

# **Universidad Nacional de Ingeniería**

**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y MANUFACTURERA**



## **PROYECTO DE INVESTIGACION TECNOLÓGICA PARA REFINAR ACEITES ESENCIALES EXTRAIDOS DE LA CORTEZA DE LIMÓN Y NARANJA DE CONSUMO NACIONAL Volumen I**

### **TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**RAQUEL ESPERANZA CASTRO QUIROZ  
REYNALDO ALEJANDRO VARGAS RODRIGUEZ**

**LIMA - PERU  
1980**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
PROGRAMA ACADEMICO DE ING. QUIMICA Y MANUFACTURERA.

" PROYECTO DE INVESTIGACION TECNOLOGICA PARA REFI -  
NAR ACEITES ESENCIALES EXTRAIDOS DE LA CORTEZA DE  
LIMON Y NARANJA DE CONSUMO NACIONAL."

Tesis para optar el título de Ingeniero Químico.

RAQUEL E. CASTRO QUIROZ  
REYNALDO A. VARGAS R.

VOL. I  
LIMA - PERU .  
1980.

" PROYECTO DE INVESTIGACION TECNOLOGICA PARA RE -  
FINAR ACITES ESENCIALES EXTRAIDOS DE LA COR -  
TEZA DE LIMON Y NARANJA DE CONSUMO NACIONAL . "

A NUESTROS PADRES :  
QUE CON AMOR Y SACRIFICIO, HICIERON  
POSIBLE NUESTRA FORMACION PROFESIONAL.

AGRADECIMIENTO.

A nuestros ingenieros asesores: Manuel Yábar Dávila, Luis Macchiavello, Baldomero Malpica.

A la Compañía " Concentrados Nacionales S.A." (CONASA), por el financiamiento del presente proyecto.

A la compañía Embotelladora del Pacífico S.A. "CEPSA", por la prestación de su laboratorio , en especial a los Ings. Luis Santibáñez, César Ramos, Miguel Aguila y Miguel Angel Castro por su valiosa colaboración.

A todos ellos : Muchas gracias.

## PRÓLOGO

El ingeniero químico que se enfrenta con el problema de separar los componentes de una solución, comúnmente deberá elegir entre varios métodos posibles. Aunque la elección habitualmente se halla limitada debido a las características físicas peculiares de las materias que han de manejarse, existe sin embargo, casi siempre la necesidad de tomar una decisión.

La base principal para elegir, en cualquier caso, es el costo y calidad del producto, dónde se obtendrá el óptimo o punto de equilibrio. No obstante, ocasionalmente, pueden influir otros factores en la decisión

La operación más simple, a pesar de no ser la de menor costo, muchas veces es la elegida porque mayormente, no ocasionará problemas. Algunas veces se descartará un método porque no se conocen bien los métodos para el proyecto o no se dispone de los datos para el mismo, por lo que no pueden garantizar los resultados.

La consideración decisiva puede ser el conocimiento de una experiencia anterior favorable con un método dado.

En base a todas éstas consideraciones, presenta-

mos éste trabajo, donde establecemos pautas y elegimos una tecnología adecuada para la "Refinación de los aceites esenciales de limón y naranja" del mercado nacional, los cuáles refinados son más cotizados que los aceites esenciales naturales en las industrias en las cuáles tiene en aplicación.

A nivel nacional, éste proyecto tiene la finalidad fundamental, de aumentar la capacidad tecnológica de nuestra industria y asegurar el efecto de fortalecer su competitividad en el mercado nacional e internacional.

En base a ello, comprende actividades que se orientan preferentemente a:

REEMPLAZAR INSUMOS y productos importados, reduciendo así el egreso de divisas e incrementar y mejorar la utilización de recursos disponibles. Se ha podido apreciar por pruebas en la elaboración de los aceites esenciales que se consumen en nuestro mercado, que éstos no son de calidad muy autorizada, a tal punto que tienen que ser refinados para su posterior uso. A nivel nacional, son contadas las compañías que procesan éstos tipos de aceites, dando así margen a que las compañías-consumidoras establezcan monopolios definidos de importación con conocidas firmas internacionales, siendo el único perjudicado la industria nacional y la nación por la fuga de divisas .

ADAPTAR TECNOLOGIAS y diseños a las características de los mercados. La investigación, su desarrollo y la evaluación, darán consigo, el resultado de un producto de características tal, que pueda competir en el merca-

do internacional y abasteciendo en lo futuro la demanda nacional. Al analizar los aceites esenciales, tanto de naranja como de limón, se deberá tener en cuenta que existen normas de calidad internacionales de mercado, que caracterizan a cada tipo de aceite. Su aproximación o alejamiento a tales rangos, determinará la mayor o menor calidad del producto encontrado.

AUMENTAR LA EFICIENCIA de los procesos productivos - mejorando la calidad del aceite mediante la aplicación - de métodos experimentales y analíticos. Esperamos alcanzar como resultados, productos que tengan características similares a las establecidas para cada tipo de aceite

Nuestro trabajo comprende el diseño de una planta piloto ( tipo semi-industrial), estableciéndose su marcha con el método de refinación óptima.

La evaluación económica se hace con el objeto principal de ver la rentabilidad del proyecto.

La información adicional se incluye como apéndice o anexo, presentándose además las conclusiones del estudio realizado junto con recomendaciones generales.

Lima, Junio de 1980



## INDICE

|   |             |
|---|-------------|
| PRÓLOGO   | V           |
| RESUMEN   | XII         |
| CONCLUSIONES  | XVIII       |
| <br>  |             |
| <u>PARTE 1: FASE TEÓRICA</u>  | <u>1-91</u> |
| <br>  |             |
| 1. Antecedentes de la materia prima                                   | 2-12        |
| 1.1 Cultivo de cítricos en el Perú                                    |             |
| 1.2 Informe agronómico  | 3           |
| 1.3 Características generales   |             |
| <br>  |             |
| 2. Estudio de mercado de la naranja y limón y sus aceites esenciales. | 13-24       |
| 2.1 Naranja y limón   | 13          |
| 2.1.1 Situación actual  | 13          |
| 2.1.2 Oferta y demanda  | 14          |
| 2.2 Aceites esenciales de limón y naranja naturales y desterpénados   | 15          |
| 2.2.1 Situación actual  | 15          |
| 2.2.2 Oferta  | 16          |
| 2.2.3 Demanda   | 16          |
| 2.3 Sub-productos terpénicos  | 18          |
| 2.3.1 Oferta y demanda  | 18          |
| 2.4 Estudio de comercialización de ac.esenc.                          | 19          |
| 2.5 Conclusiones y recomendaciones.                                   | 22          |
| <br>  |             |
| 3. Aspectos teóricos sobre los ac.esenciales naturales de los agrios. | 25-55       |
| 3.1 Definición  | 25          |
| 3.2 Localización y teorías de formación                               | 25          |
| 3.3 Extracción  | 26          |
| 3.4 Almacenaje y tratamientos   | 38          |

|   |         |
|---|---------|
| 3.5 Composición   | 41      |
| 3.6 Calidad de los aceites esenciales                                       | 46      |
| 3.7 Factores que afectan la cantidad<br>aceites de las cáscaras             | 50      |
| 3.8 Propiedades y aplicaciones  | 55      |
| <br>  |         |
| 4. Técnicas de análisis de ac. esenciales                                   | 56-72   |
| 4.1 Análisis preliminar   | 57      |
| 4.2 Análisis organolépticos   | 57      |
| 4.3 Análisis físico-químicos  | 58      |
| 4.4 Cromatografía de gases  | 61      |
| 4.5 Cromatografía de columna en SiO <sub>2</sub>                            | 65      |
| 4.6 Métodos de Adición  | 65      |
| 4.7 Identificación usando Espectroscopía IR                                 | 66      |
| 4.8 Resonancia Magnética Nuclear  | 72      |
| 4.9 Espectroscopía de masa  | 72      |
| <br>  |         |
| 5. Desterpenación   | 73-91   |
| 5.1 Concepto  | 73      |
| 5.2 Desterpenación por destilación  | 73      |
| 5.3 Desterpenación por disolución selectiva                                 | 75      |
| 5.4 Desterp. por Procesos Combinados  | 77      |
| 5.5 Desterpenación cromatográfica   | 78      |
| 5.6 Ac. esenc. concentrados de cítricos y ac.<br>desterpenados.             | 90      |
| <br>  |         |
| <u>PORTE 2 : FASE EXPERIMENTAL</u>  | 92-171  |
| <br>  |         |
| 6. Análisis de ac. esenc. naturales de limón<br>y naranja                   | 93-115  |
| 6.1 Prop. físico-químicas y organolépticas                                  | 93      |
| 6.2 Análisis cromatográficos  | 106     |
| 6.3 Conclusiones y observaciones  | 112     |
| <br>  |         |
| 7. Desterpenación por destilación ;simple y<br>a presión reducida           | 116-131 |
| 7.1 Desterpenación por destilación simple                                   | 116     |
| 7.2 Desterpenación por dest. a vacío  | 118     |
| 7.3 Características finales de ac. dester-<br>penados por destilac. a vacío | 121     |
| 7.3.1 Propiedades físico-químicas<br>organolépticas                         | 121     |
| 7.3.2 Análisis cromatográficos  | 127     |
| 7.4 Conclusiones y observaciones  | 128     |

