamiento. Es estimulante para las funciones del páncreas y del hígado. (IBCE, 2010).

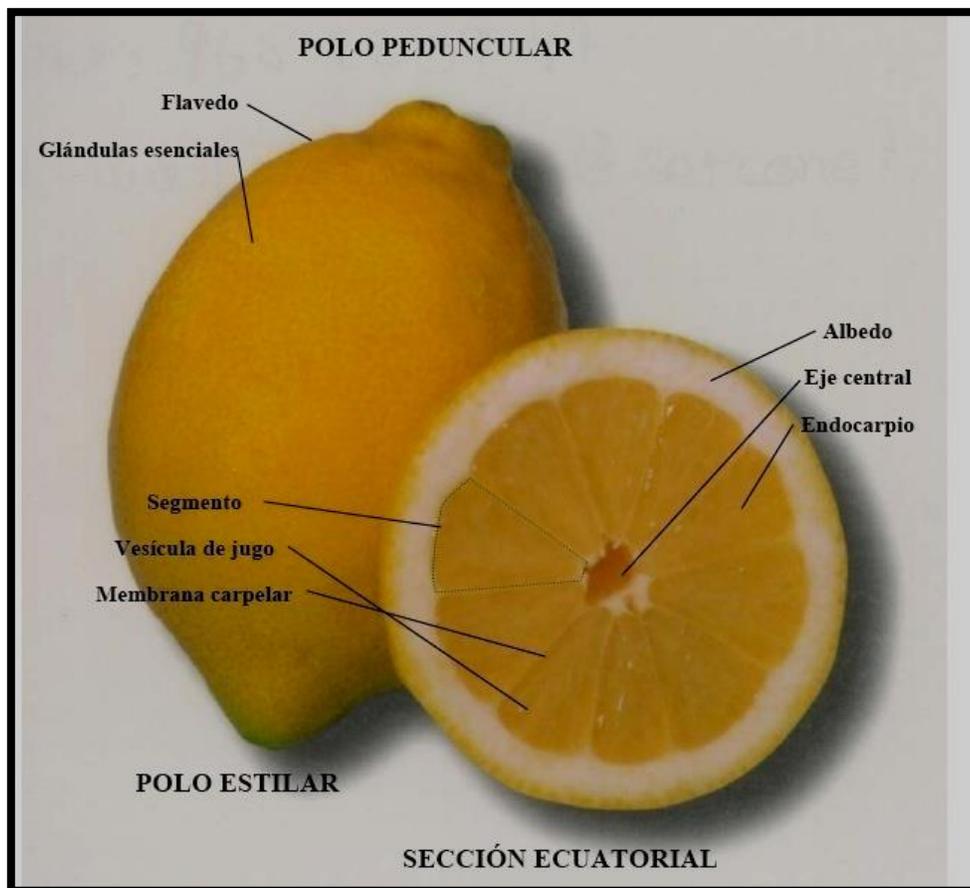
### **1.1.1 Características de la materia prima.**

La estructura del fruto cítrico se constituye de tres partes bien diferentes como aparece en la figura, 1.1. El epicarpio o flabelo, el mesocarpio o albedo y el endocarpio constituido por varios segmentos o gajos que mantienen las vesículas repletas de zumo donde están también las semillas. El tamaño de los frutos es de mediano diámetro (54mm) y una altura media de 69mm; la corteza es muy adherente, delgada espesor medio de 3.9mm y representa el 30% del peso del fruto. (coll, 1992).

La floración principal o de primavera que da lugar a los limones llamados de “cosecha”, se extiende desde marzo a mayo, dependiendo de la climatología del año, edad, localización y estado fisiológico de los árboles. Los limones que se cosechan de esta floración se recolectan de febrero hasta casi el mes de julio-agosto, aunque los frutos de verano tienen menor consistencia, son muy irregulares y por lo tanto la calidad disminuye. Hacia septiembre tiene lugar una segunda floración cuyos frutos llamados “rodrejos” se recolectan a finales del verano siguiente. Estos limones poseen una piel más fina y se cosechan cuando el color de los frutos es de un verde claro. El tamaño de los frutos es variable, el espesor de la corteza oscila entre los 3 y 11mm.

Figura. 1-1

## Estructura del fruto cítrico



En zonas de buena climatología no deja de florecer durante todo el año, por lo que se puede disponer de frutos a lo largo del mismo, si bien es una variedad típica de primavera verano.

La floración que se produce entre la de primavera y verano da lugar a los frutos conocidos como limones “segundos” o “Sanjuaneros” más rugosos y menos consistentes, por lo que son poco estimados en el mercado.

El limón fino se recolecta de octubre a enero; su ciclo es más corto que el de limón Verna, y procede de la floración de marzo, que es muy regular. A finales de verano se

produce otra floración, no tan intensa como la del Verna, que dará lugar a los “rodrejos” del verano siguiente. (Albaladejo Meroño Q, 1999)

### **1.1.2 Tratamiento del fruto.**

La recolección de los frutos debe ser sumamente cuidadosa que la integridad del pericarpio va a influir en el rendimiento la calidad del aceite esencial obtenido. Tras la recolección, el fruto es transportado a las industrias transformadoras; allí se recibe generalmente en balsas de agua y a continuación se eliminan las partes sobrantes -restos de hojas y peciolo- y se procede al lavado de los frutos que a continuación pasarán a ser procesados.

La selección de los frutos es especialmente importante ya que el coste de la materia prima corresponde a más del 80% del coste industrial, y la calidad del producto final está íntimamente ligada con la calidad de la fruta. Por tanto se debe adquirir la variedad, calidad y cantidad necesarias de frutos, con un estado de maduración adecuado. Las empresas acostumbran a mantener un registro del rendimiento y calidad obtenidos con los frutos de distintos orígenes y distintas condiciones, que les sirve de orientación para la adquisición de las frutas en las nuevas temporadas.

Los limones destinados a industria deben estar limpios, sanos, con buen aspecto externo, de madurez y tamaño uniforme. La falta de uniformidad en el tamaño y la maduración causa serios problemas en el rendimiento y en la calidad de los productos obtenidos.

El aspecto exterior de la fruta es un buen indicador de los cuidados que el agricultor brinda a la plantación. Los frutos bien cultivados soportan mejor la manipulación a que son sometidos en las diversas fases del proceso, permitiendo que la industria trabaje con mayor eficiencia al presentar mayor rendimiento, menores pérdidas, menos mano de obra para separar frutos de mala calidad en las cintas transportadoras, y permiten la obtención de mayor cantidad de subproductos.

La manipulación de la fruta desde su recolección ha de efectuarse con el máximo cuidado, ya que los golpes pueden, al romper las células, producir transformaciones

físico-químicas indeseables o favorecer el desarrollo de hongos que contaminen el producto y por supuesto pérdidas de aceite esencial. Si hubieran de almacenarse se haría en un lugar ventilado a la sombra manteniendo la fruta seca y procurando procesarla lo antes posible.

El transporte por el mismo motivo se hará procurando evitar el daño del pericarpio ya que se pueden lacerar los utrículos. Las condiciones ideales de transporte están más o menos lejos de la realidad, ya que es imposible eliminar totalmente las magulladuras en los frutos cuando estamos hablando en términos de toneladas métricas. Se descarga el limón sobre lechos acuosos para minimizar los golpes. El tratamiento preliminar pasa por la inspección de los frutos por parte de personal calificado. La selección se realiza en una cinta transportadora de rodillos que hace girar a la fruta durante el transporte permitiendo inspeccionar visualmente toda la superficie de la misma, se retiran los frutos no aptos, con golpes en la corteza, cortes o picaduras de insectos y ácaros, o aquellos que presenten claros síntomas de envejecimiento.

Los restos de tierra y hojas y la suciedad adherida a la corteza se eliminan mediante lavadoras con cepillos rotativos. Si se observan evidentes imperfecciones se deberá proceder a la retirada de la cinta de la fruta no adecuada para ser procesada. La humedad se elimina posteriormente mediante ventilación, ya que el fruto debe estar seco para su procesado.

## **1.2 Tendencia en la industria del limón.**

El principal uso es el consumo en fresco, tanto para la elaboración casera de zumos y refrescos, como aliño o condimento para multitud de platos. En los últimos años se ha incrementado el uso industrial para la obtención de zumos naturales y concentrados, aceite esencial, pulpas, pectinas flavonoides piensos etc., y últimamente para producción de ácido cítrico natural con destino a la confección de conservantes naturales.

### **Tabla I-1**

#### **Diferentes usos de los subproductos del limón**

<b>DESTINO</b>	<b>(%)</b>
Bebidas carbonatadas y otras bebidas sin alcohol	68%
Bases para alimentos	13%
Perfumes y afines	11%
Postres, caramelos, helados	8%

FUENTE: José Borbor Bermeo, Luisana Cadena Piedrahita, Marco Mejía Coronel, 2004.

### **1.2.1Jugo concentrado de limón**

Se denomina “jugo de limón” al producto obtenido por concentración del jugo de distintas variedades del limón. La industria emplea aproximadamente 17 kg de limón para obtener 1 kg de jugo concentrado. Esta relación varía en función de las condiciones climáticas imperantes durante el ciclo de producción. (IBCE, 2010)

### **1.2.2 Aceite esencial del limón.**

El “aceite esencial del limón” también llamado “esencia natural de limón” es el principal subproducto de jugo concentrado. Se trata de un producto volátil obtenido del epicarpio fresco del fruto (citrus limón), por un método de extracción.la industria emplea aproximadamente 190 Kg de limón para obtener 1kg de aceite esencial.(IBCE, 2010)• Se denomina "aceite esencial o esencia natural de limón" al producto volátil obtenido del epicarpio fresco del fruto, por expresión o raspado.

- Se trata de un líquido de color amarillo pálido a verde amarillento
- Posee un aroma fresco que recuerda a la cáscara madura del fruto
- Su densidad relativa a 20/20°C es de 0,850 a 0,859
- Es volátil, soluble en alcohol o éter y poco soluble en agua
- El principal constituyente químico del aceite esencial de limón, es el limoneno que representa algo más del 60%
- Es decir, para obtener una tonelada de aceite esencial destilado de limón se requiere limón fresco y en buen estado en una proporción aproximada de 250 toneladas. (Borbor Bermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004).

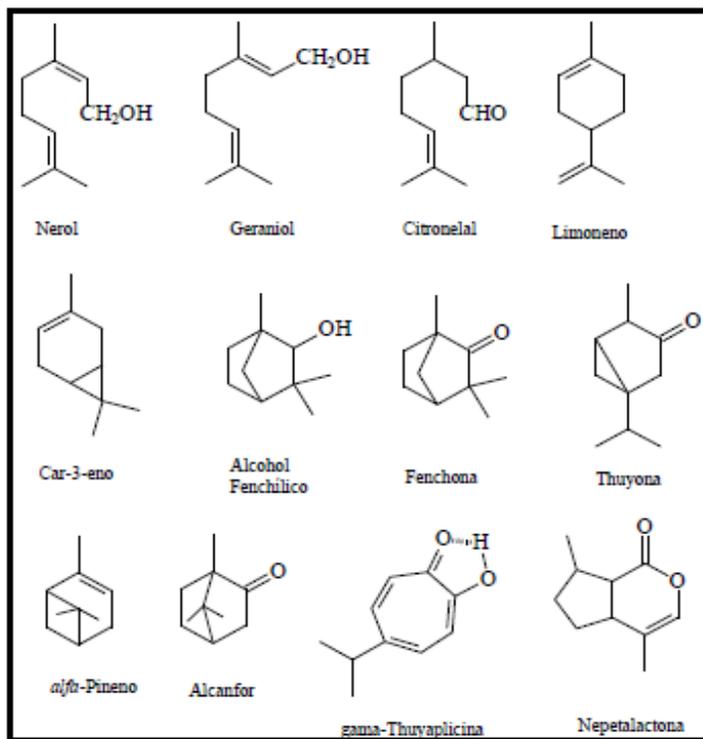
Los aceites esenciales son generalmente mezclas complejas de más de 100 componentes, que pueden tener la siguiente naturaleza química:

Compuestos alifáticos de bajo peso molecular (alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos); mono terpenos, sesquiterpenos y fenilpropanos.

### 1.2.2.1 Componentes característicos en de aceite esencial

La figura 1-2 muestra varios ejemplos de monoterpenos naturales representantes de varias clases de esqueletos como mentano, pinano, canfano, etc.

**Figura 1-2**  
**Ejemplos de mono-terpenos**



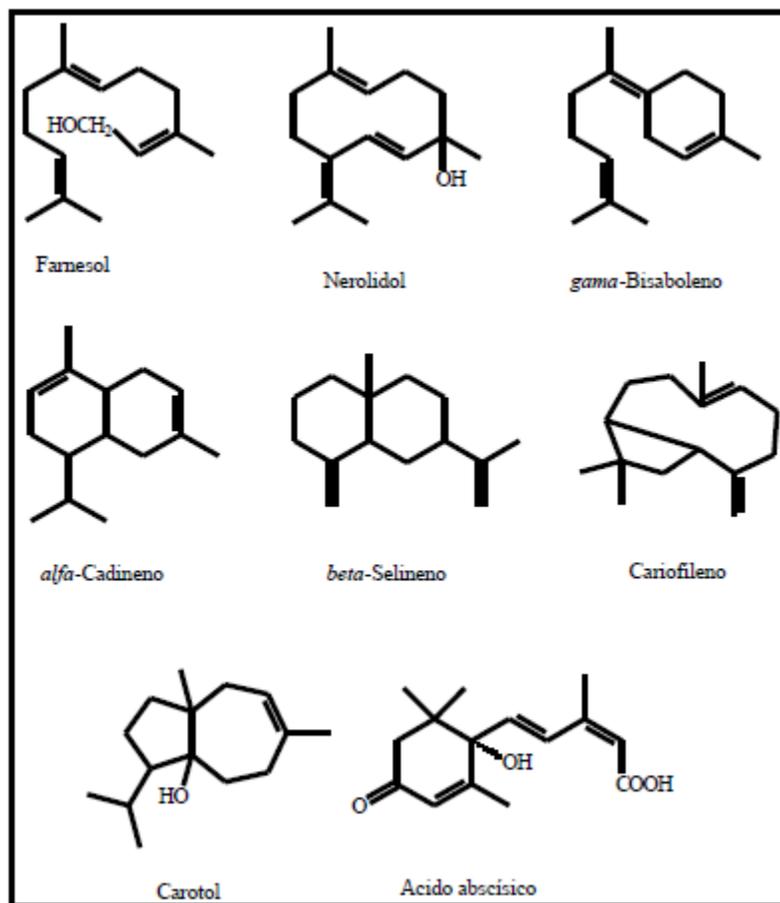
Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

La figura 1-3 muestra ejemplos de sesquiterpenos naturales con varias clases de esqueletos (mentano como el limoneno, pinano como el  $\alpha$ -pineno, canfano como el alcanfor, carano como el car-3-eno, thuyano como la thuyona, y fenchano como el

alcohol fenfílico), y dos con esqueletos irregulares la g-thuyaplicina y la nepetalactona (Alejandro Martínez M., 2001)

**Figura 1-3**

**Ejemplo de sesquiterpenos**

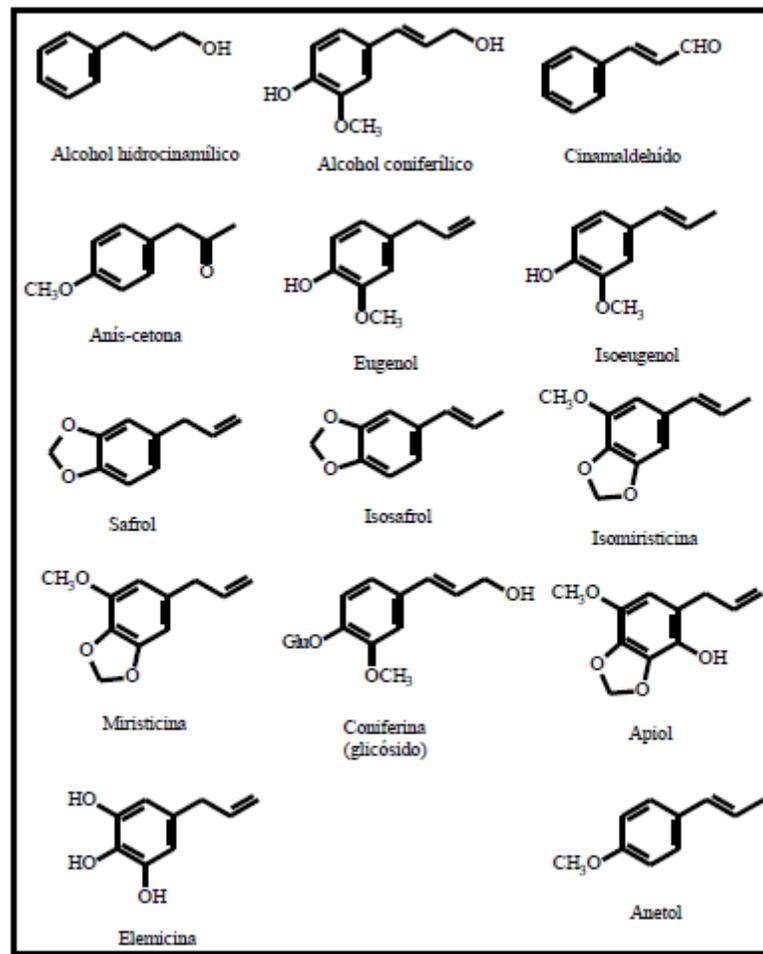


Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

Los fenilpropanos son sustancias naturales ampliamente distribuidas en los vegetales caracterizados por un anillo aromático unido a una cadena de 3 carbonos y derivados biosintéticamente de los ácidos hídrico. En la figura 1-4 se muestra varios ejemplos de fenilpropanoides ampliamente distribuidos. Nótese como la cadena lateral puede presentar varios estados de oxidación (grupos metilo, hidroximetileno, aldehído y carboxilo) e insaturación. El anillo aromático generalmente está sustituido en los

carbonos 3, 4 y 5, siendo estos sustituyentes grupos hidroxilo, metoxilo o metiléndioxi, principalmente.(Alejandro Martínez M., 2001)

**Figura 1-4**  
**Ejemplo de fenilpropanos**



Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

El aceite de limón, contiene aproximadamente 2% de sustancias no volátiles en su mayoría en la forma de coumarince, alrededor de 16 aldehídos, 11 ésteres, 3 cetonas, 4 ácidos y 23 hidrocarburos. La tabla I-2 muestra los componentes mayoritarios del aceite esencial obtenido por prensado de la cascara.

**Tabla I-2**  
**Componentes del aceite esencial de limón**

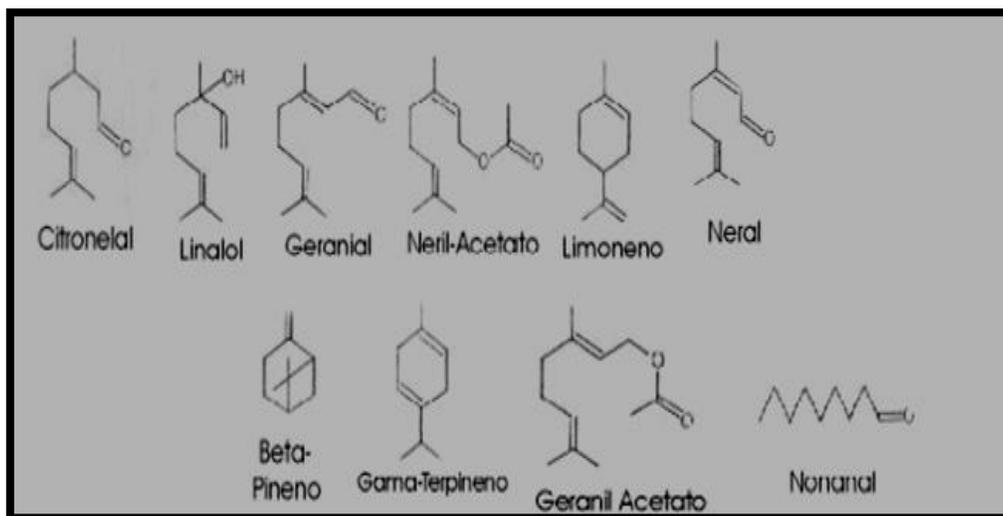
Componentes	%
Limoneno (monoterpeno monocíclico)	63,0
Beta-pineno (Monoterpeno bicíclico)	12,0
Gama-terpino (Monoterpeno monocíclico)	9,0
Geranial (aldehído)	1,5
Naral (limón) (aldehído)	1,0
Neril acetona (frutal, floral, rosa)	0,5
Geranil acetona (frutal, floral, rosa)	0,4
Citronelal.(fuerte, cíclico, verde)	0,2
Linadol (brillante naval) (monoterpeno aciclico)	0,2
Nonanal (fuerte)	0,1
Sustancial no volatiles	2,0
Aldehídos, esteres, cetonas, ácidos y hidrocarburos	10,1

Fuente. BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004

**Figura I-5**

**Estructura de los componentes de los aceites esenciales de limón**

La figura I-5a continuación muestra la estructura de los compuestos característicos del aceite esencial de limón.



Fuente. BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004

Los hidrocarburos de terpenos, los cuales constituyen la mayor parte del aceite son insolubles en agua y susceptibles a oxidaciones. Para producir un aceite estable y soluble se llevan a cabo operaciones de extracción, concentración deterpenización.

(BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004)

Tabla I-3.

**Parámetros físico-químicos de aceite esencial de limón obtenidos por diferentes autores**

<b>PARAMETRO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Peso específico	0,848	0,85
Índice de refracción	1,4738	1,4745
Rotación óptica	54,82°	68,98°
Aldehidos	1,99	3,45
Residuos de evaporación	1,6	3
Kesterson et al 1971		

<b>PARAMETRO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Peso específico	0,8462	0,8575
Índice de refracción	1,472	1,4753
Rotación óptica	57,60°	66,90°
Aldehidos	3,14	3,77
Residuos de evaporación	2,27	4,71
Liberti et al 1973		

<b>PARAMETRO</b>	<b>EQUIPO</b>			
	<b>SFUMATRICE</b>		<b>PELATRICE</b>	
	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Densidad relativa 15°C	0,8555	0,8572	0,8566	0,859
Índice de refracción 15°C	1,4734	1,476	1,4735	1,4765
Rotación óptica 15°C	60,57	67,06	59,37	67,27
Residuos de evaporación %	1,78	2,21	2,81	3,77
C	3,33	3,94	3,55	4,57
Di Giacomo et al 1974				

Fuente. Albaladejo Meroño Q, 1999

### 1.2.2.2 Índice de refracción

El índice de refracción de una sustancia dada es la relación entre la velocidad de un rayo de luz en el vacío y la velocidad de la luz a través de la sustancia. Es igualmente la relación del seno del ángulo de incidencia al seno del ángulo de refracción (ISO 280, 1976).

Este parámetro, varía con la longitud de onda del rayo de luz refractado y con la temperatura. Salvo indicación contraria el índice de refracción viene referido a la longitud de onda correspondiente a la línea D 589,3 nm de la luz del sodio.

La relación del seno del ángulo de incidencia de un rayo de luz y el seno del ángulo de refracción del agua destilada es de 1,3330 medida a 20°C, del p-cimeno 1,4906 y del benzoato de bencilo de 1,5685.

El aceite esencial de limón de origen italiano debe presentar según la norma ISO 855 (1981) un valor comprendido entre 1,4740 y 1,4760. El FCC (Food Chemical Codex, 1981), determina para la esencia destilada de limón valores comprendidos entre 1,4740 y 1,475. Di Giacomo *coll.* (1994) encuentran valores comprendidos entre 1,4734 y 1,4765 para aceite esencial de limón producido en Italia, y para destilados entre 1,4724 y 1,4750, los deterpenados quedan comprendidos en torno a 1,4810. Liberti *col.* (1973)

En limón procedente de California, Kesterson *col.* (1971), encuentran valores desde 1,4738 a 1,4745 y para destilados entre 1,4725 y 1,4731, que como vemos no cumplen las especificaciones del FCC. Estos mismos autores determinan los máximos y los mínimos de aceite esencial producido en California y en Italia y lo comparan con las especificaciones de la XX edición de la USP (United States Pharmacopeia, 1980) que propone un mínimo de 1,4739 y un máximo de 1,4755, encontrando para los productos de California e Italia los mismos valores de mínimo y máximo, que son 1,4742 y 1,4755 (Kesterson *col.*, 1971).

Según Sinclair (1984) el índice de refracción disminuye al aumentar la temperatura y es directamente proporcional a la densidad, los valores pueden presentar variaciones con el máximo y el mínimo de aproximadamente 0,0007 unidades no considerándose significantes. Los valores encontrados en diferentes muestras, permiten observar variaciones que no son significativas más que de distintas campañas, afectadas por diversos factores como son: la manipulación de la cascara, temperatura de extracción tiempo de extracción el proceso de extracción en general, pero que se

encuentran en el rango de valores normales del aceite esencial de limón. (Albaladejo Meroño Q, 1999)

### **1.2.2.3 Determinación del Poder Rotatorio**

Como poder rotatorio (rotación óptica) de un aceite esencial se denomina al ángulo expresado en miliradianes y/o grados sexagesimales de ángulo, que gira el plano de polarización de una radiación luminosa de longitud de onda igual a  $589,3\text{nm} \pm 0,3\text{nm}$ , correspondiente a la radiación D del sodio, al atravesar un haz de luz de  $100\text{nm}$  de muestra a  $20^\circ\text{C}$  de temperatura.

Los aceites esenciales de cítricos tienen la propiedad de producir una rotación dextrógira más o menos acentuada- del plano de la luz polarizada. Esta medida se realiza a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  (ISO 592, 1981); AFNOR 75-113, 1982; AENOR 159, 1984). Los componentes en mayor proporción en el aceite esencial de limón ( $\alpha$ -limoneno y  $\beta$ - pineno), son los responsables de las variaciones que se producen en la rotación óptica. El limoneno es de naturaleza dextrógira y es el componente mayoritario en el aceite mientras que  $\beta$ -pineno, segundo en importancia, es de naturaleza levógira. La variación de las proporciones de ambos componentes es la principal causa que provoca los cambios en éste parámetro. Según ISO 592 (1981), los valores de rotación óptica para el aceite esencial de limón italiano han de estar comprendidos entre  $+57^\circ$  y  $+65^\circ$ .

Stanley *et al.* (1961) encuentran diferencias en las rotaciones ópticas de los aceites esenciales norteamericanos producidos en zonas interiores de USA, y los producidos en la zona de costa, siendo éstos más bajos -alrededor de  $+50^\circ$ , los del interior alrededor de  $+70^\circ$ -. Hendrickson *col.* (1965) observaron que el rendimiento de aceite esencial producido afectaba a las propiedades físico-químicas del aceite esencial de naranja, Liberti *et al.* (1973) encuentran en aceite esencial de limón producido en

España valores comprendidos entre  $+57^\circ$  y  $+67^\circ$ , y Lodge *col.* (1977) comparando aceite esencial de limón de frutos con maduración similar procedentes de Italia y the USA encuentran en ellos las mismas propiedades físico-químicas a excepción de la

rotación óptica. Calvarano y *col.* (1988) realizando las determinaciones a temperatura de 15°C, establecen para limón italiano los valores comprendidos entre +59,37° y +67,26°, para el destilado entre +61,97° y +68,66°.

Estudios realizados por Kesterson y *col.* En 1971 con muestras de aceite esencial de limón producido en Estados Unidos, muestran un máximo de +68,98 y un mínimo de +57,82, próximos a los valores encontrados en aceite esencial de limón italiano por Di Giacomo y Mincione en 1994, comprendidos entre un máximo de +65 y un mínimo de +57. Las variaciones encontradas en los valores de rotación óptica son debidas entre otras causas a los diferentes sistemas de extracción. Así los autores arriba citados determinan diferencias entre los valores de rotación óptica obtenidos con muestras de igual origen pero diferente método de extracción.

Para medir el poder rotario se usa un polarímetro que mide la rotación de la luz polarizada al pasar a través de una sustancia ópticamente activa.

La rotación medida en el polarímetro se llama rotación óptica observada y se representa por “ $\alpha$ ”. Su valor depende de numerosas variables como temperatura, longitud de onda, concentración, disolvente y tipo de sustancia. Para evitar estas dependencias se define la rotación óptica específica (Ariana Ulate, 2012)

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l * c}$$

$\alpha$ : rotación óptica observada

$[\alpha]$ : Rotación óptica específica

l: longitud de la cubeta

c: concentración de la muestra (g/ml)

$\lambda$ : longitud de onda de luz (línea D del sodio, 589 nm)

t: temperatura (25°C)

#### **1.2.2.4. Solubilidad del aceite en Etanol**

Generalmente los aceites esenciales son sólo ligeramente solubles en agua y miscibles en etanol absoluto. La determinación del número de volúmenes de alcohol diluido, a una graduación dada, que se requieren para la completa solubilización de un volumen de esencia, es una ayuda rápida en la evaluación de su calidad; aceites esenciales ricos en constituyentes oxigenados son más solubles en etanol diluido que los aceites en cuya composición predominan los hidrocarburos terpénicos.

La temperatura influye en la solubilidad: según las normas que se apliquen (USP, NF, BP) determina entre 15 y 25°C. Según la norma ISO 875 (1981) la solubilidad se determina a 20°C.

### **1.2.2.5 Determinación de la densidad**

El principio en que se basa es en la determinación de la masa de la unidad de volumen, expresada en g/ml, a una temperatura dada de (20°C). La densidad se representa por " $\rho$ ". La temperatura se ha de controlar exactamente ya que la densidad de estas materias varía aproximadamente 0,00068 unidades por grado. La temperatura de la determinación no debe diferir de la de referencia en más de 5°C.

Por densidad absoluta de un aceite esencial a 20°C, se entiende el cociente de la masa de un cierto volumen de éste aceite esencial por su volumen, a ésta temperatura. Esta magnitud se expresa en  $\text{g/cm}^3$  o g/ml.

Por densidad relativa de un aceite esencial a 20°C se entiende el cociente entre las densidades absolutas del aceite esencial y del agua, ambas a 20°C. Esta magnitud no tiene dimensiones y su símbolo es  $\rho_a^{20}$ . (Albaladejo Meroño Q, 1999)

### **1.2.2.6 Pruebas de identificación cualitativa de presencia de aldehídos en aceite esencial de limón.**

#### **Reacciones de identificación.**

El procedimiento para identificar comienza por descartar o confirmar primero la presencia de grupo carbonilo C=O en la molécula, mediante la reacción de la

sustancia examinando con el reactivo 2,4 –di nitro fenil hidracina. Un resultado positivo para este ensayo indica que el compuesto examinado posee el grupo funcional carbonilo y que por tanto, podría tratarse de un aldehído o de una cetona. Posteriormente, mediante los reactivos de Fehling, Tollens, Schiff y Benedict, se diferencia el grupo funcional aldehído del grupo cetona.

### **Diferencia entre aldehídos y cetonas empleando el reactivo de Tollens.**

El reactivo de Tollens consiste en una solución de ion plata amoniacal que se prepara en el momento de su uso y que aprovecha la propiedad que tiene este ion de reducirse en medio básico a plata metálica, en presencia de aldehídos. Un espejo de plata formado sobre las paredes del tubo de vidrio o un precipitado negro de óxido de plata se consideran prueba positiva para la presencia de aldehídos.

### **Diferencia entre aldehídos y cetona mediante el reactivo de Schiff.**

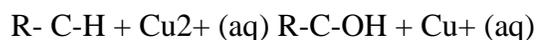
El reactivo de Schiff (clorhidrato de p-rosanilina) reacciona con los aldehídos produciendo una coloración púrpura característica que permite identificar claramente los aldehídos de las cetonas.

Para propósitos de identificación, se añaden unas pocas gotas de reactivo de Schiff, se agita suavemente sin calentar y se deja en reposo. Una coloración de vino-púrpura, que se desarrolla antes de diez minutos, es prueba positiva para aldehídos.

### **Diferencia entre aldehídos y cetona mediante el reactivo de Fehling**

El reactivo de Fehling consiste en dos disoluciones acuosas, una de sulfato de cobre (II) y otra de hidróxido de potasio y tartrato de sodio y potasio, que se guardan separadas hasta el momento de su uso para evitar la precipitación del hidróxido de cobre (II).

El reactivo de Fehling está compuesto por hidróxido de cobre (II) en disolución alcalina de tartrato de sodio y potasio.



El ensayo con el reactivo de Fehling se funda en el poder reductor del grupo carbonilo de un aldehído. Éste se oxida a ácido y reduce la sal de cobre (II) en medio alcalino a óxido de cobre (I), que forma un precipitado de color ladrillo rojo. Un aspecto importante de esta reacción es que la forma aldehído puede detectarse fácilmente aunque exista en muy pequeña cantidad.

El reactivo de Fehling está compuesto por hidróxido de cobre (II) en disolución alcalina de tartrato de sodio y potasio.



El ensayo con el reactivo de Fehling se funda en el poder reductor del grupo carbonilo de un aldehído. Éste se oxida a ácido y reduce la sal de cobre (II) en medio alcalino a óxido de cobre (I), que forma un precipitado de color ladrillo rojo. Un aspecto importante de esta reacción es que la forma aldehído puede detectarse fácilmente aunque exista en muy pequeña cantidad.

#### **1.4. Fundamentos de extracción de aceite esencial.**

Las operaciones unitarias más comunes se producen en Reactores, intercambiadores de calor, bombas, mezcladores y separadores, y en cada proceso / operación unitaria se cambian las condiciones de una determinada cantidad de materia de una o más de las siguientes formas:

- Modificando su masa o composición.
- Modificando el nivel o calidad de la energía que posee.
- Modificando sus condiciones de movimiento.

Cada operación unitaria tiene una fuerza impulsora, un gradiente en alguna propiedad, que da cuenta del mecanismo principal de transferencia:

##### **1.4.1. Transferencia de masa**

Los procesos de transferencia de masa son importantes ya que la mayoría de los procesos químicos requieren de la purificación inicial de las materias primas o de

la separación final de productos y subproductos. El mecanismo para la transferencia es la difusión y el gradiente impulsor es la concentración.

Consideraremos los siguientes procesos:

#### **1.4.1.1 Maceración**

##### **Extracción líquida**

La extracción líquida, llamada algunas veces extracción con disolventes, es la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble. Si las sustancias que componen la solución original se distribuyen de manera distinta entre las dos fases líquidas, se puede lograr cierto grado de separación, que puede incrementarse mediante el uso de contactos múltiples o su equivalente en la forma de la absorción de gases y la destilación.

En todas las operaciones de este tipo, la solución que se va a extraer se llama alimentación y disolvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación.

El producto de la operación rico en disolvente se llama extracto; el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado.

En procesos más complicados se pueden utilizar dos disolventes para separarlos componentes de una alimentación. Por ejemplo, una mezcla de ácido *p*-nitrobenzoico puede separarse distribuyendo los ácidos entre cloroformo y agua, que son líquidos insolubles. El cloroformo disuelve preferencialmente al isómero *para* y el agua al isómero *orto*. A esto se le llama extracción con doble disolvente o fraccionada.

##### **1.4.1.1.1 Sistemas de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido**

En competencia con otras operaciones de transferencia de masa. Aquí, los costos relativos son importantes. La destilación y la evaporación son métodos directos de separación; los productos obtenidos están formados básicamente de sustancias puras. Por otra parte, la extracción líquida produce nuevas soluciones, que a su vez deben separarse, frecuentemente por destilación o evaporación. Por ejemplo, es difícil separar, por destilación, al ácido acético de una solución diluida con agua; en cambio,

puede separarse con relativa facilidad mediante la extracción con un disolvente adecuado y la destilación posterior del extracto. En particular, para las soluciones más diluidas en las cuales el agua debe evaporarse por destilación, la extracción es más económica; especialmente, porque el calor de evaporación de la mayoría de los disolventes orgánicos es sustancialmente menor que el del agua. La extracción también puede resultar aconsejable como alternativa frente a la destilación al alto vacío, a temperaturas muy bajas, para evitar la descomposición térmica. Por ejemplo, los ácidos grasos de cadena larga pueden separarse de los aceites vegetales mediante destilación al alto vacío, pero se separan en forma más económica por extracción con propano líquido. El Tántalo y el niobio se pueden separar mediante una tediosísima cristalización fraccionada de los fluoruros dobles con potasio; empero, su separación es bastante sencilla por extracción líquida de las soluciones de ácido fluorhídrico con metil isobutil cetona.

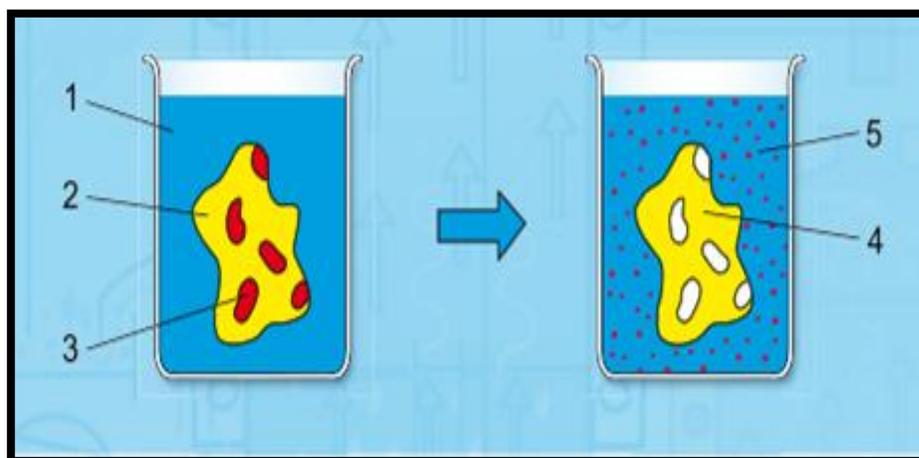
**Soluto.-** Son los componentes que se transfieren desde el sólido hasta el líquido extractor.

**Sólido Inerte.-** Parte del sistema que es insoluble en el solvente.

**Solvente.-** Es la parte líquida que entra en contacto con la parte sólida con el fin de retirar todo compuestos solubles en ella.

### **Figura1-6**

#### **Esquema de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido**



Fuente. Costa José. 1998.

La figura 1-6 el esquema de una extracción, izquierda antes de la extracción y derecha después de la extracción.

1 Disolvente 2 material de extracción (fase portadora solida con soluto), 3 soluto, 4 fase portadora solida sin soluto, 5 disolvente con el soluto de transición en el disuelto.

#### 1.4.2 Mecanismo de difusión en la extracción.

La mayoría de operaciones de transferencia tienen lugar por lo menos en parte en el interior o entre fluidos en movimiento. La velocidad a que la materia puede transferirse en un fluido está determinada por las propiedades físicas del fluido, su estado de movimiento y su potencial propulsor. La rapidez de transferencia puede describirse adecuadamente en función del flujo molar, o moles/ (tiempo) (área), ya que el área se mide en una dirección normal a la difusión; sin embargo aunque una solución no uniforme solo contenga dos componentes, estos deberán difundirse, si se quiere alcanzar la uniformidad.

Así, la difusividad, o coeficiente de difusión,  $D_{AB}$  de un componente A en solución en B, que es una medida de la movilidad de difusión, se define como la relación de su flujo  $J_A$  y su gradiente de concentración (Robert E. Treybal 2<sup>da</sup> ed.)

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z}$$

Esta es la primera ley de Fick, en este caso para la dirección z. El signo negativo hace hincapié que la difusión ocurre en el sentido del decremento en concentración y donde:

$J_A$  Densidad de flujo de materia en la superficie,  $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ .

$D_{AB}$  Difusividad del soluto A en el solvente B,  $\text{m}^2/\text{s}$ .

$\frac{\partial x_A}{\partial z}$  Gradiente de la concentración del soluto con respecto a la distancia z.

La difusividad es una característica de un componente y de su entorno (temperatura, presión, concentración ya sea en solución líquida, gaseosa o sólida y la naturaleza de los otros componentes).

#### 1.4.2.1 Difusividad de líquidos

Las dimensiones para la difusividad en líquidos son las mismas que para la difusividad de gases; longitud<sup>2</sup>/tiempo. Sin embargo, diferencia del caso de los gases, la difusividad varía apreciablemente con la concentración.

Wilke ha desarrollado una correlación para los coeficientes de difusión basada en la ecuación de Stokes-Einstein. Sus resultados pueden resumirse en la siguiente relación analítica de carácter aproximado, que expresa el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ , para bajas concentraciones de A y B. (Bird Stewart, 1992)

$$D_{AB} = 117,3 * 10^{-18} \frac{(\Psi_B * M_B)^{0,5} * T}{\mu * V_A^{0,6}}$$

En donde:

$D_{AB}$  Difusividad de A en una solución diluida en el solvente B,  $\text{m}^2/\text{s}$

$\Psi_B$  Factor de asociación para el disolvente

2.26 para el agua como disolvente, 1.9 para el metano como disolvente, 1.5 para el etanol como disolvente, 1.0 para disolventes no asociados como benceno y éter etílico.

$M_B$  Peso molecular del solvente, Kg/mol

$T$  Temperatura, °K

$\mu$  Viscosidad de la solución, Cp

$V_A$  Volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, m<sup>3</sup>/Kg-mol

**Tabla I-4**

**Volumen atómico**

Átomo o función	Volumen atómico (m <sup>3</sup> /Kg-mol)
Carbono	14,8
Cloro	21,6
Hidrogeno	3,7
Oxigeno	7,4
Anillo de 5 miembros	-11,5
Anillo de 6 miembros	-15

Fuente. Bird Stewart, 1992

**Para separaciones que por ahora no se pueden realizar por otros métodos**

En la destilación, en donde la fase vapor se crea a partir del líquido por adición de calor, el vapor y el líquido están compuestos necesariamente de las mismas sustancias; por lo tanto, son muy similares químicamente. Entonces, las separaciones producidas dependen de las presiones de vapor de las sustancias. En contraste, en el caso de la extracción líquida, los componentes principales de las dos fases son muy distintos químicamente; por esto, son posibles las separaciones de acuerdo con el tipo químico. Por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos y parafínicos de aproximado peso molecular no se pueden separar por destilación, ya que sus presiones de vapor son casi iguales; sin embargo, pueden separarse fácilmente por extracción con distintos disolventes, como dióxido de azufre líquido, dietilenglicol o sulfolano. (Es importante observar que la destilación extractiva también es útil en estas operaciones, pero es simplemente la extracción de la fase *vapor* con un disolvente, mientras que la destilación líquida es la extracción de la fase *líquida*. Con frecuencia, los mismos disolventes son útiles en los dos casos, como era de esperarse.)