|   |             |
|---|-------------|
| 8. Desterpenación por disolución selectiva                              | 132-162     |
| 8.1 Características de operación  | 132         |
| 8.2 Ac. esencial de limón Chulucanas                                    | 134         |
| 8.2.1 Refinación con alcohol dil. 70°                                   | 134         |
| 8.2.2 Refinación con alcohol dil. 60°                                   | 136         |
| 8.2.3 Refinac. con alcohol dil. de 70°<br>y pentano                     | 138         |
| 8.2.4 Refinac. con alcohol diluido 60°<br>y pentano                     | 140         |
| 8.2.5 Refinac. con alcohol diluido 70°<br>y hexano                      | 143         |
| 8.2.6 Refinac. con alcohol diluido 60°<br>y hexano.                     | 145         |
| 8.3 Aceite esencial de naranja Indalsa                                  | 148         |
| 8.3.1 Ref. con alcohol diluido de 80°                                   | 148         |
| 8.4 Características finales de ac.refin.                                | 151         |
| 8.4.1 Prop.físico químicas y organolépticas.                            | 151         |
| 8.4.2 Análisis cromatográficos  | 158         |
| 8.5 Conclusiones y observaciones  | 159         |
| 9. Desterpenación por procesos combinados                               | 163-171     |
| 9.1 Características de operación  | 163         |
| 9.2 Ac. esencial de limón Chulucanas ref.<br>con alcohol diluido de 60° | 165         |
| 9.3 Características finales del ac. ref.                                | 168         |
| 9.3.1 propiedades físico químicas y<br>organolépticas                   | 168         |
| 9.3.2 Análisis cromatográficos  | 169         |
| 9.4 Conclusiones y observaciones  | 170         |
| <br><u>PARTE 3</u> : PLANTA PILOTO                                      | <br>173-197 |
| 10. Evaluación de alternativas de refinación                            | 173-176     |
| 10.1 Comparación de resultados experim.                                 | 173         |
| 10.2 Discusión de alternativas  | 173         |
| 11. Evaluación técnico-económica de la planta piloto                    | 177-197     |
| 11.1 Descripción del proceso  | 177         |
| 11.2 Balance de materia   | 183         |
| 11.3 Estudio económico-financiero                                       | 186         |

APENDICE A :  
Figuras y cuadros.

APENDICE B :  
Cromatogramas

APENDICE C :  
Planta piloto.

BIBLIOGRAFIA.

## RESUMEN

El objetivo que buscamos es el de refinar aceites esenciales naturales de limón y naranja, elaborados en el país.

La metodología de investigación está orientado principalmente a dos criterios bien especificados:

1o. El desarrollo de técnicas adecuadas de análisis para los aceites esenciales de limón y naranja en estado natural.

2o. Establecimiento de técnicas adecuadas, para la refinación de los aceites esenciales mencionados y sus respectivos análisis.

Para el primer punto, consideramos sujetarnos a la siguiente estructura:

- 1.1 Análisis de los dos tipos de aceites esenciales, por cromatografía de gases.
- 1.2 Análisis de sabor y aroma (organolépticos)
- 1.3 Análisis físico-químicos:
  - a) Densidad relativa a 25°C
  - b) Índice de refracción a 25°C
  - c) Solubilidad en alcohol diluido
  - d) Rotación óptica a 25°C

e) Contenido de aldehídos, expresados en citral.

f) Residuos de evaporación(%)

g) Número de éster

La cromatografía de gases establecerá cromatogramas típicos de las fracciones más útiles de aceite esencial de limón y naranja: la fracción exigida por ejemplo : en el caso de la naranja, indica que el 95% es del d-limoneno. También nos posibilita la detección de la adulteración en los aceites naturales.

Debemos considerar, que aún existiendo análisis sofisticados en la determinación de las calidades de éstos aceites, no dejan de ser válidos los análisis organolépticos.

Al analizar los aceites esenciales, tanto de naranja como el de limón, se deberá tener en cuenta que existen normas de calidad internacionales de mercado, que caracterizan a cada tipo de aceite. Su aproximación o alejamiento a tales rangos, determinará la mayor o menor calidad del producto encontrado.

En cuando al segundo punto, es necesario relacionar la denominación Refinación como la expresión genérica de destilación, en los términos de aceites esenciales. La contribución de los terpenos y sesquiterpenos a los efectos de olor y sabor es afeable y poco placentero. Ellos son fácilmente modificados por oxidación o polimerización, obteniéndose productos con olores y sabores agudos, acres, resinosos, y rancios.

Como resultado de ésta modificación o polimerización, se aceleran los cambios que se producen en los com

ponentes del aceite. Siendo sólo ligeramente solubles - en soluciones acuosas de alcohol, ellos impiden el uso de altas concentraciones de aceites esenciales o de alcohol diluído.

Tienen un efecto desfavorable sobre la emulsificación. La mayor parte de los aceites esenciales es - tán compuestos de terpenos, sustancias oxigenadas, sesquiterpenos y pequeñas cantidades de residuos no volátiles. Por todas éstas razones, la elaboración y uso de productos refinados, deben ser considerados como - conocimiento apriori, ante tal situación, la desterpe- nación ha sido estructurado de acuerdo a las siguientes técnicas de refinación: por destilación en vacío, por extracción con alcohol de poca concentración o por com binación de éstos métodos.

No hay duda de que la preparación de aceites esen ciales de cítricos y de otros vegetales, absolutamente libres de terpenos y sesquiterpenos, presenta muchas - dificultades al fabricante. En muchos casos, los acei tes desterpenados son todavía obtenidos por un proceso de destilación fraccionada solamente. Cerca del total de constituyentes oxigenados son muy sensibles al calor y son prontamente polimerizados o resinificados, prime ramente durante la destilación de los terpenos, y segun do durante la destilación de las fracciones de alto punto de ebullición del aceite, aún si la destilación - es llevada a cabo en alto vacío. Por supuesto, la re - sinificación acompañada por la descomposición hace muy serios estragos al sabor y el olor del aceite así obte\_

nido y por la misma causa la producción de aceite desterpelado está disminuída.

Al mismo tiempo es prácticamente imposible preparar un aceite que esté libre de sesquiterpenos por el método de destilación, tomando en cuenta la pequeña diferencia en el punto de ebullición entre los sesquiterpenos y algunos de los constituyentes del aceite desterpelado.

La desterpelación y desesquiterpenación directa por disolución selectiva son muy costosas debido al gran volumen de solventes introducidos y después separados por destilación. La escala de éstas operaciones está reducida por la destilación preliminar fraccional del aceite esencial, disminuyendo la proporción de terpenos y sesquiterpenos a ser extraída.

Consideramos a éste método de refinación como seleccionado, frente a los dos antes expuestos, por las características de procesos que en él se aplican.

Una vez experimentados tanto el método seleccionado como los alternativos, las técnicas adecuadas de análisis para los aceites esenciales de limón y naranja, en estado natural, expuestos en el punto primero - se aplican a los aceites esenciales refinados en la investigación, considerándose los mismos parámetros, de modo que sea posible establecer comparaciones, los cuales serán necesarios para indicar las debidas precauciones, armonizando así el ciclo de investigación.

El título de refinación, no sólo comprende textualmente la palabra refinación, sino además incluye mo



dificación de los aceites esenciales durante la destilación, cambios en los aceites sin terpenos y sin sesquiterpenos, métodos de una buena conservación, etc.

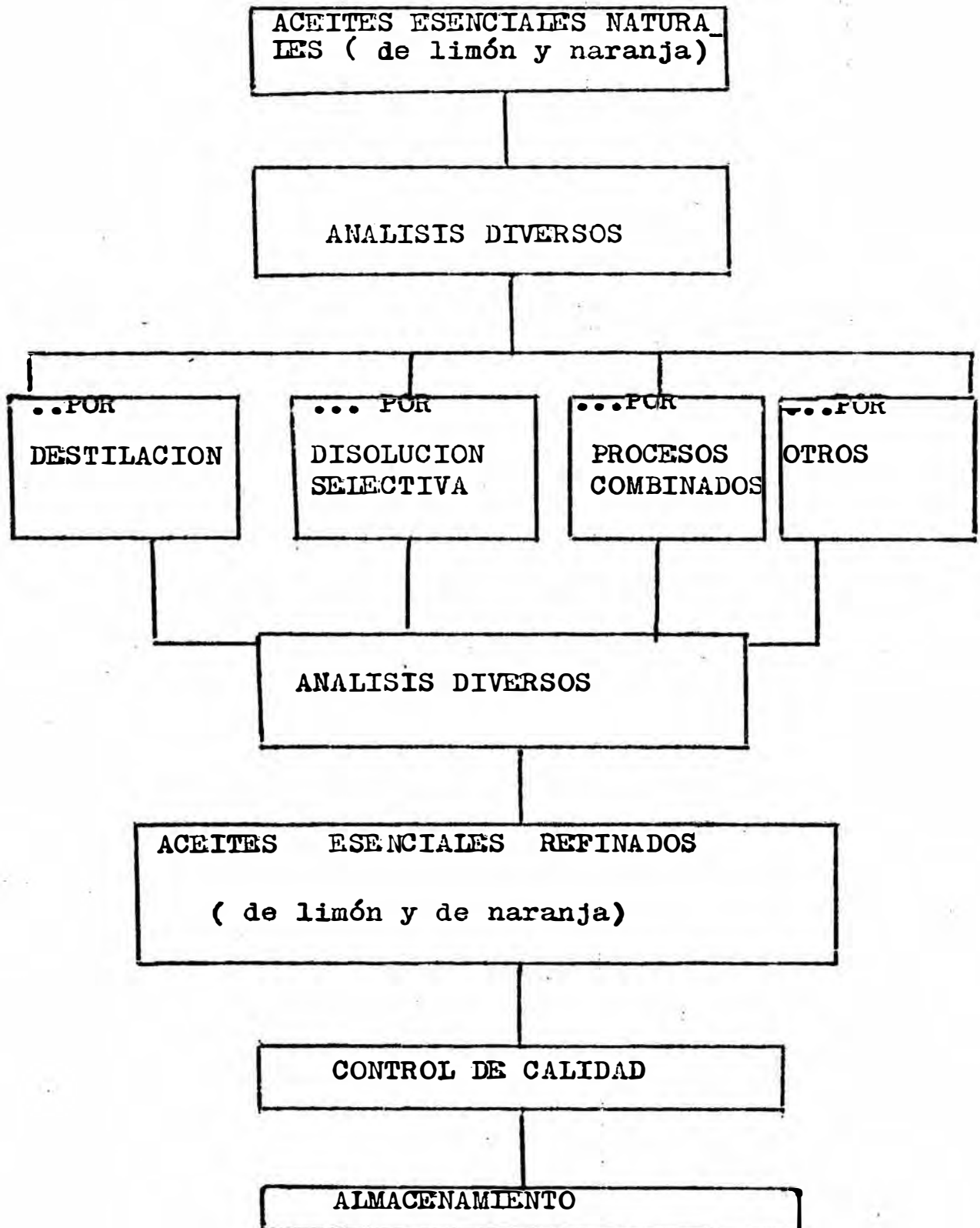
El diagrama de proceso a seguir de la materia en estudio, se puede representar en el cuadro A.

La elaboración de la planta piloto, se ha hecho aplicando el Método de Procesos Combinados, elaborándose los costos a partir de valores obtenidos en el mercado Nacional .

-----

CUADRO A

DIAGRAMA DEL PROCESO DEL AC.ES.



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Los aceites esenciales naturales de limón y naranja al ser sometidos a la desterpenación, obtienen mejor solubilidad en alcohol de poca graduación y en el agua, concentración de sus propiedades odoríficas y aumento de su estabilidad. Los métodos de laboratorio usados para este fin son: destilación fraccionada, extracción selectiva con disolventes o la combinación de los dos anteriores. La desterpenación cromatográfica es ineficaz para ser llevado a escala industrial, debido a su alto costo, por lo que ha sido descartado en el presente estudio.
2. La destilación causa profundos cambios en los aceites esenciales, y es la causa de la pérdida de ciertos materiales, los cuáles modifican el aceite. Se recomienda:
  - a. Ejecutarlo a la más baja temperatura compatible con el medio disponible para la condensación del destilado (destilación a vacío); la exposición a altas temperaturas provocan reacciones entre los constituyentes.
  - b. Llevarlo a cabo rápidamente, usando pequeños lotes
  - c. Los materiales deben ser construídos de materiales

químicamente inertes.

d. El aceite esencial debe ser liberado, en tan alto grado como sea posible, de sus productos de modificación, especialmente los peróxidos, por tratamientos de lavado, y ( si fuera necesario), por agentes reductores tan bien como por rectificación preliminar en vapor.

3. La remoción de terpenos o sesquiterpenos destruye o elimina sustancias que actúan como inhibidores de varias reacciones de reosificación. La purificación incompleta de productos desterpenados y desesquiterpenados obtenidos por destilación lleva a que se concentren éstos productos de terpenos y sesquiterpenos con enlaces conjugados no saturados con enlaces conjugados no saturados. Estos últimos son muy fácilmente oxidados por oxígeno atmosférico, formando peróxidos excepcionalmente reactivos. Se recomienda como precauciones especiales para la preservación de aceites desterpenados y desesquiterpenados:

- a. Dilución en alcohol
- b. Adición de antioxidantes eficientes
- c. Exclusión de aire.

4. En la práctica, una concentración del aceite esencial, de seis veces a seis veces y media en peso, es suficiente para obtener un extracto conveniente.

5. Un porcentaje aceptable de componentes oxigenados en los aceites de limón desterpenados es de 70%. Los aceites con muy alto porcentaje (90%), tienen sabores y olores no naturales, producidos probablemente por excesivo o prolongado calentamiento.

6. El aceite de naranja Indulsa tiene una baja conversión en aceite desterpinado, aproximadamente 1.5 % por lo que se recomienda concentrarlo y no desterpinarlo.
7. Las extracciones con solventes pueden ser optimizadas:
  - a. Usando un agitador, con paletas tipo turbina, especiales para líquidos no viscosos.
  - b. Utilizar un mayor número de extracciones: hasta cuatro, con los que ya se ha extraído más de 95% de las fracciones oxigenadas. Un mayor número no aumentaría el rendimiento, pero implicaría mayores gastos de solvente y combustible.
8. Debido a los resultados de sus propiedades físico-químicas, organolépticas y cromatográficas, se concluye que el método óptimo de refinación del aceite esencial de limón Chulucanas se hará por métodos combinados con alcohol diluido de 60°; mientras que el de naranja Indulsa se hará por destilación a vacío.
9. La planta trabajará 3750 Kgs. de aceite esencial de limón y naranja /año; la mitad será de ac. es. de limón Chulucanas, con una producción de 190.68 Kg. de su aceite refinado. La producción de aceite de naranja Indulsa concentrado será: 325.45 Kg/año; la de terpenos de limón: 1775 Kg.; terpenos de naranja: 1450 Kg/año. año

10. La columna rectificadora de aceite esencial natural de naranja Indulsa será la misma que la usada para el ac. esencial de limón. Se obtendrá un aceite desterpenado 3X ( tres veces concentrado), a una presión de vacío de 110 mm Hg.; con un rendimiento de producción de 2.18 Kg/día. Con otras pruebas exporimentales de laboratorio, se ha logrado una concentración 6X a una presión de vacío de 510 mm Hg.
11. La identificación cuantitativa de los componentes se puede observar en los cromatogramas; pero si de seáramos identificaciones cualitativas, bastaría con adicionar a la mezcla a analizar en el cronatógrafo aproximadamente el doble de la cantidad estimada de los componentes buscados. El aumento de las áreas de éstos picos , permitiría su identificación.
12. La planta piloto diseñada en el presente estudio presenta una tasa interna de retorno de 57%, lo que indica que es bastante rentable.

PARTE 1 : FASE TEÓRICA

## 1. ANTECEDENTES DE LA MATERIA PRIMA

### 1.1 CULTIVO DE CÍTRICOS EN EL PERÚ

Al igual que el resto de América, los primeros cítricos fueron introducidos en el país por los españoles; poco a poco se fueron difundiendo en la costa, en algunos valles de la sierra y finalmente en la selva. En el país, la explotación de cítricos en la zona de costa se encuentra bastante tecnificada en la mayoría de los valles. Además de la franja de costa propiamente dicha, se encuentran también en algunos valles interandinos y en la ceja de selva. La naranja es la fruta cítrica más popular, ocupando la mayor extensión de cultivo. Le sigue en importancia el limón sutil y luego la toronja. También se cultivan mandarinas y limas, pero en mucho menos escala. En el país, tenemos dos tipos de naranjas: las de pepa y la sin pepa. La naranja sin pepa cuya producción se realiza en la costa central donde se encuentra la mayoría de los naranjales de éste tipo; aunque también hay en menor escala en diferentes valles de la costa, en Chancha mayo, en Huaraz.

Luego la naranja con pepa, cuyo mayor centro de



producción es la zona de Chanchamayo, también en Piura.

En cuanto al limón sutil, su mayor centro de producción es la provincia de Morropón (Piura). De esta zona, el limón es llevado a los mercados de toda la costa.

## 1.2 INFORME AGRONÓMICO

Al tratar el aspecto agrícola, se cree del caso enfocar tres diferentes puntos: las plantas de naranja y limón y sus variedades, las zonas de cultivo y condiciones climatológicas, rendimiento de producción.

### 1.2.1 Naranja y limonero

El naranja es un árbol de follaje siempre verde, hojas ovaladas y coriáceas, flores blancas, de pétalos carnosos, muy olorosas, tronco liso, y ramoso y fruto globuloso, jugoso y de agradable sabor. Las principales variedades que existen en el Perú son: valencia y criolla. Las primeras son de jugo y con pepa, mientras que las segundas no tienen pepa y se cultivan generalmente en la sierra y selva.

El limonero presenta brotes de color verde bien claro, no tiene coloraciones violáceas en las bases de los pétalos. La planta del limón sutil es bastante rústica, de buen desarrollo, bastante espinosa y con tendencia a la producción durante todo el año, aunque con meses de mayor producción (generalmente de marzo a julio) y otros de menor producción (nov. a enero). Se cosecha generalmente con la cáscara verde, que contiene grandes cantidades de clorofila, considerándose que lo que interesa principalmente es el % de jugo y no la co

loración externa desde el punto de vista industrial (calidad de jugo).

### 1.2.2 Zonas de cultivo y condiciones climatológicas

Los cítricos encuentran condiciones apropiadas entre las formaciones climáticas húmedo tropical y húmedo sub-tropical; que predominan en el área en estudio. El clima según la Oficina Nacional de Evaluación de Recursos Naturales, oscila entre el cálido seco al cálido húmedo. No hay excesiva sequedad o humedad motivados por temperaturas muy elevadas acompañadas de lluvias deficientes o temperaturas bajas con lluvias deficientes o temperaturas bajas con lluvias abundantes, respectivamente.

En el sector Satipo-Pangoa, el valor de la temperatura media anual es:  $23.7^{\circ} \text{C}$  y la precipitación promedio anual de 2.084 mm. La temperatura máxima es de  $30.9^{\circ} \text{C}$  y la mínima  $15.9^{\circ} \text{C}$ .

Las plantaciones de cítricos están ubicados en los siguientes sectores: en los alrededores de Satipo, en la parte inicial del río Perené (margen derecha), en el río Negro, en Kapiri, Sanibeni, Mazamari y San Ramón de Pangoa.

La faja citrícola mundial ocupa de una manera general, una franja que se extiende alrededor del Mundo, paralela al Ecuador y a  $35^{\circ}$  en ambas direcciones, o sea  $35^{\circ}$  de latitud norte y  $35^{\circ}$  de latitud sur.