Muchos productos farmacéuticos -penicilina, por ejemplo, se producen en mezclas tan complejas que sólo la extracción líquida es un método adecuado de separación.

(Robert E. Treybal, 2/e)

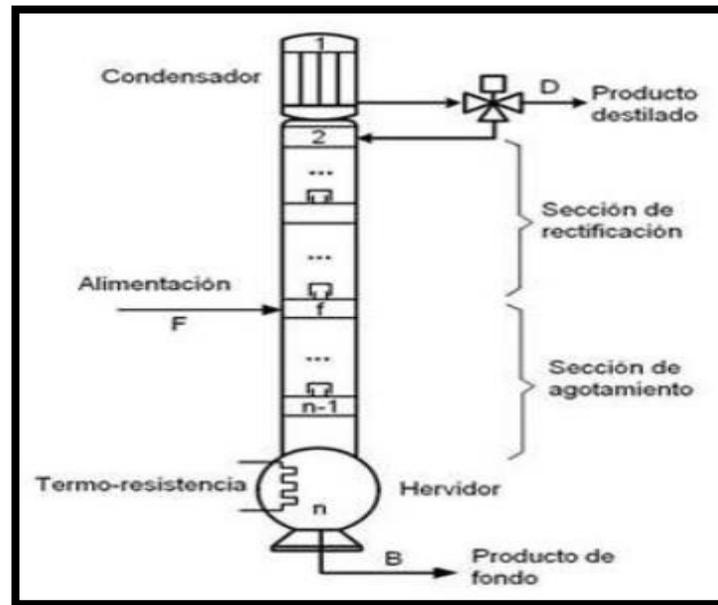
### **1.4.3. Destilación**

El termino destilación se emplea algunas veces para designar aquellos procesos en los que se vaporiza uno de los constituyentes de una solución por ejemplo, en la “destilación” de agua. No obstante, esta denominación solo se aplica correctamente a aquellas operaciones en las que la vaporización de una mezcla produce una fase que contiene uno de los constituyentes en mayor cantidad en estado casi puro. Así, la separación de una mezcla de alcohol y agua en sus componentes, corresponde a la separación de una mezcla líquida basada en la diferencia de volatilidad.

La operación puede ser principalmente simple, súbita o extractiva. Se utilizan columnas de relleno (packing towers) o de platos perforados con campanas de burbujeo; o torres de extracción por arrastre de vapor de agua también denominada destilación por arrastre de vapor. El campo de aplicación de esta operación unitaria es variado se utiliza para procesar el petróleo en su destilación primaria y al vacío, para separar solventes, para obtener licores a partir de procesos fermentativos o para separar aceites esenciales de hojas, flores y cáscaras de frutas y cítricos luego de su maceración (extracción del aceite esencial empleando como solvente alcohol en un periodo de tiempo dado).

### **Figura. 1-7**

#### **Columna del hervidor y columna de fraccionamiento o destilación**



Fuente: BADGER, W. BANCHERO, Ed. Mc Graw-Hill

#### 1.4.3.1 Destilación al vacío

Muchas sustancias orgánicas no pueden calentarse ni siquiera a temperaturas próximas a sus puntos normales de ebullición, porque se descompondría químicamente. Entonces, si estas sustancias se van a separar por destilación, se deben mantener bajas la temperatura correspondiente y la presión. El tiempo de exposición de las sustancias a la temperatura de destilación también debe mantenerse en el mínimo, puesto que de esta forma se reducirá la descomposición térmica. (Robert E. Treybal, 2/e).

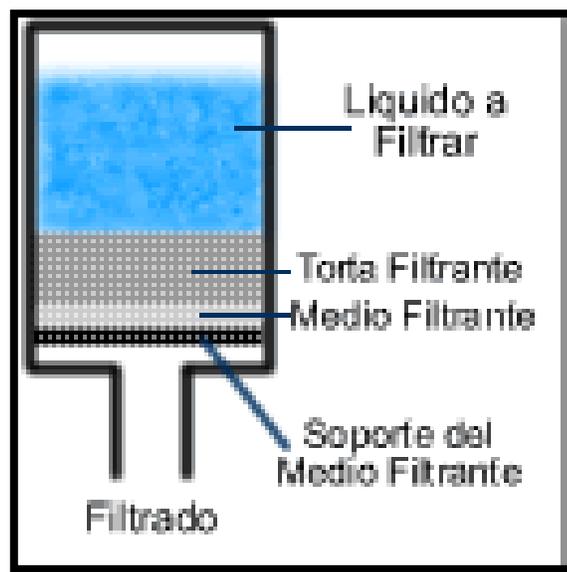
#### 1.4.4 Filtración

En general, los poros del medio tendrán una forma tortuosa y serán mayores que las partículas que deben separarse, operando el filtro de forma eficaz únicamente después de que un depósito inicial haya sido retenido en el medio. En el laboratorio químico, la filtración se lleva a cabo a menudo por medio de un embudo Buchner, siendo el líquido succionado a través de la fina capa de partículas mediante una fuente de vacío; en casa aún más sencillos, la suspensión es vertida en un embudo cónico provisto de un papel de filtro. En la versión industrial de esta operación, nos

encontramos con las dificultades inherentes al movimiento mecánico de cantidades mucho más mayores de suspensión y sólidos. Debemos permitir la formación de una capa más gruesa de sólidos y, para conseguir una elevada velocidad de paso del líquido a través de los sólidos, se requerirán presiones más elevadas. En otro caso, será necesario proporcionar un área mucho mayor.

**Figura 1-8**

**Esquema de filtración**



Fuente: BADGER, W. BANCHERO, Ed. Mc Graw-Hill

En la figura 1-7 se ilustra una operación típica de filtración, mostrándose el medio filtrante, en este caso una tela, su soporte y la capa de sólidos, o torta filtrante, que se ha formado ya.

Los volúmenes de las suspensiones a tratar variarán desde las cantidades extremadamente grandes que aparecen en la depuración del agua y en el tratamiento de minerales en la industria minera, hasta cantidades relativamente pequeñas en la industria química, en la que la variedad de sólidos será considerable. En la mayor parte de casos de la industria química lo que interesa son los sólidos, siendo sus propiedades físicas y tamaño de gran importancia.

Las propiedades del fluido, especialmente su viscosidad, densidad y propiedades corrosivas.

La naturaleza del sólido: tamaño y forma de partícula, distribución de tamaños, y características de relleno.

La concentración de sólidos en suspensión.

La cantidad de material a tratar y su valor.

Si el producto valioso es el sólido, el fluido o ambos.

Si es necesario lavar los sólidos filtrados.

Si una contaminación muy ligera provocada por el contacto de la suspensión o el filtrado con los diversos componentes del equipo es perjudicial para el producto.

Si la suspensión de alimentación puede calentarse.

Si puede ser interesante efectuar algún tratamiento previo

Los factores de los cuales depende la velocidad de filtrado:

La caída de presión desde la alimentación hasta el lado más lejano del medio filtrante.

El área de la superficie filtrante.

La viscosidad del filtrado.

La resistencia de la torta filtrante.

La resistencia del medio filtrante y de las capas iniciales de torta.

Las partículas muy finas, forman una torta de filtración muy compacta que dificulta la filtración.

Las partículas gruesas y cristalinas, en cambio, forman una torta porosa y se dejan filtrar con facilidad.

Las partículas cristalinas redondas o esquinadas se filtran bien. Por el contrario, las partículas laminares se depositan una sobre otra dificultando el paso del líquido a filtrar.

Las partículas mucilaginosas y pegajosas obstruyen los poros del material de filtración. La torta de filtración puede llegar a hacerse impenetrable.

La velocidad de filtración  $V_f$  se indica en metros cúbicos de filtrado (V), por metro cuadrado de superficie filtrante (A) y el tiempo (t) expresado en horas. (Robert E. Treybal, 2/e).

$$V_f = \frac{V}{A \cdot t}$$

Para aumentar la velocidad de filtración se puede utilizar

### **Temperatura**

Al elevar la temperatura disminuye la viscosidad del líquido que se filtra y con ello en muchos casos se consigue una mejor velocidad de filtración.

### **Presión.**

Por aumento de la presión también se puede incrementar la velocidad a la que el filtrado atraviesa la torta de filtración. La caída de presión necesaria se puede alcanzar ya sea antes del filtro por la altura de la columna del líquido mismo o por presión adicional, o bien del lado del filtrado por disminución de la presión (vacío).

Agentes auxiliares de filtración (en la decantación).

El agregado de agentes auxiliares de filtración que no reaccionen con la suspensión evita la formación de una torta de filtración con una estructura menos compacta.

Como agentes auxiliares de filtración se usan, entre otros: Tierras de infusorios, asbesto, cuarzo, celulosa, etc.

Disminución del espesor de la torta de filtración.

Variación del pH.

## **1.5 PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIAL DE LIMÓN**

“Los aceites esenciales se obtienen por alguno de los métodos siguientes: destilación en corriente de vapor, desterpenación, extracción con disolventes volátiles, *expresión* a mano o a máquina y enfleurage, proceso en el cual se utiliza grasa como disolvente. Hoy los aceites esenciales sintéticos u obtenidos de fuentes naturales por cualquiera de esos cuatro métodos, se purifican normalmente por destilación al vacío.

Los aceites esenciales en su mayor parte son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, aunque una buena parte del aceite se alcanza a disolver en agua para proporcionar un intenso olor a la solución. Estos aceites tienen la volatilidad suficiente para destilarse intactos en la mayor parte de los casos y también son volátiles con vapor. Varían desde el color amarillo o café hasta incoloros. Los

índices de refracción de los aceites son altos, con un promedio de 1.5. Estos aceites muestran una gran variedad de actividad óptica y rotan en ambas direcciones.

Los aceites volátiles se pueden obtener de las plantas o frutos por varios métodos: por el acto de exprimir, por destilación, por extracción con disolventes volátiles, por enfleurage y por maceración. La mayor parte de los aceites se obtienen por destilación, generalmente con vapor, pero ciertos aceites se pueden dañar con altas temperaturas. Los aceites cítricos destilados son de calidad inferior por lo tanto se obtienen al exprimir. Para ciertas flores que no liberan aceite por destilación o lo hacen con deterioración del aceite, se emplean los tres últimos métodos. Sin embargo, la extracción con disolventes volátiles, un proceso relativamente reciente, ha sustituido a la maceración (extracción con grasas calientes) para todos los propósitos prácticos y está reemplazando al enfleurage. La extracción por disolventes es el proceso más avanzado en cuanto al aspecto técnico y produce olores verdaderamente característicos, pero es más costoso que la destilación” (Cairo María A., 2005).

## **1.5 TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL A ESCALA INDUSTRIAL.**

### **1.5.1 Extracción por prensado.**

“Los aceites esenciales obtenidos por prensado tienen características odoríferas superiores a los obtenidos por cualquier método de destilación. Esto es debido a ausencia de calor durante el procesado y a la presencia de componentes que no serían volátiles en el vapor. Son también estables a la oxidación, ya que contienen sustancias antioxidantes naturales, como tocoferoles, las cuales no son volátiles en el vapor. La ausencia de daño térmico en el aceite es significativa.

Los aceites esenciales obtenidos por prensado en frío, se extraen del pericarpio de la piel del cítrico, raspando o rompiendo los sacos de aceite cercanos a la superficie de la fruta. Este proceso involucra la abrasión de la piel.

Los métodos por raspado, como el del estilete o “ecuelle”, donde la fruta se pone a girar en un torno y con un estilete se raspa la corteza únicamente; permanentemente

cae un rocío de agua que arrastra los detritos y el aceite liberado. Otro proceso emplea una máquina de abrasión similar a una peladora de papas, la “pellatrice” y también hace uso del rocío de agua. En estos procesos la mezcla detritos-agua-aceite se centrifuga a 5000 rpm durante 40 minutos y el aceite esencial recuperado se coloca en una nevera a 3°C durante 4 horas, para solidificar gomas y ceras que se localizan en la superficie. El aceite esencial se guarda en recipientes oscuros a 12 °C.

Los aceites obtenidos por prensado y/o raspado, se les comercializa como “expresión en frío” y cumplen la funciones de erotizantes(smelloils) y saborizantes (tasteoils).(Cerutti M, Neumayer F; 2004)

## **1.5.2DESTILACIÓN**

Existen tres técnicas que se emplean utilizando vapor para el arrastre del aceite esencial esta son:

### **1.5.2.1. Destilación por arrastre de vapor**

Es el método más utilizado, en este se genera vapor en un hervidor y luego se inyecta al destilador por donde pasa a través del material botánico. El principio básico de la destilación de dos líquidos inmiscible entre sí, como el agua y un aceite esencial, es que cada uno ejerce su propia presión de vapor como si el otro componente estuviera ausente, cuando las presiones de vapor de cada uno de los componentes alcanzan la presión del recinto, la mezcla hierve, razón por la cual aceites esenciales con puntos de ebullición de hasta 300°C evaporan a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. El vapor de agua arrastra D-Limoneno, componente del aceite esencial del limón, a pesar de que este tiene un punto de ebullición de 178°C a presión atmosférica estándar. El vapor y el aceite esencial son condensados en un alambique y separados.

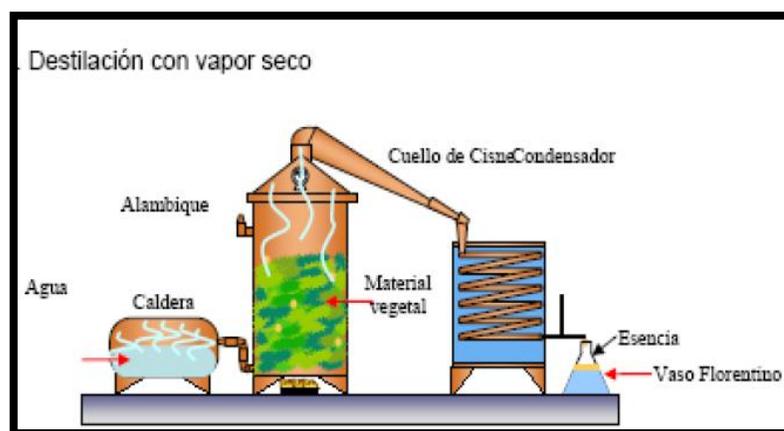
Los aceites esenciales obtenidos de esta forma son generalmente diferentes al aceite original encontrado en el material botánico en varios aspectos y suelen emplearse en manufactura de pinturas, gomas y productos textiles. Algunos químicos no volátiles en el vapor quedan en el destilador, estos son responsables del sabor más que del

olor. Algunas sustancias muy volátiles se pierden en la destilación por arrastre de vapor y el proceso en sí puede producir cambios químicos, como la oxidación del aceite o la hidrólisis. (Cerutti M, Neumayer F; 2004)

Prácticamente la destilación por arrastre con vapor de agua es un método que se emplea para recuperar el aceite esencial residual de los desperdicios del proceso general de elaboración del aceite esencial limón y aunque la esencia obtenida es de una calidad claramente inferior a la obtenida por extracción en frío tiene una demanda que justifica su elaboración. Además constituye el método aplicado para la recuperación de los constituyentes volátiles de otras partes del vegetal como hojas (nerolí de limón) y de tallos y brotes (pequeños granos de limón).

**Figura 1-9**

**Diagrama de flujo de destilación por arrastre de vapor**



Fuente, Vergas y Bottia, 2008

**1.5.2.2. Destilación con agua.**

En este método la diferencia fundamental con la destilación por arrastre de vapor es que en éste el material botánico está en contacto con agua hirviendo y se tiene el problema de que el aceite tiene “olor a alambique o destilador” que ocurre normalmente si el destilador se calienta a fuego directo, este olor no deseado desaparece con el almacenamiento

### **1.5.2.3. Hidrodestilación.**

“En este proceso en la parte inferior del tanque extractor, el cual es normalmente basculante, se coloca agua, luego viene encima una parrilla que soporta el material que va a ser extraído. La salida de vapores, puede ser lateral al tanque o ubicarse en la tapa, pasa a un serpentín o espiral enfriado por agua y posteriormente el vapor condensado y el aceite esencial se recolectan en un separador de fases ó florentino, el cual debe de tener la suficiente altura y diámetro para evitar la pérdida de aceite y además permita la recolección fácil del mismo. El tanque extractor es calentado con fuego directo en su parte inferior (el fondo y hasta 1/3 de la parte inferior del tanque se construye en alfajor de 1/8 in, material que resiste bien el calor y la oxidación) , el vapor producido allí causa el arrastre del aceite esencial.

Cuando se emplea hidrodestilación no se requiere de un calderín generador de vapor. Estos sistemas son muy utilizados en el campo, son fáciles de instalar, se pueden llevar de un sitio a otro, “trashumantes”, son baratos, seguros, fáciles de operar y presentan un consumo energético bajo. Los aceites producidos son más coloreados, que los obtenidos por arrastre con vapor propiamente dicho, y tienden a presentar un cierto olor a quemado: Eucalipto, citronella, limonaria. Por lo anterior estos aceites siempre van a requerir una etapa posterior de refinación” (Sánchez Castellanos F.J., 2006)

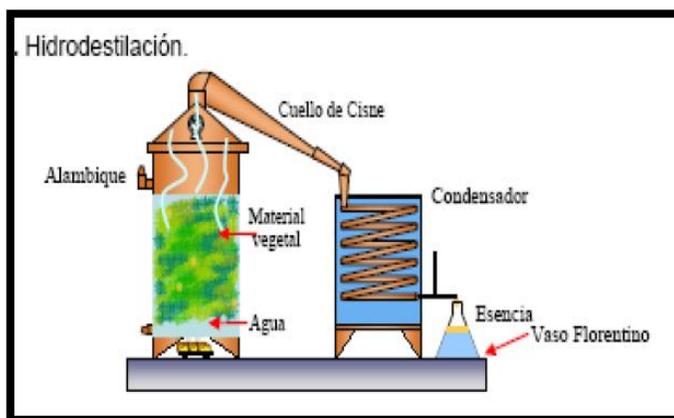
“La hidrodestilación ofrece muchas de las ventajas de la destilación con arrastre de vapor pero restringe la posibilidad de tener un vapor de baja presión. La destilación por arrastre de vapor causa menor hidrólisis de componentes de los aceites, es más rápida y resulta en una mejor recolección ya que quedan en el destilador una menor cantidad de compuestos de alto punto de ebullición y algunos solubles en agua. La destilación por arrastre de vapor también elimina el reflujo.

La mayoría de los aceites esenciales son menos densos que el agua y forman una capa en la superficie del separador se destila mucho más agua que aceite esencial, por este motivo es vital remover el exceso de agua constantemente. Este método reduce el

tiempo de destilación y es particularmente apropiado para la extracción de semillas.” (Cerutti M, Neumayer F; 2004).

**Figura 1-10**

**Diagrama de flujo de hidrodestilación**



Fuente. Vergas y Bottia, 2008

#### **1.5.4 Extracción con solventes**

Se lleva a cabo mediante extracción en contracorriente con dos disolventes inmiscibles entre sí, como el pentano y el alcohol metílico diluido. Cada uno de ellos al atravesar el aceite va solubilizando los compuestos solubles -hidrocarburos terpénicos en el pentano, y los compuestos oxigenados en el alcohol metílico y a continuación se eliminan los disolventes; el pentano se evapora a presión atmosférica, mientras que el alcohol metílico se evapora bajo vacío a temperatura inferior o igual a 55°C. Cuando se recupera un 80% del alcohol, el líquido residual se diluye en cinco volúmenes de solución salina y la esencia se separa por decantación.

##### **1.5.4.1 Alcoholatos**

Los extractos alcohólicos de los aceites esenciales se conocen comúnmente como alcoholatos o aromas solubles, y revisten particular interés en los sectores industriales de bebidas y perfumería, ya que al ser solubles en fase acuosa, permiten la aromatización de bebidas y siropes, además poseen mayor resistencia a fenómenos de

oxidación, y mayor proporción de los componentes que más contribuyen al aroma, que en el aceite esencial de partida.

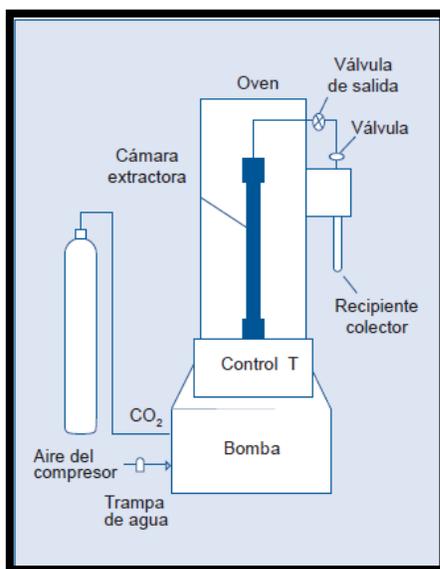
Se obtienen por extracción con alcohol de baja graduación entre 60 y 80° durante quince a veinte minutos, repitiendo la operación varias veces. Los extractos de mayor graduación, poseen mayor concentración aromática y recuerdan mucho al del aceite esencial de partida, los de baja graduación tienen un contenido elevado en componentes oxigenados y terpenos y permiten obtener distintas tonalidades como aromatizantes. También se preparan alcoholatos por maceración directa de la corteza o de residuos con todo el aceite esencial en disoluciones etanólicas que posteriormente se separan y se someten a destilación con columnas de rectificación hasta diferentes grados de concentración. (Albaladejo Meroño Q., 1999)

#### **1.5.5 Extracción con fluidos súpercríticos**

“Esto se ha realizado sobre corteza de cítricos para extraer aceite esencial utilizando CO<sub>2</sub> a densidad de 0,300Kg/L (temperaturas de 45-50°C y presiones inferiores a 90bar); en el extracto obtenido el residuo no volátil es insignificante. La auténtica innovación no es tanto la extracción de aceite esencial que no resulta competitiva económicamente frente a los métodos tradicionales, sino como uso para la determenación de los aceites esenciales por separación en contracorriente y se piensa en su uso en la extracción de la esencia de flores y hojas” (Albaladejo Meroño Q., 1999).

#### **Figura 1-11**

#### **Diagrama de flujo de extracción con fluidos súper críticos**



Fuente. Angélica Esquivel y Pedro Vargas, 2007

## 1.6 TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL A ESCALA LABORATORIO.

### 1.6.1. Extracción con solventes.

El material previamente debe de ser molido, macerado ó picado, para permitir mayor área de contacto entre el sólido y el solvente. El proceso ha de buscar que el sólido, ó el líquido, o ambos, estén en movimiento continuo (agitación), para lograr mejor eficiencia en la operación. Se realiza preferiblemente a temperatura y presión ambiente. El proceso puede ejecutarse por Bach (por lotes o cochadas) o en forma continua (percolación, lixiviación, extracción tipo soxhlet). Los solventes más empleados son: Etanol, metanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, tolueno, xileno, ligroína, éter etílico, éter isopropílico, acetato de etilo, acetona, cloroformo; no se usan clorados ni benceno por su peligrosidad a la salud. Los solventes se recuperan por destilación y pueden ser reutilizados.

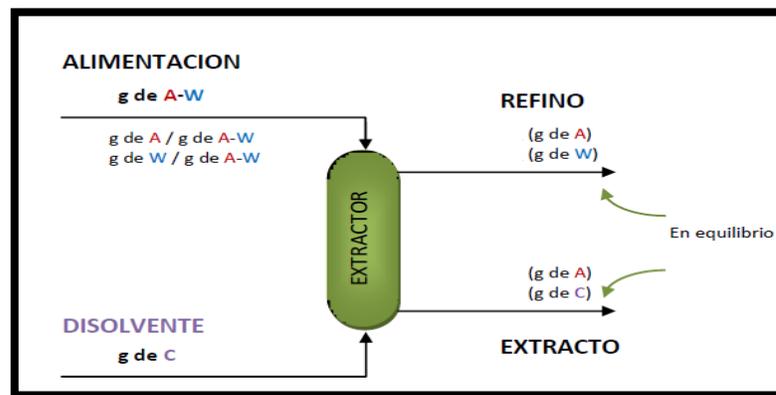
El solvente adicionalmente extrae otros componentes como colorantes, gomas, mucílagos, ceras, grasas, proteínas, carbohidratos. En la etapa de recuperación de los solventes (atmosférica ó al vacío), después de los condensadores ha de disponerse de

una unidad de enfriamiento, para la menor pérdida del solvente. El material residual en la marmita de destilación, contiene concentrados las materias odoríficas y se le conoce como “concrete”.

En caso de emplear glicoles, aceites vegetales, aceites minerales, como solventes extractores, los componentes odoríficos son imposibles de recuperara desde allí y el producto se comercializa como un todo, conocido como “extractos”.

**Figura 1-12**

**Diagrama de flujo de extracción con solventes**



Fuente. Fabricio Valer, 2009

## 1.6.2 Destilación

### 1.6.2.1 Destilación por arrastre de vapor

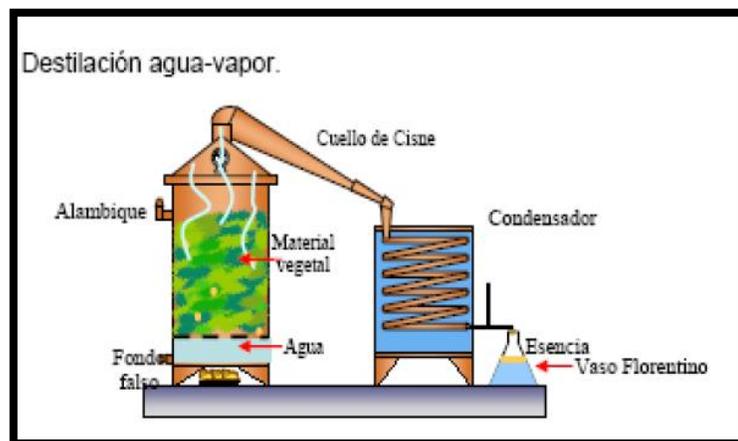
La destilación por arrastre con vapor es una técnica usada para separar sustancias orgánicas insolubles en agua y ligeramente volátiles, de otras no volátiles que se encuentran en la mezcla, como resinas o sales inorgánicas, u otros compuestos orgánicos no arrastrables.

La destilación por arrastre con vapor se emplea con frecuencia para separar aceites esenciales de tejidos vegetales. Los aceites esenciales son mezclas complejas de hidrocarburos, terpenos, alcoholes, compuestos carbonílicos, aldehídos aromáticos y fenoles y se encuentran en hojas, cáscaras o semillas de algunas plantas.

En el vegetal, los aceites esenciales están almacenados en glándulas, conductos, sacos, o simplemente reservorios dentro del vegetal, por lo que es conveniente desmenuzar el material para exponer esos reservorios a la acción del vapor de agua.

**Figura 1-13**

**Diagrama de flujo de extracción con vapor de agua**



Fuente. Vergas y Bottia, 2008

Los aceites esenciales obtenidos por arrastre de vapor Industria de alimentos y derivadas: potenciadores del sabor para todo tipo de bebidas, helados, galletitas, golosinas, productos lácteos, etc. (Chamorro Rodríguez Lucía, 2006)

Para fundamentar este proceso de extracción se sigue la ley de Dalton sobre las presiones parciales, que dice que: cuando dos o más gases o vapores, que no reaccionan entre sí, se mezclan a temperatura constante, cada gas ejerce la misma presión que si estuviera solo y la suma de las presiones de cada uno, es igual a la presión total del sistema. Su expresión matemática la siguiente:

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Al destilar una mezcla de dos líquidos inmiscibles, su punto de ebullición será la temperatura a la cual la suma de las presiones de vapor es igual a la atmosférica. Esta temperatura será inferior al punto de ebullición del componente más volátil.

Si uno de los líquidos es agua (*destilación por arrastre con vapor de agua*) y si se trabaja a la presión atmosférica, se podrá separar un componente de mayor punto de ebullición que el agua a una temperatura inferior a 100°C. Esto es muy importante cuando el compuesto se descompone a su temperatura de ebullición o cerca de ella.

En general, esta técnica se utiliza cuando los compuestos cumplen con las condiciones de ser volátiles, inmiscibles en agua, tener presión de vapor baja y punto de ebullición alto.

#### **1.6.2.2 Destilación al vacío.**

Consiste en aislar la fracción con mayor proporción de componentes oxigenados. Esto se realiza mediante las siguientes fases:

Se usa para ello un balón de destilación de acero inoxidable calentado por un lecho de vapor, una columna de rectificación con anillos Raschig, un dispositivo de refrigeración a reflujo mediante el paso de agua, que termina en dos colectores para recoger alternativamente las fracciones terpénicas destiladas, debiendo mantener el sistema durante la operación a presiones muy bajas inferiores a 15 mm (Di Giacomo, 1992).

Los rendimientos que se obtienen varían mucho de unos frutos cítricos a otros siendo los más bajos los que corresponden a mandarina (1%), naranja dulce (3%), limón (6%), y muy superiores en el caso de la bergamota (40%) (Di Giacomo, 1974; Calvarano, 1984).

#### **1.6.3. Método manual de la esponja.**

Para los cítricos antiguamente se empleaba el método manual de la esponja, especialmente en Italia, el mismo consiste en exprimir manualmente las cáscaras con una esponja hasta que se empapa de aceite, se exprime entonces la esponja y se libera el aceite esencial.

##### **1.6.3.1 Procedimiento experimental**

Para la obtención del aceite esencial del limón, se selecciona el fruto, el cual debe tener la corteza gruesa para que su manipulación sea más fácil. Esta preferiblemente debe ser de color amarillo verdoso para asegurarse que la solución que se va a obtener no sea de color oscuro ni amarga. Su corteza debe ser previamente lavada para evitar que el aceite arrastre partículas sucias.

Para obtener el aceite se procede a presionar una esponja previamente humedecida en etanol (etanol – agua al 25% v/v) contra el limón y, por encima de la esponja se pincha con un alfiler para atravesar y punzar la corteza del limón, agilizando el desprendimiento del aceite. La esponja se exprime periódicamente hasta obtener aproximadamente una taza de esta solución, posteriormente esta sustancia se introduce en un alambique y se somete a un previo calentamiento para que la sustancia volátil se evapore (destilación al alto vacío) con el fin de separar la mezcla de los componentes volátiles. (Ángel Cairo M. 2005)

### **1.7 Selección del método de extracción**

En la tabla I-6 se observa porque la selección del método de extracción por maceración y destilación a vacío es el más adecuado para el medio donde se trabaja. Siendo el único proceso adaptable en base al equipamiento que se tiene.

#### **Tabla I-5**

**Viabilidad ventajas y desventajas del métodos de extracción de aceite esencial.**

<b>Proceso</b>	<b>Viabilidad</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventaja</b>
<b>Extracción con solvente</b>	Es viable	Recuperado sencillo del solvente Bajo consumo energético No provoca termo destrucción ni alteración química de los componentes del aceite	Difícil de separar el solvente y el aceite puros
<b>Destilación con vapor de agua, vapor seco e hidrodestilación</b>	No se dispone del equipo	Método de extracción industrial y de laboratorio. Montaje del equipo sencillo. Obtención del aceite puro libre de solvente. Tecnología no sofisticada	Aplicable solo para materiales vegetales (hojas, flores, etc.) Esencia de baja calidad. Trabaja a altas temperaturas.
<b>Destilación a vacío</b>	Es viable	Trabaja a bajas temperaturas. Aplicable para frutos cítricos.	Esencia con alto contenido de hidrocarburos diterpenados.
<b>Extracción manual con esponja</b>	Es viable	Bajo inversión inicial Método sencillo de aplicación	Bajo rendimiento Aplicable solo para cítricos
<b>Extracción con fluidos súper críticos</b>	No se dispone del equipo ni de la tecnología	Aceite de alta calidad Recuperado del solvente 100% puro, trabaja a presión y temperatura baja Alto rendimiento No hay alteración química del aceite	Costo de inversión inicial alto. Uso de tecnología avanzada. Ácidos grasos, y pigmentos de ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial.
<b>Extracción por prensado</b>	No se dispone del equipo ni de la tecnología	Esencia natural de alta calidad Alto rendimiento Alta demanda de la esencia obtenida por este método No hay alteración química del aceite.	Costo de inversión inicial alto. Aplicable solo para cítricos. Uso de tecnología avanzada.

Fuente. Elaboración propia

En la tabla I-7 se puede observar cada una de las siguientes características en los diferentes métodos de extracción; esta importancia se representa mediante valores significativos que van del 1 al 10, siendo uno el valor de menor importancia y 10 el de mayor.

Tabla I-6

**Valores representativos en base a la importancia de las características de demandas en los métodos de extracción**

Método	Inversión inicial alta	Consumo energético	Temperatura de operación	Mano de obra calificada	Uso de la tecnología avanzada
Extracción con solvente (etanol, éter etc.)	3	2	5	3	3
Destilación con vapor agua, vapor seco e hidroddestilación	5	5	6	3	4
Destilación a vacío	2	5	5	3	7
Extracción manual con esponja	1	0	0	0	0
Extracción con fluidos súper críticos	8	6	5	6	8
Extracción por prensado	9	7	1	7	10

Fuente. Elaboración propia

La tabla I-6 demuestra que para la realización en la mayoría de los métodos de extracción es muy importante contar con las características y demandas que se observan, siendo los métodos de; extracción manual con esponja, extracción con solventes y destilación a vacío los métodos adaptables de acuerdo al equipamiento con que cuenta el medio.

## **CAPITULO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **2.1 DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS.**

El limón cuya cáscara fue empleada para la obtención del aceite esencial es el conocido con el nombre de “limóncitrus”, la figura 2-1 proporciona una idea de su aspecto y tamaño.

**Figura2-1****Limón Citrus**

Para determinar las masas promedio de la pulpa y de la cáscara y calcular el porcentaje de ésta, que normalmente se desecha, se tomó una muestra de 5 limones la tabla II-1 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla: II-1****Análisis físico del limón mas total, pulpa y porcentaje de cascara en limón**

<b>PESO TOTAL (g)</b>	<b>PULPA (g)</b>	<b>CÁSCARA (g)</b>	<b>CÁSCARA (%)</b>
283.713	215.594	68.119	24.010
253.129	166.670	86.459	34.156
231.925	167.504	64.421	27.777
186.053	133.537	52.516	28.226
165.904	116.454	49.45	29.806

Fuente: Elaboración propia

Después de realizar esta medición se procedió a medir el grosor de las cáscaras de cada uno de los limones seleccionados, la tabla II.2 muestra los resultados obtenidos

**Tabla: II-2****Medida del grosor de la cáscara**

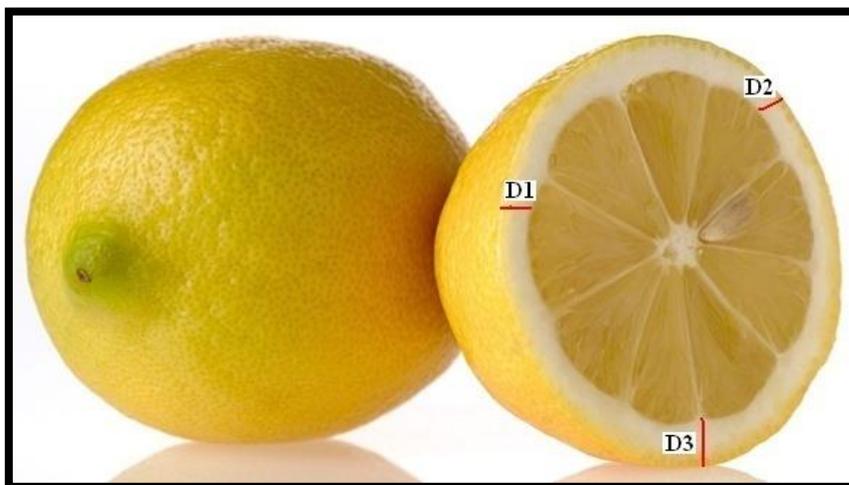
D1(mm)	D2(mm)	D3(mm)
0.5	0.6	0.7
0.9	1.0	1.0
0.5	0.8	0.7
0.8	0.5	0.7
0.6	0.7	0.5

Fuente: elaboración propia, 2012

En la tabla II.2 se tabularon los resultados de la medida del espesor de la cáscara de cada limón, la cual se realizó empleando un vernier, de escala milimétrica, por lo que los valores obtenidos se muestran en mm. Las mediciones se realizaron en tres partes diferentes de la circunferencia de cada limón, como se muestra en la figura 2.2. Como se observa el limón cuya cáscara es de mayor grosor es el segundo (0.9, 1.0 y 1.0 mm) que aparece en las tablas II.1 y II.2 y los de menor grosor son el primero (0.6, 0.7 y 0.5 mm) y el tercero (0.6, 0.7 y 0.5 mm) de ambas tablas. De aquí se explica por qué en los datos de la tabla II.1 el porcentaje de cáscara es mayor en el segundo limón y menor en el primero y el tercer limón.

### Figura 2-2

#### Análisis físico del espesor de la cascara



El limón citrus empleado para el presente trabajo de investigación, es cultivado por sus frutos y como árbol de jardín en zonas cálidas y tropicales como Tarija (Bermejo), que luego fueron procesados.

## **2.2 PRUEBAS PRELIMINARES PARA LA EXTRACCION DE ACEITE ESENCIAL DE LIMON CITRUS.**

Para seleccionar el método adecuado, se hicieron pruebas preliminares con diferentes métodos, a escala de laboratorio, como ser:

### **a. Método manual de la esponja.**

Este método consiste en exprimir manualmente la cáscara, envolviendo el limón con una esponja y pinchándolo con alfileres para que se libere el aceite esencial y empape la misma, según la teoría (ver sección 1.5), se exprime entonces la esponja y se libera aceite esencial; sin embargo pese a que se realizaron pruebas durante varios días siguiendo el procedimiento, no se tuvo resultado alguno, ya que la solución obtenida no presentaba muestras de aceite, pues todo se quedaba en la esponja; luego de varios intentos el método fue descartado.

### **b. Extracción por prensado.**

Pese a que, según la teoría, (ver sección 1.4) este es uno de los métodos más ventajosos para la extracción del aceite esencial del limón, porque se extrae en frío y los componentes más volátiles del aceite esencial no se pierden por calentamiento, como en el laboratorio no se cuenta con una prensa, para el efecto se empleó un exprimidor manual a palanca pero no se consiguió resultados favorables.

#### **e. Extracción con solventes.**

Se llevó a cabo en el equipode extracción de grasas y aceites con el que cuenta el LOU. Para el efecto se pesaron 3 g y se introdujeron en cada cartucho de extracción y se sometió la muestra a extracción empleando hexano como solvente, lamentablemente al concluir el procedimiento no se tenían rastros de aceite en los recipientes. Esto se debe a que el equipodel laboratorio está diseñado para obtener aceite de muestras de granos y/o semillas molidas muy pequeñas (entre 1 a 3 g) y la evaporación y posterior condensación del solvente se realiza en el extractor a presión atmosférica por 40 minutos adicionales lo cual al parecer fue el problema principal con el que se tropezó ya que no se tuvo ningún resultado positivo; aparentemente el aceite esencial de limón es muy volátil y más aún a temperaturas elevadas.

#### **d. Elección del método**

En conclusión ninguno de estos métodos dio resultado, por lo tanto se procedió a utilizar la extracción del aceite contenido en la cáscara con solvente en frío (maceración) combinada con la destilación al vacío, que permite disminuir la temperatura de ebullición del solvente, para evitar que con el calentamiento excesivo los componentes volátiles del aceite se separen o eliminen al evaporar el solvente para separarlo del aceite esencial.

### **2.3. DISEÑO FACTORIAL.**

El diseño factorial, como estructura de investigación, es la combinación de dos o más diseños simples o unifactoriales; es decir, el diseño factorial requiere la manipulación simultánea de dos o más variables independientes (llamados factores), en un mismo experimento. En función de la cantidad de factores o variables de tratamiento, los

formatos factoriales se denominan, también, diseños de tratamientos y se simbolizan por  $A \times B$ ,  $A \times B \times C$ , etc.

### **2.2.1 Criterios de clasificación**

Se tienen 3 criterios de clasificación: Cantidad de niveles, cantidad de combinaciones y tipo de control.

### **2.2.2 Clasificación del diseño factorial por criterio**

Según la cantidad de niveles o valores por factor, el diseño factorial se clasifica en: Diseño factorial con cantidad de niveles constante, o cantidad de niveles variable

La notación del diseño es más sencilla cuando la cantidad de niveles por factor es igual (es decir, constante). Así, el diseño factorial de dos factores a dos niveles se representa por  $2^2$ , el de tres factores por  $2^3$ , etc. En términos generales, los diseños a dos niveles y con  $k$  factores se representan por  $2^k$ ; a tres niveles, por  $3^k$ ; a cuatro niveles por  $4^k$ , etc.

Si el diseño factorial es completo, se realizan todas las posibles combinaciones entre los valores de las variables. Así, cada combinación de tratamientos determina un grupo experimental (grupo de tratamiento o casilla). Por ejemplo, el diseño factorial completo  $2 \times 2$  determina cuatro grupos de tratamiento; un diseño  $3 \times 3$  nueve grupos, etc. (Zivorad R. Lazic, 2005)

## **2.3 DISEÑO FACTORIAL PARA LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LIMÓN.**

### **2.3.1. Hipótesis.**

En la extracción del aceite esencial de cáscara de limón, los factores cantidad de cáscara, concentración del alcohol en la mezcla, tiempo de maceración y temperatura de destilación al vacío influyen en el rendimiento (VR) de aceite esencial obtenido.

Por lo tanto se plantea un diseño factorial de 4 variables o factores con 2 niveles ( $2^4$ ) con 2 repeticiones dando como resultado un total de 16 experimentos:

N° de experimentos  $=2^4 = 16$  experimentos sin repetición

**Tabla II-3**

**Factores para la extracción de aceite de limón.**

<b>Nivel</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (%)</b>	<b>tm (días)</b>	<b>t (°C)</b>
<b>Superior</b>	<b>200</b>	<b>40</b>	<b>5</b>	<b>55</b>
<b>Inferior</b>	<b>150</b>	<b>25</b>	<b>3</b>	<b>50</b>

FUENTE: elaboración propia, 2011.

Según la estructura del diseño son estimables cinco efectos. Por esa razón, se plantean 5 hipótesis de nulidad relativas a las variables CL, Pe, tm, ty su interacción en dos niveles y un solo experimento:

CL= Masa de cáscara de limón en g= $\alpha$

Pe= Porcentaje en volumen de etanol (v/v).= $\beta$

tm= Tiempo de contacto o maceración en días= $\gamma$

t= Temperatura de destilación en °C= $\delta$

**Hipótesis nula**

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = 00$$

$$H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = 0$$

$$H_0: \delta_1 = \delta_2 = 0$$

$$H_0: (\alpha\beta\gamma\delta)_{11} = (\alpha\beta\gamma\delta)_{12} = 0$$

**Hipótesis experimental**

$$H_0: \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq 0$$

$$H_0: \beta_1 \neq \beta_2 \neq 00$$

$$H_0: \gamma_1 \neq \gamma_2 \neq 0$$

$$H_0: \delta_1 \neq \delta_2 \neq 0$$

$$H_0: (\alpha\beta\gamma\delta)_{11} \neq (\alpha\beta\gamma\delta)_{12} \neq 0$$

**Tabla.II-4**

**Diseño factorial para el proceso de extracción de aceite esencial de limón**

Prueba	CL (g)	Pe (%V/V)	tm (días)	t (°C)	VR
1	+	-	-	-	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{11}$
2	-	-	-	-	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{11}$
3	+	-	+	-	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{11}$
4	-	-	-	+	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{12}$
5	+	-	+	+	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{12}$
6	-	-	+	+	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{12}$
7	+	-	-	+	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{12}$
8	-	-	+	-	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{11}$
9	+	+	-	+	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{12}$
10	-	+	-	-	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{11}$
11	+	+	-	-	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{11}$
12	-	+	-	+	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{12}$
13	+	+	+	-	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{11}$
14	-	+	+	-	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{11}$
15	+	+	+	+	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{12}$
16	-	+	+	+	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{12}$

FUENTE: elaboración propia, 2011

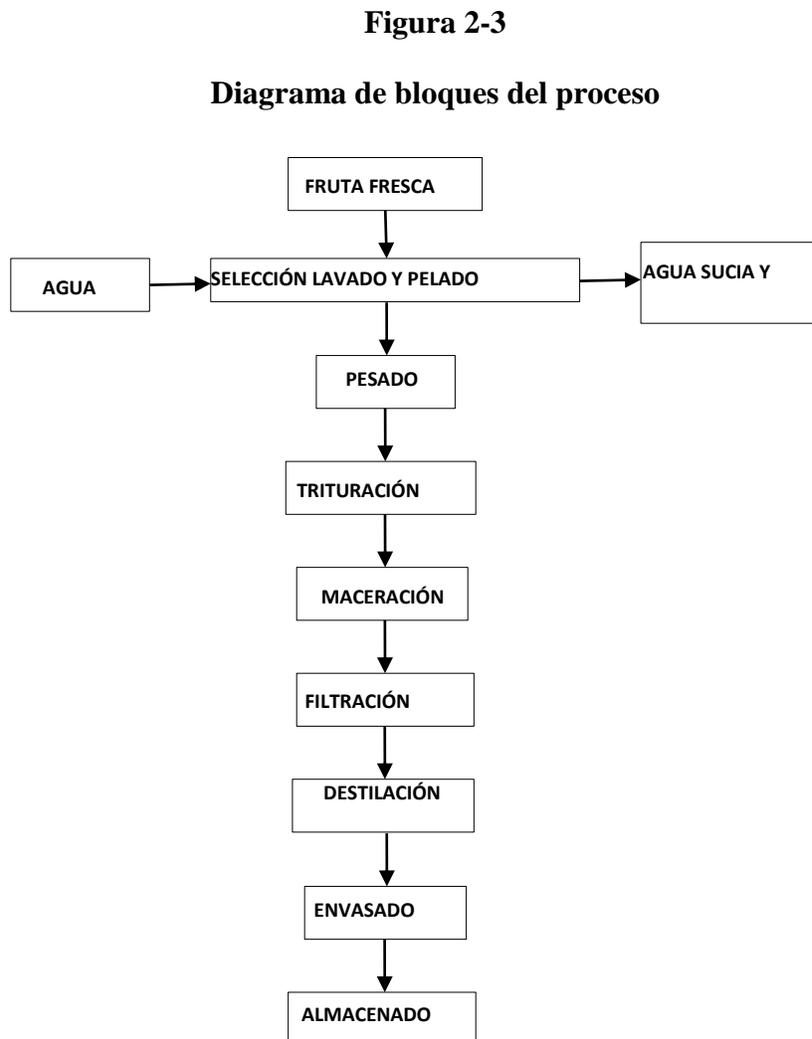
La tabla II-4 muestra la combinación de las cuatro variables o factores con los dos niveles planteados en el diseño experimental el cual da como resultado 16 diferentes experimentos, para la extracción de aceite esencial de la cáscara de limón.

#### **2.4.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA LA EXTRACCION DEL ACEITE ESENCIAL DE LIMÓN.**

El presente trabajo se realizó en la Universidad Autónoma Juan Misael Saracho en los ambientes de Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU); de la carrera de Ingeniería Química. En la ciudad de Tarija con una temperatura promedio anual de 24 °C y una variación de temperatura entre 15 y 32 °C.

Los materiales y equipo utilizado en este proyecto en su gran mayoría pertenecen al LOU y algunos pertenecen al laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la UAJMS.

La figura 2.3 muestra el diagrama de bloques del proceso de obtención del aceite esencial de limón



Fuente: elaboración propia

#### **2.4.1. Transporte y selección**

Tras la recolección, el fruto es transportado a los centros de abasto donde se adquiere.

La manipulación de la fruta desde su adquisición ha de efectuarse con el máximo cuidado, ya que los golpes pueden romper las células, producir transformaciones y daños y el desarrollo de hongos que contaminan el limón y por consiguiente pérdidas de aceite esencial. Si los frutos tuvieran que almacenarse, su almacenamiento se haría en un lugar ventilado a la sombra manteniendo la fruta seca y procurando procesarla lo antes posible; de lo contrario se tendrán pérdidas de la materia prima.

El transporte hasta el laboratorio debe realizarse procurando evitar el daño de la cáscara.

#### **2.4.2. Lavado.**

Los limones seleccionados se recibían generalmente en recipientes con agua para eliminar las partes sobrantes (hojas y tallos) y restos de suciedad, luego se procedía al lavado de los frutos con un cepillo y se seleccionaban en un recipiente limpio, moviendo y girando cada uno de las frutas permitiendo inspeccionar visualmente toda la superficie de las mismas, se retiraban los frutos no aptos, con golpes en la corteza, cortes o picaduras de insectos y aquellos que presentaban claros síntomas de envejecimiento se retiraban a continuación los frutos seleccionados se eliminan la humedad la corteza.

#### **2.4.3. Pelado de la cáscara del limón**

Se separa la cáscara del limón con una cuchilla especial para pelado de frutas y la cáscara se recibía en recipientes limpios de acero inoxidable como se muestra en la figura 2.4.

**Figura 2-4**  
**Cascara de limón pelada**



#### **2.4.4. Pesado de la cáscara**

El pesaje de la cascara se realizó en una balanza analítica con las siguientes características:

##### **Balanza analítica electrónica**

Se utilizó para pesar las muestras y todas las demás operaciones de pesado realizadas en este trabajo.

**Marca:** Gibertini industria italiana

**AC:** 220V

**Temperatura de funcionamiento:** 10-40°C (óptimo de 15-30°C)

**Consumo de energía:** 14 W

**Capacidad máxima:** 510 g

**Capacidad mínima:** 1g

**Exactitud o precisión:** 0.001g

Para la investigación se trabajó con un tamaño de muestra de cascara de 150 y 200 g cortados en trozos.

**Figura.2-5****Pesado de la cascara****2.4.5. Trituración en una solución de etanol**

Lasmuestras de 150 g se trituraron en el volumen de alcohol determinado por diseño factorial en una licuadora durante 5 minutos y lasmuestras de 200 g del mismo modo durante 6.67 minutos para obtener un tamaño de partícula homogéneo para cada muestra.

**Figura 2-6****Trituración de la cáscara en una mezcla de etanol-agua.**

**Especificaciones técnicas de la licuadora**

**Marca:** National industria japonesa

**Modelo:** YT-899GIN2

**AC:** 200-240V

**Potencia:** 500 W

**2.4.6. Etapa de maceración.**

La etapa de maceración se realizó en 3 y 5 días.

La etapa de maceración es una de las más importantes para el rendimiento ya que en esta etapa del proceso es donde se extrae la cantidad de aceite esencial de la cascara de limón. La solución triturada se envasó en frascos de vidrio como se muestra en la figura 2.7. La mezcla envasada se agitaba continuamente para mejorar aun más el contacto, la agitación se realizó en un agitador orbital y de vaivén (shaker) cuyas características técnicas se tienen a continuación

Marca: Selecta, industria española

Consumo de potencia: 44 W

Regulación de velocidad: 20/230 rpm

Amplitud de oscilación: Entre 10, 15 y 20 mm

Capacidad máxima: 35 kg

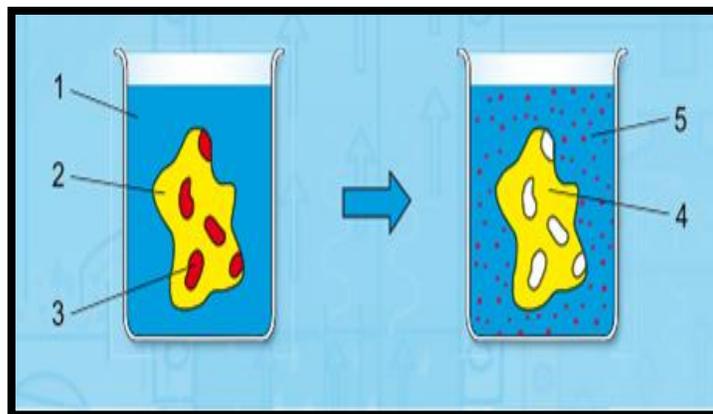
La agitación se realizó cada 4 horas, tres veces al día, durante 10 minutos, programados en el equipo, a una velocidad de 20 rpm y una amplitud de oscilación de 15mm. Este procedimiento se repitió con cada muestra durante el tiempo especificado en el diseño factorial. (Ver tabla II.4)

**Figura.2-7**

**Maceración de la cáscara en la mezcla etanol-agua.**

**Figura 2-8**

**Esquema de extracción del aceite esencial de limón**



Fuente. Costa José. 1998.

En la figura 2.8 se muestra la etapa de la maceración (Sistemas de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido) de la cascara del limón triturada(izquierdo) antes de extraer el aceite y derecho después de la extraer el aceite.

1 etanol diluido al 25/40 (% V/V) 2-cascara de limón 3-aceite esencial de limón en la cascara 4-cascara de limón sin aceite esencial 5-alcohol diluido con aceite esencial de transición en el disuelto.

La maceración o extracción es un fenómeno mediante el cual el sólido (cascara) debido a su mayor concentración en aceite esencial pierde este soluto para transferir al etanol y este ultimo gana el soluto aumentando su concentración este fenómeno se lo denomina difusión. Para calcular la difusión del aceite esencial al etanol se aplico la correlación de Wilkeg.

Calculo de la difusividad.

$$D_{AB} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(\Psi_B * M_B)^{0,5} * T}{\mu * V_A^{0,6}}$$

En donde:

A. Aceite esencial.

B. Disolvente etanol.

$D_{AB}$  Difusividad de A en una solución diluida en el solvente B, m<sup>2</sup>/s

$\Psi_B$  1.5 para el etanol.

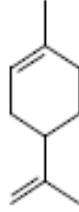
$M_B$  46, Kg/mol

T Temperatura, °K

$\mu$  5.05Cp

$V_A$  Volumen molar del soluto (limoneno) en el punto de ebullición normal, m<sup>3</sup>/Kg-mol.

### Estructura del limoneno.



Limoneno

$$V_A = \left(10 * 14.8 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}\right) + \left(16 * 3.7 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}\right) - 15 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}$$

$$V_A = 192.2 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}$$

Calculo de la difusividad de limoneno principal componente de aceite esencial de limón.

$$D_{AB} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(1.5 * 46 \text{ g/mol})^{0.5} * 294.75 \text{ }^\circ\text{K}}{5.05 C_p * \left(192.2 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)^{0.6}}$$

$$D_{AB} = 1.6 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} = 5.7 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{hr}$$

Aplicando la primera ley de Fick se determina la difusión de aceite de la cascara de limón hacia el etanol.

$$N_A = -A * D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z}$$

Resolviendo la ecuación desde una fracción molar inicial  $C_o$  hasta una fracción molar final  $C_f$ . En la dirección de  $z$  se tiene.

$$N_A = -D_{AB} \frac{(C_f - C_o)}{z}$$

Donde:

$$N_A = \text{masa de soluto que difunde kmol/hr} * \text{m}^2$$

$D_{AB}$ = difusividad  $m^2/hr$

$C_f$ = fracción final k-mol

$C_o$ = fracción inicial k-mol

$$N_A = -5.7 * 10^{-7} \frac{m^2 (0.04 \text{ kmol} - 0.075 \text{ kmol})}{hr \cdot 0.008m}$$

$$N_A = 2.4 * 10^{-6} \text{ kmol/hr} * m^2$$

Multiplicando por el peso molecular del limoneno 136kg/kmol

$$N_A = 3.2 * 10^{-4} \frac{kg}{hr * m^2} = 7.68 * 10^{-3} \frac{kg}{dia * m^2}$$

#### 2.4.7 Filtración

La filtración se realizó en dos etapas: En la primera se separó la cáscara de limón (CLE) de la solución de etanol correspondiente empleando un filtro de tela y en la segunda se separaron los residuos sólidos sobrantes de la primera filtración de la mezcla aceite etanol (MF), utilizando un embudo Buchner en el cual se utilizó tela y papel filtro como materiales filtrantes, este se encontraba conectado a un kitazato el cual estaba conectado por medio de una manguera a la bomba de vacío, como muestra la figura 2-9. Esta operación se repitió con cada muestra varias veces hasta obtener un líquido claro.

Se realizaron 16 filtraciones cada una de las cuales tardó varios días, razón por la cual al concluir cada filtración se procedía inmediatamente a la destilación al vacío de la muestra filtrada para evitar pérdidas de aceite esencial.

Para realizar la filtración el conjunto embudo/kitazato se conectaba a una bomba de vacío (fig. 2.8), cuyas características técnicas se tienen a continuación:

Marca: Telstar tipo 2F-3, industria española

Número de etapas: 2

Caudal nominal: 3/3.6  $m^3/h$

Presión parcial límite sin gas: 25 micrones

Llenado de aceite: 0.3 L

Potencia del motor: 0.4 kW

Velocidad de rotación: 2800/3400 rpm

Temperatura ambiente mínima y máxima: 5/40 °C

### **Figura.2-9**

#### **Filtración**



#### **2.4.8 Destilación a vacío**

La etapa de destilación a vacío se realizó en un evaporador rotativo o rota vapor cuyas especificaciones técnicas se muestran a continuación:

Marca: Heidolph, industria alemana

Tipo: Laborota 4000

AC: 230/240 V

Potencia: 1400 W

Velocidad de rotación: 0-270 rpm

Rango de temperatura del baño: 30-180 °C

Luego de filtrar las muestras

En esta etapa se realizó la separación del solvente del aceite esencial de limón a temperaturas de destilación de 50°C (12.34 kPa) y 55 °C (15.74 kPa), la temperatura del baño de agua se fijaba entre 65 y 70 °C respectivamente teniendo por tanto un  $\Delta T=15^{\circ}\text{C}$  entre la temperatura del baño y la del sistema.la figura 2.9 muestra el procedimiento.

**Figura 2-10**

**Sistema de destilación al vacío**



Se realizaron 16 experimentos de la siguiente manera:

La solución filtrada se pesó en balanza analítica para determinar su masa y se midió su volumen en una probeta graduada de 250 ml.

Proceso de la destilación al vacío:

1. La solución filtrada se introduce dentro del balón que contiene 95% de etanol diluido y 5% de aceite esencial aproximadamente en las diferentes muestras y el mismo se introdujo en el recipiente del rota vapor que emplea agua o aceite como medio de calefacción, en este caso se llenó el recipiente con agua hasta el nivel superior
2. Se fijó la temperatura del baño de agua en el equipo, de modo que existía un  $\Delta t$  de 15 °C entre la temperatura del baño y los valores de temperatura fijados en el diseño factorial para realizar la destilación, la temperatura del baño de agua se controló y se ajustó cuando se alcanzaba la temperatura de destilación deseada.
3. El vapor de etanol se condensaba con circulación de agua a temperatura ambiente.
4. Para alcanzar el equilibrio líquido vapor el equipo se conectaba a una bomba de vacío con el fin de disminuir la temperatura de ebullición o saturación de la mezcla aceite alcohol de modo tal que se reduzca el daño a las propiedades del aceite esencial que queda como residuo de la destilación en el balón.
5. Luego de completar el tiempo de destilación se pesaba el balón con el destilado y se medía su volumen con una probeta graduada, del mismo modo se pesaba el balón que contenía el aceite esencial y se determinaba también el volumen del aceite obtenido
6. A continuación se muestra la transferencia de materia para la muestra 8.

### **2.4.9 Envasado**

El producto obtenido en el balón se envasó al vacío en pequeños frascos de vidrio de 20ml de capacidad y en tubos de ensayo comunes, los frascos y tubos envasados fueron almacenados en un conservador libre de humedad y bien tapado para evitar el contacto de las muestras con la luz.

**Figura 2-11**

#### **Envasado de aceite esencial de limón**



### **2.5.-ANÁLISIS FÍSICO DEL PRODUCTO OBTENIDO**

El aceite esencial de la cascara de limón obtenido se sometió a análisis físico determinándose: la densidad del aceite esencial, el índice de refracción, su solubilidad en etanol, su rotación óptica y para determinar la presencia de grupos carbonilo en el aceite esencial (en forma de aldehídos y cetonas) en las muestras se hicieron pruebas de Fehling y de Schiffos resultados se muestran el capítulo III (sección 3.4)

#### **2.5.1 Densidad**

Para el efecto se obtuvo la masa de aceite obtenido restando la masa del balón, determinada antes de cada destilación, de la masa del balón con el aceite y midiendo el volumen de aceite obtenido. La relación  $m/V$  proporciona la densidad en g/ml

### 2.5.2 Índice de refracción

Para determinar el índice de refracción de las muestras de aceite esencial obtenido se utilizó un refractómetro de Abbe digital, (ver figura 2-10) las lecturas de las 16 muestras obtenidas se realizaron, durante 12 horas, limpiando bien el prisma refractivo después de cada lectura comprobando su limpieza con el índice de refracción del agua destilada.

**Figura. 2-12 Refractómetro**



Las especificaciones técnicas del equipo empleado son las siguientes

Marca Iyemen, industria española

Rango de temperatura: 5-100 °C

Estabilidad:  $\pm 0.2^\circ\text{C}$

Voltaje: 115-230 V

Consumo de energía: 1000 W

### 2.5.3 Rotación óptica

La rotación óptica de las muestras de aceite esencial obtenido se determinó en un polarímetro del laboratorio de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología, las pruebas sin embargo se realizaron en el LOU; la figura 2-13 muestra dicho equipo

Cuyas especificaciones son:

**Figura.2-13**

**Polarímetro**



El polarímetro normalmente trabaja con concentraciones que estén aproximadas a 0.1g/ml, el aceite esencial obtenido tenía concentración superior a este valor (densidad), por este motivo se prepararon soluciones de aceite esencial en etanol de la siguiente manera:

Se puso exactamente 1ml de aceite esencial en una probeta y se añadió etanol al 96% (V/V) en proporciones pequeñas empleando una pipeta. Después de cada adición se agitóenergicamente, una vez obtenida la disolución clara, se anotó la cantidad de alcohol añadida y se siguió añadiendo alcohol hasta completar 10ml, observando si se producía algún enturbiamiento posterior

#### **2.5.4 Pruebas cualitativas de identificación de aldehídos**

En el laboratorio de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología se hicieron las pruebas de Fehling y Schiff para comprobar la presencia de aldehídos en el aceite esencial de limón. Los reactivos se prepararon usando las técnicas que se muestran en el anexo 1

##### **a) Reactivo de Fehling**

Una vez preparado el licor de Fehling; se midieron 10 ml de aceite esencial en un tubo de ensayo se añadieron unas gotas del reactivo y se hizo calentar la muestra hasta reducir el reactivo de cobre II a cobre I, el precipitado formado fue de color ladrillo rojo (ver sección 3.6), la cual es prueba positiva de presencia de aldehídos en el aceite esencial.

##### **b) Reactivo de Schiff**

Para propósitos de identificación de aldehídos con este reactivo, se añadieron unas pocas gotas de aceite esencial a dos ml de reactivo de Schiff se agitó suavemente sin calentar y se dejó en reposo. Una coloración vino purpura (ver sección 3.6) que se desarrolló antes de diez minutos dio prueba positiva para aldehídos.

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos durante la etapa experimental de obtención de aceite esencial de limón Citrus, todos ellos responden al diseño factorial planteada

### 3.1 Trituración

Los resultados obtenidos, de la trituración de la cáscara de limón con soluciones de alcohol se muestran en la tabla III-1.

**Tabla III-1**  
**Resultados de la trituración**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (%v/v)</b>	<b>tm (días)</b>	<b>t (°C)</b>	<b>Ve (ml)</b>	<b>Me (g)</b>	<b>Cle (g)</b>
1	200	25	3	50	500	480,84	680,84
2	150	25	3	50	400	384,67	534,67
3	200	25	5	50	500	480,84	680,84
4	150	25	3	55	400	384,67	534,67
5	200	25	5	55	500	480,84	680,84
6	150	25	5	55	400	384,67	534,67
7	200	25	3	55	500	480,84	680,84
8	150	25	5	50	400	384,67	534,67
9	200	40	3	55	500	467,59	667,59
10	150	40	3	50	400	374,07	524,07
11	200	40	3	50	500	467,59	667,59
12	150	40	3	55	400	374,07	524,07
13	200	40	5	50	500	467,59	667,59
14	150	40	5	50	400	374,07	524,07
15	200	40	5	55	500	467,59	667,59
16	150	40	5	55	400	374,07	524,07

Fuente: elaboración propia

En la tabla III.1 se observa la cantidad de masa de mezcla que se obtiene después de que se trituró la cáscara de limón con la solución de alcohol en la licuadora.

### 3.2 Filtración

Los resultados obtenidos después de la primera y segunda filtración se muestran en la tabla III.2.

**Tabla III-2**  
**Resultados de la filtración**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe(% v/v)</b>	<b>tm(dias)</b>	<b>(CLe) (g)</b>	<b>RCL (g)</b>	<b>MF (g)</b>
1	200	25	<b>3</b>	680,02	188,42	485,42
2	150	25	<b>3</b>	533,95	133,56	395,55
3	200	25	<b>5</b>	979,96	187,13	487,61
4	150	25	<b>3</b>	533,63	135,32	393,22
5	200	25	<b>5</b>	680,12	184,20	488,65
6	150	25	<b>5</b>	533,87	130,30	397,57
7	200	25	<b>3</b>	679,98	187,40	488,68
8	150	25	<b>5</b>	533,56	135,31	392,50
9	200	40	<b>3</b>	667,01	182,56	478,18
10	150	40	<b>3</b>	524,07	129,89	387,48
11	200	40	<b>3</b>	666,14	186,40	475,88
12	150	40	<b>3</b>	523,28	134,30	383,27
13	200	40	<b>5</b>	667,59	185,65	473,64
14	150	40	<b>5</b>	523,65	132,90	386,04
15	200	40	<b>5</b>	666,89	180,89	481,24
16	150	40	<b>5</b>	523,89	139,30	378,48

Fuente: elaboración propia

Debe aclararse que RCL es el residuo de la cáscara de limón después de la primera filtración y MF es la masa de la mezcla de aceite y etanol filtrada al vacío la cual se sometió a destilación también al vacío en base al diseño factorial planteado.

### 3.3 Destilación al vacío

Los resultados obtenidos luego de la destilación, la cantidad de aceite extraído y el solvente recuperado se muestran a continuación en la tabla III.3.

**Tabla III-3**

**Resultados de la destilación a vacío**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (v/v)</b>	<b>tm (días)</b>	<b>t (°C)</b>	<b>MF (g)</b>	<b>Med (g)</b>	<b>MA (g)</b>
1	200	25	3	50	485,42	473,45	11,95
2	150	25	3	50	395,55	386,66	8,89
3	200	25	5	50	487,61	472,46	15,15
4	150	25	3	55	393,22	381,91	11,31
5	200	25	5	55	488,65	476,41	12,24
6	150	25	5	55	397,57	386,62	10,95
7	200	25	3	55	488,68	475,90	11,97
8	150	25	5	50	392,50	380,04	11,89
9	200	40	3	55	478,18	466,15	12,03
10	150	40	3	50	387,48	379,69	8,79
11	200	40	3	50	475,88	463,19	11,94
12	150	40	3	55	383,27	371,33	11,69
13	200	40	5	50	473,64	459,32	14,33
14	150	40	5	50	386,04	373,85	11,78
15	200	40	5	55	481,24	469,15	12,09
16	150	40	5	55	378,48	367,14	11,34

Fuente. Elaboración propia.

La tabla III-3 muestra la cantidad de solvente recuperado y la cantidad de aceite esencial de limón extraído. En ella se puede observar que se tuvo una buena recuperación del solvente (Ved). La muestra 15 proporciona la mayor cantidad de volumen de aceite esencial a partir de 200 g de cáscara, 500 ml de volumen de etanol (40%), 5 días de tiempo de maceración y una temperatura de extracción de 55 °C. La menor cantidad de

aceitese obtuvo con la muestra 4 a partir de 150 g de cáscara de limón, 400 ml de etanol al 25%, 3 días de tiempo de maceración y 55°C de temperatura de destilación.

### 3.4 Rendimiento del proceso de extracción de aceite esencial de limón.

La tabla III-4 muestra los resultados finales del proceso de extracción de aceite esencial de limón el rendimiento se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$VR = \frac{CL - MA}{CL} * 100$$

MA= Masa de aceite obtenida

**Tabla III-4**

#### **Rendimiento del proceso de extracción**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>MA(g)</b>	<b>VR</b>
1	200	11,95	5,98
2	150	8,89	5,93
3	200	15,15	7,58
4	150	11,31	7,54
5	200	12,24	6,12
6	150	10,95	7,30
7	200	11,97	5,99
8	150	11,89	7,93
9	200	12,03	6,01
10	150	8,79	5,86
11	200	11,94	5,97
12	150	11,69	7,79
13	200	14,33	7,16
14	150	11,78	7,85
15	200	12,09	6,04
16	150	11,34	7,56

Fuente. Elaboración propia.

En la tabla III.4 se observa que el mayor rendimiento se obtuvo con la muestra número 8 a partir de una masa de cáscara de 150 g, empleando 200 ml de alcohol al 25 % V/V, con un tiempo de maceración 5 días y una temperatura de destilación 50°C.

### **3.5ANALIS ES ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL**

Para realizar el análisis estadístico del diseño experimental, se utilizó el programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) para Windows, el cual permite un tratamiento integrado de todas las fases que conlleva el análisis de datos, obteniéndose resultados más representativos y confiables.

Los resultados obtenidos de cada combinación de los factores masa de cáscara de limón, porcentaje de etanol (v/v), tiempo de maceración (días) y temperatura (°C), facilitaron el diseño experimental aplicando el paquete estadístico antes mencionado empleando el porcentaje de rendimiento como variable respuesta y de este modo se determinaron las variables más significativas para el proceso de extracción de aceite esencial de limón a escala de laboratorio.

#### **3.5.1. Cálculos del análisis de la varianza**

Es un análisis que permite contrastar si las medidas de los grupos son todas iguales o hay diferencias; aunque su utilidad es para comprobar medidas, se llama análisis de la varianza pues su mecánica se basa en comparar ciertas varianzas.

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots \alpha_j = \alpha$$

En este caso no hay diferencias entre los tratamientos. Su efecto en la variable respuesta es el mismo.

$$H_1 \neq H_0 \text{ es falsa, algún } \alpha_j \neq \alpha$$

Es este caso hay diferencia entre los tratamientos

El análisis de la varianza muestra las variables principales que influyen sobre la variable respuesta, como el rendimiento en la presente investigación. Así mismo, muestra también la influencia de las interacciones entre las variables que influyen en dicho rendimiento así como la significancia de las mismas.

Tabla III-5

**Datos para el cálculo del análisis de la varianza**

<b>Muestra</b>	<b>CL</b>	<b>Pe</b>	<b>tm</b>	<b>t</b>	<b>VR</b>
1	1	<b>-1</b>	-1	-1	11,95
2	-1	<b>-1</b>	-1	-1	8,89
3	1	<b>-1</b>	1	-1	15,15
4	-1	<b>-1</b>	-1	1	11,31
5	1	<b>-1</b>	1	1	12,24
6	-1	<b>-1</b>	1	1	10,95
7	1	<b>-1</b>	-1	1	11,97
8	-1	<b>-1</b>	1	-1	11,89
9	1	<b>1</b>	-1	1	12,03
10	-1	<b>1</b>	-1	-1	8,79
11	1	<b>1</b>	-1	-1	11,94
12	-1	<b>1</b>	-1	1	11,69
13	1	<b>1</b>	1	-1	14,33
14	-1	<b>1</b>	1	-1	11,78
15	1	<b>1</b>	1	1	12,09
16	-1	<b>1</b>	1	1	11,34

Fuente: elaboración propia.

La tabla III-5 se elaboró para introducir los datos al paquete estadístico SPSS, los resultados obtenidos de este análisis se muestran en la tabla III-7, en la tabla III-6 se muestran nuevamente los factores que intervienen en el proceso de extracción de

aceite esencial de limón afectando al mismo; cada uno de estos factores se presentan en el nivel superior (1) y en el nivel inferior (-1)

**Tabla III-6.**

**Factores inter-sujetos**

Cáscara (CL)	-1	8
	1	8
Alcohol % V/V (Pe)	-1	8
	1	8
Tiempo (tm )	-1	8
	1	8
Temperatura (t)	-1	8
	1	8

Fuente. Elaboración propia.

**Tabla III-7**

**Análisis de varianza (ANOVA) aplicado a los datos experimentales del proceso de extracción de aceite esencial de limón**

**Pruebas de los efectos inter sujetos**

Variable dependiente:VR

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	df	Media cuadratica	F	Sig.
Modelo corregido	10,564 <sup>a</sup>	10	1,056	21,585	,002
Intersección	139017,123	1	139017,123	2840562,372	,000
CL	2,993	1	2,993	61,154	,001
Pe	,001	1	,001	,018	,897
tm	2,624	1	2,624	53,625	,001
t	,000	1	,000	,008	,931
CL * Pe	,044	1	,044	,901	,386
CL * tm	,020	1	,020	,400	,555
CL * t	1,664	1	1,664	34,003	,002
Pe * tm	,017	1	,017	,345	,582
Pe * t	,068	1	,068	1,381	,293

tm * t	3,133	1	3,133	64,015	,0001
Error	,245	5	,049		
Total	139027,931	16			
Total corregido	10,808	15			

a. R Cuadrado = ,977 (R cuadrado corregido = ,932)

Fuente. Elaboración propia

En la tabla III.7 se observa el análisis de varianza para la variable dependiente (rendimiento). En los resultados de este análisis se puede observar que las variables más significativas del proceso de extracción de aceite esencial de limón, para obtener un mejor rendimiento son: la cascara de limón, el tiempo de maceración y las interacciones cáscara de limón-temperatura de destilación y tiempo de maceración-temperatura de destilación ya que tienen una significancia menor al 5% o 0,05; por lo tanto se tiene un grado de confianza del 95%.

### Regresión

Variables Introducidas /Eliminadas(a)

Variables introducidas /eliminadas (b)

#### Variables introducidas/eliminadas (b)

Model	Variables introducidas	Variables eliminadas	Método
1	Tm*t, CL*t, tm, CL <sup>a</sup>	VR	Introducir

a. Todas la variables solicitadas introducidas

Fuente. Elaboración propia

Resumen del modelo(b)

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	0,982	0,964	0,950	0,189

a Variables predictoras: (Constante), tm\*t, Cl\*t, Cl, tm

b Variable dependiente: VR

**ANOVA(b)**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	10,41	4,00	2,60	72,65	0,0001
	Residual	0,39	11,00	0,04		
	Total	10,8085	15			

a. Variables predictoras: (Constante), tm\*t, Cl\*t, Cl, tm

b. Variable dependiente VR

**Tabla .III-8**

**Resultados del análisis de varianza**

**Coefficientes a**

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Intervalo de confianza para B al 95%	
	B	Error típ.	Beta			Límite inferior	Límite superior
Constante	93,213	0,047		1969,57	0,000	93,108	93,317
CL	0,433	0,047	0,526	9,139	0,000	0,328	0,537
tm	-0,405	0,047	-0,493	-8,558	0,000	-0,509	-0,301
CL*t	0,323	0,047	0,392	6,814	0,000	0,218	0,427
tm*t	0,442	0,047	0,538	9,350	0,000	0,338	0,547

Variable

tm\*t,Cl\*t,Cl,tm

Dependiente: VR

Fuente. Elaboración propia

En la tabla III. 8 se determinó que el modelo matemático ajustado para el proceso de extracción, que correlaciona el porcentaje de aceite extraído con la cantidad de cáscara de limón, tiempo de maceración y temperatura de destilación, para el caso estudiado, es el siguiente

$$VR = 93,213 + 0,433CL - 0,405tm + 0,323CL * t + 0,442tm * t$$

Del análisis estadístico se puede concluir lo siguiente

1. La elección del modelo en su conjunto es correcta, por cuanto la variable dependiente y las variables independientes son significativas para un nivel de confianza de 95%
2. La variables más significativa en el proceso de extracción es la cáscara de limón (CL), tiempo de maceración (tm), ya el valor de significancia de 0,01de estos factores, es mucho menor a 0,05.
3. Las interacción entre los factorestiempo de maceración y temperatura de destilación (tm\*t) también significativos en el rendimiento de aceite extraído ya que como se muestra en la tabla III-8, el valor de significanciaesde 0,0001mucho menor a 0,05.
4. La interacción (CL\*t) cáscara de limón y temperatura de destilación también son significativos en el rendimiento de aceite extraído. En la tabla III-8se muestra el valor de significanciade esta interacción igual a 0,002el cual es menor a 0,05.

### **3.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS FÍSICO EN EL ACEITE ESENCIAL EXTRAÍDO.**

Los parámetros físico-químicos de los aceites esenciales de limón han constituido, junto a la evaluación sensorial, hasta la introducción del análisis instrumental el método más adecuado para definirlos y, aunque, a veces, no resultan muy específicos para cada una de las muestras, permiten detectar de forma rápida alteraciones en alguna de las fases de producción o son indicativos de la presencia más o menos destacada de algunos constituyentes del aceite.

#### **3.6.1 Densidad absoluta y densidad relativa**

La densidad absoluta se obtiene con la fórmula:

$$\rho_a = MA/VA$$

Donde  $\rho_a$  es la densidad de aceite esencial extraído.

Teniendo los valores de masa de aceite y volumen del aceite para cada experimento se puede hallar la densidad del mismo y los resultados para las 16(dieciséis) experimentos se muestran en la tabla III-9

La densidad relativa se halla con la fórmula:

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_{H_2O}}$$

Donde  $\rho_r$  es la densidad relativa y  $\rho_a$  es la densidad del aceite y  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua todos a 22 °C, los resultados de los mismos se muestran en la tabla III-9

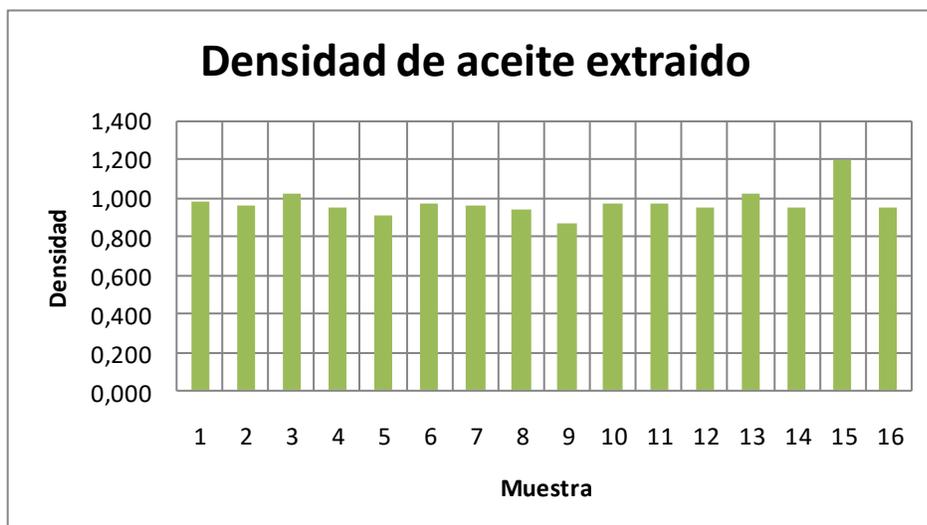
**Tabla. III-9**

**Densidad absoluta y densidad relativa en aceite esencial de limón.**

<b>Muestra</b>	<b>VA (ml)</b>	<b>MA (g)</b>	<b><math>\rho_a</math> g/ml</b>	<b><math>\rho_r</math></b>
1	12,197	11,95	0,98	0,98
2	9,265	8,89	0,96	0,96
3	14,857	15,15	1,02	1,02
4	11,904	11,31	0,95	0,95
5	13,601	12,24	0,9	0,90
6	11,293	10,95	0,97	0,97
7	12,469	11,97	0,96	0,96
8	12,785	11,89	0,93	0,93
9	13,958	12,03	0,86	0,86
10	9,064	7,79	0,97	0,97
11	12,309	11,94	0,97	0,97
12	12,436	11,69	0,94	0,94
13	14,058	14,33	1,019	1,02
14	12,532	11,78	0,94	0,94
15	10,158	12,09	1,19	1,19
16	11,937	11,34	0,95	0,95

Fuente. Elaboración propia, 2011

**Figura 3-2**  
**Densidad del aceite obtenido**

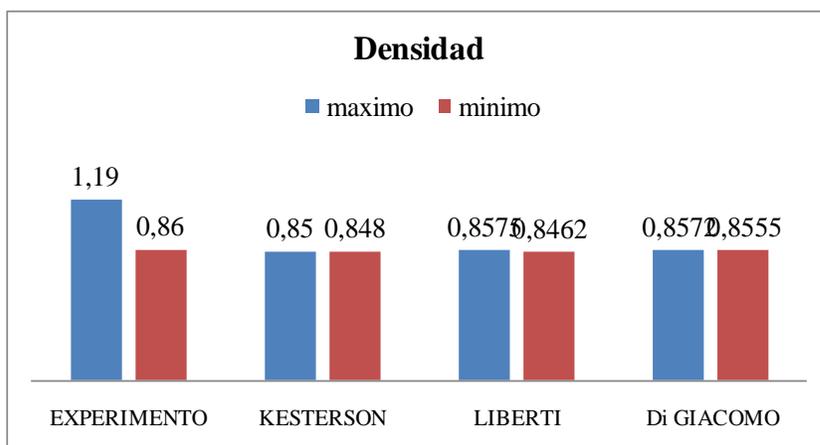


Los valores bajos de peso específico se deben al alto contenido en hidrocarburos terpénicos los diterpenos poseen densidades más elevadas, por lo que de la figura 3-2 puede concluirse lo siguiente

La figura 3-2 muestra que las muestras tres y quince tienen densidades altas esto se debe posiblemente a un alto contenido de hidrocarburos diterpenos (ver sección 1.2.2) en estas muestras.

La muestra nueve tiene densidad baja esto se debe a que debe contener un porcentaje mayoritario de hidrocarburos terpénicos de bajo peso molecular.

**Figura 3.3**  
**Comparación de la densidad experimental con las de referencia teórica**



Como puede observarse en la figura 3.3 comparando los resultados experimentales de la medición de la densidad de las muestras de aceite esencial de limón obtenido, con los reportados por bibliografía; (ver sección 1.2.2.1), dichos resultados, con excepción de los de la muestra 15, se encuentran dentro de los rangos citados o próximos a ellos.

### 3.6.2 Índice de refracción.

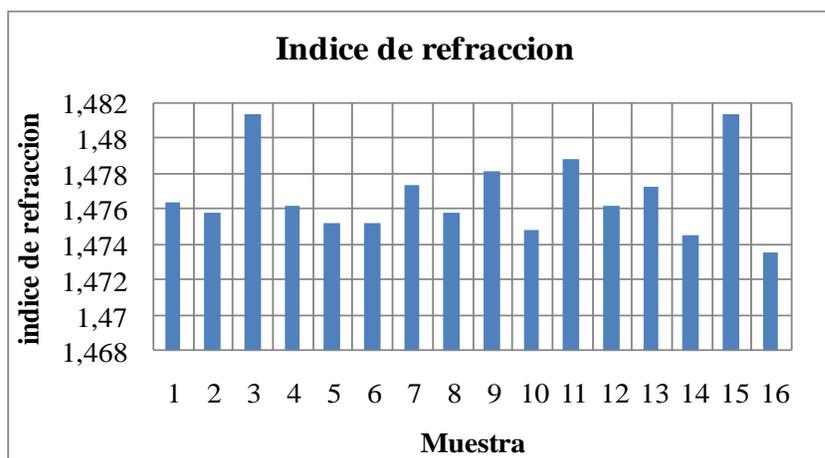
Los resultados obtenidos en la determinación del índice de refracción de las 16 muestras se observan en la Tabla III.10. El máximo valor del índice de refracción observado en las muestras 3 y 15 fue de  $1,4814 \pm 0,0001$ , y el mínimo fue el de la muestra 16 con un valor de  $1,4736 \pm 0,0001$ .

**Tabla III-10 Resultados de índice de refracción del aceite esencial de limón**

Muestra	VA	Índice de refracción
	(ml)	
1	12,197	1,4764
2	9,265	1,4758
3	14,857	1,4814
4	11,904	1,4762
5	13,601	1,4752
6	11,293	1,4752
7	12,469	1,4774
8	12,785	1,4758
9	13,958	1,4782
10	9,064	1,4749
11	12,309	1,4789
12	12,436	1,4762
13	14,058	1,4773
14	12,532	1,4746
15	10,158	1,4814
16	11,937	1,4736

Fuente. Elaboración propia 2011.