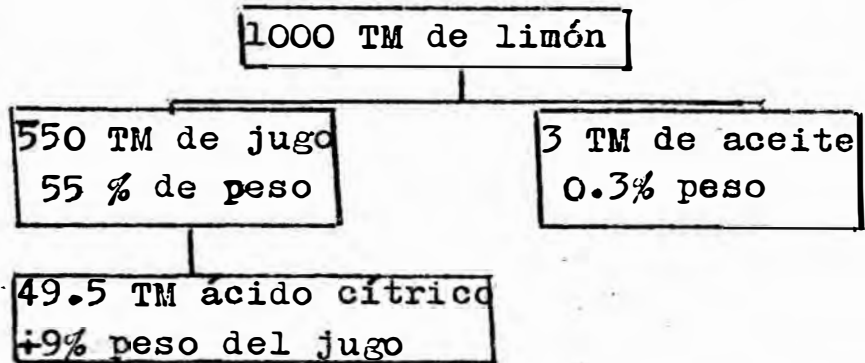
Existen zonas que debido a su medio ambiente particular permiten el cultivo de cítricos a mayores latitudes, ej.: la zona citrícola del Mediterráneo a  $44^{\circ}$ ,

de latitud norte.

1.2.3 Rendimiento de producción

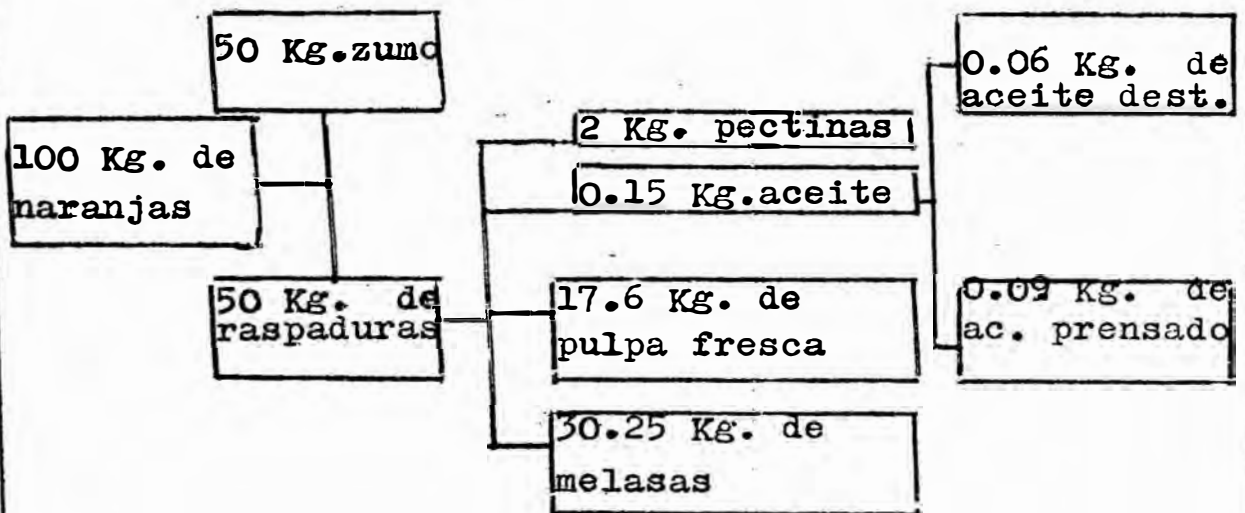
Cuadro 1.1

limón



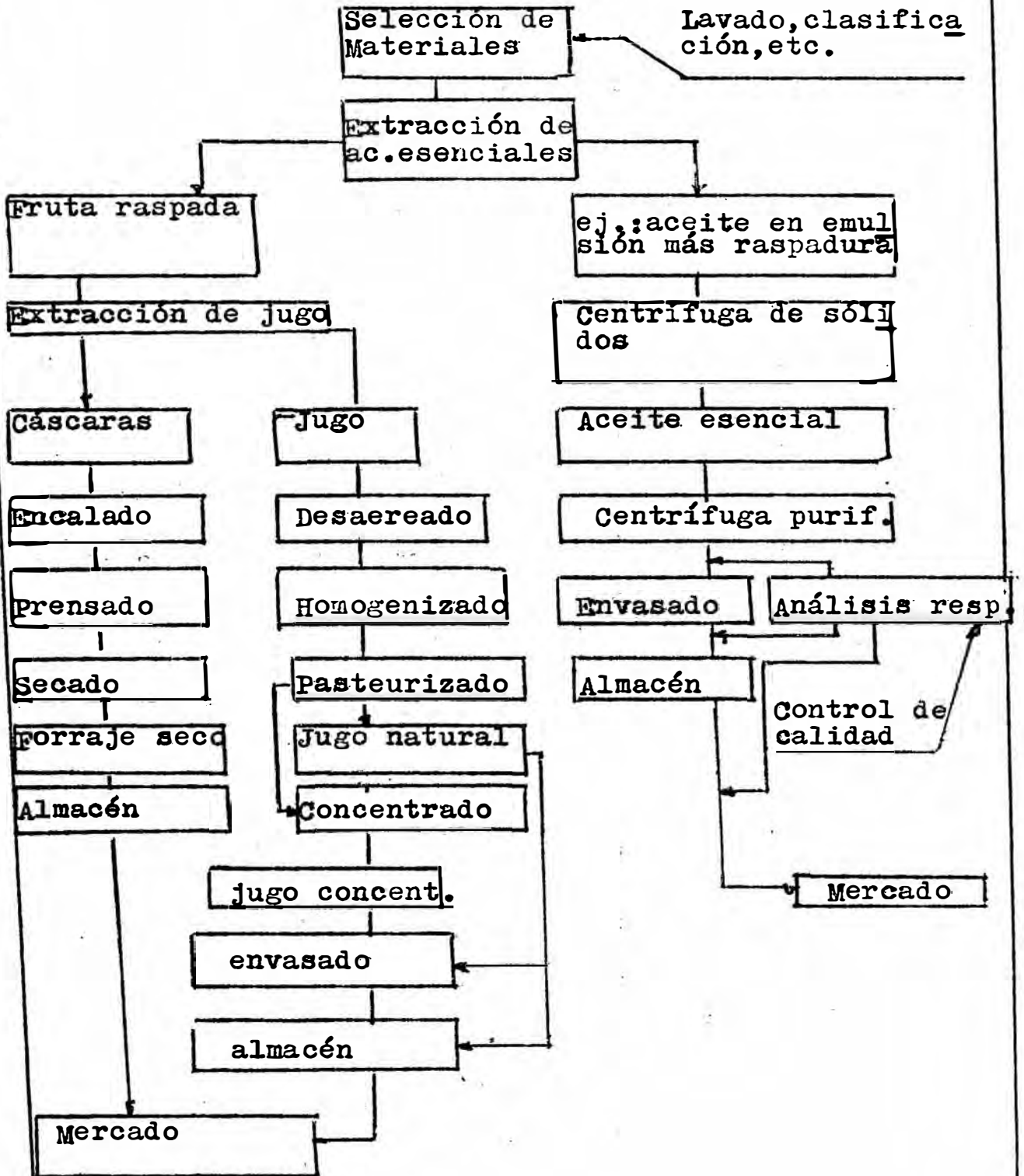
Cuadro 1.2

naranja



Cuadro 1.3

Procesamiento general de frutas cítricas



### 1.3 CARACTERISTICAS GENERALES

El limón sutil, *citrus aurantifolia* es, en orden de importancia para el país, la segunda fruta cítrica; el primer lugar lo ocupa la naranja dulce: *citrus sinensis*

A diferencia de la gran mayoría de las demás frutas industrializables, los cítricos son bastante complejos en su estructura y poseen una serie de membranas comparativamente gruesas, el flavedo, el albedo, las paredes loculares de los segmentos, la pulpa consistente de los sacos de jugos, y las semillas, cada una teniendo una composición y estructura diferente.

#### 1.3.1 Constitución de las frutas cítricas

Un corte transversal de una fruta cítrica revela - que está constituida de las siguientes partes (Ver fig.

3.1)

- a. epicarpio o flavedo, conteniendo sacos de aceite
- b. albedo o mesocarpio, fuente de pectina y derivados.
- c. endocarpio, contiene las celdas de jugo (carpelos)
- d. semillas.

EL EPICARPIO está cubierto de una delgada capa de estomata. Dentro de él están localizados irregularmente unos saquillos o glándulas llenas de aceite esencial. El flavedo recubre toda la fruta, contiene además materias colorantes, distribuidas en cuerpos pequeños llamados cromatóporos. Los saquillos de aceite están aislados formando cavidades herméticamente cerradas en donde son conservados y de los cuáles no pueden ser

extraído el aceite a menos que se rompa la envoltura de ellos.

EL MESOCARPIO o albedo es una capa blanca esponjosa y parenquimatosa, constituyendo el 20 a 60 % del total de la fruta. Cuando fresco contiene 75 a 80 % de agua, la materia seca está constituida de 44 % de azúcares ( en la fruta madura), 33 % de celulosa( incluyendo lignina y pentosanas) y 20 % de sustancias pécticas. Tiene una buena cantidad de ácido ascórbico (vitamina C).

EL ENDOCARPIO está constituido de segmentos o carpelos que tienen en su interior unas vejigas, en forma de gota, de paredes muy delgadas, multielulares que contienen el jugo. El color del jugo es verde amarillento para el limón, toronja y bergamota, y de naranja a rojo, para las naranjas y mandarinas. El color del jugo depende de los diversos pigmentos colorantes como el licopeno, y la caretona. En cuanto al sabor, es debido, a un conjunto de componentes volátiles y solubles en agua, los cuáles forman un aceite que constituye 4.4 partes por millón del jugo natural. La acidez se debe al ácido cítrico, y el sabor amargo a pequeñas cantidades de ácido carbónico, acético, láctico, clorhídrico y tartárico. También existen en el jugo: azúcares y pectinas solubles, dando éstas últimas una apariencia turbia al jugo. Además en los jugos cítricos hay enzimas y pequeñas cantidades de gases disueltos como anhídrido carbónico, oxígeno y también nitrógeno.

SEMILLAS situadas por lo general, en dos filas- en el interior del endocarpio, exactamente alrededor- del eje central, contienen gran cantidad de proteínas y un porcentaje relativamente alto de aceite que tie- ne interés comercial. Este aceite contiene un excesi- vo porcentaje de glicéridos líquidos y el de glicéri- dos sólidos en un valor inferior a 28 %. Los ácidos- grasos del aceite de semillas de agrios ,están consti- tuídos por<sup>(1)</sup> :

|                             |                 |
|-----------------------------|-----------------|
| <u>ácidos saturados (%)</u> |                 |
| palmítico                   | 20.7            |
| esteárico                   | 4.7             |
| araquidónico                | 0.9             |
| <u>ác. no saturados (%)</u> |                 |
| linolénico                  | 0.6             |
| linoleico                   | 36.5            |
| oleico                      | 36.6            |
| TOTAL                       | <u>1 00.0 %</u> |

### 1.3.2 El limón

Es un fruto de forma globulosa, relativamente muy pequeño, pues tiene un diámetro que varía de 36 hasta 42 mm. La corteza de alto contenido de ácido cítrico es lisa y brillante, siendo de un color verde amarillo cuando el fruto está maduro. Tiene un olor caracterís- tico y es rico en aceite esencial. La pulpa es rica en jugo de sabor intensamente ácido.

(1) Fuente: "La composición de alimentos peruanos"

A continuación se dan porcentajes de composición<sup>(1)</sup>  
del limón:

| <u>composición del limón:</u> | <u>%</u> |
|-------------------------------|----------|
| cáscara y esencia             | 37.65    |
| pulpa y jugo                  | 61.03    |
| semillas                      | 1.32     |

| <u>composición de la cáscara</u> | <u>%</u> |
|----------------------------------|----------|
| agua                             | 77.40    |
| aceite esencial                  | 1.05     |
| nitrógeno                        | 0.25     |
| cenizas                          | 0.40     |
| cáscara agotada                  | 20.90    |

| <u>composición de la pulpa</u> | <u>%</u> |
|--------------------------------|----------|
| agua                           | 88.00    |
| cenizas                        | 0.50     |
| azúcares invertidos            | 0.19     |
| nitrógeno                      | 0.60     |
| ácido cítrico retenido         | 0.20     |
| pectina                        | 0.85     |
| otros                          | 9.66     |

| <u>composición del jugo</u> | <u>%</u> |
|-----------------------------|----------|
| agua                        | 89.10    |
| materia volátil             | 0.10     |
| azúcares                    | 0.67     |
| ácido cítrico               | 7.78     |
| pectinas                    | 0.04     |
| otros                       | 2.31     |

(1) Fuente: "La composición de alimentos peruanos".



### 1.3.3 La naranja

El fruto es de forma esférica, por lo general , aunque en algunos casos se presenta achatada en los polos. La corteza es lisa, brillante, más o menos adherente a la pulpa, variando su color desde el verde hasta el amarillo subido, tendiéndose al rojo. El color de la pulpa varía también desde el amarillo característico hasta el rojo sanguíneo. Con respecto al jugo , es agrio o dulce, no faltando variedades que participan en ambos sabores. generalmente la pulpa tiene pepitas, aunque también las hay sin ellas, constituyendo una excepción.

Las composiciones presentadas a continuación han sido obtenidas al igual que el limón, de la misma fuente.

| <u>composición de la naranja</u>          | <u>%</u> |
|---|----------|
| parte comestible                          | 71.4     |
| parte no comestible                       | 28.6     |
| total                                     | 100.0    |
| <br>                                      |          |
| agua                                      | 83.4     |
| residuos                                  | 16.6     |
| <br>                                      |          |
| <u>composición de la pulpa de naranja</u> | <u>%</u> |
| proteínas                                 | 4.9      |
| grasa                                     | 1.1      |
| fibra                                     | 11.9     |
| extracto no nitrogenado                   | 12.5     |
| materia nutritiva digestible              | 69.6     |
| total                                     | 100.0    |

Constituyentes químicos de la corteza de naranja (%)

|                      |      |
|----------------------|------|
| agua de constitución | 79.7 |
| esencia              | 0.3  |
| azúcar               | 9.0  |
| celulosa             | 6.7  |
| sustancias pécticas  | 4.0  |
| almidón              | 0.3  |

## 2. ESTUDIO DE MERCADO DE LA NARANJA, EL LIMÓN Y SUS ACHOTES ESENCIALES

### 2.1 NARANJA Y LIMÓN

#### 2.1.1. Situación actual

De todas las frutas cítricas en el Perú, la mayor producción corresponde a la naranja. Según el Anuario Estadístico Agropecuario del año 1978, el total producido en el territorio nacional en naranja es de 172,114 TM, con un rendimiento promedio de 11,264 Kg/Ha, según los niveles dados en el Cuadro A.11 (Apéndice A). Junín y Lima, son los departamentos de mayor producción, alcanzando en conjunto el 47 % del total producido en el país.

Tanto la naranja con pepa( que en su gran mayoría provienen de la sierra y selva) y las naranjas sin pepa (provenientes de la costa), tienen como principal mercado el departamento de Lima. Esto trae consigo, que los productores de la selva y sierra, estando algo distanciados del principal mercado, se les presente una serie de problemas en la fase de venta lo cual ocasiona, que obtengan un menor precio por la fruta que producen, tal como lo indica el Cuadro A.11 (Apéndice A). El transporte y la conservación de las frutas, es su principal in

conveniente. Conforme pase el tiempo, se pronostica un incremento en la producción de naranjas (cítricos en general).

El limón, materia prima para obtener el aceite esencial de limón, es producido en cantidad apreciable en todo el territorio nacional, alcanzando una producción total de ( en el año de 1978) 65,960 TM, con un rendimiento promedio de 9962 Kg/Ha, de acuerdo a la distribución mostrada en el Cuadro A.12 (Apéndice A). Siendo los departamentos de Piura y Lambayeque, los primeros productores del país, con más del 60% de la producción total nacional.

#### 2.1.2 Oferta y demanda

Tradicionalmente, la producción nacional de éstos cítricos, ha cubierto satisfactoriamente la demanda interna, por lo que no se ha visto en la necesidad de recurrir a las importaciones, tal como se muestra en el Cuadro A.14. El mercado de consumo directo peruano es bajo. Sin embargo, sus valores de exportación, han disminuido en 14.71% y 50.5 %, durante los años de 1977 a 1978 para la naranja y limón, respectivamente.

Ecuador, aparece como el principal país importador (Cuadro A.13). Se estima que en el año de 1981, el Perú exportará alrededor de 73554 KR de naranja y 146838 KB de limón, tal como se muestra en los cuadros A.9 y A.10, éstas cantidades se verán afectadas por la industrialización de ambos cítricos.

Los países productores en Norte América son EE.UU. y México; en Centro América, todos en general igual que en Sud América.

## 2.2 ACEITES ESENCIALES DE LIMON Y NARANJA, NATURALES

### Y DESTERPENADOS

#### 2.2.1. SITUACION ACTUAL

Estos tipos de aceites esenciales naturales son importadas por firmas distribuidoras de productos químicos importados; generalmente son traídos a pedido directo de los consumidores y en cantidades mínimas.

Los principales consumidores en el Perú, son las fábricas de jarabes y concentrados de frutas que los utilizan en pastelería, y elaboración de bebidas gaseosas; luego los consumen los laboratorios farmacéuticos para la elaboración de medicinas, cosméticos y perfumes; también son usados en la fabricación de jabones, y en concentrados de bebidas gaseosas.

La producción de aceites esenciales desterpenados en el país, es nula según las investigaciones realizadas. En la actualidad, no existe ninguna industria que refine éstos aceites en escala comercial. La totalidad de los aceites utilizados son importados. En el cuadro A.15, se pueden ver las empresas nacionales exportadoras de aceites esenciales naturales.

Los aceites esenciales desterpenados tienen precios más altos que los naturales (Ver cap. 2.4.3), pero tienen mayor demanda en perfumería y cosméticos particularmente para extractos, productos higiénicos y lociones con bajo contenido de alcohol, en comidas concentradas, preservativos, mostazas y vinagres aromáticos, bebidas gaseosas, licores, confitería. Numerosas plantas embotelladoras nacionales, de bebidas gaseosas usan concentrados de éstos aceites.

## 2.2.2 OFERTA

### 2.2.2.1 Aceite esencial de limón

No existe oferta de ac. es. de limón desterpenado. Si bien es cierto, que en la actualidad existen plantas productoras-exportadoras del aceite esencial natural de limón, también lo es, que recientes cifras demuestran que la exportación, se ha reducido en un 6% (año 1978 se exportó 21025 KB) en base al año de 1976 (19870 KB) (ver cuadro A.7), proyectándose para el año de 1982 a 16440 KB. (Cuadro A.8).

En 1976, el 99.8 % de ac. es. de limón natural fue exportado a los EE.UU. y el 0.2% al Japón; mientras que en 1977, el 99.3 % se exportó a EE.UU. y el 0.7% correspondió a Ecuador. En 1978, el porcentaje correspondiente a los EE.UU disminuyó a 55 %, mientras que para el Reino Unido fue de 45 %. (Cuadro A.7)

Los principales exportadores (productores-exportadores) se sitúan fuera de Lima, sabiendo que el 65 % de ellos se encuentran en Lambayeque y el 35% se encuentran en Piura.