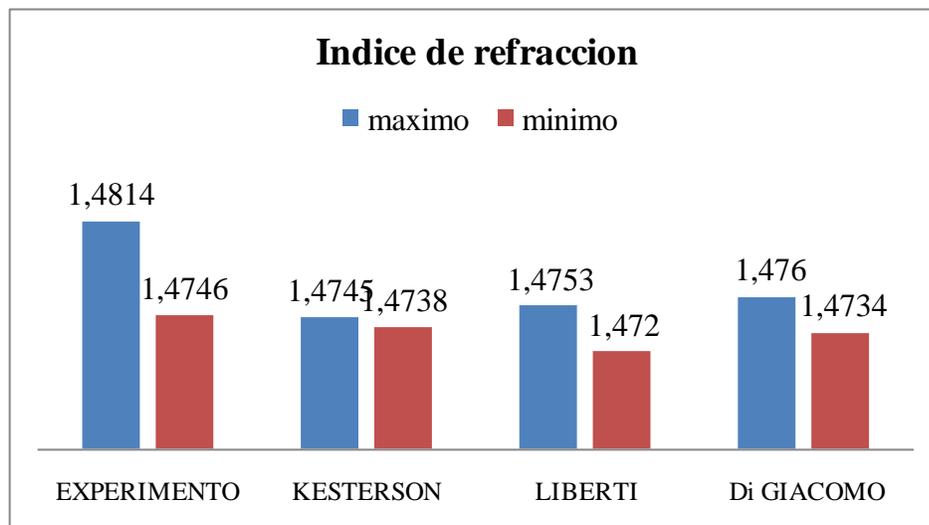
**Figura 3-4 Índice de refracción de aceite esencial obtenido**



En la figura 3-3 se observa que las muestras experimentales con mayor índice de refracción, 15, 3, y 11, (ver sección 1.2.2.2), contienen mayor porcentaje de hidrocarburos terpenados; en la misma figura se observa que la muestra de menor índice de refracción es la 16 y por lo tanto la misma contiene, cualitativamente, menor cantidad de hidrocarburos terpenados.

Figuran 3-5

Comparación del índice de refracción experimental con las de referencia teórica



Comparando los resultados experimentales de los índices de refracción obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que el aceite esencial obtenido tiene índices de refracción dentro de las normas que se reportan en la sección 1.2.2.2.

### 3.6.3 Rotación óptica.

#### 3.6.3.1 Calculo de la concentración.

##### Muestra 8

MA= 1,81 g

$V_e = 20$  ml

$C_a = 1,81\text{g} / 20$  ml

$$[C]_s = 0,0905 \text{ g/ml}$$

Tabla III-11

Resultados de la concentración para las diferentes muestras.

<b>Muestra</b>	<b>MA</b>	<b>Ve</b>	<b>Ca</b>
1	1.85	20	0.0925
2	1.79	20	0.0895
3	1.83	20	0.0915
4	1.84	20	0.0920
5	1.82	20	0.0910
6	1.83	20	0.0915
7	1.86	20	0.0930
8	1.81	20	0.0905
9	1.85	20	0.0925
10	1.82	20	0.0910
11	1.86	20	0.0930
12	1.87	20	0.0935
13	1.82	20	0.0910
14	1.80	20	0.0900
15	1.78	20	0.0890
16	1.85	20	0.0925

Fuente. Elaboración propia, 2011

La tabla III-11 muestra los resultados de las concentraciones para los 16(dieciséis) experimentos, las mismas se calcularon con la los valores masa de aceite empleado y en 20ml de etanol.

**Tabla.III.12Rotación óptica observada**

<b>Muestra</b>	<b>VA (ml)</b>	<b>Angulo (<math>\alpha</math>)</b>
1	12,197	65.01
2	9,265	61.96
3	14,857	61.53
4	11,904	60.50
5	13,601	58.28
6	11,293	61.34
7	12,469	60.90
8	12,785	60.95
9	13,958	56.55
10	9,064	60.03
11	12,309	63.45
12	12,436	59.26
13	14,058	62.93
14	12,532	60.20
15	10,158	56.69
16	11,937	60.02

Fuente: elaboración propia 2012

La tabla III-12 muestra los resultados de la rotación óptica observada en el equipo (polarímetro) las mismas están en un rango de 65,01° como máximo y 56,69° como mínimo.

### 3.6.3.2 Caculos de la rotación óptica.

Teniendo todos los datos para el cálculo de la rotación óptica específica se procede al cálculo a continuación.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l * C_s}$$

$[\alpha]_{\lambda}^T$ : Rotación específica

$\alpha$ : rotación óptica observada en la tabla II-12

L: longitud de la cubeta o cilindro (11,294cm)

$\lambda$ : longitud de onda de luz (línea D del sodio, 589nm)

t: temperatura 21-22 °C

Cs: concentración para las diferentes muestras calculada en el punto

**Muestra 8**

$\alpha$ : 60,95

$C_a=0,09250$  g

L: 11,294 cm

$$[a]_{\lambda}^T = \frac{60,94g}{11,294cm * 0,0905g/cm} = 59,63$$

**Tabla III.13**

**Resultados de la rotación óptica**

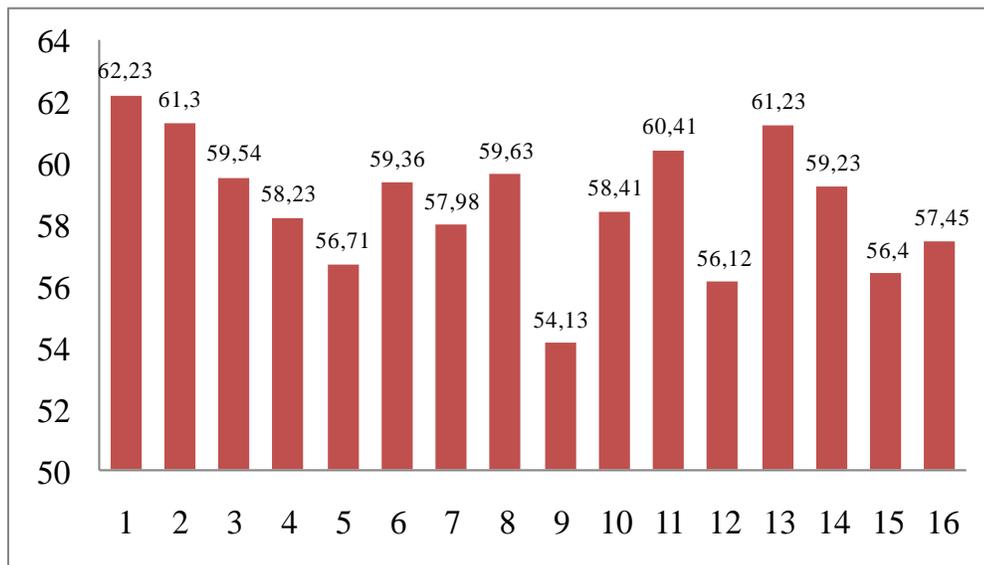
<b>Muestra</b>	<b>Angulo (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Ca (g/ml)</b>	<b><math>[a]_{\lambda}^T</math></b>
<b>1</b>	<b>65.01</b>	<b>0.0154</b>	62.23
<b>2</b>	<b>61.96</b>	<b>0.0323</b>	61.30
<b>3</b>	<b>61.53</b>	<b>0.0488</b>	59.54
<b>4</b>	<b>60.50</b>	<b>0.0661</b>	58.23
<b>5</b>	<b>58.28</b>	<b>0.0858</b>	56.71
<b>6</b>	<b>61.34</b>	<b>0.0978</b>	59.36
<b>7</b>	<b>60.90</b>	<b>0.1149</b>	57.98
<b>8</b>	<b>60.95</b>	<b>0.1313</b>	59.63
<b>9</b>	<b>56.55</b>	<b>0.1592</b>	54.13
<b>10</b>	<b>60.03</b>	<b>0.1666</b>	58.41
<b>11</b>	<b>63.45</b>	<b>0.1734</b>	60.41
<b>12</b>	<b>59.26</b>	<b>0.2025</b>	56.12
<b>13</b>	<b>62.93</b>	<b>0.2066</b>	61.23
<b>14</b>	<b>60.20</b>	<b>0.2326</b>	59.23
<b>15</b>	<b>56.69</b>	<b>0.2646</b>	56.40
<b>16</b>	<b>60.02</b>	<b>0.2666</b>	57.45

Fuente. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos en la Tabla III.13 muestran que el valor máximo encontrado corresponde a +62,23 y el mínimo a +54,13 y hay muchos valores entre 56 y 59 esto

indica que los valores de rotación óptica del aceite esencial obtenido experimentalmente está dentro de los rangos obtenidos por diferentes autores (ver sección 1.2.2) el margen de variación entre las diferentes muestras es aceptable ya que hay una diferencia de  $\pm 3,4$ .

**Figura 3-6**  
**Rotación óptica de aceite esencial extraído**

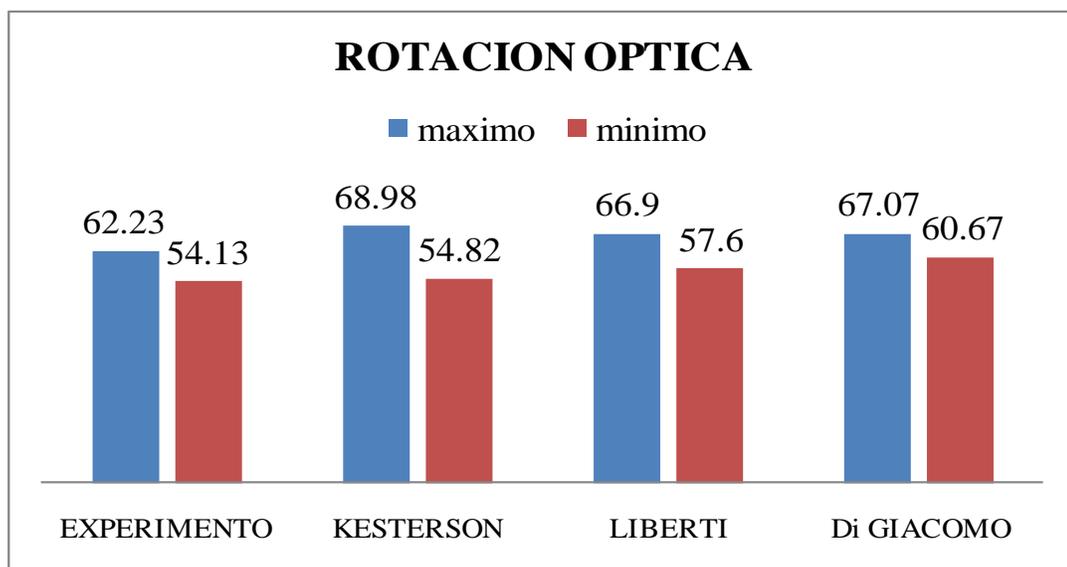


La rotación óptica expresa la presencia de limoneno en el aceite esencial, la misma es dextrógira y por lo tanto este compuesto es el responsable de la rotación óptica en el aceite esencial.

La figura 3-6 muestra los valores de la rotación óptica de los 16 experimentos donde también se observa que el primer experimento es el de mayor rotación óptica por lo tanto esta muestra de aceite al parecer es el que tiene mayor cantidad de limoneno en su estructura y el que contiene menor cantidad de limoneno aparentemente es la muestra número 9 porque es la de menor rotación óptica.

**Figura 3-7**

**Comparación de la rotación óptica experimental con las de referencia teórica**



### 3.6.4 Pruebas cualitativas de identificación de aldehídos.

Figura 3-8

#### Prueba de Fehling



La figura 3-5 muestra los resultados obtenidos en la prueba de Fehling. La solución de color azul es el licor de Fehling añadido a una muestra de agua destilada, la

solución de color rosa muestra el resultado de la adición de licor Fehlingal aceite esencial de limón diluido en alcohol, la solución de color rojo ladrillo es el resultado de la adición de la solución de Fehling al aceite esencial extraído lo que denotata presencia de aldehídos en la muestra.

**Figura 3-9**

**Prueba de Schiff**



La figura 3-6 muestra los resultados obtenidos con la prueba de Schiff. La solución transparente es el resultado de añadir solución de Schiff al agua donde se demuestra que el agua no tiene aldehídos.

La solución de color vino tinto es el resultado de añadir la solución de Schiff al aceite esencial extraído demostrándose que esta solución tiene aldehídos.

La solución de vino tinto oscuro es la solución de Schiff pura.

### **3.7 BALANCE DE MATERIA**

En el presente trabajo se realizó el balance da materia para determinar las pérdidas de mezcla que se tuvieron en el proceso de extracción de aceite esencial de limón, siguiendo el diagrama de bloques de la figura 2-3. La mayoría de los datos proporcionados para el balance fueron medidos cuidadosamente en cada etapa del proceso, por lo tanto sólo se calcularán a continuación las pérdidas en las diferentes etapas del proceso de extracción de aceite esencial de limón.

A continuación se calcula las pérdidas en la trituración, filtrado y destilación ya que en estas etapas del proceso se observó que habían perdidas de consideración por la manipulación.

### **Balance en el triturador**

Datos

$$CL = 150g$$

$$\rho_e = 0,96168g/ml$$

$$V_e = 400ml$$

$$P_e = 25 \%v/v$$

$$p_1 = ?$$

$$CL_e = 533.56g$$

Calculo de masa de solución etanol-agua.

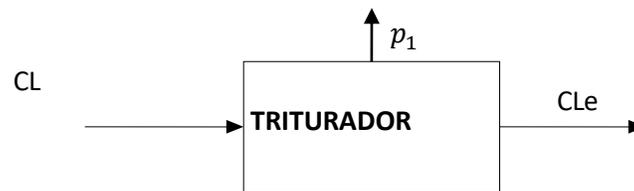
$$\rho_e = \frac{Me}{V_e}$$

$$Me = \rho_e * V_e$$

$$Me = 0,96168g/ml * 400ml$$

$$\boxed{Me = 384,672g}$$

### **Balance el triturador (licuadora)**



$$CL + Me = p_1 + (CLe)$$

$$p_1 = CL + Me - (CLe)$$

$$p_1 = 150 \text{ g} + 384,67 \text{ g} - 533,56 \text{ g}$$

$$\boxed{p_1 = 1.11 \text{ g}}$$

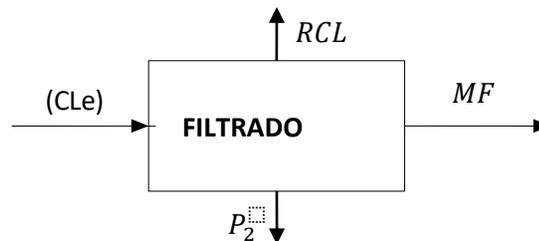
#### Balance en el filtro (separación de sólidos)

$$(CLe) = 533.56 \text{ g}$$

$$RCL = 135.31 \text{ g}$$

$$MF = 392.5 \text{ g}$$

$$p_2 = ?$$



$$(CLe) = RCL + MF + p_2$$

$$p_2 = (CLe) - RCL - MF$$

$$p_2 = 533,56 \text{ g} - 135,31 \text{ g} - 392,5 \text{ g}$$

$$\boxed{p_2 = 5.75 \text{ g}}$$

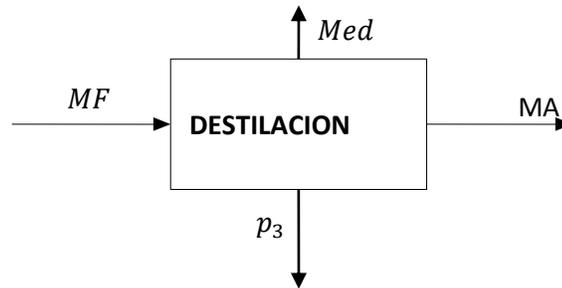
#### Balance en el evaporador (separación de aceite esencial del etanol)

$$MF = 3925g$$

$$MA = 11,89g$$

$$Med = 380,04g$$

$$p_3 = ?$$



$$MF = Med + MA + p_3$$

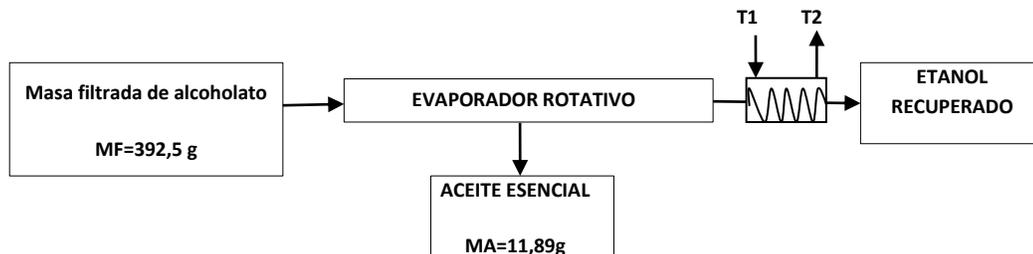
$$p_3 = MF - Med - MA$$

$$p_3 = 392,5g - 380,04g - 11,89g$$

$$p_3 = 0,57g$$

$$MA = 11.89g$$

### Esquema de destilacion al vacío



Donde se observa el etanol se recupera en un 99%

Algunas conclusiones del balance de materia:

1. Del balance en el triturador se tiene una pérdida de 1.11g del total de la mezcla cáscara más solución agua-etanol
2. Comodurante el filtrado se tuvieron varias etapas de manipulación y mucho tiempo de trabajo esto ocasionó que en esta etapa haya una pérdida de 5,75g del total de la mezcla entrante al proceso ya que en esta etapa del balance se separa la cáscara de la solución.

### 3.8 CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Los cálculos del consumo de energía que se detallana continuación se realizaron para cada uno de los equipos que se utilizaron en el presente trabajo, los mismos se calcularon en unidades del sistema SI para la energía utilizada en kW.

#### Consumo de energía en trituración (licuadora)

La capacidad máxima del trabajo de la licuadora es de 220 W. el proceso de trituración se realiza durante 4 min. Hasta que la cascara este desmenuzado como se observa en la figura.II.7

$$\text{Energía utilizada} = 220W = 0.22kW$$

El costo de 1Kw\*h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del kW\*h obtenemos que el costo de 0.22 Kw es:

$$\text{Costo por kW*h} = \frac{0.22kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,132 Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,132Bs * 0.067h = 0,0088Bs$$

#### Consumo de energía en el evaporador rotativo.

La capacidad máxima del trabajo en al Evaporador rotativo es de 1400w a 270rot/min .la velocidad a la que trabaja para la evaporar la muestra es de 180 rot/ min. Para obtener loswat a los que trabaja el Shaker en nuestro caso se hace una relación entre velocidades y la energía utilizada por el evaporador rotativo.

$$\text{Energía utilizada} = \frac{1400W * 180rot/min}{270rot/min} = 933,33W = 0,933kW$$

El costo de 1kW en Servicios Eléctricos de Tarija, SETAR, es de 0,60Bs.

Teniendo el costo del KWh se obtiene que el costo de 0,933kWh consumidos es:

$$\text{Costo energía eléctrica por } kW * h = \frac{0,933kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,56Bs$$

$$\text{Costo del proceso de evaporación} = 0,56Bs * 4h = 2,24Bs$$

### **Consumo de energía en el refractómetro**

La capacidad máxima del trabajo del refractómetro es de 1000 W. el cual se realizó durante 12 horas aproximadamente las 16 muestras extraídas con mucho cuidado como se indica (capítulo II)

$$\text{Energía utilizada} = 1000W = 1 kW$$

El costo de 1Kw/h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del Kwh obtenemos que el costo de 1 Kw\*h es:

$$\text{Energía utilizada} = \frac{1kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,60Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,60Bs * 0,75h = 0,45Bs$$

### **Consumo de energía en la filtración.**

La capacidad máxima del trabajo de la bomba de vacío es de 400W. El cual se realizó durante 12-15 horas aproximadamente por experimento (ver sección 2.4.8)

$$\text{Energía utilizada} = 400W = 0,4kW$$

El costo de 1Kw\*h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del Kw\*h obtenemos que el costo de 0.4 kW es:

$$\text{Costo por } kW * h = \frac{0.4kW * 0.60Bs}{1Kw} = 0,24 Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,24Bs * 14h = 0,28Bs$$

## **3.9 COSTOS DE PROYECTO**

### **3.9.1 Estimación de costos.**

Los costos considerados en el presente proyecto de investigación se muestran en las siguientes tablas:

**Tabla III.14**

**Costo de materia prima**

<b>Costo de materia prima</b>				
<b>Item</b>	<b>Detalle</b>	<b>Unidades</b>	<b>Cantidad</b>	<b>precio (Bs)</b>
1	limon citrus	Uni	120	60,0
2	agua	L	50	30,0
3	alcohol		10	100,0
4	transporte	Bs		50,0
			<b>TOTAL</b>	<b>240,0</b>

**Tabla III.15**

**Materiales e insumos utilizados en el desarrollo del proyecto**

<b>Costos de los materiales e insumos en los equipos</b>				
<b>Item</b>	<b>Detalle</b>	<b>Unidades</b>	<b>Cantidad</b>	<b>precio (Bs)</b>
5	Frasco de vidrio de 20ml	Uni	16	240,0
6	Frasco de vidrio de 500ml	Uni	16	32,0
7	Pelador	Uni	1	15,0
8	Trituradora electrica	Uni	1	150,0
9	aceite AMERICAM	L	1	50,0
			<b>TOTAL</b>	<b>487,0</b>

**Tabla. III.16**

**Consumo eléctrico en los equipos utilizados**

Item	Detalle	Descripcion	Potencia kW
10	Evaporador rotativo	para evaporar el alcohol	1,40
11	Bomba de vacio	genara vacio en el filtrado	0,40
12	Balanza analitica	para pesar la muestra	0,22
14	tritadora	para desmenuzar la cascara	0,22
15	refractometro	Indice de refraccion	0,60

Para elaborar los costos de estos equipos se tomaron en cuenta el tiempo de trabajo de los mismos.

**Tabla III.17**

**Consumo eléctrico en los equipos utilizados**

Item	Potencia en (kW)	Tiempo (h)	Energia (kW*h)	Precio (Bs)
10	1,4	70	0,84	58,80
11	0,4	85	0,24	20,40
12	0,22	5,28	0,132	0,70
13	0,08	2,67	0,048	0,13
14	0,22	1,06	0,132	0,14
15	0,6	280	0,45	126,00
				206,17

Los costos calculados están sobre la base de 0.60Bs/kw\*h que cobra SETAR

**Tabla III.18**

**Costo total**

Costo totsl	
Detalles	precio (Bs)
Costo de materia prima	240,00
Costos de los materiales e insumos en los equipos	487,00
Energia electrica	206,17
Costo de material de escritorio	1050,00
	1983,17

## **CAPITULO IV**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

#### **4.1CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

##### **4.1.1 Conclusiones**

- De acuerdo a los objetivos planteados para el presente trabajo de investigación y a los resultados obtenidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:
- Para la extracción de aceite esencial de limón citrus se trabajó con un diseño experimental de 2 niveles y 4 factores o variables ( $2^4$ ), los factores o variables fueron: la cantidad de cáscara de limón citrus (200 y 150g), volúmenes de alcohol con concentraciones de 25% y 40% ((V/V) o GL), tiempo de maceración (3 y 5 días) para la obtención del alcoholato y temperatura de destilación a vacío ( $50^{\circ}\text{C}$  y  $55^{\circ}\text{C}$ ) obteniéndose un rendimiento máximo en aceite esencial de 7.92 % con la muestra 8 para la cual se emplearon 150g de cáscara de limón, 400 ml de alcohol de 25% (V/V o GL), 5 días de maceración en el mismo y una temperatura de destilación al vacío de  $50^{\circ}\text{C}$ .
- Los resultados del análisis de difusión muestran que se difunden  $7,68 \cdot 10^{-3}$  kg/día  $\text{m}^2$  de aceite esencial.
- Los resultados de la destilación al vacío muestran que el y% del solvente se recupera y el aceite esencial contiene Y% de alcohol
- El análisis estadístico dio como resultado que las variables cantidad de cáscara, tiempo de maceración y las combinaciones tiempo de maceración-temperatura de destilación y cantidad de cáscara -temperatura de destilación son significativas, por lo tanto la hipótesis planteada fue correcta.
- De acuerdo a los análisis cualitativos realizados en el aceite esencial extraído este tiene una rotación óptica con un valor mínimo de  $+53,13$  y un máximo de  $+62,23$ ; ambos dentro del rango teórico ( $+57^{\circ}$  y  $+68,66$ )
- Entre los parámetros físicos se determinó el índice de refracción de las muestras el cual comprende valores entre 1,4749 y 1,4814; los cuales se encuentran dentro del rango que exigen las normas mencionadas en la sección 1.2.2.2 del presente documento.
- En la determinación de la densidad, los resultados que se obtuvieron se encuentran ligeramente por encima de los de los aceites esenciales obtenidos por otros autores; esto puede deberse a que el aceite esencial obtenido por el método

de destilación a vacío puede tener un alto contenido de hidrocarburos terpenados.

- Por lo tanto de acuerdo al análisis cualitativo y a las determinaciones de parámetros físicos realizadas en el aceite esencial extraído, se puede concluir que es de calidad aceptable y que los pocos datos que se pudieron cuantificar se encuentran dentro de los rangos que exigen las normas (ver sección 1.2.2.2) para aceites esenciales.

#### **4.1.1 Recomendaciones**

Considerando que el aceite esencial de cáscara de limón citrus, es un producto de gran potencial en la región se recomienda:

- Con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se recomienda emplear cáscaras de otros cítricos para la extracción de aceites esenciales a escala de laboratorio y piloto.
- Realizar un estudio de mercado y de costo de producción con la finalidad de crear una industria de aceites esenciales en nuestra región ya que se tiene abundancia de cítricos.
- Se recomienda también emplear otras especies de limón o una combinación de las existentes en el mercado regional para la extracción de jugo concentrado y de aceite esencial de limón, en conjunto, dado su gran uso en la industria cosmética, farmacéutica y de refrescos.
- Se recomienda a las autoridades facultativas y de la Carrera de Ing. Química que para futuros trabajos de investigación aplicada en el campo de los aceites esenciales de cítricos se gestione la compra de un cromatógrafo de gases o se vea la manera de utilizar el que se tiene en la facultad para realizar la identificación de los componentes principales de estos aceites ya que a nivel nacional no hay un laboratorio que realice la determinación cuantitativa de limoneno y beta pineno (componentes principales de estos aceites esenciales) por análisis cromatográfico.

### **i.1. ANTECEDENTES.**

El aceite esencial de limón, se encuentra en la corteza (cáscara) de la fruta; se trata de un producto volátil de tono amarillo, posee un aroma fresco que recuerda a la cascara madura del fruto.

Los aceites esenciales se han usado desde la antigüedad para tratar enfermedades, en productos de belleza, adoración a varios dioses y hasta en el proceso de momificación. Estos maravillosos aceites poseen muchas propiedades beneficiosas. Cada aceite tiene una identidad, un aroma y unas características propias que muchas veces se usan en la industria de alimentos. El limón es muy conocido en la actividad culinaria, en la Industria alimentaria e incluso en la parte curativa, ya que es un calmante, antirreumático, ayuda al sistema nervioso, depurativo, anti anémico, expectorante, ayuda a combatir la acidez gastrointestinal, y tonificante. El aceite de limón en general es un aceite que se mezcla bien con otros ingredientes y tiene usos muy variados, siendo un ingrediente de un sinnúmero de alimentos según los hábitos de consumo.

Los aceites esenciales se han usado desde la antigüedad para tratar enfermedades, en productos de belleza, adoración a varios dioses y hasta en el proceso de momificación. Estos maravillosos aceites poseen muchas propiedades beneficiosas. Cada aceite tiene una identidad, un aroma y

una características propias que muchas veces se usan en la industria de alimentos. El limón es muy conocido en la actividad culinaria, en la industria alimentaria e incluso en la parte curativa, ya que es un calmante, antirreumático, ayuda al sistema nervioso, depurativo, anti anémico, expectorante, ayuda a combatir la acidez gastrointestinal, y tonificante. El aceite de limón en general es un aceite que se mezcla bien con otros ingredientes y tiene usos muy variados, siendo un ingrediente de un sinnúmero de alimentos según los hábitos de consumo.

(Rothsteinge y Roldán V. J.C, 2010).

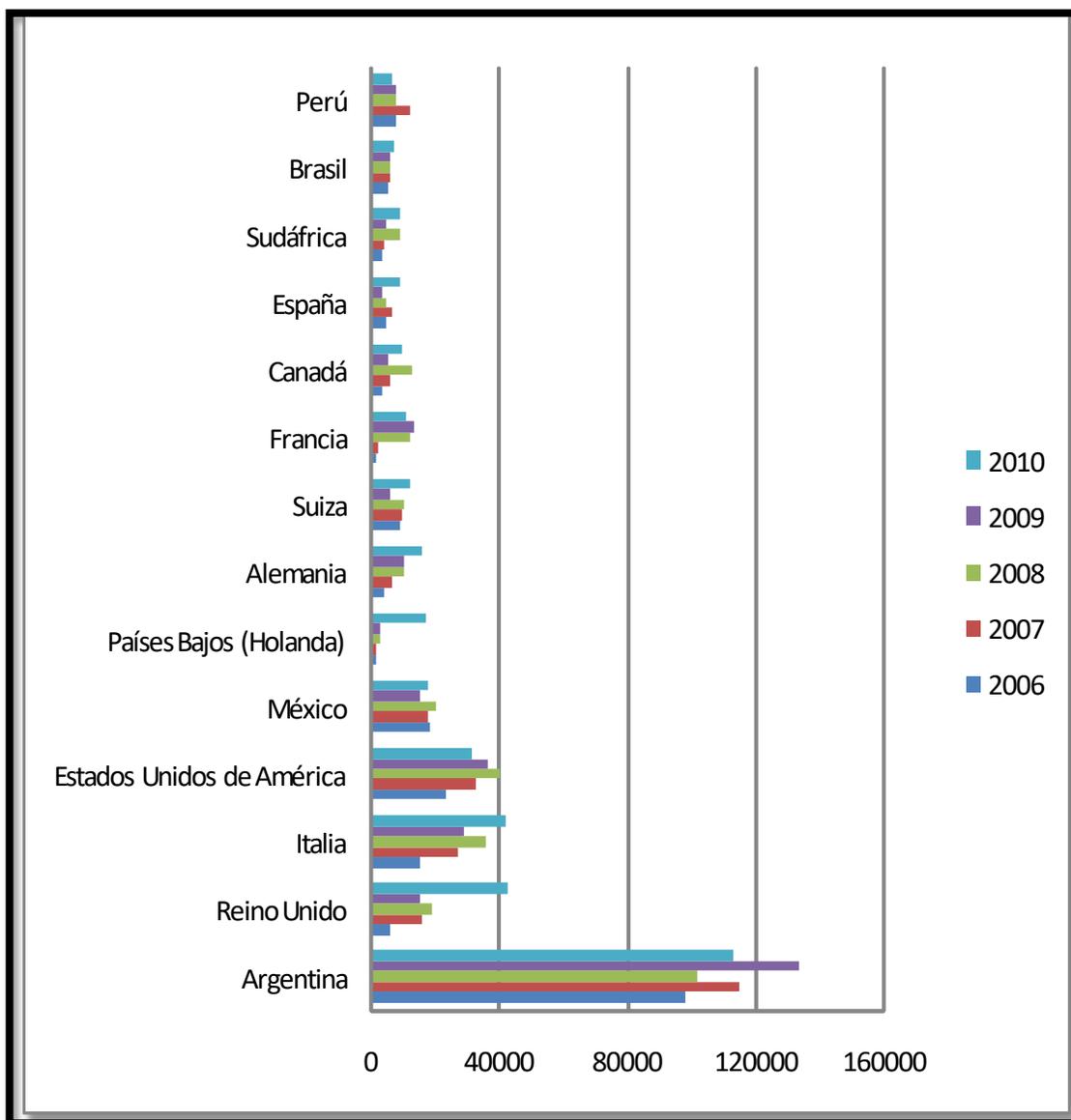
### **i.1.1 Análisis del comercio mundial para el aceite esencial de limón**

El mercado internacional de aceites esenciales es de alrededor de 1300 millones de dólares anuales. En América Latina países como Argentina y México lideran la producción y exportación de aceite esencial de limón. El alto nivel de rentabilidad en esta industria se debe a la gran capacidad productora de la materia prima (limón) en dichas zonas. Por ello, existe un gran potencial de desarrollo y comercialización para aceites esenciales de cítricos que resulta atractivo por su relación precio volumen.

Un análisis del comercio mundial de aceites esenciales en los últimos años permite observar que los principales exportadores e importadores han mantenido una constante presencia en el comercio mundial del sector. Por ello a continuación se procede a describir la oferta y demanda mundial basada en el análisis de las exportaciones e importaciones de los diferentes países que producen y consumen aceite esencial de limón.

**Figura.i-1**

**Principales países exportadores de aceite esencial de limón a nivel mundial.**

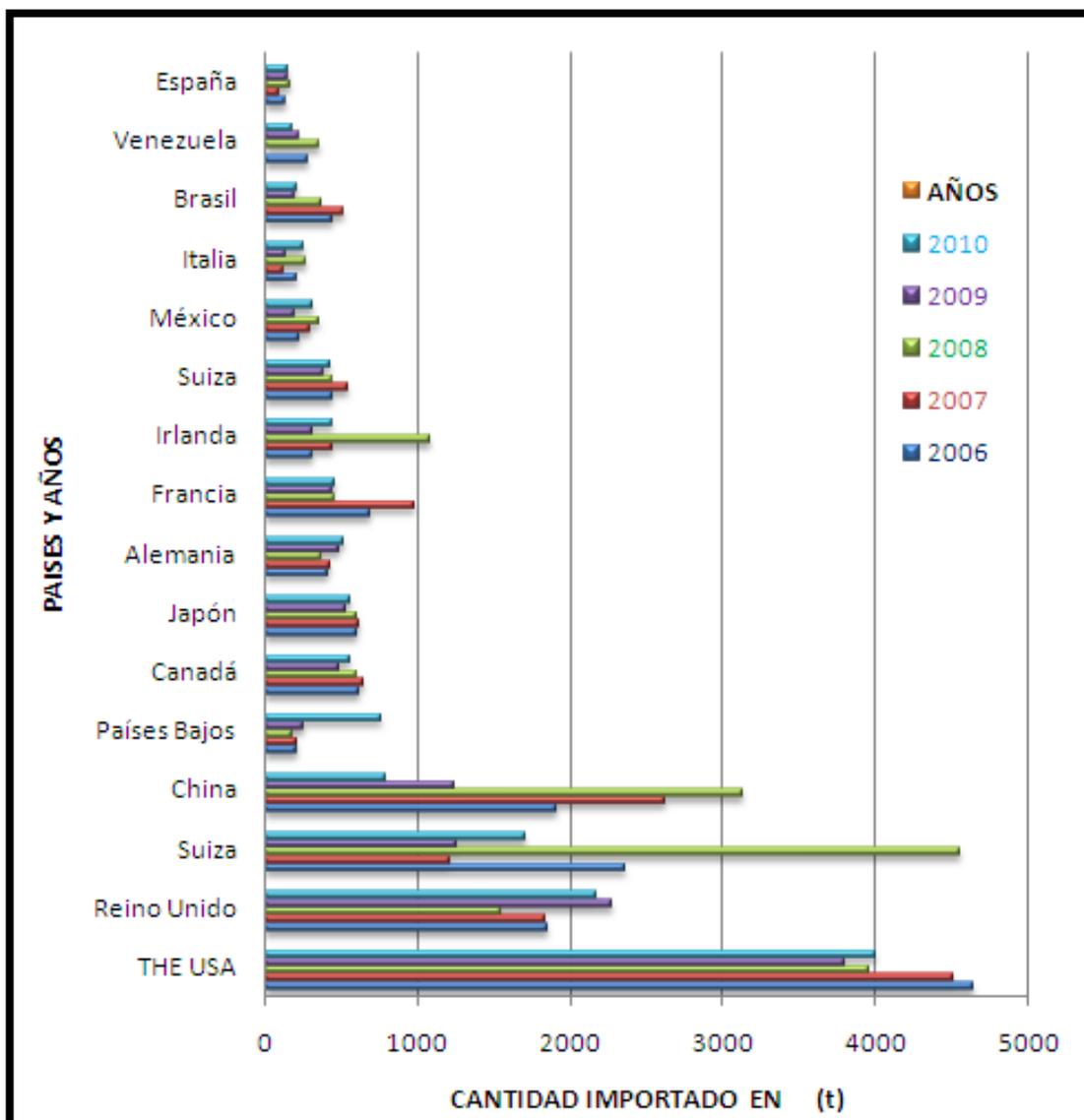


Fuente: trademap, 2011

Argentina, Estados Unidos, Reino Unido, Italia y México lideran las exportaciones totales de aceite esencial de limón, pues estos cinco países en su conjunto abarcan el 69% de las exportaciones mundiales.

**Figura.i-2**

**Principales países importadores de aceite esencial de limón a nivel mundial.**

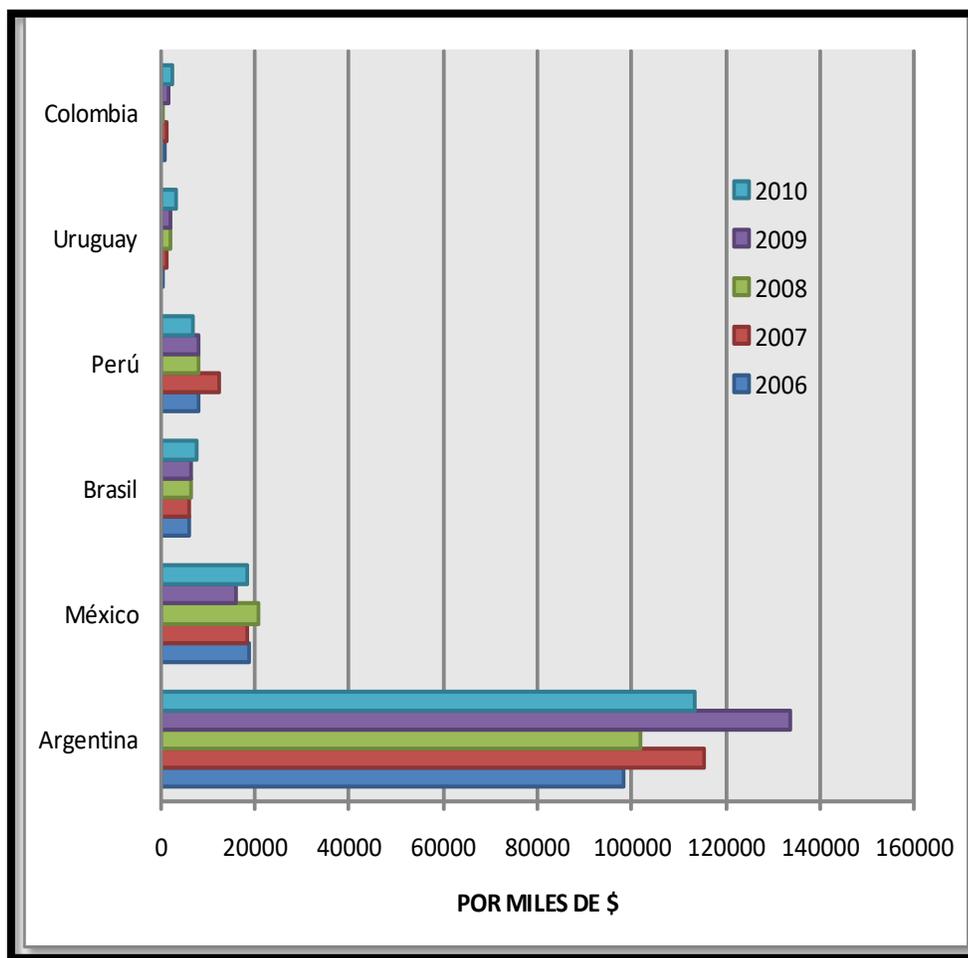


Fuente. Trademap, 2011

El flujo de importaciones mundiales de aceite esencial de limón se ha mantenido estable oscilando en el 2006- 2010 en los 150 millones de dólares. Los primeros 5 países importadores de aceite esencial de limón concentran el 63% de las importaciones mundiales.

**Figura.i-3**

**Principales países exportadores de aceite esencial de limón en América Latina.**



Fuente. Trademap, 2011.

En América latina el principal exportador de aceite esencial de limón es Argentina que abarca más del 70% de las exportaciones.

#### **i.1.2.1 Aceite esencial de limón en la región.**

El principal uso de limón en Bolivia es el consumo fresco de la fruta, tanto para la elaboración casera de zumos y refrescos, como aliño y condimentos para multitud platos. En los últimos años se puede apreciar recientemente la entrada del limón industrializado, como el concentrado de limón, en el mercado nacional. Un ejemplo es el concentrado de limón “Harry el limonero” en abril de 2006, se vende este concentrado en supermercados y tiendas de bebidas. Actualmente el concentrado no

es procesado en Bolivia, si no es importado de Argentina y Chile, y luego embotellado en Cochabamba (IBCE, 2010).

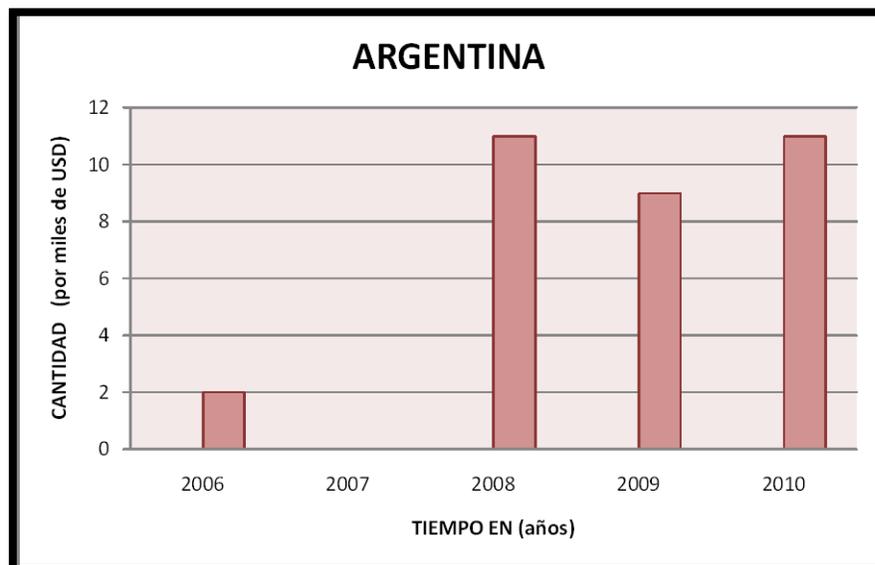
En el departamento de Tarija se producen diversas frutas y cítricos que se consumen generalmente en forma natural sin el aprovechamiento de los subproductos que contienen; una de ellas es el limón la misma que se encuentra a la venta como fruta medicinal y para la elaboración de jugos e ingrediente para diversidad de platos, debido a que no se tiene mucha investigación en el sector industrial.