### 2.2.2.2 Aceite esencial de Naranja

No competimos en el mercado de aceites esenciales naturales de naranja, tampoco en el de refinados.

## 2.2.3 DEMANDA

### 2.2.3.1. Aceite esencial de limón ( desterpenado o no)

Los principales países importadores de aceites esenciales de limón, son : Alemania Occidental, EE.UU. Francia, Irlanda, Países Bajos, Reino Unido, Suiza (ver Cuadro A.2, apéndice A).

La importación de éste aceite, sigue una tendencia descendente con variaciones irregulares.

En 1978, el costo de la importación, alcanzó el valor de 1'072,211 ( \$ 10880), siendo EE.UU. y Francia los más importantes, con un porcentaje de 34.1 % y 45.5% respectivamente (importaciones totales).

En éste mismo año, el 2.5% del total de las importaciones, corresponden al ac. esencial de limón (1'672,054 soles) (Cuadro A.5). Se pronostica, un decremento en la importación para los próximos años; alcanzando un valor de 834 KB para el año de 1982, según el Cuadro A.6

A nivel de Grupo Andino, ninguno de sus países integrantes, le exporta al Perú aceite esencial de limón.

En el Cuadro A.16, puede verse , los principales productores y exportadores de éste aceite, al Perú.

#### 2.2.3.2 Aceite esencial de naranja(desterpenado o no)

Se consideran como mercados más importantes, los de siete países; Alemania Occidental, Brasil, Ecuador , Estados Unidos, Francia, Reino Unido, Suiza. En 1978 importaron 17332 KB (Cuadro A.1), equivalente a una cantidad de 3'358,547 soles.

Se estima una cantidad de 29232 KB para el año 1981 (Cuadro A.3). Dentro de la Comunidad Económica Europea (CEE), son : Alemania Occidental, Francia y Reino Unido quiénes importan ac. es. de naranja.

Entre los años de 1977 a 1978, se observa un decremento de 4.75% y 3.57% y un incremento de 0.1% dentro

de la importación total , para Alemania Occ., Francia y Reino Unido, respectivamente .

Dentro de éstos mismos años, Estados Unidos mostró un incremento de 30%, mientras que Suiza y Brasil un decremento de 0.25 % y 20.46% en importación respectivamente.

De acuerdo a los datos estadísticos recopilados, se puede observar que la demanda en el Perú, sigue una tendencia ascendente, con variaciones irregulares.

A nivel de Grupo Andino, Ecuador representó el 1% de las importaciones, en el año de 1977, con una cantidad equivalente a 180 KB ( 172,275 soles); sin embargo, para 1978, éste porcentaje desapareció totalmente.

Estadísticas del año 1978 (Cuadro A.5), demuestran que la suma ( de aceites esenciales en general) , en importación de aceites fue de 65'743,314 soles, de los cuáles el 5.1% corresponde al valor de la importación de aceite esencial de naranja (S/. 3'358,547), siendo Brasil y Estados Unidos los principales exportadores.

## 2.3 SUBPRODUCTOS TERPENICOS

### 2.3.1. OFERTA Y DEMANDA

Los subproductos terpénicos residuales de la destilación de aceites esenciales, son importados a España, E.E.U.U., Francia, Guatemala, Reino Unido; siendo E.E.U.U. , el principal país exportador.

En 1978, el total de las importaciones llegó a 5243, incrementándose su valor en 68%, con respecto a el año 1977 (Ver Cuadro A.4, Apéndice A).



Se ha estimado en base a datos estadísticos, que para el año 1981, se importará 5563 KB (Ver Cuadro A.6)

Actualmente, no se exportan terpenos, porque no existe ninguna industria que refine aceites esenciales a escala comercial, en el país; siendo la totalidad de ellos, aceites importados.

Entre las industrias usuarias, que demandan este producto, se encuentran las de bebidas gaseosas, que utilizan los terpenos como enturbiantes, industrias alimenticias, jabones.

## 2.4 ESTUDIO DE LA COMERCIALIZACION DE ACEITES ESSENCIA-

### 2.4.1. Procedimiento de compra

Salvo raras excepciones, las compras se hacen exclusivamente una vez que se aceptan las muestras de productos que se ofrecen.

Todos los compradores opinan que son pocas las perspectivas de que se cambie de proveedores ya conocidos, a otros nuevos. Si bien en principio, son los técnicos (perfumistas, químicos), de una empresa, quienes deciden si un nuevo producto ha de sustituir a otro conocido, la administración insistirá en que los inconvenientes que entrañe el cambio, se vean compensados por precios interesantes. La escasez de algunos aceites esenciales que se advierte ahora en el mercado, influyen en el interés de encontrar nuevos proveedores, pero por haber tenido experiencias poco satisfactorias con proveedores no tradicionales, vacilan en entablar

negociaciones con proveedores desconocidos, si éstos para empezar, no les dan la seguridad absoluta de que las remesas serán constantes y la calidad homogénea en estricta conformidad con la calidad convenida.

#### 2.4.2 política de compra

Como los precios de aceites esenciales suelen variar mucho, los compradores adquieren más de lo que de ordinario necesitan cuando los precios son convenientes. El procedimiento que se sigue, respecto de los distintos aceites, depende de su disponibilidad y de su precio. Un factor que hay que tener en cuenta, es el del tiempo que pueden conservarse tales productos.

Si bien, los aceites se dañan fácilmente por oxidación, es posible conservarlos hasta por un y dos años, envasándosele convenientemente.

Los importadores, suelen tener existencias importantes de aceites esenciales, no sólo para atender los pedidos urgentes de sus clientes, sino para prevenirse en lo posible, para las épocas de escasez.

Los compradores, tratan de satisfacer con antelación, las necesidades de su producción, por algún tiempo pero si los precios fueran bajos, podrían comprar más de lo que necesitan.

#### 2.4.2 precios

Varían, porque la oferta en los países de origen es a menudo irregular y suelen verse agravadas por la especulación, tanto en el plano de producción, como en el de comercio.

Además como el precio de los distintos aceites

esenciales varía según las cualidades propias de su origen, y su disponibilidad, los precios que se dan a continuación, son sólo indicativos, y han sido facilitadas por varias empresas comerciales nacionales;

#### CUADRO 2.1

|                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| Ac. Es. limón natural      | S/. 9230 /kilo  |
| Ac. Es. natural de naranja | S/. 2200 /kilo  |
| Ac. Es. limón 6x conc.     | S/. 16488 /kilo |
| Ac. Es. naranja 5x conc.   | S/. 9500 /kilo  |
| Ac. Es. desterp. limón     | S/. 46150/kilo  |
| Ac. Es. desterp. naranja   | S/. 11000/kilo  |
| terpenos de limón          | S/. 8560/kilo   |
| terpenos de naranja        | S/. 1566/kilo   |

#### 2.4.4 Embalaje

Para prevenir la descomposición de los aceites esenciales, hay que envasarlos convenientemente. Es preferible envasar los aceites en recipientes de vidrio, de hierro estañado o de aluminio de 5 a 25 Kg. , perfectamente sellados, para evitar la oxigenación. Los aceites en grandes cantidades se envasan en balones de 400 a 440 libras.

#### 2.4.5 Cotizaciones

Los precios se cotizan en dólares por Kg.

#### 2.4.6 Forma de pago

Esta se conviene en cada caso, pero se prefiere el pago contra presentación de documentos, y cuando no se conoce bien a los proveedores, el pago una vez recibidas y aprobadas las mercancías.

## 2.5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Las medidas recomendadas para el fomento de mercados de exportación de aceites esenciales, consiste en mantener:
  - a. Un abastecimiento regular
  - b. Calidad constante, aunque su variabilidad es debido a menudo, pero no siempre a la influencia del clima en la producción y recolección de materias primas.
  - c. Precios constantes
2. Para llegar al mercado, lo mejor es valerse de los comerciantes especializados, estableciendo de ser posible, relaciones personales con los compradores.
3. Como medidas que pueden contribuir a la comercialización eficaz de las exportaciones, teniendo en cuenta las diversas formas de integración horizontal y vertical del sector de ac. esenciales de algunos países, ej.: Guatemala, Italia, Francia, Bulgaria, estimamos que una combinación de éstas pueden dar mejores resultados. Ante todo, se debería crear - una sociedad de aceites esenciales, como una entidad autónoma, constituida por todos los productores y entre cuyas funciones figuraría:
  - a. Organizar servicios de crédito para que los productores puedan modernizar sus instalaciones de trabajo.
  - b. Prestar asesoramiento técnico a los productores.
  - c. Prestar asistencia en la adquisición de equipo,

maquinarias, plantas, abonos, disolventes, etc.  
d. Planificación y coordinación del suministro -  
de materia prima.

e. Centralización de la comercialización.

f. Comprobación de la calidad de las remesas que  
van a despacharse con arreglo a las especifica-  
ciones establecidas por ley, suelen ser su-  
ficientes la apreciación sensorial y el aná-  
lisis físico-químico, para la comprobación -  
será más eficaz por cromatografía gas-líquido.

g. Invitar a los inversionistas extranjeros a  
que ofrezcan capital y conocimientos técni-  
cos, participando en empresas mixtas y coor-  
dinar las actividades encaminadas con tal fin.

Consideramos como condiciones principales que se-  
deben reunir para lograr un mejor acceso al merca-  
do; de aceites esenciales;

a. Garantía de suministro ininterrumpido de  
productos de calidad buena y constante.

b. Precios estables

c. Buena disposición para comunicar regular-  
mente información de la situación de la o-  
ferta a cambio de recibirla de la situaci-  
ón de la demanda.

d. Respeto de las prácticas comerciales con-  
arreglo a las normas internacionales, es-  
pecialmente en cuanto a la conformidad de-  
mercancía con las muestras.

e. Respeto de las condiciones comerciales

convenidas o estipuladas en contrato.

f. Buena disposición para asumir una parte de las pérdidas resultantes de casos de fuerza mayor.

g. Buenos antecedentes financieros.

5. Todas las compras deben basarse en muestras del aceite, ya que la calidad es de primera importancia.

6. Una buena industrialización de los cítricos, absorbería los excedentes de la sierra y selva que no se pueden colocar en el mercado de consumo directo, debido al bajo consumo de cítricos en el Perú y a la falta de mercados, además de Lima. Se disminuiría así las cantidades de cítricos a exportar, y se crearían nuevas fuentes de trabajo. Además, nuestro territorio, por la posición donde se encuentra, presenta una naturaleza favorable para el desarrollo de frutas cítricas, principalmente la naranja y el limón, lo cual asegura una futura, próspera industrialización.

7. Debido a que la producción nacional de aceites esenciales de limón y naranja refinados es nulla, un abastecimiento de él, al mercado nacional, contribuiría a la independencia económica del Perú, evitándole egreso de divisas y aumento la calidad de sus productos.

### 3. ASPECTOS TEORICOS SOBRE ACEITES ESENCIALES NATURALES DE AGRIOS

#### 3.1 DEFINICIÓN

Para expresarnos con la mayor precisión, apelaremos a la Association Francaise de Normalisation (AFNOR) que designa como aceites esenciales a "los productos generalmente olorosos obtenidos , ya sea sometiendo al vapor de agua, vegetales o partes de vegetales, o bien al exprimir el pericarpio fresco de los frutos de los hesperidios" . Se habla todavía de esencia en el lenguaje corriente para designar extractos vegetales o animales líquidos y olorosos, pero la expresión - "aceite esencial" prevalece actualmente para destacar la materialidad y el carácter ligeramente viscoso de éstas sustancias. De hecho, ése término generalmente admitido se presta a confusión, puesto que los aceites esenciales no son, en modo alguno, materias grasas.

#### 3.2 LOCALIZACION Y TEORIAS DE FORMACION

Pueden contenerlos diferentes órganos de la planta. En los agrios, se les encuentra en las hojas, en las diferentes piezas florales, pétalos, estilo y estambres, y en la corteza de los frutos. El aceite e-

sencial está encerrado en bolsas pequeñas , llamadas glándulas de esencia e incluídas en los tejidos subepi dérmicos: tejidos palisádicos de las hojas, epicarpio de los frutos y tejidos adyacentes a la epidermis de los pétalos y del cáliz. Son visibles a simple vista sobre la corteza de los frutos, señalados por pequeñas depresiones de la epidermis que puede llegar a tener - 50 de ellas por cm<sup>2</sup>, y en la cara ventral de las hojas en forma de pequeñas puntuaciones claras.

Las glándulas esenciales se forman en su origen por la diferenciación de cuatro células poliédricas cuyos tabiques internos se separan para formar una bolsa central en la que segregan.

Estas células circundantes se modifican y se amoldan al tamaño de la glándula. Es todavía un problema el saber si los aceites esenciales se forman en las células epidérmicas, en algunas membranas resinógenas - no conectadas con el plasma, como sugirió Tschirch( año 1908), o si es el plasma de las células vivas el responsable de ésta secreción, como pensó Lehman Charabot (1918) y sus colaboradores, que hicieron un estudio especial de muchas esencias de cítricos. Ellos creen que en general, los aceites esenciales se mueven de un sitio a otro en el interior de la planta durante el proceso de crecimiento.

### EXTRACCION

#### 3.3.1. A partir de las hojas

El aceite esencial de la hoja, llamado esencia



de petitgrain, es extraído por destilación con vapor de agua. Las hojas son introducidas en alambiques de 1500 a 2000 litros de capacidad y sometidas directamente a una inyección de vapor de agua. Vapor y esencia son condensados por enfriamiento y se separan en depósitos de decantación llamados vasijas florentinas. El rendimiento frisa en un 2 por mil en peso.

Con las hojas del naranjo amargo, se produce en el sur de Francia, en Italia y en los tres países del Magreb un petitgrain de calidad diferente, ya que los naranjos amargos de éste país están hibridizados con naranjos. Además, la destilación no sólo abarca las hojas, sino también las ramas enteras, con su madera a menudo cargadas de frutos muy jóvenes del tamaño de guisantes, de donde el nombre de petit-grain (literalmente, grano pequeño).

### 3.3.2 A partir de las flores

El aceite esencial de flor, obtenido con el vapor de agua, recibe el nombre de esencia de nerolí. Las flores son metidas en el alambique con una vez y media su peso en agua. Flotan libremente y el calentado hasta la ebullición, practicado anteriormente con fuego directo, se realiza actualmente por inyección de vapor de agua. Si las flores fuesen destiladas con vapor seco como las hojas, la extracción sería incompleta porque los pétalos tenderían a aglomerarse y el vapor se crearía caminos diferentes através de la masa.

Las flores del naranjo amargo proporcionan un nerolí "bigarde" con un rendimiento del 1 por mil en peso. El agua de destilación, bien conocida bajo el nom

bre de agua de azahar , contienen en disolución ciertas fracciones del aceite esencial de la flor. La extracción por disolvente de estas fracciones da un concentrado llamado absoluta de agua de flor de azahar. Por extracción directa con disolvente de los pétalos de la flor, se obtiene una "concreta" cuyo olor se aproxima mucho más que el nerolí al olor natural de las flores. Con una extracción con alcohol se libera la concreta de las ceras que le dan su viscosidad y la absoluta de flor de azahar así obtenida es particularmente apreciada en perfumería por su olor intenso pero delicado.

El nerolí de naranjo amargo es producido principalmente en Francia, Italia y Túnez, y en menor cantidad en España, Argelia, Marruecos.

### 3.3.3 A partir de los frutos

Con la excepción de la esencia de lima destilada las esencias de frutos son obtenidas por medios mecánicos. Los procedimientos manuales, como el raspado de la corteza con cuchara en Guinea y el sistema de esponja y escudilla en Sicilia, tienen a desaparecer.

Los procedimientos mecánicos, muy numerosos, pueden ser clasificados en tres categorías, según actúen por deformación de la corteza, por presión o por abrasión.

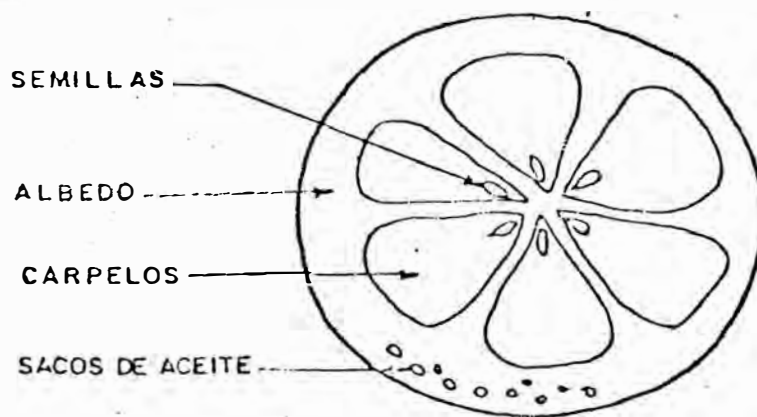
Las máquinas que proceden por deformación, como en el procedimiento de la esponja, tratan los casquetes de corteza procedentes de la extracción del zumo. Estos casquetes son impulsados a través de un pasillo ca-

da vez más estrecho, bajo la acción de violentos chorros de agua. Enrollados y doblados, sus tejidos superficiales son desgarrados y la esencia, liberada de su prisión celular, es arrastrada por el agua.

En las máquinas "Avena", el pasillo está delimitado por un tambor móvil acanalado que gira en el interior de un tambor fijo. En las "Speciale Indelicato", es una cadena sin fin lo que comprime los casquetes contra una pared fija acanalada. (Ver fig. 3.4)

Las máquinas que funcionan por presión tratan también los casquetes de corteza, pero son en éste caso - aplanadas o fragmentadas. La "Pipkin Roll" efectúa esta operación con la ayuda de dos cilindros acanalados que giran en sentido contrario y dejan entre ellos un espacio suficiente para que la presión ejercida haga - estallar las células de esencia sin triturar los tejidos de la corteza. También han sido utilizadas en Estados Unidos prensas de tornillo continuas, las "Screw Press", que impulsan los restos de corteza hacia el interior de un cono perforado donde un chorro de agua conduce la esencia a través de estas perforaciones. La más moderna de estas máquinas y la más común en las fábricas de zumos de agrios funciona también por presión-deformación. Se trata de la "F.M.C. in line". El fruto entero es apretado entre dedos metálicos y, mientras la esencia es arrastrada al exterior por un chorro de agua el zumo del fruto sometido a presión es aspirado por una cánula perforada hundida en su centro. (fig. 3.5)

Los procedimientos basados en la abrasión permiten tratar el fruto entero. La parte superficial de la