En la región el aceite esencial se utiliza como ingrediente para la elaboración de diversos alimentos; pero todos los volúmenes de aceite esencial que se consumen son importados.

A la fecha no se han reportado ninguna industria dedicada a la industrialización de limón, por tanto todo el aceite esencial que se consume en el país y la región es importado del exterior principalmente de la Argentina como muestra la figura i-4

**Figura.i-4**

**Países exportadores de aceite esencial a Bolivia**



FUENTE. Trademap, 2011

La figura i-4 muestra la cantidad de aceite esencial importado de la Argentina en las distintas gestiones.

Por lo mencionado anteriormente, este trabajo pretende obtener un producto de alta calidad y que con los parámetros obtenidos se pueda implementar para una planta industrial.

## **i.2. OBJETIVOS.**

### **i.2.1 Objetivo General**

- Extraeraceiteesencial a partir de la cáscara del limón, a escala de laboratorio.

### **i.2.2 Objetivos Específicos.**

- Seleccionar el proceso más adecuado, a escala de laboratorio, para la extracción del aceite esencial de limón
- Determinar las variables necesarias para el proceso de extracción.
- Realizar el diseño factorial
- Aplicar el proceso elegido para la extracción del aceite esencial a escala de laboratorio, en base al diseño factorial.
- Realizar el análisis de identificación de aldehídos.
- Realizar el análisis físico del aceite esencial de limón obtenido.

## **i.3. JUSTIFICACIÓN**

La finalidad del presente proyecto es darle un valor agregado a la materia prima existente en el país y en la región; con lo cual se llegaría a generar diversas fuentes de empleo para la región.

La producción del limón se encuentra en los Valles y el Oriente de Bolivia; generalmente en escala reducida y producida por pequeños productores campesinos. Las zonas importantes de producción son: la Cuenca del Río Caine (Cochabamba-Potosí), la Cuenca del Río Pilcomayo (Chuquisaca-Potosí), Río Chico (Chuquisaca), Bermejo (Tarija), Provincia Ichilo, el Carmen y La Guardia-El Torno (Santa Cruz).

También se puede observar la producción de Limón en las zonas tropicales de los Yungas de La Paz y del Chapare cochabambino (IBCE, 2010).

### **Justificación personal**

La finalidad de este proyecto de investigación es explorar nuevas técnicas, omejorar las ya existentes para extraer el aceite esencial de la corteza del limón el cual va a ser usado como aditivo en la industria alimenticia y cosmética identificando el proceso adecuado.

El presente proyecto plantea la obtención de aceite esencial de la cascara de limón a escala de laboratorio con el fin de obtener un producto procesado con buena calidad, que satisfaga al consumidor y que tanto el precio de producción como el de la venta sean accesibles debido a que hoy en día la mayoría de los subproductos del limón son importados a del exterior y no son productos totalmente orgánicos, presentan altos costos de adquisición para las industrias que demandan este producto ya que el aceite esencial sirve de materia prima para la elaboración de otros productores.

También se quiere lograr mejores condiciones del producto para la exportación de limón no solo en su estado natural como se reporta hasta ahora, sino también en producto industrializado como propone el presente trabajo de investigación de extracción de aceite esencial de la cascara de limón, mediante métodos de extracción, como la extracción con solventes y destilación en un producto de mayor durabilidad y un producto que cumpla con todas la normas de propiedades fisicoquímicos pudiendo así darle un valor agregado, mediante un método sencillo y aplicable en el medio.

### **Justificación científica-tecnológica.**

En la actualidad existen métodos tecnológicos para la extracción de aceites esenciales de cítricos y como también hay información científica que demuestran que el aceite esencial de la cascara de los cítricos se pueden aprovechar con diferentes métodos de extracción.

Con el presente trabajo de investigación se pretende aprovechar toda la información científica tecnológico para la extracción de aceite esencial de la cascara del limón.

### **Justificación social**

La agroindustria limonera de Argentina tiene un alto grado de autoabastecimiento. La producción de los cultivos es suficiente para exportar la fruta en estado fresco y para proveer de materia prima a la industria elaboradora de jugos, aceites esenciales y cáscara deshidratada. En el año 2002, más del 70% de la producción fue destinada a la industria, triplicando el volumen alcanzado en 1990

La agroindustria limonera boliviana es también importante y la producción de los cultivos es suficiente para proveer de materia prima a la industria elaboradora de jugo, aceite esencial y cáscara deshidratada, debido a que existe información de que una parte importante de la producción limonera se exporta a diferentes países sólo como fruta fresca, sin ningún valor agregado, como muestra la tabla i.2 a continuación.

**Tabla i-2 Principales mercados de Bolivia para la exportación del limón, expresados en dólares y kilogramos brutos.**

<b>Países importadores</b>	<b>Valor (Miles de dólares)</b>	<b>Masa (kg)</b>
Países bajos	81,894	122,594
Italia	46,420	72,958
Francia	30,182	48,640
Lituania	16,223	24,318
Total	174,734	268,510

Fuente: IBCE, 2010.

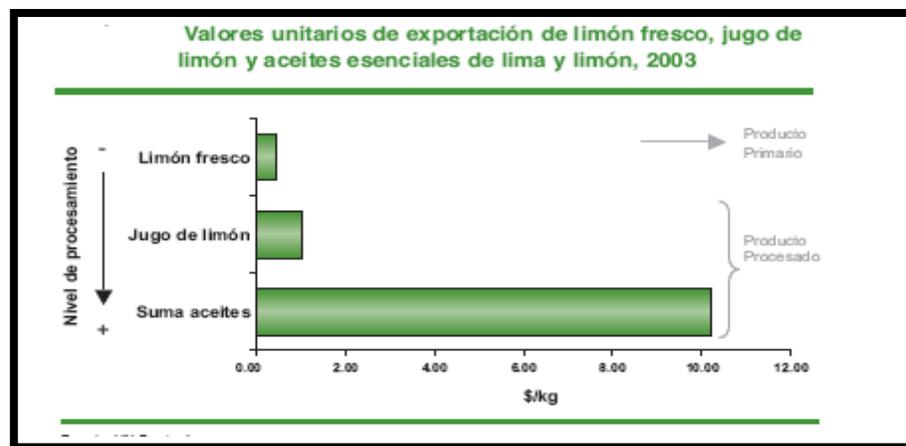
En el caso de los aceites esenciales la dinámica es diferente, estos pueden mantenerse almacenados por largo tiempo, lo que determina que haya períodos durante los cuales su demanda es casi nula. Además, dada su diversidad de usos, la demanda de las diferentes industrias que utilizan aceites esenciales no es uniforme.

En el mercado mundial de aceites esenciales, los países en desarrollo son los principales productores y los países desarrollados son los principales consumidores”.

(UTEPI, 2006)

A pesar de la tendencia a la baja de los precios internacionales de los aceites esenciales, en el período 2000-2003 el valor de sus exportaciones mundiales creció a un 4% anual, gracias a un incremento significativo del volumen comercializado 16%. A medida que el producto se somete a un mayor procesamiento, su valor unitario de exportación se incrementa. Esto se debe a que la obtención de jugo y, sobre todo, de aceite implica mayores costos, y a que estos productos deben cumplir estándares de calidad para ingresar en los distintos mercados. Por eso, el precio unitario de los aceites esenciales es 10 veces mayor que el del jugo y 22 veces mayor que el del limón fresco” como se muestra en la figura i-5. (UTEPI, 2006).

**Figura i-5 Valores unitarios de exportación de limón fresco, jugos de limón y aceites esenciales de lima y limón.**



Fuente: UTEPI, 2006

### **Justificación ambiental**

Con el presente proyecto de investigación se pretende aprovechar la cáscara del limón que normalmente es desechada al ambiente.

### **Justificación económica**

La producción del Limón genera un importante ingreso económico para el pequeño productor boliviano según un estudio del Centro de Investigación y Promoción del

Campesinado (CIPCA), en la Cuenca del Río Caine, la producción de limón es la fuente de ingreso económico más importante. La producción estimada es de 3,9 toneladas promedio por familia, lo que significa un aporte de aproximadamente 3900 Bs. al ingreso familiar anual, generando un flujo monetario continuo durante el año.

Dentro de los cítricos, el limón ocupa el segundo lugar en importancia tanto por su consumo fresco como por su uso industrial. En cuanto al destino de exportación a nivel mundial en los últimos años se dirige a mercados como: Japón, Francia e Inglaterra debido a que los precios en estos países se mantienen más estables y altos durante el año, por lo que el nivel de calidad del limón se exige más alto (IBCE, 2010)

En la gestión 2008 Bolivia exportó más de 219000 dólares americanos con un volumen aproximado de 500000 kg de limón, y según datos preliminares de la gestión 2009, las ventas ascienden a más de 42500 dólares americanos con un volumen de 100520 kg siendo su principal mercado destino los Países Bajos. (IBCE, 2010)

El limón se industrializa en diferentes formas tales como: jugo-pulpa, corteza o cáscara y aceite esencial. Los porcentajes de obtención de estos subproductos dependen de la variedad de la fruta, de sus características físicas y de su lugar de origen. La tabla 1 muestra los principales subproductos obtenidos del procesamiento del limón

**Tabla.i-1 Subproductos obtenidos del procesamiento de limón**

<b>Subproductos del limón</b>	<b>Porcentaje de materia prima (%)</b>
Jugo de pulpa	45-55
Cáscara	45-55
Aceite esencial	0,2-0,5

Fuente UTEPI, 2006

“A pesar de que el mercado de limón es diferente al de otros cítricos como la naranja y la mandarina, es importante comparar la evolución de sus precios. Entre 2000 y 2003 el precio del limón fresco creció al 2% anual, tasa inferior a la de todos los

cítricos frescos, cuyos precios, en promedio, se incrementaron al 6% anual”(UTEPI, 2006)

Lo contrario sucedió en el caso del jugo de limón, cuyo precio creció al 8% anual, tasa que duplica a la de los jugos cítricos en general (3.8%), y está muy por encima de la alcanzada por el jugo de naranja (2.3%), que es el líder dentro del segmento de jugos cítricos.

# **CAPITULO I**

## **MARCO TEÓRICO**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **1.1 LIMÓN.**

El Limón es de gran valor nutricional debido a que es muy rico en vitamina C y en menor cantidad: en A, E, y grupo B. También es rico en minerales como el potasio, magnesio, calcio, fósforo, también de cobre, zinc, hierro y manganeso.

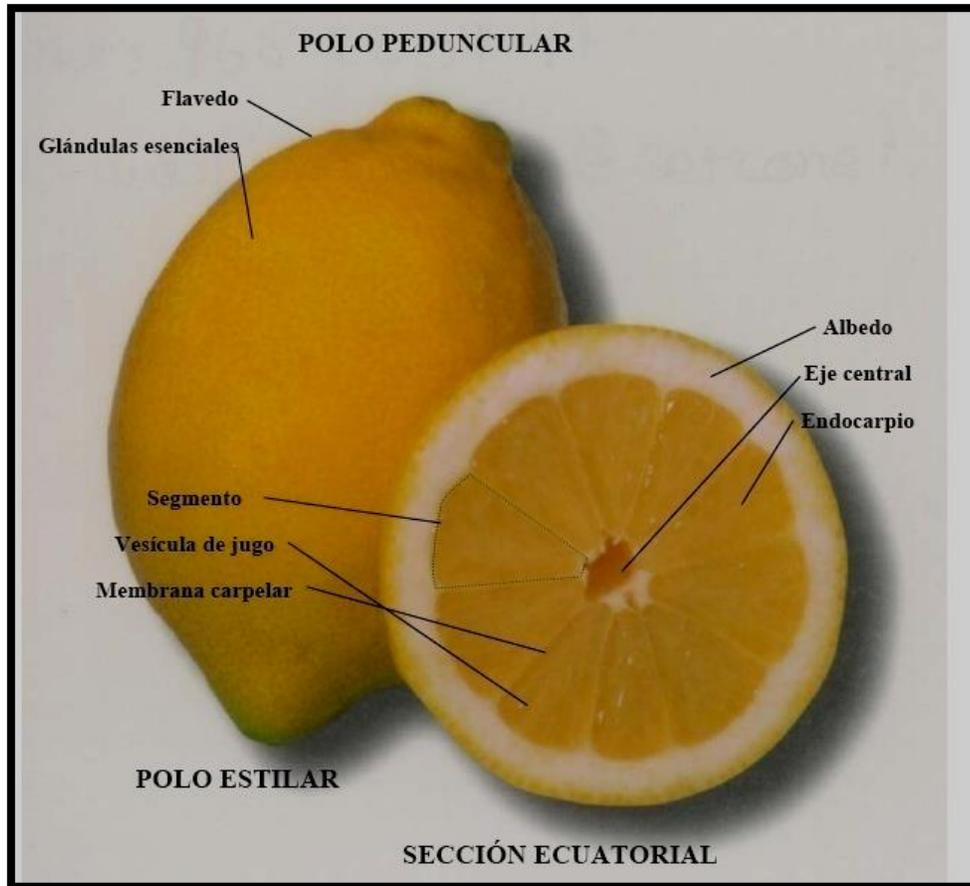
A este cítrico se le han venido atribuyendo notables propiedades curativas: por ejemplo beneficioso para la circulación (reducción presión arterial) ayuda a la digestión blanqueador, astringente, y por su alto contenido en vitamina C ayuda a prevenir resfriados y a fortalecer nuestro sistema inmunológico. Además, estudios recientes han demostrado que es buen protector en la prevención de algunos tipos de cáncer. Reduce niveles de colesterol, astringente, antiviral y antibacteriano. Eficaz en dietas de adelgazamiento. Es estimulante para las funciones del páncreas y del hígado. (IBCE, 2010).

### **1.1.1 Características de la materia prima.**

La estructura del fruto cítrico se constituye de tres partes bien diferentes como aparece en la figura, 1.1. El epicarpio o flabelo, el mesocarpio o albedo y el endocarpio constituido por varios segmentos o gajos que mantienen las vesículas repletas de zumo donde están también las semillas. El tamaño de los frutos es de mediano diámetro (54mm) y una altura media de 69mm; la corteza es muy adherente, delgada espesor medio de 3.9mm y representa el 30% del peso del fruto. (coll, 1992).

La floración principal o de primavera que da lugar a los limones llamados de “cosecha”, se extiende desde marzo a mayo, dependiendo de la climatología del año, edad, localización y estado fisiológico de los árboles. Los limones que se cosechan de esta floración se recolectan de febrero hasta casi el mes de julio-agosto, aunque los frutos de verano tienen menor consistencia, son muy irregulares y por lo tanto la calidad disminuye. Hacia septiembre tiene lugar una segunda floración cuyos frutos llamados “rodrejos” se recolectan a finales del verano siguiente. Estos limones poseen una piel más fina y se cosechan cuando el color de los frutos es de un verde claro. El tamaño de los frutos es variable, el espesor de la corteza oscila entre los 3 y 11mm.

**Figura. 1-1**  
**Estructura del fruto cítrico**



En zonas de buena climatología no deja de florecer durante todo el año, por lo que se puede disponer de frutos a lo largo del mismo, si bien es una variedad típica de primavera verano.

La floración que se produce entre la de primavera y verano da lugar a los frutos conocidos como limones “segundos” o “Sanjuaneros” más rugosos y menos consistentes, por lo que son poco estimados en el mercado.

El limón fino se recolecta de octubre a enero; su ciclo es más corto que el de limón Verna, y procede de la floración de marzo, que es muy regular. A finales de verano se

produce otra floración, no tan intensa como la del Verna, que dará lugar a los “rodrejos” del verano siguiente. (Albaladejo Meroño Q, 1999)

### **1.1.2 Tratamiento del fruto.**

La recolección de los frutos debe ser sumamente cuidadosa que la integridad del pericarpio va a influir en el rendimiento la calidad del aceite esencial obtenido. Tras la recolección, el fruto es transportado a las industrias transformadoras; allí se recibe generalmente en balsas de agua y a continuación se eliminan las partes sobrantes -restos de hojas y peciolo- y se procede al lavado de los frutos que a continuación pasarán a ser procesados.

La selección de los frutos es especialmente importante ya que el coste de la materia prima corresponde a más del 80% del coste industrial, y la calidad del producto final está íntimamente ligada con la calidad de la fruta. Por tanto se debe adquirir la variedad, calidad y cantidad necesarias de frutos, con un estado de maduración adecuado. Las empresas acostumbran a mantener un registro del rendimiento y calidad obtenidos con los frutos de distintos orígenes y distintas condiciones, que les sirve de orientación para la adquisición de las frutas en las nuevas temporadas.

Los limones destinados a industria deben estar limpios, sanos, con buen aspecto externo, de madurez y tamaño uniforme. La falta de uniformidad en el tamaño y la maduración causa serios problemas en el rendimiento y en la calidad de los productos obtenidos.

El aspecto exterior de la fruta es un buen indicador de los cuidados que el agricultor brinda a la plantación. Los frutos bien cultivados soportan mejor la manipulación a que son sometidos en las diversas fases del proceso, permitiendo que la industria trabaje con mayor eficiencia al presentar mayor rendimiento, menores pérdidas, menos mano de obra para separar frutos de mala calidad en las cintas transportadoras, y permiten la obtención de mayor cantidad de subproductos.

La manipulación de la fruta desde su recolección ha de efectuarse con el máximo cuidado, ya que los golpes pueden, al romper las células, producir transformaciones

físico-químicas indeseables o favorecer el desarrollo de hongos que contaminen el producto y por supuesto pérdidas de aceite esencial. Si hubieran de almacenarse se haría en un lugar ventilado a la sombra manteniendo la fruta seca y procurando procesarla lo antes posible.

El transporte por el mismo motivo se hará procurando evitar el daño del pericarpio ya que se pueden lacerar los utrículos. Las condiciones ideales de transporte están más o menos lejos de la realidad, ya que es imposible eliminar totalmente las magulladuras en los frutos cuando estamos hablando en términos de toneladas métricas. Se descarga el limón sobre lechos acuosos para minimizar los golpes. El tratamiento preliminar pasa por la inspección de los frutos por parte de personal calificado. La selección se realiza en una cinta transportadora de rodillos que hace girar a la fruta durante el transporte permitiendo inspeccionar visualmente toda la superficie de la misma, se retiran los frutos no aptos, con golpes en la corteza, cortes o picaduras de insectos y ácaros, o aquellos que presenten claros síntomas de envejecimiento.

Los restos de tierra y hojas y la suciedad adherida a la corteza se eliminan mediante lavadoras con cepillos rotativos. Si se observan evidentes imperfecciones se deberá proceder a la retirada de la cinta de la fruta no adecuada para ser procesada. La humedad se elimina posteriormente mediante ventilación, ya que el fruto debe estar seco para su procesado.

## **1.2 Tendencia en la industria del limón.**

El principal uso es el consumo en fresco, tanto para la elaboración casera de zumos y refrescos, como aliño o condimento para multitud de platos. En los últimos años se ha incrementado el uso industrial para la obtención de zumos naturales y concentrados, aceite esencial, pulpas, pectinas flavonoides piensos etc., y últimamente para producción de ácido cítrico natural con destino a la confección de conservantes naturales.

### **Tabla I-1**

#### **Diferentes usos de los subproductos del limón**

<b>DESTINO</b>	<b>(%)</b>
Bebidas carbonatadas y otras bebidas sin alcohol	68%
Bases para alimentos	13%
Perfumes y afines	11%
Postres, caramelos, helados	8%

FUENTE: José Borbor Bermeo, Luisana Cadena Piedrahita, Marco Mejía Coronel, 2004.

### **1.2.1Jugo concentrado de limón**

Se denomina “jugo de limón” al producto obtenido por concentración del jugo de distintas variedades del limón. La industria emplea aproximadamente 17 kg de limón para obtener 1 kg de jugo concentrado. Esta relación varía en función de las condiciones climáticas imperantes durante el ciclo de producción. (IBCE, 2010)

### **1.2.2 Aceite esencial del limón.**

El “aceite esencial del limón” también llamado “esencia natural de limón” es el principal subproducto de jugo concentrado. Se trata de un producto volátil obtenido del epicarpio fresco del fruto (citrus limón), por un método de extracción.la industria emplea aproximadamente 190 Kg de limón para obtener 1kg de aceite esencial.(IBCE, 2010)• Se denomina "aceite esencial o esencia natural de limón" al producto volátil obtenido del epicarpio fresco del fruto, por expresión o raspado.

- Se trata de un líquido de color amarillo pálido a verde amarillento
- Posee un aroma fresco que recuerda a la cáscara madura del fruto
- Su densidad relativa a 20/20°C es de 0,850 a 0,859
- Es volátil, soluble en alcohol o éter y poco soluble en agua
- El principal constituyente químico del aceite esencial de limón, es el limoneno que representa algo más del 60%
- Es decir, para obtener una tonelada de aceite esencial destilado de limón se requiere limón fresco y en buen estado en una proporción aproximada de 250 toneladas. (Borbor Bermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004).

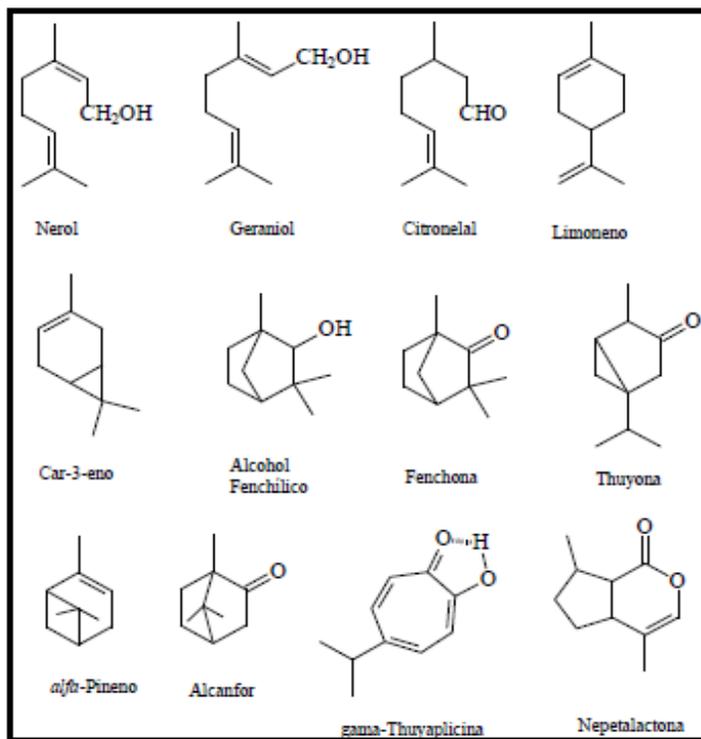
Los aceites esenciales son generalmente mezclas complejas de más de 100 componentes, que pueden tener la siguiente naturaleza química:

Compuestos alifáticos de bajo peso molecular (alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos); mono terpenos, sesquiterpenos y fenilpropanos.

### 1.2.2.1 Componentes característicos en de aceite esencial

La figura 1-2 muestra varios ejemplos de monoterpenos naturales representantes de varias clases de esqueletos como mentano, pinano, canfano, etc.

**Figura 1-2**  
**Ejemplos de mono-terpenos**



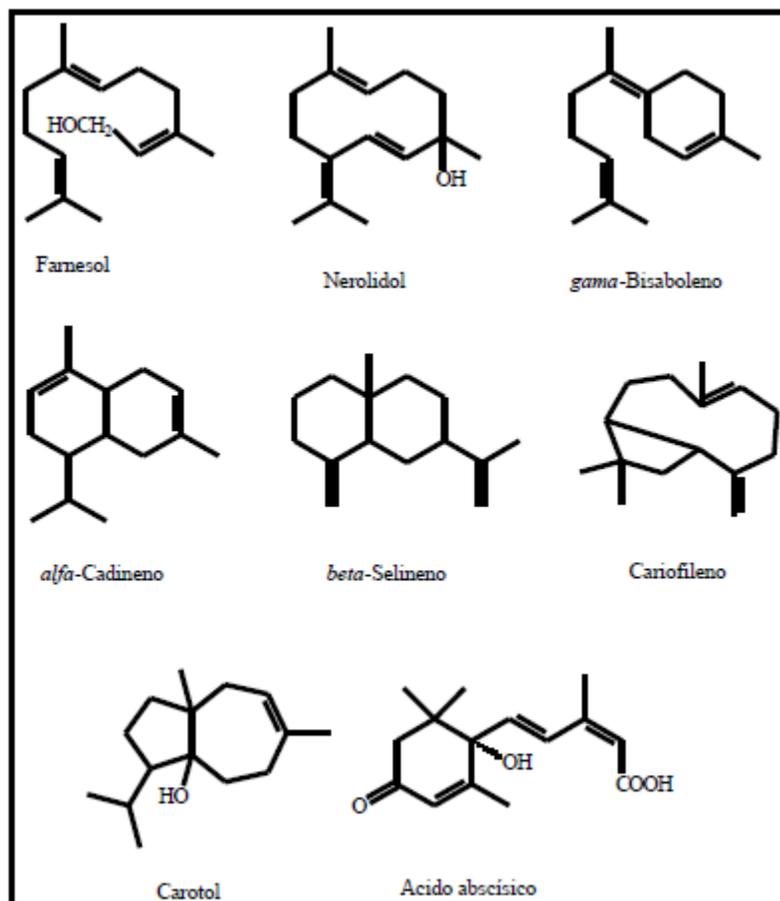
Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

La figura 1-3 muestra ejemplos de sesquiterpenos naturales con varias clases de esqueletos (mentano como el limoneno, pinano como el  $\alpha$ -pineno, canfano como el alcanfor, carano como el car-3-eno, thuyano como la thuyona, y fenchano como el

alcohol fenchílico), y dos con esqueletos irregulares la g-thuyaplicina y la nepetalactona (Alejandro Martínez M., 2001)

**Figura 1-3**

**Ejemplo de sesquiterpenos**

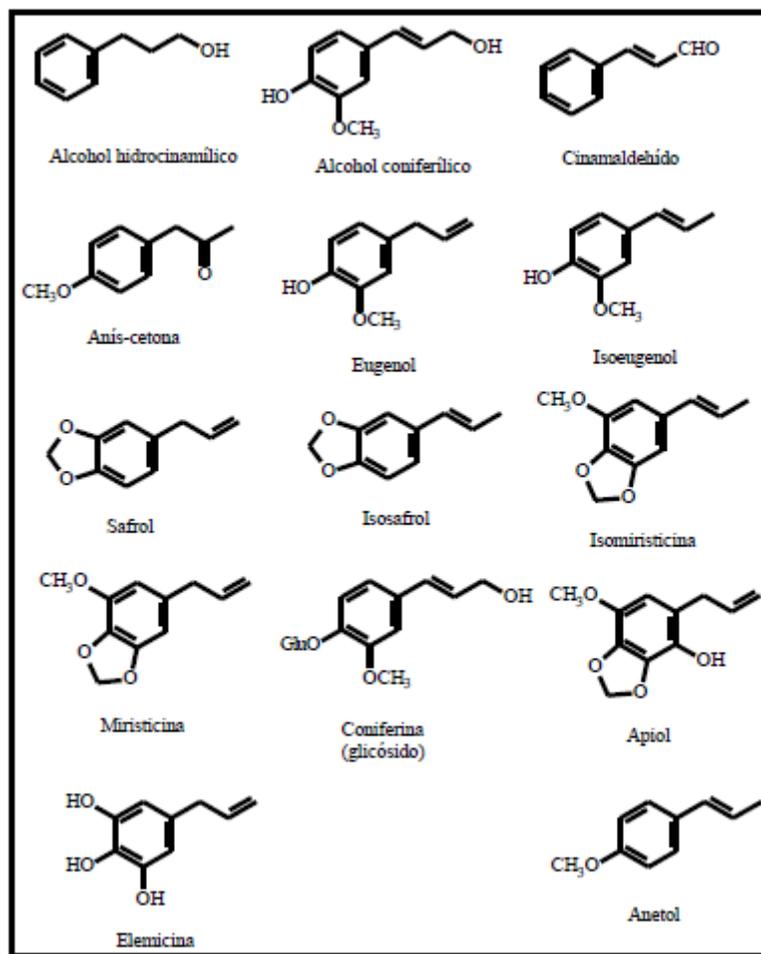


Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

Los fenilpropanos son sustancias naturales ampliamente distribuidas en los vegetales caracterizados por un anillo aromático unido a una cadena de 3 carbonos y derivados biosintéticamente de los ácidos hídrico. En la figura 1-4 se muestra varios ejemplos de fenilpropanoides ampliamente distribuidos. Nótese como la cadena lateral puede presentar varios estados de oxidación (grupos metilo, hidroximetileno, aldehído y carboxilo) e insaturación. El anillo aromático generalmente está sustituido en los

carbonos 3, 4 y 5, siendo estos sustituyentes grupos hidroxilo, metoxilo o metiléndioxi, principalmente.(Alejandro Martínez M., 2001)

**Figura 1-4**  
**Ejemplo de fenilpropanos**



Fuente. Alejandro Martínez M., 2001

El aceite de limón, contiene aproximadamente 2% de sustancias no volátiles en su mayoría en la forma de coumarince, alrededor de 16 aldehídos, 11 ésteres, 3 cetonas, 4 ácidos y 23 hidrocarburos. La tabla I-2 muestra los componentes mayoritarios del aceite esencial obtenido por prensado de la cascara.

**Tabla I-2**  
**Componentes del aceite esencial de limón**

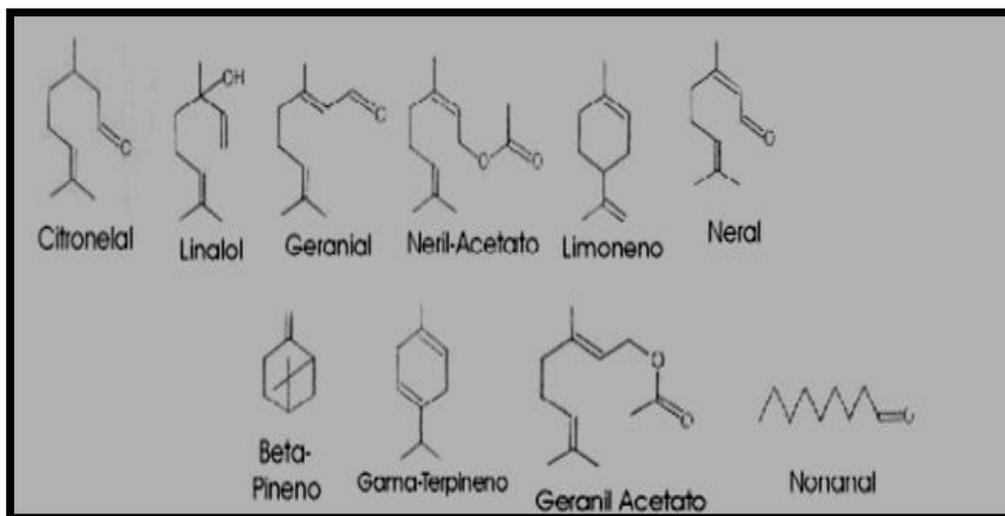
Componentes	%
Limoneno (monoterpeno monocíclico)	63,0
Beta-pineno (Monoterpeno bicíclico)	12,0
Gama-terpino (Monoterpeno monocíclico)	9,0
Geranial (aldehído)	1,5
Naral (limón) (aldehído)	1,0
Neril acetona (frutal, floral, rosa)	0,5
Geranil acetona (frutal, floral, rosa)	0,4
Citronelal.(fuerte, cíclico, verde)	0,2
Linadol (brillante naval) (monoterpeno aciclico)	0,2
Nonanal (fuerte)	0,1
Sustancial no volatiles	2,0
Aldehídos, esteres, cetonas, ácidos y hidrocarburos	10,1

Fuente. BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004

**Figura I-5**

**Estructura de los componentes de los aceites esenciales de limón**

La figura I-5a continuación muestra la estructura de los compuestos característicos del aceite esencial de limón.



Fuente. BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004

Los hidrocarburos de terpenos, los cuales constituyen la mayor parte del aceite son insolubles en agua y susceptibles a oxidaciones. Para producir un aceite estable y soluble se llevan a cabo operaciones de extracción, concentración deterpenización.

(BorborBermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004)

Tabla I-3.

**Parámetros físico-químicos de aceite esencial de limón obtenidos por diferentes autores**

<b>PARAMETRO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Peso específico	0,848	0,85
Índice de refracción	1,4738	1,4745
Rotación óptica	54,82°	68,98°
Aldehidos	1,99	3,45
Residuos de evaporación	1,6	3
Kesterson et al 1971		

<b>PARAMETRO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Peso específico	0,8462	0,8575
Índice de refracción	1,472	1,4753
Rotación óptica	57,60°	66,90°
Aldehidos	3,14	3,77
Residuos de evaporación	2,27	4,71
Liberti et al 1973		

<b>PARAMETRO</b>	<b>EQUIPO</b>			
	<b>SFUMATRICE</b>		<b>PELATRICE</b>	
	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>	<b>MINIMO</b>	<b>MAXIMO</b>
Densidad relativa 15°C	0,8555	0,8572	0,8566	0,859
Índice de refracción 15°C	1,4734	1,476	1,4735	1,4765
Rotación óptica 15°C	60,57	67,06	59,37	67,27
Residuos de evaporación %	1,78	2,21	2,81	3,77
C	3,33	3,94	3,55	4,57
Di Giacomo et al 1974				

Fuente. Albaladejo Meroño Q, 1999

### 1.2.2.2 Índice de refracción

El índice de refracción de una sustancia dada es la relación entre la velocidad de un rayo de luz en el vacío y la velocidad de la luz a través de la sustancia. Es igualmente la relación del seno del ángulo de incidencia al seno del ángulo de refracción (ISO 280, 1976).

Este parámetro, varía con la longitud de onda del rayo de luz refractado y con la temperatura. Salvo indicación contraria el índice de refracción viene referido a la longitud de onda correspondiente a la línea D 589,3 nm de la luz del sodio.

La relación del seno del ángulo de incidencia de un rayo de luz y el seno del ángulo de refracción del agua destilada es de 1,3330 medida a 20°C, del p-cimeno 1,4906 y del benzoato de bencilo de 1,5685.

El aceite esencial de limón de origen italiano debe presentar según la norma ISO 855 (1981) un valor comprendido entre 1,4740 y 1,4760. El FCC (Food Chemical Codex, 1981), determina para la esencia destilada de limón valores comprendidos entre 1,4740 y 1,475. Di Giacomo *coll.* (1994) encuentran valores comprendidos entre 1,4734 y 1,4765 para aceite esencial de limón producido en Italia, y para destilados entre 1,4724 y 1,4750, los deterpenados quedan comprendidos en torno a 1,4810. Liberti *col.* (1973)

En limón procedente de California, Kesterson *col.* (1971), encuentran valores desde 1,4738 a 1,4745 y para destilados entre 1,4725 y 1,4731, que como vemos no cumplen las especificaciones del FCC. Estos mismos autores determinan los máximos y los mínimos de aceite esencial producido en California y en Italia y lo comparan con las especificaciones de la XX edición de la USP (United States Pharmacopeia, 1980) que propone un mínimo de 1,4739 y un máximo de 1,4755, encontrando para los productos de California e Italia los mismos valores de mínimo y máximo, que son 1,4742 y 1,4755 (Kesterson *col.*, 1971).

Según Sinclair (1984) el índice de refracción disminuye al aumentar la temperatura y es directamente proporcional a la densidad, los valores pueden presentar variaciones con el máximo y el mínimo de aproximadamente 0,0007 unidades no considerándose significantes. Los valores encontrados en diferentes muestras, permiten observar variaciones que no son significativas más que de distintas campañas, afectadas por diversos factores como son: la manipulación de la cascara, temperatura de extracción tiempo de extracción el proceso de extracción en general, pero que se

encuentran en el rango de valores normales del aceite esencial de limón. (Albaladejo Meroño Q, 1999)

### **1.2.2.3 Determinación del Poder Rotatorio**

Como poder rotatorio (rotación óptica) de un aceite esencial se denomina al ángulo expresado en miliradianes y/o grados sexagesimales de ángulo, que gira el plano de polarización de una radiación luminosa de longitud de onda igual a  $589,3\text{nm} \pm 0,3\text{nm}$ , correspondiente a la radiación D del sodio, al atravesar un haz de luz de  $100\text{nm}$  de muestra a  $20^\circ\text{C}$  de temperatura.

Los aceites esenciales de cítricos tienen la propiedad de producir una rotación dextrógira más o menos acentuada- del plano de la luz polarizada. Esta medida se realiza a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  (ISO 592, 1981); AFNOR 75-113, 1982; AENOR 159, 1984). Los componentes en mayor proporción en el aceite esencial de limón (d-limoneno y  $\beta$ - pineno), son los responsables de las variaciones que se producen en la rotación óptica. El limoneno es de naturaleza dextrógira y es el componente mayoritario en el aceite mientras que  $\beta$ -pineno, segundo en importancia, es de naturaleza levógira. La variación de las proporciones de ambos componentes es la principal causa que provoca los cambios en éste parámetro. Según ISO 592 (1981), los valores de rotación óptica para el aceite esencial de limón italiano han de estar comprendidos entre  $+57^\circ$  y  $+65^\circ$ .

Stanley *et al.* (1961) encuentran diferencias en las rotaciones ópticas de los aceites esenciales norteamericanos producidos en zonas interiores de USA, y los producidos en la zona de costa, siendo éstos más bajos -alrededor de  $+50^\circ$ , los del interior alrededor de  $+70^\circ$ -. Hendrickson *col.* (1965) observaron que el rendimiento de aceite esencial producido afectaba a las propiedades físico-químicas del aceite esencial de naranja, Liberti *et al.* (1973) encuentran en aceite esencial de limón producido en

España valores comprendidos entre  $+57^\circ$  y  $+67^\circ$ , y Lodge *col.* (1977) comparando aceite esencial de limón de frutos con maduración similar procedentes de Italia y the USA encuentran en ellos las mismas propiedades físico-químicas a excepción de la

rotación óptica. Calvarano y *col.* (1988) realizando las determinaciones a temperatura de 15°C, establecen para limón italiano los valores comprendidos entre +59,37° y +67,26°, para el destilado entre +61,97° y +68,66°.

Estudios realizados por Kesterson y *col.* En 1971 con muestras de aceite esencial de limón producido en Estados Unidos, muestran un máximo de +68,98 y un mínimo de +57,82, próximos a los valores encontrados en aceite esencial de limón italiano por Di Giacomo y Mincione en 1994, comprendidos entre un máximo de +65 y un mínimo de +57. Las variaciones encontradas en los valores de rotación óptica son debidas entre otras causas a los diferentes sistemas de extracción. Así los autores arriba citados determinan diferencias entre los valores de rotación óptica obtenidos con muestras de igual origen pero diferente método de extracción.

Para medir el poder rotario se usa un polarímetro que mide la rotación de la luz polarizada al pasar a través de una sustancia ópticamente activa.

La rotación medida en el polarímetro se llama rotación óptica observada y se representa por “ $\alpha$ ”. Su valor depende de numerosas variables como temperatura, longitud de onda, concentración, disolvente y tipo de sustancia. Para evitar estas dependencias se define la rotación óptica específica (Ariana Ulate, 2012)

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l * c}$$

$\alpha$ : rotación óptica observada

$[\alpha]$ : Rotación óptica específica

l: longitud de la cubeta

c: concentración de la muestra (g/ml)

$\lambda$ : longitud de onda de luz (línea D del sodio, 589 nm)

t: temperatura (25°C)

#### **1.2.2.4. Solubilidad del aceite en Etanol**

Generalmente los aceites esenciales son sólo ligeramente solubles en agua y miscibles en etanol absoluto. La determinación del número de volúmenes de alcohol diluido, a una graduación dada, que se requieren para la completa solubilización de un volumen de esencia, es una ayuda rápida en la evaluación de su calidad; aceites esenciales ricos en constituyentes oxigenados son más solubles en etanol diluido que los aceites en cuya composición predominan los hidrocarburos terpénicos.

La temperatura influye en la solubilidad: según las normas que se apliquen (USP, NF, BP) determina entre 15 y 25°C. Según la norma ISO 875 (1981) la solubilidad se determina a 20°C.

#### **1.2.2.5 Determinación de la densidad**

El principio en que se basa es en la determinación de la masa de la unidad de volumen, expresada en g/ml, a una temperatura dada de (20°C). La densidad se representa por " $\rho$ ". La temperatura se ha de controlar exactamente ya que la densidad de estas materias varía aproximadamente 0,00068 unidades por grado. La temperatura de la determinación no debe diferir de la de referencia en más de 5°C.

Por densidad absoluta de un aceite esencial a 20°C, se entiende el cociente de la masa de un cierto volumen de éste aceite esencial por su volumen, a ésta temperatura. Esta magnitud se expresa en  $\text{g/cm}^3$  o g/ml.

Por densidad relativa de un aceite esencial a 20°C se entiende el cociente entre las densidades absolutas del aceite esencial y del agua, ambas a 20°C. Esta magnitud no tiene dimensiones y su símbolo es  $\rho_a^{20}$ . (Albaladejo Meroño Q, 1999)

#### **1.2.2.6 Pruebas de identificación cualitativa de presencia de aldehídos en aceite esencial de limón.**

##### **Reacciones de identificación.**

El procedimiento para identificar comienza por descartar o confirmar primero la presencia de grupo carbonilo C=O en la molécula, mediante la reacción de la

sustancia examinando con el reactivo 2,4 –di nitro fenil hidracina. Un resultado positivo para este ensayo indica que el compuesto examinado posee el grupo funcional carbonilo y que por tanto, podría tratarse de un aldehído o de una cetona. Posteriormente, mediante los reactivos de Fehling, Tollens, Schiff y Benedict, se diferencia el grupo funcional aldehído del grupo cetona.

#### **Diferencia entre aldehídos y cetonas empleando el reactivo de Tollens.**

El reactivo de Tollens consiste en una solución de ion plata amoniacal que se prepara en el momento de su uso y que aprovecha la propiedad que tiene este ion de reducirse en medio básico a plata metálica, en presencia de aldehídos. Un espejo de plata formado sobre las paredes del tubo de vidrio o un precipitado negro de óxido de plata se consideran prueba positiva para la presencia de aldehídos.

#### **Diferencia entre aldehídos y cetona mediante el reactivo de Schiff.**

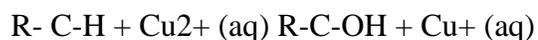
El reactivo de Schiff (clorhidrato de p-rosanilina) reacciona con los aldehídos produciendo una coloración púrpura característica que permite identificar claramente los aldehídos de las cetonas.

Para propósitos de identificación, se añaden unas pocas gotas de reactivo de Schiff, se agita suavemente sin calentar y se deja en reposo. Una coloración de vino-púrpura, que se desarrolla antes de diez minutos, es prueba positiva para aldehídos.

#### **Diferencia entre aldehídos y cetona mediante el reactivo de Fehling**

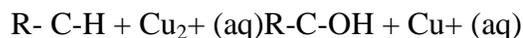
El reactivo de Fehling consiste en dos disoluciones acuosas, una de sulfato de cobre (II) y otra de hidróxido de potasio y tartrato de sodio y potasio, que se guardan separadas hasta el momento de su uso para evitar la precipitación del hidróxido de cobre (II).

El reactivo de Fehling está compuesto por hidróxido de cobre (II) en disolución alcalina de tartrato de sodio y potasio.



El ensayo con el reactivo de Fehling se funda en el poder reductor del grupo carbonilo de un aldehído. Éste se oxida a ácido y reduce la sal de cobre (II) en medio alcalino a óxido de cobre (I), que forma un precipitado de color ladrillo rojo. Un aspecto importante de esta reacción es que la forma aldehído puede detectarse fácilmente aunque exista en muy pequeña cantidad.

El reactivo de Fehling está compuesto por hidróxido de cobre (II) en disolución alcalina de tartrato de sodio y potasio.



El ensayo con el reactivo de Fehling se funda en el poder reductor del grupo carbonilo de un aldehído. Éste se oxida a ácido y reduce la sal de cobre (II) en medio alcalino a óxido de cobre (I), que forma un precipitado de color ladrillo rojo. Un aspecto importante de esta reacción es que la forma aldehído puede detectarse fácilmente aunque exista en muy pequeña cantidad.

#### **1.4. Fundamentos de extracción de aceite esencial.**

Las operaciones unitarias más comunes se producen en Reactores, intercambiadores de calor, bombas, mezcladores y separadores, y en cada proceso / operación unitaria se cambian las condiciones de una determinada cantidad de materia de una o más de las siguientes formas:

- Modificando su masa o composición.
- Modificando el nivel o calidad de la energía que posee.
- Modificando sus condiciones de movimiento.

Cada operación unitaria tiene una fuerza impulsora, un gradiente en alguna propiedad, que da cuenta del mecanismo principal de transferencia:

##### **1.4.1. Transferencia de masa**

Los procesos de transferencia de masa son importantes ya que la mayoría de los procesos químicos requieren de la purificación inicial de las materias primas o de

la separación final de productos y subproductos. El mecanismo para la transferencia es la difusión y el gradiente impulsor es la concentración.

Consideraremos los siguientes procesos:

#### **1.4.1.1 Maceración**

##### **Extracción líquida**

La extracción líquida, llamada algunas veces extracción con disolventes, es la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble. Si las sustancias que componen la solución original se distribuyen de manera distinta entre las dos fases líquidas, se puede lograr cierto grado de separación, que puede incrementarse mediante el uso de contactos múltiples o su equivalente en la forma de la absorción de gases y la destilación.

En todas las operaciones de este tipo, la solución que se va a extraer se llama alimentación y disolvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación.

El producto de la operación rico en disolvente se llama extracto; el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado.

En procesos más complicados se pueden utilizar dos disolventes para separarlos componentes de una alimentación. Por ejemplo, una mezcla de ácido *p*-nitrobenzoico puede separarse distribuyendo los ácidos entre cloroformo y agua, que son líquidos insolubles. El cloroformo disuelve preferencialmente al isómero *para* y el agua al isómero *orto*. A esto se le llama extracción con doble disolvente o fraccionada.

##### **1.4.1.1.1 Sistemas de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido**

En competencia con otras operaciones de transferencia de masa. Aquí, los costos relativos son importantes. La destilación y la evaporación son métodos directos de separación; los productos obtenidos están formados básicamente de sustancias puras. Por otra parte, la extracción líquida produce nuevas soluciones, que a su vez deben separarse, frecuentemente por destilación o evaporación. Por ejemplo, es difícil separar, por destilación, al ácido acético de una solución diluida con agua; en cambio,

puede separarse con relativa facilidad mediante la extracción con un disolvente adecuado y la destilación posterior del extracto. En particular, para las soluciones más diluidas en las cuales el agua debe evaporarse por destilación, la extracción es más económica; especialmente, porque el calor de evaporación de la mayoría de los disolventes orgánicos es sustancialmente menor que el del agua. La extracción también puede resultar aconsejable como alternativa frente a la destilación al alto vacío, a temperaturas muy bajas, para evitar la descomposición térmica. Por ejemplo, los ácidos grasos de cadena larga pueden separarse de los aceites vegetales mediante destilación al alto vacío, pero se separan en forma más económica por extracción con propano líquido. El Tántalo y el niobio se pueden separar mediante una tediosísima cristalización fraccionada de los fluoruros dobles con potasio; empero, su separación es bastante sencilla por extracción líquida de las soluciones de ácido fluorhídrico con metil isobutil cetona.

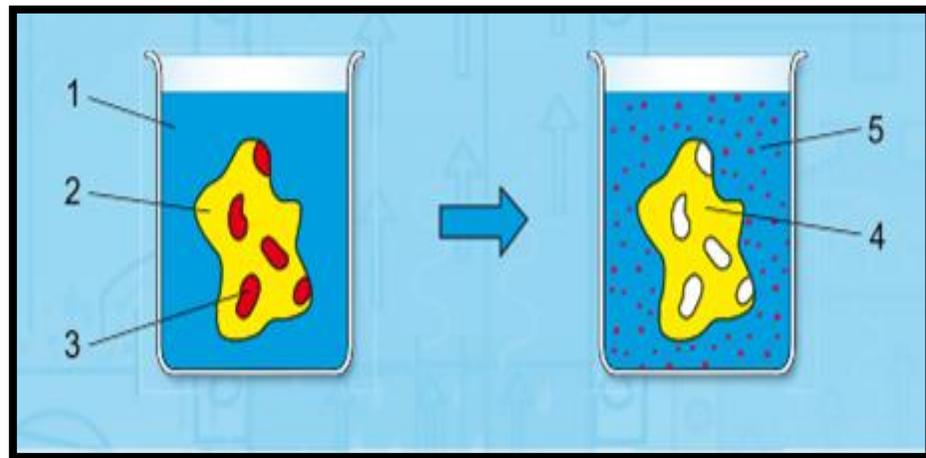
**Soluto.-** Son los componentes que se transfieren desde el sólido hasta el líquido extractor.

**Sólido Inerte.-** Parte del sistema que es insoluble en el solvente.

**Solvente.-** Es la parte líquida que entra en contacto con la parte sólida con el fin de retirar todo compuestos solubles en ella.

### **Figura1-6**

#### **Esquema de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido**



Fuente. Costa José. 1998.

La figura 1-6 el esquema de una extracción, izquierda antes de la extracción y derecha después de la extracción.

1 Disolvente 2 material de extracción (fase portadora solida con soluto), 3 soluto, 4 fase portadora solida sin soluto, 5 disolvente con el soluto de transición en el disuelto.

#### 1.4.2 Mecanismo de difusión en la extracción.

La mayoría de operaciones de transferencia tienen lugar por lo menos en parte en el interior o entre fluidos en movimiento. La velocidad a que la materia puede transferirse en un fluido está determinada por las propiedades físicas del fluido, su estado de movimiento y su potencial propulsor. La rapidez de transferencia puede describirse adecuadamente en función del flujo molar, o moles/ (tiempo) (área), ya que el área se mide en una dirección normal a la difusión; sin embargo aunque una solución no uniforme solo contenga dos componentes, estos deberán difundirse, si se quiere alcanzar la uniformidad.

Así, la difusividad, o coeficiente de difusión,  $D_{AB}$  de un componente A en solución en B, que es una medida de la movilidad de difusión, se define como la relación de su flujo  $J_A$  y su gradiente de concentración (Robert E. Treybal 2<sup>da</sup> ed.)

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z}$$

Esta es la primera ley de Fick, en este caso para la dirección z. El signo negativo hace hincapié que la difusión ocurre en el sentido del decremento en concentración y donde:

$J_A$  Densidad de flujo de materia en la superficie,  $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ .

$D_{AB}$  Difusividad del soluto A en el solvente B,  $\text{m}^2/\text{s}$ .

$\frac{\partial x_A}{\partial z}$  Gradiente de la concentración del soluto con respecto a la distancia z.

La difusividad es una característica de un componente y de su entorno (temperatura, presión, concentración ya sea en solución líquida, gaseosa o sólida y la naturaleza de los otros componentes).

#### 1.4.2.1 Difusividad de líquidos

Las dimensiones para la difusividad en líquidos son las mismas que para la difusividad de gases; longitud<sup>2</sup>/tiempo. Sin embargo, diferencia del caso de los gases, la difusividad varía apreciablemente con la concentración.

Wilke ha desarrollado una correlación para los coeficientes de difusión basada en la ecuación de Stokes-Einstein. Sus resultados pueden resumirse en la siguiente relación analítica de carácter aproximado, que expresa el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ , para bajas concentraciones de A y B. (Bird Stewart, 1992)

$$D_{AB} = 117,3 * 10^{-18} \frac{(\Psi_B * M_B)^{0,5} * T}{\mu * V_A^{0,6}}$$

En donde:

$D_{AB}$  Difusividad de A en una solución diluida en el solvente B,  $\text{m}^2/\text{s}$

$\Psi_B$  Factor de asociación para el disolvente

2.26 para el agua como disolvente, 1.9 para el metano como disolvente, 1.5 para el etanol como disolvente, 1.0 para disolventes no asociados como benceno y éter etílico.

$M_B$  Peso molecular del solvente, Kg/mol

$T$  Temperatura, °K

$\mu$  Viscosidad de la solución, Cp

$V_A$  Volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, m<sup>3</sup>/Kg-mol

**Tabla I-4**

**Volumen atómico**

Átomo o función	Volumen atómico (m <sup>3</sup> /Kg-mol)
Carbono	14,8
Cloro	21,6
Hidrogeno	3,7
Oxigeno	7,4
Anillo de 5 miembros	-11,5
Anillo de 6 miembros	-15

Fuente. Bird Stewart, 1992

**Para separaciones que por ahora no se pueden realizar por otros métodos**

En la destilación, en donde la fase vapor se crea a partir del líquido por adición de calor, el vapor y el líquido están compuestos necesariamente de las mismas sustancias; por lo tanto, son muy similares químicamente. Entonces, las separaciones producidas dependen de las presiones de vapor de las sustancias. En contraste, en el caso de la extracción líquida, los componentes principales de las dos fases son muy distintos químicamente; por esto, son posibles las separaciones de acuerdo con el tipo químico. Por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos y paraanfílicos de aproximado peso molecular no se pueden separar por destilación, ya que sus presiones de vapor son casi iguales; sin embargo, pueden separarse fácilmente por extracción con distintos disolventes, como dióxido de azufre líquido, dietilenglicol o sulfolano. (Es importante observar que la destilación extractiva también es útil en estas operaciones, pero es simplemente la extracción de la fase *vapor* con un disolvente, mientras que la destilación líquida es la extracción de la fase *líquida*. Con frecuencia, los mismos disolventes son útiles en los dos casos, como era de esperarse.)

Muchos productos farmacéuticos -penicilina, por ejemplo, se producen en mezclas tan complejas que sólo la extracción líquida es un método adecuado de separación.

(Robert E. Treybal, 2/e)

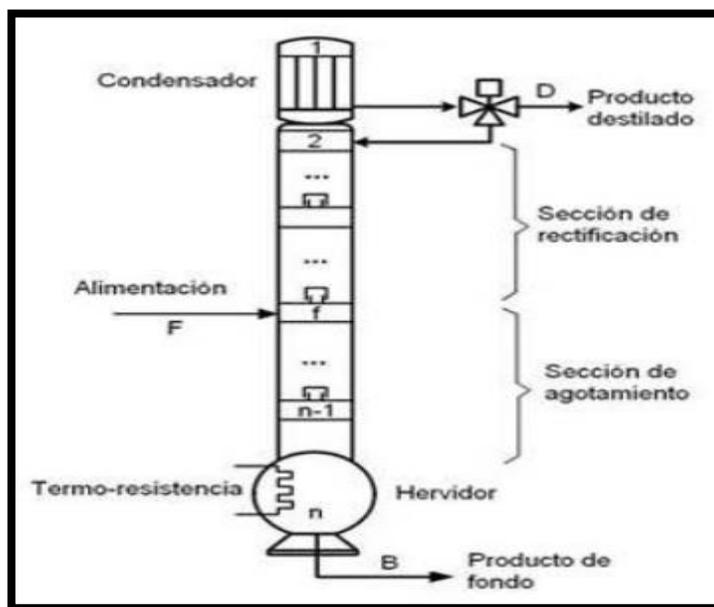
### **1.4.3. Destilación**

El termino destilación se emplea algunas veces para designar aquellos procesos en los que se vaporiza uno de los constituyentes de una solución por ejemplo, en la “destilación” de agua. No obstante, esta denominación solo se aplica correctamente a aquellas operaciones en las que la vaporización de una mezcla produce una fase que contiene uno de los constituyentes en mayor cantidad en estado casi puro. Así, la separación de una mezcla de alcohol y agua en sus componentes, corresponde a la separación de una mezcla líquida basada en la diferencia de volatilidad.

La operación puede ser principalmente simple, súbita o extractiva. Se utilizan columnas de relleno (packing towers) o de platos perforados con campanas de burbujeo; o torres de extracción por arrastre de vapor de agua también denominada destilación por arrastre de vapor. El campo de aplicación de esta operación unitaria es variado se utiliza para procesar el petróleo en su destilación primaria y al vacío, para separar solventes, para obtener licores a partir de procesos fermentativos o para separar aceites esenciales de hojas, flores y cáscaras de frutas y cítricos luego de su maceración (extracción del aceite esencial empleando como solvente alcohol en un periodo de tiempo dado).

### **Figura. 1-7**

#### **Columna del hervidor y columna de fraccionamiento o destilación**



Fuente: BADGER, W. BANCHERO, Ed. Mc Graw-Hill

#### 1.4.3.1 Destilación al vacío

Muchas sustancias orgánicas no pueden calentarse ni siquiera a temperaturas próximas a sus puntos normales de ebullición, porque se descompondría químicamente. Entonces, si estas sustancias se van a separar por destilación, se deben mantener bajas la temperatura correspondiente y la presión. El tiempo de exposición de las sustancias a la temperatura de destilación también debe mantenerse en el mínimo, puesto que de esta forma se reducirá la descomposición térmica. (Robert E. Treybal, 2/e).

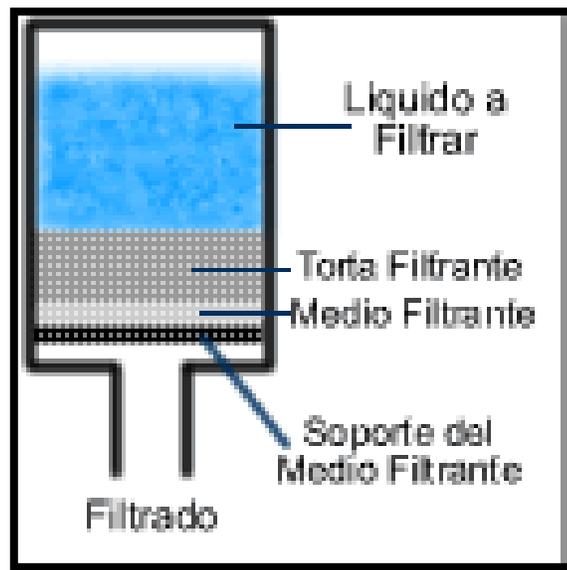
#### 1.4.4 Filtración

En general, los poros del medio tendrán una forma tortuosa y serán mayores que las partículas que deben separarse, operando el filtro de forma eficaz únicamente después de que un depósito inicial haya sido retenido en el medio. En el laboratorio químico, la filtración se lleva a cabo a menudo por medio de un embudo Buchner, siendo el líquido succionado a través de la fina capa de partículas mediante una fuente de vacío; en casa aún más sencillos, la suspensión es vertida en un embudo cónico provisto de un papel de filtro. En la versión industrial de esta operación, nos

encontramos con las dificultades inherentes al movimiento mecánico de cantidades mucho más mayores de suspensión y sólidos. Debemos permitir la formación de una capa más gruesa de sólidos y, para conseguir una elevada velocidad de paso del líquido a través de los sólidos, se requerirán presiones más elevadas. En otro caso, será necesario proporcionar un área mucho mayor.

**Figura 1-8**

**Esquema de filtración**



Fuente: BADGER, W. BANCHERO, Ed. Mc Graw-Hill

En la figura 1-7 se ilustra una operación típica de filtración, mostrándose el medio filtrante, en este caso una tela, su soporte y la capa de sólidos, o torta filtrante, que se ha formado ya.

Los volúmenes de las suspensiones a tratar variarán desde las cantidades extremadamente grandes que aparecen en la depuración del agua y en el tratamiento de minerales en la industria minera, hasta cantidades relativamente pequeñas en la industria química, en la que la variedad de sólidos será considerable. En la mayor parte de casos de la industria química lo que interesa son los sólidos, siendo sus propiedades físicas y tamaño de gran importancia.

Las propiedades del fluido, especialmente su viscosidad, densidad y propiedades corrosivas.

La naturaleza del sólido: tamaño y forma de partícula, distribución de tamaños, y características de relleno.

La concentración de sólidos en suspensión.

La cantidad de material a tratar y su valor.

Si el producto valioso es el sólido, el fluido o ambos.

Si es necesario lavar los sólidos filtrados.

Si una contaminación muy ligera provocada por el contacto de la suspensión o el filtrado con los diversos componentes del equipo es perjudicial para el producto.

Si la suspensión de alimentación puede calentarse.

Si puede ser interesante efectuar algún tratamiento previo

Los factores de los cuales depende la velocidad de filtrado:

La caída de presión desde la alimentación hasta el lado más lejano del medio filtrante.

El área de la superficie filtrante.

La viscosidad del filtrado.

La resistencia de la torta filtrante.

La resistencia del medio filtrante y de las capas iniciales de torta.

Las partículas muy finas, forman una torta de filtración muy compacta que dificulta la filtración.

Las partículas gruesas y cristalinas, en cambio, forman una torta porosa y se dejan filtrar con facilidad.

Las partículas cristalinas redondas o esquinadas se filtran bien. Por el contrario, las partículas laminares se depositan una sobre otra dificultando el paso del líquido a filtrar.

Las partículas mucilaginosas y pegajosas obstruyen los poros del material de filtración. La torta de filtración puede llegar a hacerse impenetrable.

La velocidad de filtración  $V_f$  se indica en metros cúbicos de filtrado (V), por metro cuadrado de superficie filtrante (A) y el tiempo (t) expresado en horas. (Robert E. Treybal, 2/e).

$$V_f = \frac{V}{A \cdot t}$$

Para aumentar la velocidad de filtración se puede utilizar

### **Temperatura**

Al elevar la temperatura disminuye la viscosidad del líquido que se filtra y con ello en muchos casos se consigue una mejor velocidad de filtración.

### **Presión.**

Por aumento de la presión también se puede incrementar la velocidad a la que el filtrado atraviesa la torta de filtración. La caída de presión necesaria se puede alcanzar ya sea antes del filtro por la altura de la columna del líquido mismo o por presión adicional, o bien del lado del filtrado por disminución de la presión (vacío).

Agentes auxiliares de filtración (en la decantación).

El agregado de agentes auxiliares de filtración que no reaccionen con la suspensión evita la formación de una torta de filtración con una estructura menos compacta.

Como agentes auxiliares de filtración se usan, entre otros: Tierras de infusorios, asbesto, cuarzo, celulosa, etc.

Disminución del espesor de la torta de filtración.

Variación del pH.

## **1.5 PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIAL DE LIMÓN**

“Los aceites esenciales se obtienen por alguno de los métodos siguientes: destilación en corriente de vapor, desterpenación, extracción con disolventes volátiles, *expresión* a mano o a máquina y enfleurage, proceso en el cual se utiliza grasa como disolvente. Hoy los aceites esenciales sintéticos u obtenidos de fuentes naturales por cualquiera de esos cuatro métodos, se purifican normalmente por destilación al vacío.

Los aceites esenciales en su mayor parte son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, aunque una buena parte del aceite se alcanza a disolver en agua para proporcionar un intenso olor a la solución. Estos aceites tienen la volatilidad suficiente para destilarse intactos en la mayor parte de los casos y también son volátiles con vapor. Varían desde el color amarillo o café hasta incoloros. Los

índices de refracción de los aceites son altos, con un promedio de 1.5. Estos aceites muestran una gran variedad de actividad óptica y rotan en ambas direcciones.

Los aceites volátiles se pueden obtener de las plantas o frutos por varios métodos: por el acto de exprimir, por destilación, por extracción con disolventes volátiles, por enfleurage y por maceración. La mayor parte de los aceites se obtienen por destilación, generalmente con vapor, pero ciertos aceites se pueden dañar con altas temperaturas. Los aceites cítricos destilados son de calidad inferior por lo tanto se obtienen al exprimir. Para ciertas flores que no liberan aceite por destilación o lo hacen con deterioración del aceite, se emplean los tres últimos métodos. Sin embargo, la extracción con disolventes volátiles, un proceso relativamente reciente, ha sustituido a la maceración (extracción con grasas calientes) para todos los propósitos prácticos y está reemplazando al enfleurage. La extracción por disolventes es el proceso más avanzado en cuanto al aspecto técnico y produce olores verdaderamente característicos, pero es más costoso que la destilación” (Cairo María A., 2005).

## **1.5 TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL A ESCALA INDUSTRIAL.**

### **1.5.1 Extracción por prensado.**

“Los aceites esenciales obtenidos por prensado tienen características odoríferas superiores a los obtenidos por cualquier método de destilación. Esto es debido a ausencia de calor durante el procesado y a la presencia de componentes que no serían volátiles en el vapor. Son también estables a la oxidación, ya que contienen sustancias antioxidantes naturales, como tocoferoles, las cuales no son volátiles en el vapor. La ausencia de daño térmico en el aceite es significativa.

Los aceites esenciales obtenidos por prensado en frío, se extraen del pericarpio de la piel del cítrico, raspando o rompiendo los sacos de aceite cercanos a la superficie de la fruta. Este proceso involucra la abrasión de la piel.

Los métodos por raspado, como el del estilete o “ecuelle”, donde la fruta se pone a girar en un torno y con un estilete se raspa la corteza únicamente; permanentemente

cae un rocío de agua que arrastra los detritos y el aceite liberado. Otro proceso emplea una máquina de abrasión similar a una peladora de papas, la “pellatrice” y también hace uso del rocío de agua. En estos procesos la mezcla detritos-agua-aceite se centrifuga a 5000 rpm durante 40 minutos y el aceite esencial recuperado se coloca en una nevera a 3°C durante 4 horas, para solidificar gomas y ceras que se localizan en la superficie. El aceite esencial se guarda en recipientes oscuros a 12 °C.

Los aceites obtenidos por prensado y/o raspado, se les comercializa como “expresión en frío” y cumplen la funciones de erotizantes(smelloils) y saborizantes (tasteoils).(Cerutti M, Neumayer F; 2004)

## **1.5.2 DESTILACIÓN**

Existen tres técnicas que se emplean utilizando vapor para el arrastre del aceite esencial esta son:

### **1.5.2.1. Destilación por arrastre de vapor**

Es el método más utilizado, en este se genera vapor en un hervidor y luego se inyecta al destilador por donde pasa a través del material botánico. El principio básico de la destilación de dos líquidos inmiscible entre sí, como el agua y un aceite esencial, es que cada uno ejerce su propia presión de vapor como si el otro componente estuviera ausente, cuando las presiones de vapor de cada uno de los componentes alcanzan la presión del recinto, la mezcla hierve, razón por la cual aceites esenciales con puntos de ebullición de hasta 300°C evaporan a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. El vapor de agua arrastra D-Limoneno, componente del aceite esencial del limón, a pesar de que este tiene un punto de ebullición de 178°C a presión atmosférica estándar. El vapor y el aceite esencial son condensados en un alambique y separados.

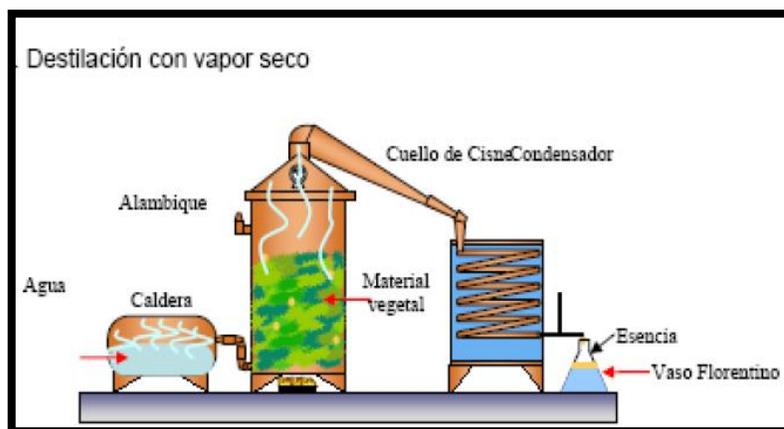
Los aceites esenciales obtenidos de esta forma son generalmente diferentes al aceite original encontrado en el material botánico en varios aspectos y suelen emplearse en manufactura de pinturas, gomas y productos textiles. Algunos químicos no volátiles en el vapor quedan en el destilador, estos son responsables del sabor más que del

olor. Algunas sustancias muy volátiles se pierden en la destilación por arrastre de vapor y el proceso en sí puede producir cambios químicos, como la oxidación del aceite o la hidrólisis. (Cerutti M, Neumayer F; 2004)

Prácticamente la destilación por arrastre con vapor de agua es un método que se emplea para recuperar el aceite esencial residual de los desperdicios del proceso general de elaboración del aceite esencial limón y aunque la esencia obtenida es de una calidad claramente inferior a la obtenida por extracción en frío tiene una demanda que justifica su elaboración. Además constituye el método aplicado para la recuperación de los constituyentes volátiles de otras partes del vegetal como hojas (nerolí de limón) y de tallos y brotes (pequeños granos de limón).

**Figura 1-9**

**Diagrama de flujo de destilación por arrastre de vapor**



Fuente, Vergas y Bottia, 2008

**1.5.2.2. Destilación con agua.**

En este método la diferencia fundamental con la destilación por arrastre de vapor es que en éste el material botánico está en contacto con agua hirviendo y se tiene el problema de que el aceite tiene “olor a alambique o destilador” que ocurre normalmente si el destilador se calienta a fuego directo, este olor no deseado desaparece con el almacenamiento

### **1.5.2.3. Hidrodestilación.**

“En este proceso en la parte inferior del tanque extractor, el cual es normalmente basculante, se coloca agua, luego viene encima una parrilla que soporta el material que va a ser extraído. La salida de vapores, puede ser lateral al tanque o ubicarse en la tapa, pasa a un serpentín o espiral enfriado por agua y posteriormente el vapor condensado y el aceite esencial se recolectan en un separador de fases ó florentino, el cual debe de tener la suficiente altura y diámetro para evitar la pérdida de aceite y además permita la recolección fácil del mismo. El tanque extractor es calentado con fuego directo en su parte inferior (el fondo y hasta 1/3 de la parte inferior del tanque se construye en alfajor de 1/8 in, material que resiste bien el calor y la oxidación) , el vapor producido allí causa el arrastre del aceite esencial.

Cuando se emplea hidrodestilación no se requiere de un calderín generador de vapor. Estos sistemas son muy utilizados en el campo, son fáciles de instalar, se pueden llevar de un sitio a otro, “trashumantes”, son baratos, seguros, fáciles de operar y presentan un consumo energético bajo. Los aceites producidos son más coloreados, que los obtenidos por arrastre con vapor propiamente dicho, y tienden a presentar un cierto olor a quemado: Eucalipto, citronella, limonaria. Por lo anterior estos aceites siempre van a requerir una etapa posterior de refinación” (Sánchez Castellanos F.J., 2006)

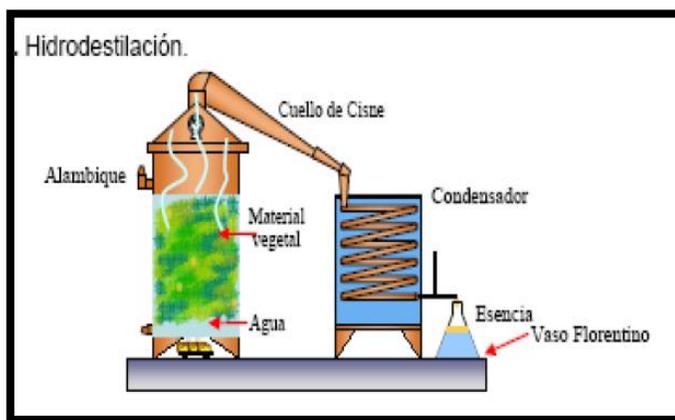
“La hidrodestilación ofrece muchas de las ventajas de la destilación con arrastre de vapor pero restringe la posibilidad de tener un vapor de baja presión. La destilación por arrastre de vapor causa menor hidrólisis de componentes de los aceites, es más rápida y resulta en una mejor recolección ya que quedan en el destilador una menor cantidad de compuestos de alto punto de ebullición y algunos solubles en agua. La destilación por arrastre de vapor también elimina el reflujo.

La mayoría de los aceites esenciales son menos densos que el agua y forman una capa en la superficie del separador se destila mucho más agua que aceite esencial, por este motivo es vital remover el exceso de agua constantemente. Este método reduce el

tiempo de destilación y es particularmente apropiado para la extracción de semillas.” (Cerutti M, Neumayer F; 2004).

**Figura 1-10**

**Diagrama de flujo de hidrodestilación**



Fuente. Vergas y Bottia, 2008

#### **1.5.4 Extracción con solventes**

Se lleva a cabo mediante extracción en contracorriente con dos disolventes inmiscibles entre sí, como el pentano y el alcohol metílico diluido. Cada uno de ellos al atravesar el aceite va solubilizando los compuestos solubles -hidrocarburos terpénicos en el pentano, y los compuestos oxigenados en el alcohol metílico y a continuación se eliminan los disolventes; el pentano se evapora a presión atmosférica, mientras que el alcohol metílico se evapora bajo vacío a temperatura inferior o igual a 55°C. Cuando se recupera un 80% del alcohol, el líquido residual se diluye en cinco volúmenes de solución salina y la esencia se separa por decantación.

##### **1.5.4.1 Alcoholatos**

Los extractos alcohólicos de los aceites esenciales se conocen comúnmente como alcoholatos o aromas solubles, y revisten particular interés en los sectores industriales de bebidas y perfumería, ya que al ser solubles en fase acuosa, permiten la aromatización de bebidas y siropes, además poseen mayor resistencia a fenómenos de

oxidación, y mayor proporción de los componentes que más contribuyen al aroma, que en el aceite esencial de partida.

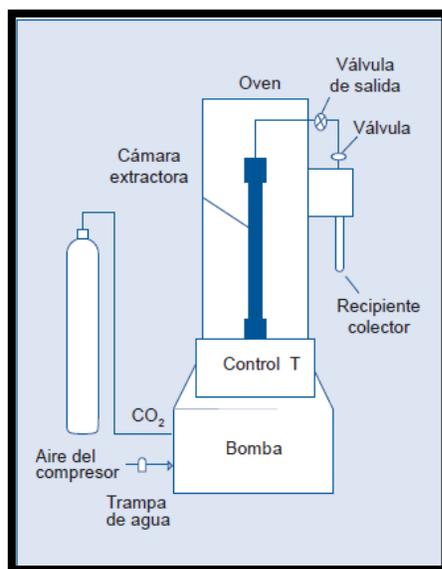
Se obtienen por extracción con alcohol de baja graduación entre 60 y 80° durante quince a veinte minutos, repitiendo la operación varias veces. Los extractos de mayor graduación, poseen mayor concentración aromática y recuerdan mucho al del aceite esencial de partida, los de baja graduación tienen un contenido elevado en componentes oxigenados y terpenos y permiten obtener distintas tonalidades como aromatizantes. También se preparan alcoholatos por maceración directa de fracciones de corteza o de residuos con todo el aceite esencial en disoluciones etanólicas que posteriormente se separan y se someten a destilación con columnas de rectificación hasta diferentes grados de concentración. (Albaladejo Meroño Q., 1999)

#### **1.5.5 Extracción con fluidos súpercríticos**

“Esto se ha realizado sobre corteza de cítricos para extraer aceite esencial utilizando CO<sub>2</sub> a densidad de 0,300Kg/L (temperaturas de 45-50°C y presiones inferiores a 90bar); en el extracto obtenido el residuo no volátil es insignificante. La auténtica innovación no es tanto la extracción de aceite esencial que no resulta competitiva económicamente frente a los métodos tradicionales, sino como uso para la deteipenación de los aceites esenciales por separación en contracorriente y se piensa en su uso en la extracción de la esencia de flores y hojas” (Albaladejo Meroño Q., 1999).

#### **Figura 1-11**

#### **Diagrama de flujo de extracción con fluidos súper críticos**



Fuente: Angélica Esquivel y Pedro Vargas, 2007

## 1.6 TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL A ESCALA LABORATORIO.

### 1.6.1. Extracción con solventes.

El material previamente debe de ser molido, macerado ó picado, para permitir mayor área de contacto entre el sólido y el solvente. El proceso ha de buscar que el sólido, ó el líquido, o ambos, estén en movimiento continuo (agitación), para lograr mejor eficiencia en la operación. Se realiza preferiblemente a temperatura y presión ambiente. El proceso puede ejecutarse por Bach (por lotes o cochadas) o en forma continua (percolación, lixiviación, extracción tipo soxhlet). Los solventes más empleados son: Etanol, metanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, tolueno, xileno, ligroína, éter etílico, éter isopropílico, acetato de etilo, acetona, cloroformo; no se usan clorados ni benceno por su peligrosidad a la salud. Los solventes se recuperan por destilación y pueden ser reutilizados.

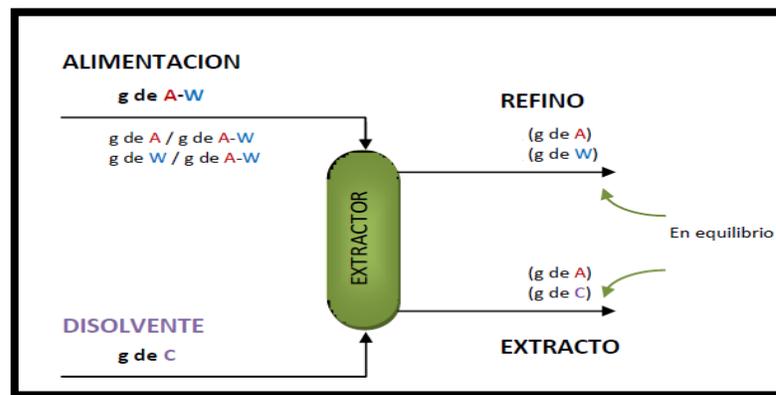
El solvente adicionalmente extrae otros componentes como colorantes, gomas, mucílagos, ceras, grasas, proteínas, carbohidratos. En la etapa de recuperación de los solventes (atmosférica ó al vacío), después de los condensadores ha de disponerse de

una unidad de enfriamiento, para la menor pérdida del solvente. El material residual en la marmita de destilación, contiene concentrados las materias odoríficas y se le conoce como “concrete”.

En caso de emplear glicoles, aceites vegetales, aceites minerales, como solventes extractores, los componentes odoríficos son imposibles de recuperara desde allí y el producto se comercializa como un todo, conocido como “extractos”.

**Figura 1-12**

**Diagrama de flujo de extracción con solventes**



Fuente. Fabricio Valer, 2009

## 1.6.2 Destilación

### 1.6.2.1 Destilación por arrastre de vapor

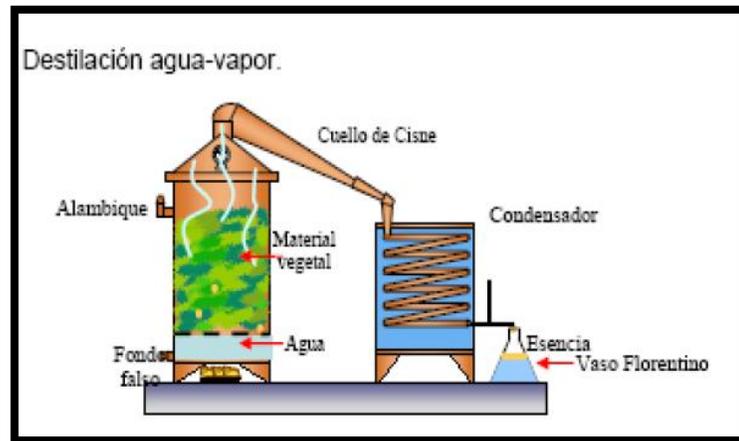
La destilación por arrastre con vapor es una técnica usada para separar sustancias orgánicas insolubles en agua y ligeramente volátiles, de otras no volátiles que se encuentran en la mezcla, como resinas o sales inorgánicas, u otros compuestos orgánicos no arrastrables.

La destilación por arrastre con vapor se emplea con frecuencia para separar aceites esenciales de tejidos vegetales. Los aceites esenciales son mezclas complejas de hidrocarburos, terpenos, alcoholes, compuestos carbonílicos, aldehídos aromáticos y fenoles y se encuentran en hojas, cáscaras o semillas de algunas plantas.

En el vegetal, los aceites esenciales están almacenados en glándulas, conductos, sacos, osimplemente reservorios dentro del vegetal, por lo que es conveniente desmenuzar el material paraexponer esos reservorios a la acción del vapor de agua.

**Figura 1-13**

**Diagrama de flujo de extracción con vapor de agua**



Fuente. Vergas y Bottia, 2008

Los aceites esenciales obtenidos por arrastre de vapor Industria de alimentos y derivadas: potenciadores del sabor para todo tipo de bebidas, helados, galletitas, golosinas, productos lácteos, etc. (Chamorro Rodríguez Lucía, 2006)

Para fundamentar este proceso de extracción se sigue la ley de Dalton sobre las presiones parciales, que dice que: cuando dos o más gases o vapores, que no reaccionan entre sí, se mezclan a temperatura constante, cada gas ejerce la misma presión que si estuviera solo y la suma de las presiones de cada uno, es igual a la presión total del sistema. Su expresión matemática la siguiente:

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Al destilar una mezcla de dos líquidos inmiscibles, su punto de ebullición será la temperatura a la cual la suma de las presiones de vapor es igual a la atmosférica. Esta temperatura será inferior al punto de ebullición del componente más volátil.

Si uno de los líquidos es agua (*destilación por arrastre con vapor de agua*) y si se trabaja a la presión atmosférica, se podrá separar un componente de mayor punto de ebullición que el agua a una temperatura inferior a 100°C. Esto es muy importante cuando el compuesto se descompone a su temperatura de ebullición o cerca de ella.

En general, esta técnica se utiliza cuando los compuestos cumplen con las condiciones de ser volátiles, inmiscibles en agua, tener presión de vapor baja y punto de ebullición alto.

#### **1.6.2.2 Destilación al vacío.**

Consiste en aislar la fracción con mayor proporción de componentes oxigenados. Esto se realiza mediante las siguientes fases:

Se usa para ello un balón de destilación de acero inoxidable calentado por un lecho de vapor, una columna de rectificación con anillos Raschig, un dispositivo de refrigeración a reflujo mediante el paso de agua, que termina en dos colectores para recoger alternativamente las fracciones terpénicas destiladas, debiendo mantener el sistema durante la operación a presiones muy bajas inferiores a 15mm (Di Giacomo, 1992).

Los rendimientos que se obtienen varían mucho de unos frutos cítricos a otros siendo los más bajos los que corresponden a mandarina (1%), naranja dulce (3%), limón (6%), y muy superiores en el caso de la bergamota (40%) (Di Giacomo, 1974; Calvarano, 1984).

#### **1.6.3. Método manual de la esponja.**

Para los cítricos antiguamente se empleaba el método manual de la esponja, especialmente en Italia, el mismo consiste en exprimir manualmente las cáscaras con una esponja hasta que se empapa de aceite, se exprime entonces la esponja y se libera el aceite esencial.

##### **1.6.3.1 Procedimiento experimental**

Para la obtención del aceite esencial del limón, se selecciona el fruto, el cual debe tener la corteza gruesa para que su manipulación sea más fácil. Esta preferiblemente debe ser de color amarillo verdoso para asegurarse que la solución que se va a obtener no sea de color oscuro ni amarga. Su corteza debe ser previamente lavada para evitar que el aceite arrastre partículas sucias.

Para obtener el aceite se procede a presionar una esponja previamente humedecida en etanol (etanol – agua al 25% v/v) contra el limón y, por encima de la esponja se pincha con un alfiler para atravesar y punzar la corteza del limón, agilizando el desprendimiento del aceite. La esponja se exprime periódicamente hasta obtener aproximadamente una taza de esta solución, posteriormente esta sustancia se introduce en un alambique y se somete a un previo calentamiento para que la sustancia volátil se evapore (destilación al alto vacío) con el fin de separar la mezcla de los componentes volátiles. (Ángel Cairo M. 2005)

### **1.7 Selección del método de extracción**

En la tabla I-6 se observa porque la selección del método de extracción por maceración y destilación a vacío es el más adecuado para el medio donde se trabaja. Siendo el único proceso adaptable en base al equipamiento que se tiene.

#### **Tabla I-5**

**Viabilidad ventajas y desventajas del métodos de extracción de aceite esencial.**

<b>Proceso</b>	<b>Viabilidad</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventaja</b>
<b>Extracción con solvente</b>	Es viable	Recuperado sencillo del solvente Bajo consumo energético No provoca termo destrucción ni alteración química de los componentes del aceite	Difícil de separar el solvente y el aceite puros
<b>Destilación con vapor de agua, vapor seco e hidrodestilación</b>	No se dispone del equipo	Método de extracción industrial y de laboratorio. Montaje del equipo sencillo. Obtención del aceite puro libre de solvente. Tecnología no sofisticada	Aplicable solo para materiales vegetales (hojas, flores, etc.) Esencia de baja calidad. Trabaja a altas temperaturas.
<b>Destilación a vacío</b>	Es viable	Trabaja a bajas temperaturas. Aplicable para frutos cítricos.	Esencia con alto contenido de hidrocarburos diterpenados.
<b>Extracción manual con esponja</b>	Es viable	Bajo inversión inicial Método sencillo de aplicación	Bajo rendimiento Aplicable solo para cítricos
<b>Extracción con fluidos súper críticos</b>	No se dispone del equipo ni de la tecnología	Aceite de alta calidad Recuperado del solvente 100% puro, trabaja a presión y temperatura baja Alto rendimiento No hay alteración química del aceite	Costo de inversión inicial alto. Uso de tecnología avanzada. Ácidos grasos, y pigmentos de ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial.
<b>Extracción por prensado</b>	No se dispone del equipo ni de la tecnología	Esencia natural de alta calidad Alto rendimiento Alta demanda de la esencia obtenida por este método No hay alteración química del aceite.	Costo de inversión inicial alto. Aplicable solo para cítricos. Uso de tecnología avanzada.

Fuente. Elaboración propia

En la tabla I-7 se puede observar cada una de las siguientes características en los diferentes métodos de extracción; esta importancia se representa mediante valores significativos que van del 1 al 10, siendo uno el valor de menor importancia y 10 el de mayor.

Tabla I-6

**Valores representativos en base a la importancia de las características de demandas en los métodos de extracción**

Método	Inversión inicial alta	Consumo energético	Temperatura de operación	Mano de obra calificada	Uso de la tecnología avanzada
Extracción con solvente (etanol, éter etc.)	3	2	5	3	3
Destilación con vapor agua, vapor seco e hidroddestilación	5	5	6	3	4
Destilación a vacío	2	5	5	3	7
Extracción manual con esponja	1	0	0	0	0
Extracción con fluidos súper críticos	8	6	5	6	8
Extracción por prensado	9	7	1	7	10

Fuente. Elaboración propia

La tabla I-6 demuestra que para la realización en la mayoría de los métodos de extracción es muy importante contar con las características y demandas que se observan, siendo los métodos de; extracción manual con esponja, extracción con solventes y destilación a vacío los métodos adaptables de acuerdo al equipamiento con que cuenta el medio.

## **CAPITULO II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **2.1 DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS.**

El limón cuya cáscara fue empleada para la obtención del aceite esencial es el conocido con el nombre de “limóncitrus”, la figura 2-1 proporciona una idea de su aspecto y tamaño.

**Figura2-1****Limón Citrus**

Para determinar las masas promedio de la pulpa y de la cáscara y calcular el porcentaje de ésta, que normalmente se desecha, se tomó una muestra de 5 limones la tabla II-1 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla: II-1****Análisis físico del limón mas total, pulpa y porcentaje de cascara en limón**

<b>PESO TOTAL (g)</b>	<b>PULPA (g)</b>	<b>CÁSCARA (g)</b>	<b>CÁSCARA (%)</b>
283.713	215.594	68.119	24.010
253.129	166.670	86.459	34.156
231.925	167.504	64.421	27.777
186.053	133.537	52.516	28.226
165.904	116.454	49.45	29.806

Fuente: Elaboración propia

Después de realizar esta medición se procedió a medir el grosor de las cáscaras de cada uno de los limones seleccionados, la tabla II.2 muestra los resultados obtenidos

**Tabla: II-2****Medida del grosor de la cáscara**

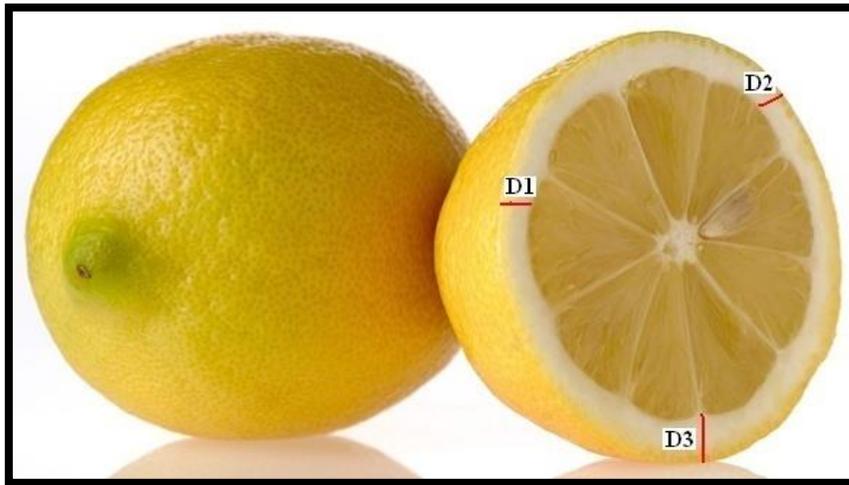
D1(mm)	D2(mm)	D3(mm)
0.5	0.6	0.7
0.9	1.0	1.0
0.5	0.8	0.7
0.8	0.5	0.7
0.6	0.7	0.5

Fuente: elaboración propia, 2012

En la tabla II.2 se tabularon los resultados de la medida del espesor de la cáscara de cada limón, la cual se realizó empleando un vernier, de escala milimétrica, por lo que los valores obtenidos se muestran en mm. Las mediciones se realizaron en tres partes diferentes de la circunferencia de cada limón, como se muestra en la figura 2.2. Como se observa el limón cuya cáscara es de mayor grosor es el segundo (0.9, 1.0 y 1.0 mm) que aparece en las tablas II.1 y II.2 y los de menor grosor son el primero (0.6, 0.7 y 0.5 mm) y el tercero (0.6, 0.7 y 0.5 mm) de ambas tablas. De aquí se explica por qué en los datos de la tabla II.1 el porcentaje de cáscara es mayor en el segundo limón y menor en el primero y el tercer limón.

### Figura 2-2

#### Análisis físico del espesor de la cascara



El limón citrus empleado para el presente trabajo de investigación, es cultivado por sus frutos y como árbol de jardín en zonas cálidas y tropicales como Tarija (Bermejo), que luego fueron procesados.

## **2.2 PRUEBAS PRELIMINARES PARA LA EXTRACCION DE ACEITE ESENCIAL DE LIMON CITRUS.**

Para seleccionar el método adecuado, se hicieron pruebas preliminares con diferentes métodos, a escala de laboratorio, como ser:

### **b. Método manual de la esponja.**

Este método consiste en exprimir manualmente la cáscara, envolviendo el limón con una esponja y pinchándolo con alfileres para que se libere el aceite esencial y empape la misma, según la teoría (ver sección 1.5), se exprime entonces la esponja y se libera aceite esencial; sin embargo pese a que se realizaron pruebas durante varios días siguiendo el procedimiento, no se tuvo resultado alguno, ya que la solución obtenida no presentaba muestras de aceite, pues todo se quedaba en la esponja; luego de varios intentos el método fue descartado.

### **c. Extracción por prensado.**

Pese a que, según la teoría, (ver sección 1.4) este es uno de los métodos más ventajosos para la extracción del aceite esencial del limón, porque se extrae en frío y los componentes más volátiles del aceite esencial no se pierden por calentamiento, como en el laboratorio no se cuenta con una prensa, para el efecto se empleó un exprimidor manual a palanca pero no se consiguió resultados favorables.

#### **f. Extracción con solventes.**

Se llevó a cabo en el equipode extracción de grasas y aceites con el que cuenta el LOU. Para el efecto se pesaron 3 g y se introdujeron en cada cartucho de extracción y se sometió la muestra a extracción empleando hexano como solvente, lamentablemente al concluir el procedimiento no se tenían rastros de aceite en los recipientes. Esto se debe a que el equipodel laboratorio está diseñado para obtener aceite de muestras de granos y/o semillas molidas muy pequeñas (entre 1 a 3 g) y la evaporación y posterior condensación del solvente se realiza en el extractor a presión atmosférica por 40 minutos adicionales lo cual al parecer fue el problema principal con el que se tropezó ya que no se tuvo ningún resultado positivo; aparentemente el aceite esencial de limón es muy volátil y más aún a temperaturas elevadas.

#### **e. Elección del método**

En conclusión ninguno de estos métodos dio resultado, por lo tanto se procedió a utilizar la extracción del aceite contenido en la cáscara con solvente en frío (maceración) combinada con la destilación al vacío, que permite disminuir la temperatura de ebullición del solvente, para evitar que con el calentamiento excesivo los componentes volátiles del aceite se separen o eliminen al evaporar el solvente para separarlo del aceite esencial.

### **2.3. DISEÑO FACTORIAL.**

El diseño factorial, como estructura de investigación, es la combinación de dos o más diseños simples o unifactoriales; es decir, el diseño factorial requiere la manipulación simultánea de dos o más variables independientes (llamados factores), en un mismo experimento. En función de la cantidad de factores o variables de tratamiento, los

formatos factoriales se denominan, también, diseños de tratamientos y se simbolizan por  $A \times B$ ,  $A \times B \times C$ , etc.

### **2.2.1 Criterios de clasificación**

Se tienen 3 criterios de clasificación: Cantidad de niveles, cantidad de combinaciones y tipo de control.

### **2.2.2 Clasificación del diseño factorial por criterio**

Según la cantidad de niveles o valores por factor, el diseño factorial se clasifica en: Diseño factorial con cantidad de niveles constante, o cantidad de niveles variable

La notación del diseño es más sencilla cuando la cantidad de niveles por factor es igual (es decir, constante). Así, el diseño factorial de dos factores a dos niveles se representa por  $2^2$ , el de tres factores por  $2^3$ , etc. En términos generales, los diseños a dos niveles y con  $k$  factores se representan por  $2^k$ ; a tres niveles, por  $3^k$ ; a cuatro niveles por  $4^k$ , etc.

Si el diseño factorial es completo, se realizan todas las posibles combinaciones entre los valores de las variables. Así, cada combinación de tratamientos determina un grupo experimental (grupo de tratamiento o casilla). Por ejemplo, el diseño factorial completo  $2 \times 2$  determina cuatro grupos de tratamiento; un diseño  $3 \times 3$  nueve grupos, etc. (Zivorad R. Lazic, 2005)

## **2.3 DISEÑO FACTORIAL PARA LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE LIMÓN.**

### **2.3.1. Hipótesis.**

En la extracción del aceite esencial de cáscara de limón, los factores cantidad de cáscara, concentración del alcohol en la mezcla, tiempo de maceración y temperatura de destilación al vacío influyen en el rendimiento (VR) de aceite esencial obtenido.

Por lo tanto se plantea un diseño factorial de 4 variables o factores con 2 niveles ( $2^4$ ) con 2 repeticiones dando como resultado un total de 16 experimentos:

N° de experimentos  $=2^4 = 16$  experimentos sin repetición

**Tabla II-3**

**Factores para la extracción de aceite de limón.**

<b>Nivel</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (%)</b>	<b>tm (días)</b>	<b>t (°C)</b>
<b>Superior</b>	<b>200</b>	<b>40</b>	<b>5</b>	<b>55</b>
<b>Inferior</b>	<b>150</b>	<b>25</b>	<b>3</b>	<b>50</b>

FUENTE: elaboración propia, 2011.

Según la estructura del diseño son estimables cinco efectos. Por esa razón, se plantean 5 hipótesis de nulidad relativas a las variables CL, Pe, tm, ty su interacción en dos niveles y un solo experimento:

CL= Masa de cáscara de limón en g= $\alpha$

Pe= Porcentaje en volumen de etanol (v/v).= $\beta$

tm= Tiempo de contacto o maceración en días= $\gamma$

t= Temperatura de destilación en °C= $\delta$

**Hipótesis nula**

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = 00$$

$$H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = 0$$

$$H_0: \delta_1 = \delta_2 = 0$$

$$H_0: (\alpha\beta\gamma\delta)_{11} = (\alpha\beta\gamma\delta)_{12} = 0$$

**Hipótesis experimental**

$$H_0: \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq 0$$

$$H_0: \beta_1 \neq \beta_2 \neq 00$$

$$H_0: \gamma_1 \neq \gamma_2 \neq 0$$

$$H_0: \delta_1 \neq \delta_2 \neq 0$$

$$H_0: (\alpha\beta\gamma\delta)_{11} \neq (\alpha\beta\gamma\delta)_{12} \neq 0$$

**Tabla.II-4**

**Diseño factorial para el proceso de extracción de aceite esencial de limón**

Prueba	CL (g)	Pe (%V/V)	tm (días)	t (°C)	VR
1	+	-	-	-	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{11}$
2	-	-	-	-	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{11}$
3	+	-	+	-	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{11}$
4	-	-	-	+	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{12}$
5	+	-	+	+	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{12}$
6	-	-	+	+	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{12}$
7	+	-	-	+	$\alpha_{12}\beta_{11}\gamma_{11}\delta_{12}$
8	-	-	+	-	$\alpha_{11}\beta_{11}\gamma_{12}\delta_{11}$
9	+	+	-	+	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{12}$
10	-	+	-	-	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{11}$
11	+	+	-	-	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{11}$
12	-	+	-	+	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{11}\delta_{12}$
13	+	+	+	-	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{11}$
14	-	+	+	-	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{11}$
15	+	+	+	+	$\alpha_{12}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{12}$
16	-	+	+	+	$\alpha_{11}\beta_{12}\gamma_{12}\delta_{12}$

FUENTE: elaboración propia, 2011

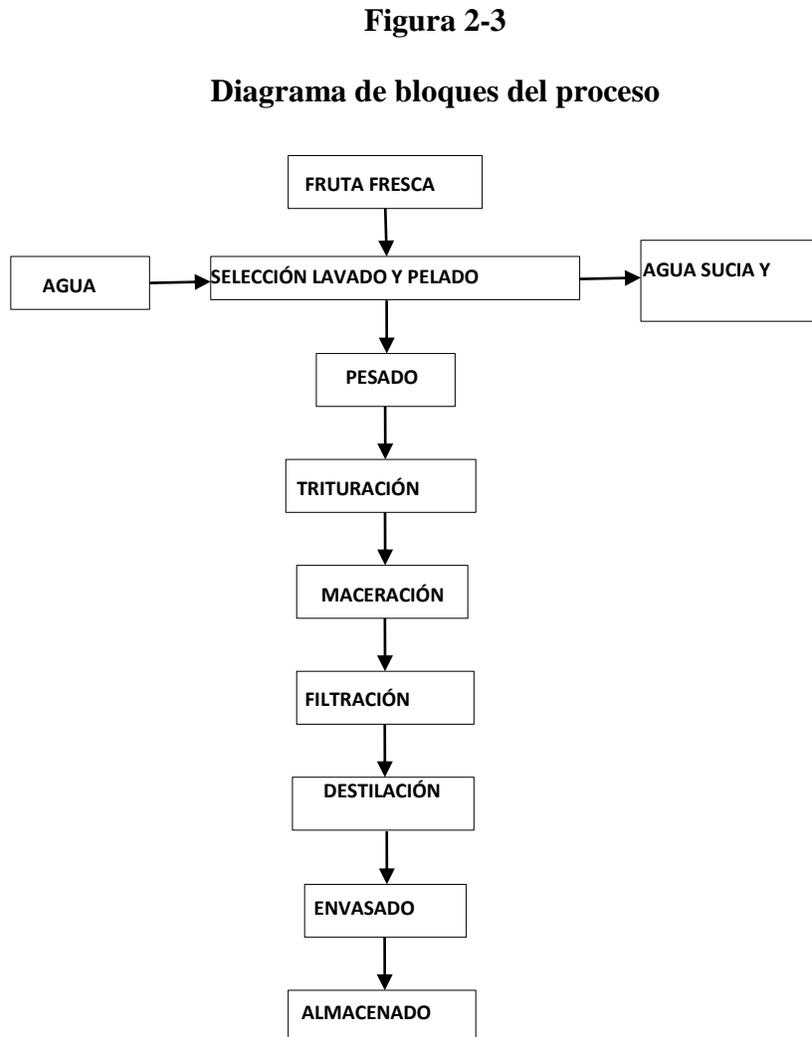
La tabla II-4 muestra la combinación de las cuatro variables o factores con los dos niveles planteados en el diseño experimental el cual da como resultado 16 diferentes experimentos, para la extracción de aceite esencial de la cáscara de limón.

#### **2.4.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA LA EXTRACCION DEL ACEITE ESENCIAL DE LIMÓN.**

El presente trabajo se realizó en la Universidad Autónoma Juan Misael Saracho en los ambientes de Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU); de la carrera de Ingeniería Química. En la ciudad de Tarija con una temperatura promedio anual de 24 °C y una variación de temperatura entre 15 y 32 °C.

Los materiales y equipo utilizado en este proyecto en su gran mayoría pertenecen al LOU y algunos pertenecen al laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología de la UAJMS.

La figura 2.3 muestra el diagrama de bloques del proceso de obtención del aceite esencial de limón



Fuente: elaboración propia

### **2.4.1. Transporte y selección**

Tras la recolección, el fruto es transportado a los centros de abasto donde se adquiere.

La manipulación de la fruta desde su adquisición ha de efectuarse con el máximo cuidado, ya que los golpes pueden romper las células, producir transformaciones y daños y el desarrollo de hongos que contaminan el limón y por consiguiente pérdidas de aceite esencial. Si los frutos tuvieran que almacenarse, su almacenamiento se haría en un lugar ventilado a la sombra manteniendo la fruta seca y procurando procesarla lo antes posible; de lo contrario se tendrán pérdidas de la materia prima.

El transporte hasta el laboratorio debe realizarse procurando evitar el daño de la cáscara.

### **2.4.2. Lavado.**

Los limones seleccionados se recibían generalmente en recipientes con agua para eliminar las partes sobrantes (hojas y tallos) y restos de suciedad, luego se procedía al lavado de los frutos con un cepillo y se seleccionaban en un recipiente limpio, moviendo y girando cada uno de las frutas permitiendo inspeccionar visualmente toda la superficie de las mismas, se retiraban los frutos no aptos, con golpes en la corteza, cortes o picaduras de insectos y aquellos que presentaban claros síntomas de envejecimiento se retiraban a continuación los frutos seleccionados se eliminan la humedad la corteza.

### **2.4.3. Pelado de la cáscara del limón**

Se separa la cáscara del limón con una cuchilla especial para pelado de frutas y la cáscara se recibía en recipientes limpios de acero inoxidable como se muestra en la figura 2.4.

**Figura 2-4**  
**Cascara de limón pelada**



#### **2.4.4. Pesado de la cáscara**

El pesaje de la cascara se realizó en una balanza analítica con las siguientes características:

##### **Balanza analítica electrónica**

Se utilizó para pesar las muestras y todas las demás operaciones de pesado realizadas en este trabajo.

**Marca:** Gibertini industria italiana

**AC:** 220V

**Temperatura de funcionamiento:** 10-40°C (óptimo de 15-30°C)

**Consumo de energía:** 14 W

**Capacidad máxima:** 510 g

**Capacidad mínima:** 1g

**Exactitud o precisión:** 0.001g

Para la investigación se trabajó con un tamaño de muestra de cascara de 150 y 200 g cortados en trozos.

**Figura.2-5****Pesado de la cascara****2.4.5. Trituración en una solución de etanol**

Lasmuestras de 150 g se trituraron en el volumen de alcohol determinado por diseño factorial en una licuadora durante 5 minutos y lasmuestras de 200 g del mismo modo durante 6.67 minutos para obtener un tamaño de partícula homogéneo para cada muestra.

**Figura 2-6****Trituración de la cáscara en una mezcla de etanol-agua.**

### **Especificaciones técnicas de la licuadora**

**Marca:** National industria japonesa

**Modelo:** YT-899GIN2

**AC:** 200-240V

**Potencia:** 500 W

#### **2.4.6. Etapa de maceración.**

La etapa de maceración se realizó en 3 y 5 días.

La etapa de maceración es una de las más importantes para el rendimiento ya que en esta etapa del proceso es donde se extrae la cantidad de aceite esencial de la cascara de limón. La solución triturada se envasó en frascos de vidrio como se muestra en la figura 2.7. La mezcla envasada se agitaba continuamente para mejorar aun más el contacto, la agitación se realizó en un agitador orbital y de vaivén (shaker) cuyas características técnicas se tienen a continuación

Marca: Selecta, industria española

Consumo de potencia: 44 W

Regulación de velocidad: 20/230 rpm

Amplitud de oscilación: Entre 10, 15 y 20 mm

Capacidad máxima: 35 kg

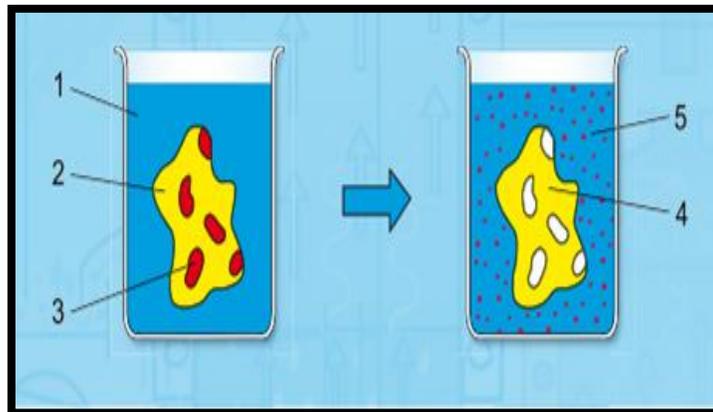
La agitación se realizó cada 4 horas, tres veces al día, durante 10 minutos, programados en el equipo, a una velocidad de 20 rpm y una amplitud de oscilación de 15 mm. Este procedimiento se repitió con cada muestra durante el tiempo especificado en el diseño factorial. (Ver tabla II.4)

**Figura.2-7**

**Maceración de la cáscara en la mezcla etanol-agua.**

**Figura 2-8**

**Esquema de extracción del aceite esencial de limón**



Fuente. Costa José. 1998.

En la figura 2.8 se muestra la etapa de la maceración (Sistemas de dos líquidos parcialmente solubles y un sólido) de la cascara del limón triturada(izquierdo) antes de extraer el aceite y derecho después de la extraer el aceite.

1 etanol diluido al 25/40 (% V/V) 2-cascara de limón 3-aceite esencial de limón en la cascara 4-cascara de limón sin aceite esencial 5-alcohol diluido con aceite esencial de transición en el disuelto.

La maceración o extracción es un fenómeno mediante el cual el sólido (cascara) debido a su mayor concentración en aceite esencial pierde este soluto para transferir al etanol y este ultimo gana el soluto aumentando su concentración este fenómeno se lo denomina difusión. Para calcular la difusión del aceite esencial al etanol se aplico la correlación de Wilkeg.

Calculo de la difusividad.

$$D_{AB} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(\Psi_B * M_B)^{0,5} * T}{\mu * V_A^{0,6}}$$

En donde:

A. Aceite esencial.

B. Disolvente etanol.

$D_{AB}$  Difusividad de A en una solución diluida en el solvente B, m<sup>2</sup>/s

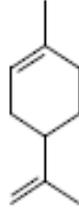
$\Psi_B$  1.5 para el etanol.

$M_B$  46, Kg/mol

T Temperatura, °K

$\mu$  5.05Cp

$V_A$  Volumen molar del soluto (limoneno) en el punto de ebullición normal, m<sup>3</sup>/Kg-mol.

**Estructura del limoneno.**

Limoneno

$$V_A = \left(10 * 14.8 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}\right) + \left(16 * 3.7 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}\right) - 15 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}$$

$$V_A = 192.2 \frac{\text{m}^3}{\text{Kg-mol}}$$

Calculo de la difusividad de limoneno principal componente de aceite esencial de limón.

$$D_{AB} = 7.4 * 10^{-8} \frac{(1.5 * 46 \text{ g/mol})^{0.5} * 294.75 \text{ }^\circ\text{K}}{5.05 C_p * \left(192.2 \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}\right)^{0.6}}$$

$$D_{AB} = 1.6 * 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} = 5.7 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{hr}$$

Aplicando la primera ley de Fick se determina la difusión de aceite de la cascara de limón hacia el etanol.

$$N_A = -A * D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z}$$

Resolviendo la ecuación desde una fracción molar inicial  $C_o$  hasta una fracción molar final  $C_f$ . En la dirección de  $z$  se tiene.

$$N_A = -D_{AB} \frac{(C_f - C_o)}{z}$$

Donde:

$$N_A = \text{masa de soluto que difunde kmol/hr} * \text{m}^2$$

$D_{AB}$ = difusividad  $m^2/hr$

$C_f$ = fracción final k-mol

$C_o$ = fracción inicial k-mol

$$N_A = -5.7 * 10^{-7} \frac{m^2 (0.04 \text{ kmol} - 0.075 \text{ kmol})}{hr \cdot 0.008m}$$

$$N_A = 2.4 * 10^{-6} \text{ kmol/hr} * m^2$$

Multiplicando por el peso molecular del limoneno 136kg/kmol

$$N_A = 3.2 * 10^{-4} \frac{kg}{hr * m^2} = 7.68 * 10^{-3} \frac{kg}{dia * m^2}$$

#### 2.4.7 Filtración

La filtración se realizó en dos etapas: En la primera se separó la cáscara de limón (CLE) de la solución de etanol correspondiente empleando un filtro de tela y en la segunda se separaron los residuos sólidos sobrantes de la primera filtración de la mezcla aceite etanol (MF), utilizando un embudo Buchner en el cual se utilizó tela y papel filtro como materiales filtrantes, este se encontraba conectado a un kitazato el cual estaba conectado por medio de una manguera a la bomba de vacío, como muestra la figura 2-9. Esta operación se repitió con cada muestra varias veces hasta obtener un líquido claro.

Se realizaron 16 filtraciones cada una de las cuales tardó varios días, razón por la cual al concluir cada filtración se procedía inmediatamente a la destilación al vacío de la muestra filtrada para evitar pérdidas de aceite esencial.

Para realizar la filtración el conjunto embudo/kitazato se conectaba a una bomba de vacío (fig. 2.8), cuyas características técnicas se tienen a continuación:

Marca: Telstar tipo 2F-3, industria española

Número de etapas: 2

Caudal nominal: 3/3.6  $m^3/h$

Presión parcial límite sin gas: 25 micrones

Llenado de aceite: 0.3 L

Potencia del motor: 0.4 kW

Velocidad de rotación: 2800/3400 rpm

Temperatura ambiente mínima y máxima: 5/40 °C

### **Figura.2-9**

#### **Filtración**



#### **2.4.8 Destilación a vacío**

La etapa de destilación a vacío se realizó en un evaporador rotativo o rota vapor cuyas especificaciones técnicas se muestran a continuación:

Marca: Heidolph, industria alemana

Tipo: Laborota 4000

AC: 230/240 V

Potencia: 1400 W

Velocidad de rotación: 0-270 rpm

Rango de temperatura del baño: 30-180 °C

Luego de filtrar las muestras

En esta etapa se realizó la separación del solvente del aceite esencial de limón a temperaturas de destilación de 50°C (12.34 kPa) y 55 °C (15.74 kPa), la temperatura del baño de agua se fijaba entre 65 y 70 °C respectivamente teniendo por tanto un  $\Delta T=15^{\circ}\text{C}$  entre la temperatura del baño y la del sistema. la figura 2.9 muestra el procedimiento.

**Figura 2-10**

**Sistema de destilación al vacío**



Se realizaron 16 experimentos de la siguiente manera:

La solución filtrada se pesó en balanza analítica para determinar su masa y se midió su volumen en una probeta graduada de 250 ml.

Proceso de la destilación al vacío:

7. La solución filtrada se introduce dentro del balón que contiene 95% de etanol diluido y 5% de aceite esencial aproximadamente en las diferentes muestras y el mismo se introdujo en el recipiente del rota vapor que emplea agua o aceite como medio de calefacción, en este caso se llenó el recipiente con agua hasta el nivel superior
8. Se fijó la temperatura del baño de agua en el equipo, de modo que existía un  $\Delta t$  de 15 °C entre la temperatura del baño y los valores de temperatura fijados en el diseño factorial para realizar la destilación, la temperatura del baño de agua se controló y se ajustó cuando se alcanzaba la temperatura de destilación deseada.
9. El vapor de etanol se condensaba con circulación de agua a temperatura ambiente.
10. Para alcanzar el equilibrio líquido vapor el equipo se conectaba a una bomba de vacío con el fin de disminuir la temperatura de ebullición o saturación de la mezcla aceite alcohol de modo tal que se reduzca el daño a las propiedades del aceite esencial que queda como residuo de la destilación en el balón.
11. Luego de completar el tiempo de destilación se pesaba el balón con el destilado y se medía su volumen con una probeta graduada, del mismo modo se pesaba el balón que contenía el aceite esencial y se determinaba también el volumen del aceite obtenido
12. A continuación se muestra la transferencia de materia para la muestra 8.

### **2.4.9 Envasado**

El producto obtenido en el balón se envasó al vacío en pequeños frascos de vidrio de 20ml de capacidad y en tubos de ensayo comunes, los frascos y tubos envasados fueron almacenados en un conservador libre de humedad y bien tapado para evitar el contacto de las muestras con la luz.

**Figura 2-11**

#### **Envasado de aceite esencial de limón**



### **2.5.-ANÁLISIS FÍSICO DEL PRODUCTO OBTENIDO**

El aceite esencial de la cascara de limón obtenido se sometió a análisis físico determinándose: la densidad del aceite esencial, el índice de refracción, su solubilidad en etanol, su rotación óptica y para determinar la presencia de grupos carbonilo en el aceite esencial (en forma de aldehídos y cetonas) en las muestras se hicieron pruebas de Fehling y de Schiffos resultados se muestran el capítulo III (sección 3.4)

#### **2.5.1 Densidad**

Para el efecto se obtuvo la masa de aceite obtenido restando la masa del balón, determinada antes de cada destilación, de la masa del balón con el aceite y midiendo el volumen de aceite obtenido. La relación  $m/V$  proporciona la densidad en g/ml

### 2.5.2 Índice de refracción

Para determinar el índice de refracción de las muestras de aceite esencial obtenido se utilizó un refractómetro de Abbe digital, (ver figura 2-10) las lecturas de las 16 muestras obtenidas se realizaron, durante 12 horas, limpiando bien el prisma refractivo después de cada lectura comprobando su limpieza con el índice de refracción del agua destilada.

**Figura. 2-12 Refractómetro**



Las especificaciones técnicas del equipo empleado son las siguientes

Marca Iyemen, industria española

Rango de temperatura: 5-100 °C

Estabilidad:  $\pm 0.2^\circ\text{C}$

Voltaje: 115-230 V

Consumo de energía: 1000 W

### 2.5.3 Rotación óptica

La rotación óptica de las muestras de aceite esencial obtenido se determinó en un polarímetro del laboratorio de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología, las pruebas sin embargo se realizaron en el LOU; la figura 2-13 muestra dicho equipo

Cuyas especificaciones son:

**Figura.2-13**

**Polarímetro**



El polarímetro normalmente trabaja con concentraciones que estén aproximadas a 0.1g/ml, el aceite esencial obtenido tenía concentración superior a este valor (densidad), por este motivo se prepararon soluciones de aceite esencial en etanol de la siguiente manera:

Se puso exactamente 1ml de aceite esencial en una probeta y se añadió etanol al 96% (V/V) en proporciones pequeñas empleando una pipeta. Después de cada adición se agitóenergicamente, una vez obtenida la disolución clara, se anotó la cantidad de alcohol añadida y se siguió añadiendo alcohol hasta completar 10ml, observando si se producía algún enturbiamiento posterior

#### **2.5.4 Pruebas cualitativas de identificación de aldehídos**

En el laboratorio de química de la Facultad de Ciencias y Tecnología se hicieron las pruebas de Fehling y Schiff para comprobar la presencia de aldehídos en el aceite esencial de limón. Los reactivos se prepararon usando las técnicas que se muestran en el anexo 1

##### **c) Reactivo de Fehling**

Una vez preparado el licor de Fehling; se midieron 10 ml de aceite esencial en un tubo de ensayo se añadieron unas gotas del reactivo y se hizo calentar la muestra hasta reducir el reactivo de cobre II a cobre I, el precipitado formado fue de color ladrillo rojo (ver sección 3.6), la cual es prueba positiva de presencia de aldehídos en el aceite esencial.

##### **d) Reactivo de Schiff**

Para propósitos de identificación de aldehídos con este reactivo, se añadieron unas pocas gotas de aceite esencial a dos ml de reactivo de Schiff se agitó suavemente sin calentar y se dejó en reposo. Una coloración vino púrpura (ver sección 3.6) que se desarrolló antes de diez minutos dio prueba positiva para aldehídos.

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos durante la etapa experimental de obtención de aceite esencial de limón Citrus, todos ellos responden al diseño factorial planteada

### 3.1 Trituración

Los resultados obtenidos, de la trituración de la cáscara de limón con soluciones de alcohol se muestran en la tabla III-1.

**Tabla III-1**  
**Resultados de la trituración**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (%v/v)</b>	<b>tm (dias)</b>	<b>t (°C)</b>	<b>Ve (ml)</b>	<b>Me (g)</b>	<b>Cle (g)</b>
1	200	25	3	50	500	480,84	680,84
2	150	25	3	50	400	384,67	534,67
3	200	25	5	50	500	480,84	680,84
4	150	25	3	55	400	384,67	534,67
5	200	25	5	55	500	480,84	680,84
6	150	25	5	55	400	384,67	534,67
7	200	25	3	55	500	480,84	680,84
8	150	25	5	50	400	384,67	534,67
9	200	40	3	55	500	467,59	667,59
10	150	40	3	50	400	374,07	524,07
11	200	40	3	50	500	467,59	667,59
12	150	40	3	55	400	374,07	524,07
13	200	40	5	50	500	467,59	667,59
14	150	40	5	50	400	374,07	524,07
15	200	40	5	55	500	467,59	667,59
16	150	40	5	55	400	374,07	524,07

Fuente: elaboración propia

En la tabla III.1 se observa la cantidad de masa de mezcla que se obtiene después de que se trituró la cáscara de limón con la solución de alcohol en la licuadora.

### 3.2 Filtración

Los resultados obtenidos después de la primera y segunda filtración se muestran en la tabla III.2.

**Tabla III-2**  
**Resultados de la filtración**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe(% v/v)</b>	<b>tm(dias)</b>	<b>(CLe) (g)</b>	<b>RCL (g)</b>	<b>MF (g)</b>
1	200	25	<b>3</b>	680,02	188,42	485,42
2	150	25	<b>3</b>	533,95	133,56	395,55
3	200	25	<b>5</b>	979,96	187,13	487,61
4	150	25	<b>3</b>	533,63	135,32	393,22
5	200	25	<b>5</b>	680,12	184,20	488,65
6	150	25	<b>5</b>	533,87	130,30	397,57
7	200	25	<b>3</b>	679,98	187,40	488,68
8	150	25	<b>5</b>	533,56	135,31	392,50
9	200	40	<b>3</b>	667,01	182,56	478,18
10	150	40	<b>3</b>	524,07	129,89	387,48
11	200	40	<b>3</b>	666,14	186,40	475,88
12	150	40	<b>3</b>	523,28	134,30	383,27
13	200	40	<b>5</b>	667,59	185,65	473,64
14	150	40	<b>5</b>	523,65	132,90	386,04
15	200	40	<b>5</b>	666,89	180,89	481,24
16	150	40	<b>5</b>	523,89	139,30	378,48

Fuente: elaboración propia

Debe aclararse que RCL es el residuo de la cáscara de limón después de la primera filtración y MF es la masa de la mezcla de aceite y etanol filtrada al vacío la cual se sometió a destilación también al vacío en base al diseño factorial planteado.

### 3.3 Destilación al vacío

Los resultados obtenidos luego de la destilación, la cantidad de aceite extraído y el solvente recuperado se muestran a continuación en la tabla III.3.

**Tabla III-3**

**Resultados de la destilación a vacío**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>Pe (v/v)</b>	<b>tm (días)</b>	<b>t (°C)</b>	<b>MF (g)</b>	<b>Med (g)</b>	<b>MA (g)</b>
1	200	25	3	50	485,42	473,45	11,95
2	150	25	3	50	395,55	386,66	8,89
3	200	25	5	50	487,61	472,46	15,15
4	150	25	3	55	393,22	381,91	11,31
5	200	25	5	55	488,65	476,41	12,24
6	150	25	5	55	397,57	386,62	10,95
7	200	25	3	55	488,68	475,90	11,97
8	150	25	5	50	392,50	380,04	11,89
9	200	40	3	55	478,18	466,15	12,03
10	150	40	3	50	387,48	379,69	8,79
11	200	40	3	50	475,88	463,19	11,94
12	150	40	3	55	383,27	371,33	11,69
13	200	40	5	50	473,64	459,32	14,33
14	150	40	5	50	386,04	373,85	11,78
15	200	40	5	55	481,24	469,15	12,09
16	150	40	5	55	378,48	367,14	11,34

Fuente. Elaboración propia.

La tabla III-3 muestra la cantidad de solvente recuperado y la cantidad de aceite esencial de limón extraído. En ella se puede observar que se tuvo una buena recuperación del solvente (Ved). La muestra 15 proporciona la mayor cantidad de volumen de aceite esencial a partir de 200 g de cáscara, 500 ml de volumen de etanol (40%), 5 días de tiempo de maceración y una temperatura de extracción de 55 °C. La menor cantidad de

aceitese obtuvo con la muestra 4 a partir de 150 g de cáscara de limón, 400 ml de etanol al 25%, 3 días de tiempo de maceración y 55°C de temperatura de destilación.

### 3.4 Rendimiento del proceso de extracción de aceite esencial de limón.

La tabla III-4 muestra los resultados finales del proceso de extracción de aceite esencial de limón el rendimiento se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$VR = \frac{CL - MA}{CL} * 100$$

MA= Masa de aceite obtenida

**Tabla III-4**

#### **Rendimiento del proceso de extracción**

<b>Muestra</b>	<b>CL (g)</b>	<b>MA(g)</b>	<b>VR</b>
1	200	11,95	5,98
2	150	8,89	5,93
3	200	15,15	7,58
4	150	11,31	7,54
5	200	12,24	6,12
6	150	10,95	7,30
7	200	11,97	5,99
8	150	11,89	7,93
9	200	12,03	6,01
10	150	8,79	5,86
11	200	11,94	5,97
12	150	11,69	7,79
13	200	14,33	7,16
14	150	11,78	7,85
15	200	12,09	6,04
16	150	11,34	7,56

Fuente. Elaboración propia.

En la tabla III.4 se observa que el mayor rendimiento se obtuvo con la muestra número 8 a partir de una masa de cáscara de 150 g, empleando 200 ml de alcohol al 25 % V/V, con un tiempo de maceración 5 días y una temperatura de destilación 50°C.

### **3.5ANALIS ES ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL**

Para realizar el análisis estadístico del diseño experimental, se utilizó el programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) para Windows, el cual permite un tratamiento integrado de todas las fases que conlleva el análisis de datos, obteniéndose resultados más representativos y confiables.

Los resultados obtenidos de cada combinación de los factores masa de cáscara de limón, porcentaje de etanol (v/v), tiempo de maceración (días) y temperatura (°C), facilitaron el diseño experimental aplicando el paquete estadístico antes mencionado empleando el porcentaje de rendimiento como variable respuesta y de este modo se determinaron las variables más significativas para el proceso de extracción de aceite esencial de limón a escala de laboratorio.

#### **3.5.1. Cálculos del análisis de la varianza**

Es un análisis que permite contrastar si las medidas de los grupos son todas iguales o hay diferencias; aunque su utilidad es para comprobar medidas, se llama análisis de la varianza pues su mecánica se basa en comparar ciertas varianzas.

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots \alpha_j = \alpha$$

En este caso no hay diferencias entre los tratamientos. Su efecto en la variable respuesta es el mismo.

$$H_1 \neq H_0 \text{ es falsa, algún } \alpha_j \neq \alpha$$

Es este caso hay diferencia entre los tratamientos

El análisis de la varianza muestra las variables principales que influyen sobre la variable respuesta, como el rendimiento en la presente investigación. Así mismo, muestra también la influencia de las interacciones entre las variables que influyen en dicho rendimiento así como la significancia de las mismas.

Tabla III-5

## Datos para el cálculo del análisis de la varianza

Muestra	CL	Pe	tm	t	VR
1	1	-1	-1	-1	11,95
2	-1	-1	-1	-1	8,89
3	1	-1	1	-1	15,15
4	-1	-1	-1	1	11,31
5	1	-1	1	1	12,24
6	-1	-1	1	1	10,95
7	1	-1	-1	1	11,97
8	-1	-1	1	-1	11,89
9	1	1	-1	1	12,03
10	-1	1	-1	-1	8,79
11	1	1	-1	-1	11,94
12	-1	1	-1	1	11,69
13	1	1	1	-1	14,33
14	-1	1	1	-1	11,78
15	1	1	1	1	12,09
16	-1	1	1	1	11,34

Fuente: elaboración propia.

La tabla III-5 se elaboró para introducir los datos al paquete estadístico SPSS, los resultados obtenidos de este análisis se muestran en la tabla III-7, en la tabla III-6 se muestran nuevamente los factores que intervienen en el proceso de extracción de

aceite esencial de limón afectando al mismo; cada uno de estos factores se presentan en el nivel superior (1) y en el nivel inferior (-1)

**Tabla III-6.**

**Factores inter-sujetos**

Cáscara (CL)	-1	8
	1	8
Alcohol % V/V (Pe)	-1	8
	1	8
Tiempo (tm )	-1	8
	1	8
Temperatura (t)	-1	8
	1	8

Fuente. Elaboración propia.

**Tabla III-7**

**Análisis de varianza (ANOVA) aplicado a los datos experimentales del proceso de extracción de aceite esencial de limón**

**Pruebas de los efectos inter sujetos**

Variable dependiente:VR

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	df	Media cuadratica	F	Sig.
Modelo corregido	10,564 <sup>a</sup>	10	1,056	21,585	,002
Intersección	139017,123	1	139017,123	2840562,372	,000
CL	2,993	1	2,993	61,154	,001
Pe	,001	1	,001	,018	,897
tm	2,624	1	2,624	53,625	,001
t	,000	1	,000	,008	,931
CL * Pe	,044	1	,044	,901	,386
CL * tm	,020	1	,020	,400	,555
CL * t	1,664	1	1,664	34,003	,002
Pe * tm	,017	1	,017	,345	,582
Pe * t	,068	1	,068	1,381	,293

tm * t	3,133	1	3,133	64,015	,0001
Error	,245	5	,049		
Total	139027,931	16			
Total corregido	10,808	15			

a. R Cuadrado = ,977 (R cuadrado corregido = ,932)

Fuente. Elaboración propia

En la tabla III.7 se observa el análisis de varianza para la variable dependiente (rendimiento). En los resultados de este análisis se puede observar que las variables más significativas del proceso de extracción de aceite esencial de limón, para obtener un mejor rendimiento son: la cascara de limón, el tiempo de maceración y las interacciones cáscara de limón-temperatura de destilación y tiempo de maceración-temperatura de destilación ya que tienen una significancia menor al 5% o 0,05; por lo tanto se tiene un grado de confianza del 95%.

### Regresión

Variables Introducidas /Eliminadas(a)

Variables introducidas /eliminadas (b)

#### Variables introducidas/eliminadas (b)

Model	Variables introducidas	Variables eliminadas	Método
1	Tm*t, CL*t, tm, CL <sup>a</sup>	VR	Introducir

a. Todas la variables solicitadas introducidas

Fuente. Elaboración propia

Resumen del modelo(b)

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	0,982	0,964	0,950	0,189

a Variables predictoras: (Constante), tm\*t, Cl\*t, Cl, tm

b Variable dependiente: VR

**ANOVA(b)**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	10,41	4,00	2,60	72,65	0,0001
	Residual	0,39	11,00	0,04		
	Total	10,8085	15			

a. Variables predictoras: (Constante), tm\*t, Cl\*t, Cl, tm

b. Variable dependiente VR

**Tabla .III-8**

**Resultados del análisis de varianza**

**Coefficientes a**

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Intervalo de confianza para B al 95%	
	B	Error típ.	Beta			Límite inferior	Límite superior
Constante	93,213	0,047		1969,57	0,000	93,108	93,317
CL	0,433	0,047	0,526	9,139	0,000	0,328	0,537
tm	-0,405	0,047	-0,493	-8,558	0,000	-0,509	-0,301
CL*t	0,323	0,047	0,392	6,814	0,000	0,218	0,427
tm*t	0,442	0,047	0,538	9,350	0,000	0,338	0,547

Variable

tm\*t,Cl\*t,Cl,tm

Dependiente: VR

Fuente. Elaboración propia

En la tabla III. 8 se determinó que el modelo matemático ajustado para el proceso de extracción, que correlaciona el porcentaje de aceite extraído con la cantidad de cáscara de limón, tiempo de maceración y temperatura de destilación, para el caso estudiado, es el siguiente

$$VR = 93,213 + 0,433CL - 0,405tm + 0,323CL * t + 0,442tm * t$$

Del análisis estadístico se puede concluir lo siguiente

1. La elección del modelo en su conjunto es correcta, por cuanto la variable dependiente y las variables independientes son significativas para un nivel de confianza de 95%
2. La variables más significativa en el proceso de extracción es la cáscara de limón (CL), tiempo de maceración (tm), ya el valor de significancia de 0,01de estos factores, es mucho menor a 0,05.
3. Las interacción entre los factorestiempo de maceración y temperatura de destilación (tm\*t) también significativos en el rendimiento de aceite extraído ya que como se muestra en la tabla III-8, el valor de significanciaesde 0,0001mucho menor a 0,05.
4. La interacción (CL\*t) cáscara de limón y temperatura de destilación también son significativos en el rendimiento de aceite extraído. En la tabla III-8se muestra el valor de significanciade esta interacción igual a 0,002el cual es menor a 0,05.

### **3.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS FÍSICO EN EL ACEITE ESENCIAL EXTRAÍDO.**

Los parámetros físico-químicos de los aceites esenciales de limón han constituido, junto a la evaluación sensorial, hasta la introducción del análisis instrumental el método más adecuado para definirlos y, aunque, a veces, no resultan muy específicos para cada una de las muestras, permiten detectar de forma rápida alteraciones en alguna de las fases de producción o son indicativos de la presencia más o menos destacada de algunos constituyentes del aceite.

#### **3.6.1 Densidad absoluta y densidad relativa**

La densidad absoluta se obtiene con la fórmula:

$$\rho_a = MA/VA$$

Donde  $\rho_a$  es la densidad de aceite esencial extraído.

Teniendo los valores de masa de aceite y volumen del aceite para cada experimento se puede hallar la densidad del mismo y los resultados para las 16(dieciséis) experimentos se muestran en la tabla III-9

La densidad relativa se halla con la fórmula:

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_{H_2O}}$$

Donde  $\rho_r$  es la densidad relativa y  $\rho_a$  es la densidad del aceite y  $\rho_{H_2O}$  es la densidad del agua todos a 22 °C, los resultados de los mismos se muestran en la tabla III-9

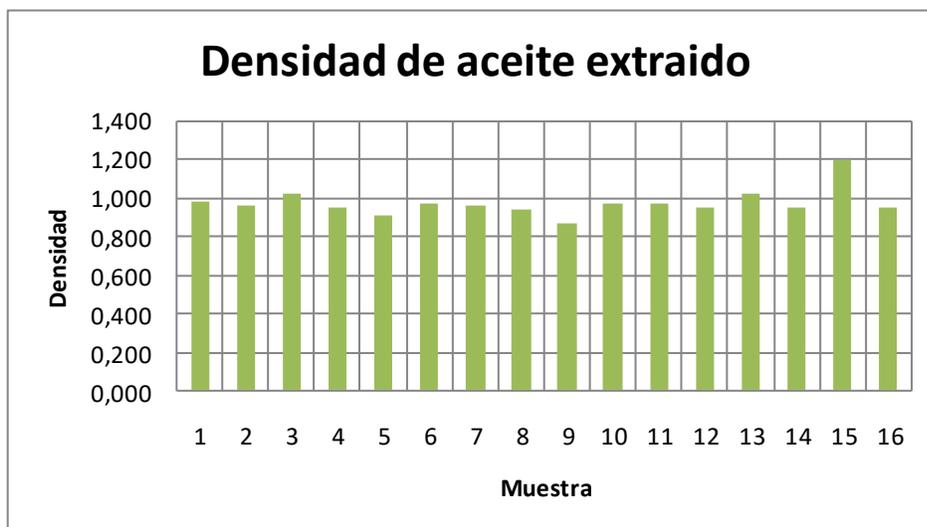
**Tabla. III-9**

**Densidad absoluta y densidad relativa en aceite esencial de limón.**

<b>Muestra</b>	<b>VA (ml)</b>	<b>MA (g)</b>	<b><math>\rho_a</math> g/ml</b>	<b><math>\rho_r</math></b>
1	12,197	11,95	0,98	0,98
2	9,265	8,89	0,96	0,96
3	14,857	15,15	1,02	1,02
4	11,904	11,31	0,95	0,95
5	13,601	12,24	0,9	0,90
6	11,293	10,95	0,97	0,97
7	12,469	11,97	0,96	0,96
8	12,785	11,89	0,93	0,93
9	13,958	12,03	0,86	0,86
10	9,064	7,79	0,97	0,97
11	12,309	11,94	0,97	0,97
12	12,436	11,69	0,94	0,94
13	14,058	14,33	1,019	1,02
14	12,532	11,78	0,94	0,94
15	10,158	12,09	1,19	1,19
16	11,937	11,34	0,95	0,95

Fuente. Elaboración propia, 2011

**Figura 3-2**  
**Densidad del aceite obtenido**

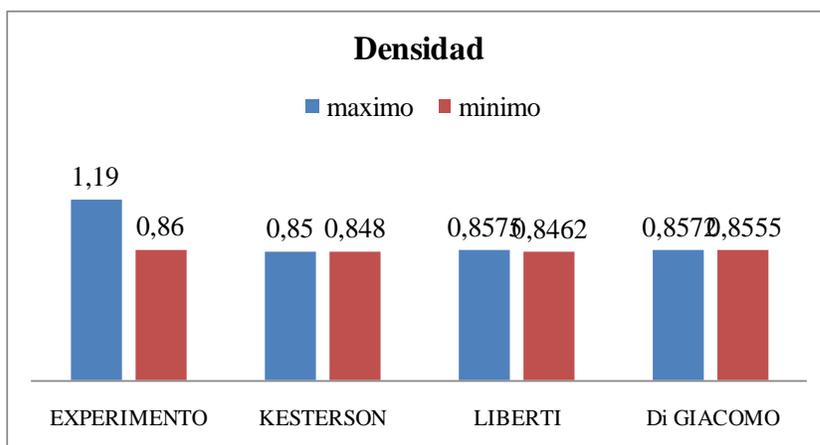


Los valores bajos de peso específico se deben al alto contenido en hidrocarburos terpénicos los diterpenados poseen densidades más elevadas, por lo que de la figura 3-2 puede concluirse lo siguiente

La figura 3-2 muestra que las muestras tres y quince tienen densidades altas esto se debe posiblemente a un alto contenido de hidrocarburos diterpenados (ver sección 1.2.2) en estas muestras.

La muestra nueve tiene densidad baja esto se debe a que debe contener un porcentaje mayoritario de hidrocarburos terpénicos de bajo peso molecular.

**Figura 3.3**  
**Comparación de la densidad experimental con las de referencia teórica**



Como puede observarse en la figura 3.3 comparando los resultados experimentales de la medición de la densidad de las muestras de aceite esencial de limón obtenido, con los reportados por bibliografía; (ver sección 1.2.2.1), dichos resultados, con excepción de los de la muestra 15, se encuentran dentro de los rangos citados o próximos a ellos.

### 3.6.2 Índice de refracción.

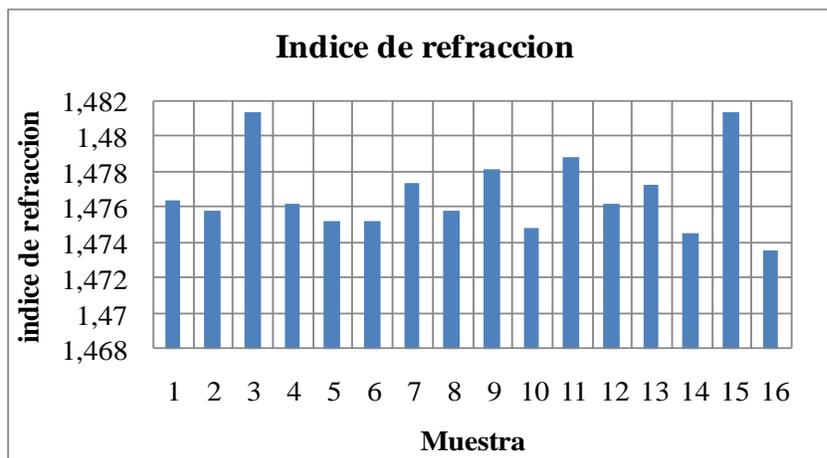
Los resultados obtenidos en la determinación del índice de refracción de las 16 muestras se observan en la Tabla III.10. El máximo valor del índice de refracción observado en las muestras 3 y 15 fue de  $1,4814 \pm 0,0001$ , y el mínimo fue el de la muestra 16 con un valor de  $1,4736 \pm 0,0001$ .

**Tabla III-10 Resultados de índice de refracción del aceite esencial de limón**

Muestra	VA	Índice de refracción
	(ml)	
1	12,197	1,4764
2	9,265	1,4758
3	14,857	1,4814
4	11,904	1,4762
5	13,601	1,4752
6	11,293	1,4752
7	12,469	1,4774
8	12,785	1,4758
9	13,958	1,4782
10	9,064	1,4749
11	12,309	1,4789
12	12,436	1,4762
13	14,058	1,4773
14	12,532	1,4746
15	10,158	1,4814
16	11,937	1,4736

Fuente. Elaboración propia 2011.

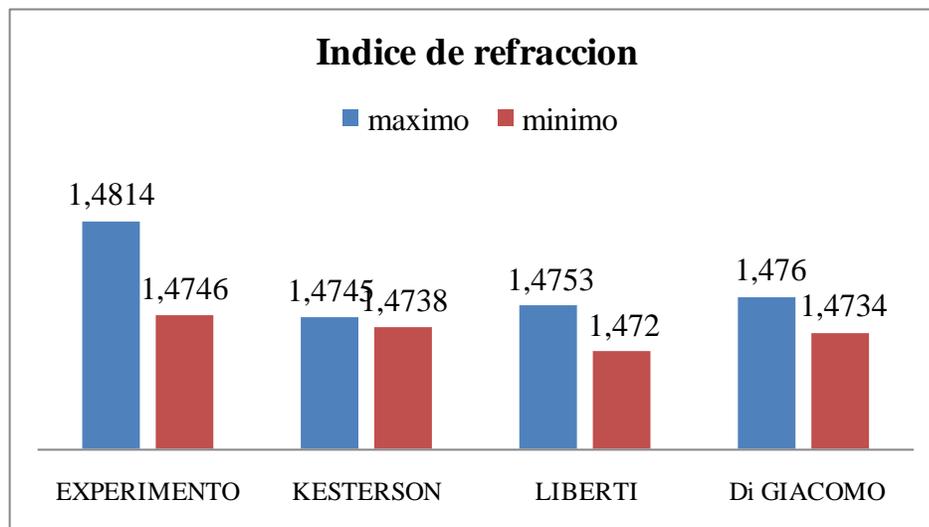
**Figura 3-4 Índice de refracción de aceite esencial obtenido**



En la figura 3-3 se observa que las muestras experimentales con mayor índice de refracción, 15, 3, y 11, (ver sección 1.2.2.2), contienen mayor porcentaje de hidrocarburos terpenados; en la misma figura se observa que la muestra de menor índice de refracción es la 16 y por lo tanto la misma contiene, cualitativamente, menor cantidad de hidrocarburos terpenados.

Figuran 3-5

Comparación del índice de refracción experimental con las de referencia teórica



Comparando los resultados experimentales de los índices de refracción obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que el aceite esencial obtenido tiene índices de refracción dentro de las normas que se reportan en la sección 1.2.2.2.

### 3.6.3 Rotación óptica.

#### 3.6.3.1 Calculo de la concentración.

##### Muestra 8

MA= 1,81 g

$V_e = 20$  ml

$C_a = 1,81\text{g} / 20$  ml

$$[C]_s = 0,0905 \text{ g/ml}$$

Tabla III-11

Resultados de la concentración para las diferentes muestras.

<b>Muestra</b>	<b>MA</b>	<b>Ve</b>	<b>Ca</b>
1	1.85	20	0.0925
2	1.79	20	0.0895
3	1.83	20	0.0915
4	1.84	20	0.0920
5	1.82	20	0.0910
6	1.83	20	0.0915
7	1.86	20	0.0930
8	1.81	20	0.0905
9	1.85	20	0.0925
10	1.82	20	0.0910
11	1.86	20	0.0930
12	1.87	20	0.0935
13	1.82	20	0.0910
14	1.80	20	0.0900
15	1.78	20	0.0890
16	1.85	20	0.0925

Fuente. Elaboración propia, 2011

La tabla III-11 muestra los resultados de las concentraciones para los 16(dieciséis) experimentos, las mismas se calcularon con la los valores masa de aceite empleado y en 20ml de etanol.

**Tabla.III.12Rotación óptica observada**

Muestra	VA (ml)	Angulo ( $\alpha$ )
1	12,197	65.01
2	9,265	61.96
3	14,857	61.53
4	11,904	60.50
5	13,601	58.28
6	11,293	61.34
7	12,469	60.90
8	12,785	60.95
9	13,958	56.55
10	9,064	60.03
11	12,309	63.45
12	12,436	59.26
13	14,058	62.93
14	12,532	60.20
15	10,158	56.69
16	11,937	60.02

Fuente: elaboración propia 2012

La tabla III-12 muestra los resultados de la rotación óptica observada en el equipo (polarímetro) las mismas están en un rango de 65,01° como máximo y 56,69° como mínimo.

### 3.6.3.2 Caculos de la rotación óptica.

Teniendo todos los datos para el cálculo de la rotación óptica específica se procede al cálculo a continuación.

$$[a]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l * C_s}$$

$[a]_{\lambda}^T$ : Rotación específica

$\alpha$ : rotación óptica observada en la tabla II-12

L: longitud de la cubeta o cilindro (11,294cm)

$\lambda$ : longitud de onda de luz (línea D del sodio, 589nm)

t: temperatura 21-22 °C

Cs: concentración para las diferentes muestras calculada en el punto

### Muestra 8

$\alpha$ : 60,95

$C_a=0,09250$  g

L: 11,294 cm

$$[a]_{\lambda}^T = \frac{60,94g}{11,294cm * 0,0905g/cm} = 59,63$$

**Tabla III.13**

### Resultados de la rotación óptica

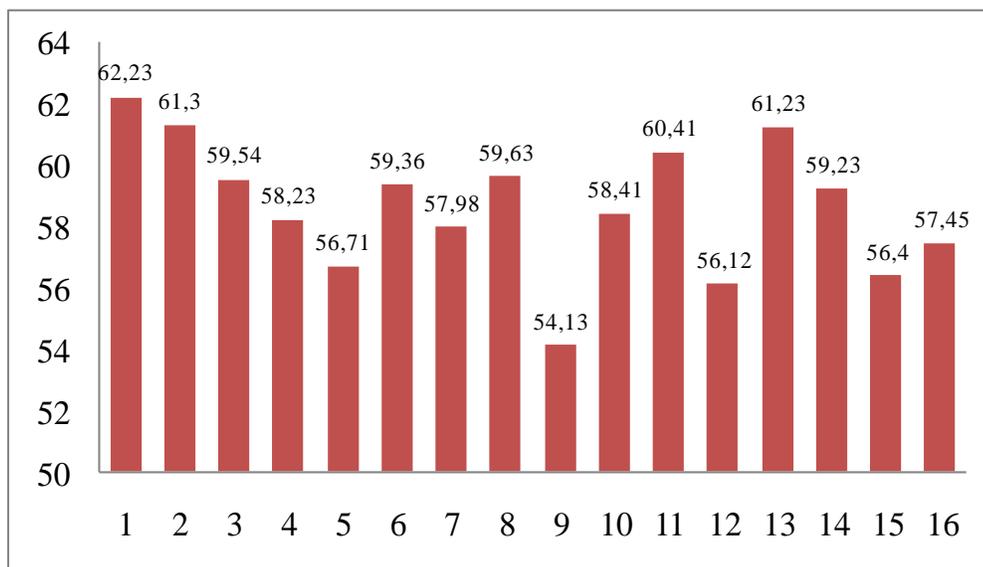
<b>Muestra</b>	<b>Angulo (<math>\alpha</math>)</b>	<b>Ca (g/ml)</b>	<b><math>[a]_{\lambda}^T</math></b>
1	65.01	0.0154	62.23
2	61.96	0.0323	61.30
3	61.53	0.0488	59.54
4	60.50	0.0661	58.23
5	58.28	0.0858	56.71
6	61.34	0.0978	59.36
7	60.90	0.1149	57.98
8	60.95	0.1313	59.63
9	56.55	0.1592	54.13
10	60.03	0.1666	58.41
11	63.45	0.1734	60.41
12	59.26	0.2025	56.12
13	62.93	0.2066	61.23
14	60.20	0.2326	59.23
15	56.69	0.2646	56.40
16	60.02	0.2666	57.45

Fuente. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos en la Tabla III.13 muestran que el valor máximo encontrado corresponde a +62,23 y el mínimo a +54,13 y hay muchos valores entre 56 y 59 esto

indica que los valores de rotación óptica del aceite esencial obtenido experimentalmente está dentro de los rangos obtenidos por diferentes autores (ver sección 1.2.2) el margen de variación entre las diferentes muestras es aceptable ya que hay una diferencia de +/- 3,4.

**Figura 3-6**  
**Rotación óptica de aceite esencial extraído**

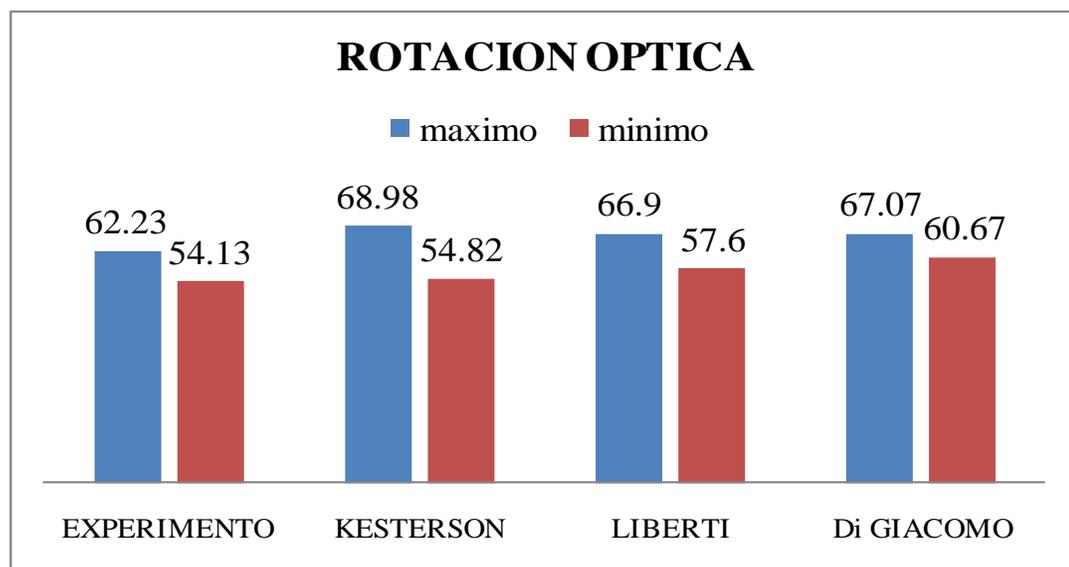


La rotación óptica expresa la presencia de limoneno en el aceite esencial, la misma es dextrógira y por lo tanto este compuesto es el responsable de la rotación óptica en el aceite esencial.

La figura 3-6 muestra los valores de la rotación óptica de los 16 experimentos donde también se observa que el primer experimento es el de mayor rotación óptica por lo tanto esta muestra de aceite al parecer es el que tiene mayor cantidad de limoneno en su estructura y el que contiene menor cantidad de limoneno aparentemente es la muestra número 9 porque es la de menor rotación óptica.

**Figura 3-7**

**Comparación de la rotación óptica experimental con las de referencia teórica**



### 3.6.4 Pruebas cualitativas de identificación de aldehídos.

**Figura 3-8**

#### **Prueba de Fehling**



La figura 3-5 muestra los resultados obtenidos en la prueba de Fehling. La solución de color azul es el licor de Fehling añadido a una muestra de agua destilada, la

solución de color rosa muestra el resultado de la adición de licor Fehlingal aceite esencial de limón diluido en alcohol, la solución de color rojo ladrillo es el resultado de la adición de la solución de Fehling al aceite esencial extraído lo que denotata presencia de aldehídos en la muestra.

**Figura 3-9**

**Prueba de Schiff**



La figura 3-6 muestra los resultados obtenidos con la prueba de Schiff. La solución transparente es el resultado de añadir solución de Schiff al agua donde se demuestra que el agua no tiene aldehídos.

La solución de color vino tinto es el resultado de añadir la solución de Schiff al aceite esencial extraído demostrándose que esta solución tiene aldehídos.

La solución de vino tinto oscuro es la solución de Schiff pura.

### **3.7 BALANCE DE MATERIA**

En el presente trabajo se realizó el balance da materia para determinar las pérdidas de mezcla que se tuvieron en el proceso de extracción de aceite esencial de limón, siguiendo el diagrama de bloques de la figura 2-3. La mayoría de los datos proporcionados para el balance fueron medidos cuidadosamente en cada etapa del proceso, por lo tanto sólo se calcularán a continuación las pérdidas en las diferentes etapas del proceso de extracción de aceite esencial de limón.

A continuación se calcula las pérdidas en la trituración, filtrado y destilación ya que en estas etapas del proceso se observó que habían perdidas de consideración por la manipulación.

### **Balance en el triturador**

Datos

$$CL= 150g$$

$$\rho_e= 0,96168g/ml$$

$$Ve=400ml$$

$$Pe=25 \%v/v$$

$$p_1 = ?$$

$$CLe=533.56g$$

Calculo de masa de solución etanol-agua.

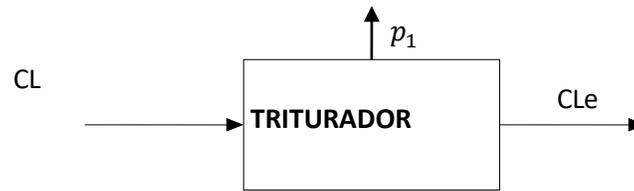
$$\rho_e = \frac{Me}{Ve}$$

$$Me = \rho_e * Ve$$

$$Me = 0,96168g/ml * 400ml$$

$$\boxed{Me = 384,672g}$$

### **Balance el triturador (licuadora)**



$$CL + Me = p_1 + (CLe)$$

$$p_1 = CL + Me - (CLe)$$

$$p_1 = 150 \text{ g} + 384,67 \text{ g} - 533,56 \text{ g}$$

$$\boxed{p_1 = 1.11 \text{ g}}$$

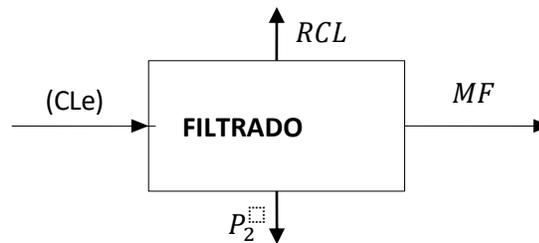
#### Balance en el filtro (separación de sólidos)

$$(CLe) = 533.56 \text{ g}$$

$$RCL = 135.31 \text{ g}$$

$$MF = 392.5 \text{ g}$$

$$p_2 = ?$$



$$(CLe) = RCL + MF + p_2$$

$$p_2 = (CLe) - RCL - MF$$

$$p_2 = 533,56 \text{ g} - 135,31 \text{ g} - 392,5 \text{ g}$$

$$\boxed{p_2 = 5.75 \text{ g}}$$

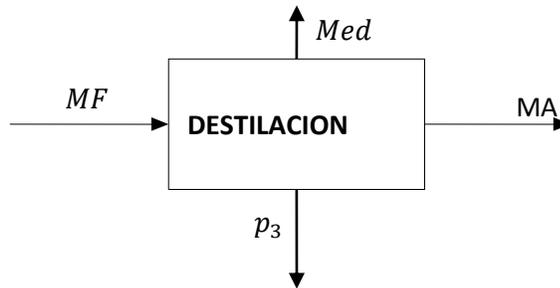
#### Balance en el evaporador (separación de aceite esencial del etanol)

$$MF = 3925g$$

$$MA = 11,89g$$

$$Med = 380,04g$$

$$p_3 = ?$$



$$MF = Med + MA + p_3$$

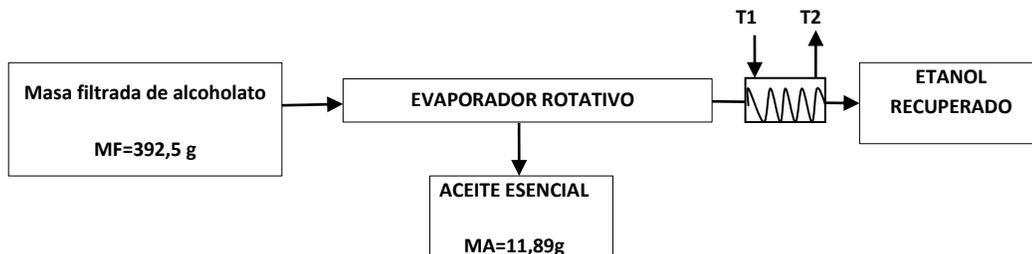
$$p_3 = MF - Med - MA$$

$$p_3 = 392,5g - 380,04g - 11,89g$$

$$p_3 = 0,57g$$

$$MA = 11.89g$$

### Esquema de destilacion al vacío



Donde se observa el etanol se recupera en un 99%

Algunas conclusiones del balance de materia:

3. Del balance en el triturador se tiene una pérdida de 1.11g del total de la mezcla cáscara más solución agua-etanol
4. Comodurante el filtrado se tuvieron varias etapas de manipulación y mucho tiempo de trabajo esto ocasionó que en esta etapa haya una pérdida de 5,75g del total de la mezcla entrante al proceso ya que en esta etapa del balance se separa la cáscara de la solución.

### **3.8 CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA**

Los cálculos del consumo de energía que se detallana continuación se realizaron para cada uno de los equipos que se utilizaron en el presente trabajo, los mismos se calcularon en unidades del sistema SI para la energía utilizada en kW.

#### **Consumo de energía en trituración (licuadora)**

La capacidad máxima del trabajo de la licuadora es de 220 W. el proceso de trituración se realiza durante 4 min. Hasta que la cascara este desmenuzado como se observa en la figura.II.7

$$\text{Energía utilizada} = 220W = 0.22kW$$

El costo de 1Kw\*h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del kW\*h obtenemos que el costo de 0.22 Kw es:

$$\text{Costo por kW*h} = \frac{0.22kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,132 Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,132Bs * 0.067h = 0,0088Bs$$

#### **Consumo de energía en el evaporador rotativo.**

La capacidad máxima del trabajo en al Evaporador rotativo es de 1400w a 270rot/min .la velocidad a la que trabaja para la evaporar la muestra es de 180 rot/ min. Para obtener loswat a los que trabaja el Shaker en nuestro caso se hace una relación entre velocidades y la energía utilizada por el evaporador rotativo.

$$\text{Energía utilizada} = \frac{1400W * 180rot/min}{270rot/min} = 933,33W = 0,933kW$$

El costo de 1kW en Servicios Eléctricos de Tarija, SETAR, es de 0,60Bs.

Teniendo el costo del KWh se obtiene que el costo de 0,933kWh consumidos es:

$$\text{Costo energía eléctrica por } kW * h = \frac{0,933kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,56Bs$$

$$\text{Costo del proceso de evaporación} = 0,56Bs * 4h = 2,24Bs$$

### **Consumo de energía en el refractómetro**

La capacidad máxima del trabajo del refractómetro es de 1000 W. el cual se realizó durante 12 horas aproximadamente las 16 muestras extraídas con mucho cuidado como se indica (capítulo II)

$$\text{Energía utilizada} = 1000W = 1 kW$$

El costo de 1Kw/h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del Kwh obtenemos que el costo de 1 Kw\*h es:

$$\text{Energía utilizada} = \frac{1kW * 0.60Bs}{1kW} = 0,60Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,60Bs * 0,75h = 0,45Bs$$

### **Consumo de energía en la filtración.**

La capacidad máxima del trabajo de la bomba de vacío es de 400W. El cual se realizó durante 12-15 horas aproximadamente por experimento (ver sección 2.4.8)

$$\text{Energía utilizada} = 400W = 0,4kW$$

El costo de 1Kw\*h en servicio eléctrico de Tarija – SETAR tiene un costo de 0,60Bs.

Teniendo el costo del Kw\*h obtenemos que el costo de 0.4 kW es:

$$\text{Costo por } kW * h = \frac{0.4kW * 0.60Bs}{1Kw} = 0,24 Bs$$

$$\text{Costo del proceso de trituración} = 0,24Bs * 14h = 0,28Bs$$

## **3.9 COSTOS DE PROYECTO**

### **3.9.1 Estimación de costos.**

Los costos considerados en el presente proyecto de investigación se muestran en las siguientes tablas:

**Tabla III.14**

**Costo de materia prima**

<b>Costo de materia prima</b>				
<b>Item</b>	<b>Detalle</b>	<b>Unidades</b>	<b>Cantidad</b>	<b>precio (Bs)</b>
1	limon citrus	Uni	120	60,0
2	agua	L	50	30,0
3	alcohol		10	100,0
4	transporte	Bs		50,0
			<b>TOTAL</b>	<b>240,0</b>

**Tabla III.15**

**Materiales e insumos utilizados en el desarrollo del proyecto**

<b>Costos de los materiales e insumos en los equipos</b>				
<b>Item</b>	<b>Detalle</b>	<b>Unidades</b>	<b>Cantidad</b>	<b>precio (Bs)</b>
5	Frasco de vidrio de 20ml	Uni	16	240,0
6	Frasco de vidrio de 500ml	Uni	16	32,0
7	Pelador	Uni	1	15,0
8	Trituradora electrica	Uni	1	150,0
9	aceite AMERICAM	L	1	50,0
			<b>TOTAL</b>	<b>487,0</b>

**Tabla. III.16**

**Consumo eléctrico en los equipos utilizados**

Item	Detalle	Descripcion	Potencia kW
10	Evaporador rotativo	para evaporar el alcohol	1,40
11	Bomba de vacio	genara vacio en el filtrado	0,40
12	Balanza analitica	para pesar la muestra	0,22
14	tritadora	para desmenuzar la cascara	0,22
15	refractometro	Indice de refraccion	0,60

Para elaborar los costos de estos equipos se tomaron en cuenta el tiempo de trabajo de los mismos.

**Tabla III.17**

**Consumo eléctrico en los equipos utilizados**

Item	Potencia en (kW)	Tiempo (h)	Energia (kW*h)	Precio (Bs)
10	1,4	70	0,84	58,80
11	0,4	85	0,24	20,40
12	0,22	5,28	0,132	0,70
13	0,08	2,67	0,048	0,13
14	0,22	1,06	0,132	0,14
15	0,6	280	0,45	126,00
				206,17

Los costos calculados están sobre la base de 0.60Bs/kw\*h que cobra SETAR

**Tabla III.18**

**Costo total**

Costo totsl	
Detalles	precio (Bs)
Costo de materia prima	240,00
Costos de los materiales e insumos en los equipos	487,00
Energia electrica	206,17
Costo de material de escritorio	1050,00
	1983,17

## **CAPITULO IV**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

#### **4.1CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

##### **4.1.1 Conclusiones**

- De acuerdo a los objetivos planteados para el presente trabajo de investigación y a los resultados obtenidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:
- Para la extracción de aceite esencial de limón citrus se trabajó con un diseño experimental de 2 niveles y 4 factores o variables ( $2^4$ ), los factores o variables fueron: la cantidad de cáscara de limón citrus (200 y 150g), volúmenes de alcohol con concentraciones de 25% y 40% ((V/V) o GL), tiempo de maceración (3 y 5 días) para la obtención del alcoholato y temperatura de destilación a vacío ( $50^{\circ}\text{C}$  y  $55^{\circ}\text{C}$ ) obteniéndose un rendimiento máximo en aceite esencial de 7.92 % con la muestra 8 para la cual se emplearon 150g de cáscara de limón, 400 ml de alcohol de 25% (V/V o GL), 5 días de maceración en el mismo y una temperatura de destilación al vacío de  $50^{\circ}\text{C}$ .
- Los resultados del análisis de difusión muestran que se difunden  $7,68 \cdot 10^{-3}$  kg/día  $\text{m}^2$  de aceite esencial.
- Los resultados de la destilación al vacío muestran que el y% del solvente se recupera y el aceite esencial contiene Y% de alcohol
- El análisis estadístico dio como resultado que las variables cantidad de cáscara, tiempo de maceración y las combinaciones tiempo de maceración-temperatura de destilación y cantidad de cáscara -temperatura de destilación son significativas, por lo tanto la hipótesis planteada fue correcta.
- De acuerdo a los análisis cualitativos realizados en el aceite esencial extraído este tiene una rotación óptica con un valor mínimo de  $+53,13$  y un máximo de  $+62,23$ ; ambos dentro del rango teórico ( $+57^{\circ}$  y  $+68,66$ )
- Entre los parámetros físicos se determinó el índice de refracción de las muestras el cual comprende valores entre 1,4749 y 1,4814; los cuales se encuentran dentro del rango que exigen las normas mencionadas en la sección 1.2.2.2 del presente documento.
- En la determinación de la densidad, los resultados que se obtuvieron se encuentran ligeramente por encima de los de los aceites esenciales obtenidos por otros autores; esto puede deberse a que el aceite esencial obtenido por el método

de destilación a vacío puede tener un alto contenido de hidrocarburos deterpenados.

- Por lo tanto de acuerdo al análisis cualitativo y a las determinaciones de parámetros físicos realizadas en el aceite esencial extraído, se puede concluir que es de calidad aceptable y que los pocos datos que se pudieron cuantificar se encuentran dentro de los rangos que exigen las normas (ver sección 1.2.2.2) para aceites esenciales.

#### **4.1.1 Recomendaciones**

Considerando que el aceite esencial de cáscara de limón citrus, es un producto de gran potencial en la región se recomienda:

- Con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se recomienda emplear cáscaras de otros cítricos para la extracción de aceites esenciales a escala de laboratorio y piloto.
- Realizar un estudio de mercado y de costo de producción con la finalidad de crear una industria de aceites esenciales en nuestra región ya que se tiene abundancia de cítricos.
- Se recomienda también emplear otras especies de limón o una combinación de las existentes en el mercado regional para la extracción de jugo concentrado y de aceite esencial de limón, en conjunto, dado su gran uso en la industria cosmética, farmacéutica y de refrescos.
- Se recomienda a las autoridades facultativas y de la Carrera de Ing. Química que para futuros trabajos de investigación aplicada en el campo de los aceites esenciales de cítricos se gestione la compra de un cromatógrafo de gases o se vea la manera de utilizar el que se tiene en la facultad para realizar la identificación de los componentes principales de estos aceites ya que a nivel nacional no hay un laboratorio que realice la determinación cuantitativa de limoneno y beta pineno (componentes principales de estos aceites esenciales) por análisis cromatográfico.





## **BIBLIOGRÁFIA**

## **BIBLIOGRAFÍA**

**Albaladejo Meroño Q. (1999)** *El Aceite Esencial de limón producido en España. Contribución a su evaluación por Organismos Internacionales.* Universidad de Murcia, Facultad de Veterinaria, Departamento de Tecnología de los alimentos nutrición y bromatología. Murcia (España).

**Aquino Cruzado E. L. (Perú, 2012)** *Efecto de la presión de vapor y tiempo de extracción en el rendimiento y características fisicoquímicas de aceite esencial de cedrón.* Fecha de consulta 12 de julio de 2013.

**De.** [http://aground.unitru.edu-pe/investigaciones/tesis/rendimiento y características fisicoquímicas de aceite esencial de cedrón.](http://aground.unitru.edu-pe/investigaciones/tesis/rendimiento_y_características_fisicoquímicas_de_aceite_esencial_de_cedrón)

**Bird R. B. Stiwart E. N. Lightfoot.(1992).** *Fenómenos de transporte estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento.* Editorial reverté, S.A. 2ª ed Barcelona España.

**Borbor Bermeo J, Cadena Piedrahita L., Mejía Coronel M, 2004.** *Proyecto de exportación de aceite esencial de limón con destino a los países miembros del nafta: una alternativa para competir en el tlc.* Fecha de consulta 16 noviembre 2012

**En.** <http://www.J Borbor Bermeo, L Cadena Piedrahita - 2009 - dspace.espol.edu.ec>

**Cairo María A., 2005**

**Ceruti M. Nuymayer M.(junio 2004).** *Introducción a la obtención de aceite esencial de limón. Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal Sistema de Información Científica.* Fecha de consulta 15 de julio de 2011.

**Costa José. 1998** *métodos de extracción de aceites esenciales.* Fecha de consulta 15 de julio de 2013.

**En.** [http://www.B Sostenible - Instituto de Investigación de Recursos Biológicos, 2003 - humboldt.org.com.](http://www.B Sostenible - Instituto de Investigación de Recursos Biológicos, 2003 - humboldt.org.com)

**Chamorro Rodríguez L., Prada Uña R., Villacorta A. M.y González Martos L. (2008).** *Fundamento de destilación por arrastre de vapor.* Fecha de consulta 10 de agosto de 2012.

**Esquivel A. y Vargas P, (2007)** *Uso de los aceites esenciales extraídos por fluidos supercríticos para la elaboración de alimentos funcionales*. Fecha de consulta 20 de julio

**De.** 2010 de [www.tec-digital.itcr.ac.cr/servicios/ojs/index.php/tec\\_marcha/.../378](http://www.tec-digital.itcr.ac.cr/servicios/ojs/index.php/tec_marcha/.../378).

**Hernández Q Miguel Á. (2009).** *Perfil de mercado del limón*. Fecha de consulta 15 de agosto 2011.

**En.** <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=87701214>

**IBCE. Instituto boliviano del comercio exterior (2009).** Fecha de consulta 12 de septiembre 2012.

**En.** [ibce.org.bo/publicaciones-descarga.php?id=189](http://ibce.org.bo/publicaciones-descarga.php?id=189)

**Martínez M Alejandro., 2001.** *Componentes característicos de los aceites esenciales*. Fecha de consulta 12 de mayo del 2013.

**En.** [http://www.AMartinez - J. NAT. PROD, 1996 - farmacia.udea.edu.co](http://www.AMartinez-J.NAT.PROD,1996-farmacia.udea.edu.co)

**PERRY, J. 1997.** *Manual del Ingeniero Químico, Tomo III – sexta edición*, Editorial Mc Graw – Hill. México.

**Sánchez Castellanos F J. (19,20 y 21 de octubre de 2006).** *II Congreso Internacional de plantas medicinales y aromáticas*. Universidad nacional de Bogotá Colombia. D.C.

**De.** [sisav.valledelcauca.gov.co/CADENAS\\_PDF/AROMATICAS/c05.pdf](http://sisav.valledelcauca.gov.co/CADENAS_PDF/AROMATICAS/c05.pdf)

**Robert E. Treybal.** *Operaciones de transferencia de masa*. Editorial McGraw Hill Company Inc., 2ª ed. Mexico.

**Trademap.org.** *Productos de explotación e importación a nivel mundial*. Fecha de consulta (11, 12 13 de julio de 2011)

**En.** <http://www.trademap.org/>

**Valer G. FABRIZIO 2009.** *Columna de Extracción Líquido - Líquido Diseño y análisis del funcionamiento del equipo*. Escuela Profesional de Ingeniería Química Laboratorio de Control de Procesos Bogotá (Colombia).

**En.**

**Unidad Técnica de Estudios para la Industria (UTEPI, 2006).** *Competitividad de la cadena de valor y perspectivas de mercado*. Fecha de consulta 10 de julio de 2011.

**En.** [www.unido.org/.../Pina\\_estudio\\_agroindustrial\\_en\\_el\\_Ecuador.pdf](http://www.unido.org/.../Pina_estudio_agroindustrial_en_el_Ecuador.pdf)

**Ulate Ariana (2012).** *Polarimetría y refractómetro.* Fecha de consulta 10 de agosto de 2012

**En.** [es.scribd.com/doc/.../POLARIMETRIA-Y-REFRACTOMETRIA](http://es.scribd.com/doc/.../POLARIMETRIA-Y-REFRACTOMETRIA)