SECCION TRANSVERSAL DE LA NARANJA

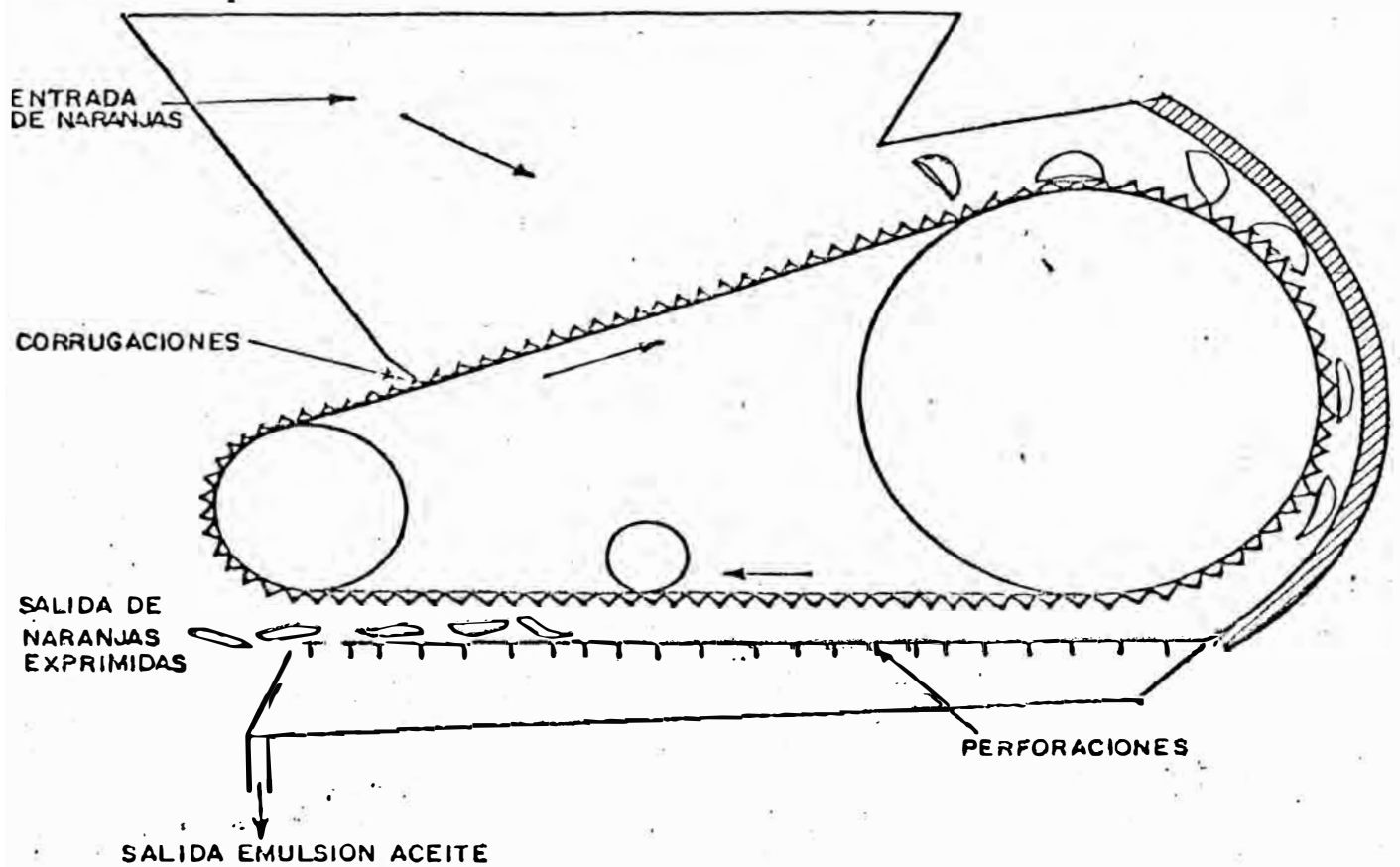


Fig. 31. - EXTRACCION DE ACEITES ESCENCIALES DE LA CASCARA VACIA

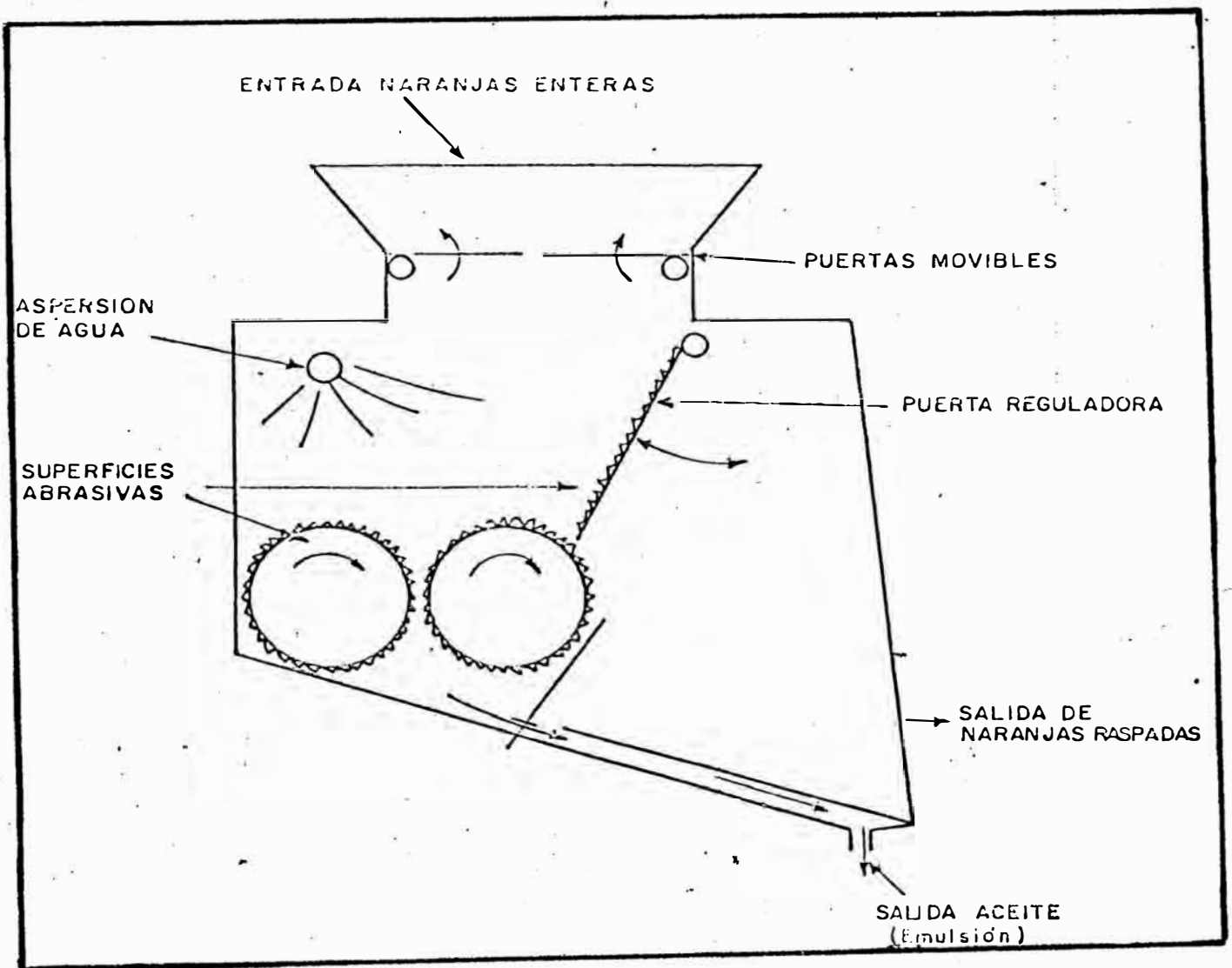


Fig. 32 - MAQUINA ESPECIAL - EXTRACCION SOBRE LA NARANJA ENTERA

corteza es rallada por frotamiento del fruto contra una superficie abrasiva. Entre las máquinas más conocidas - citaremos la peladora "Avena" en la que el fruto es proyectado contra un tabique circular tapizado con placas de vidrio o de acero inoxidable provistas de puntas.

La esencia extraída es arrastrada junto con los vestigios vegetales por un fuerte chorro de agua.

Los frutos pasan entonces sobre unos rodillos abrasivos a la peladora especial, la "Jafora", el extractor "Calvillo" se distingue por el hecho de que los frutos son rallados en seco y la esencia es recuperada por presión de las ralladuras en una prensa hidráulica. Sin embargo, hay que separarla de las aguas del prensado, y se obtiene entonces un aceite particularmente coloreado.

Los procedimientos con aguja son ligeramente distintos de los procedimientos por abrasión. En la máquina "Indelicato", los frutos son propulsados por sacudidas sobre una banda transportadora provista de puntas verticales de acero que atraviesan las glándulas de esencia del fruto.

El extractor "Ifac Schwob" deriva del procedimiento de la aguja en uso en España. Una punta cuidadosamente afilada recorre el fruto y traza un surco poco profundo pero suficiente para abrir las glándulas de esencia. Un movimiento de rotación rápida del fruto alrededor de su eje facilita la extracción al añadir la fuerza centrífuga a la presión natural existente en las glándulas. Ese extractor da una esencia de muy buena calidad con un rendimiento excelente, pero su capacidad

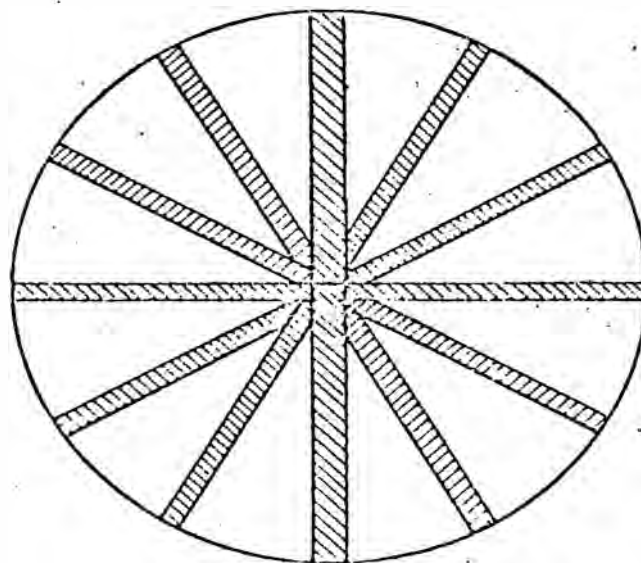
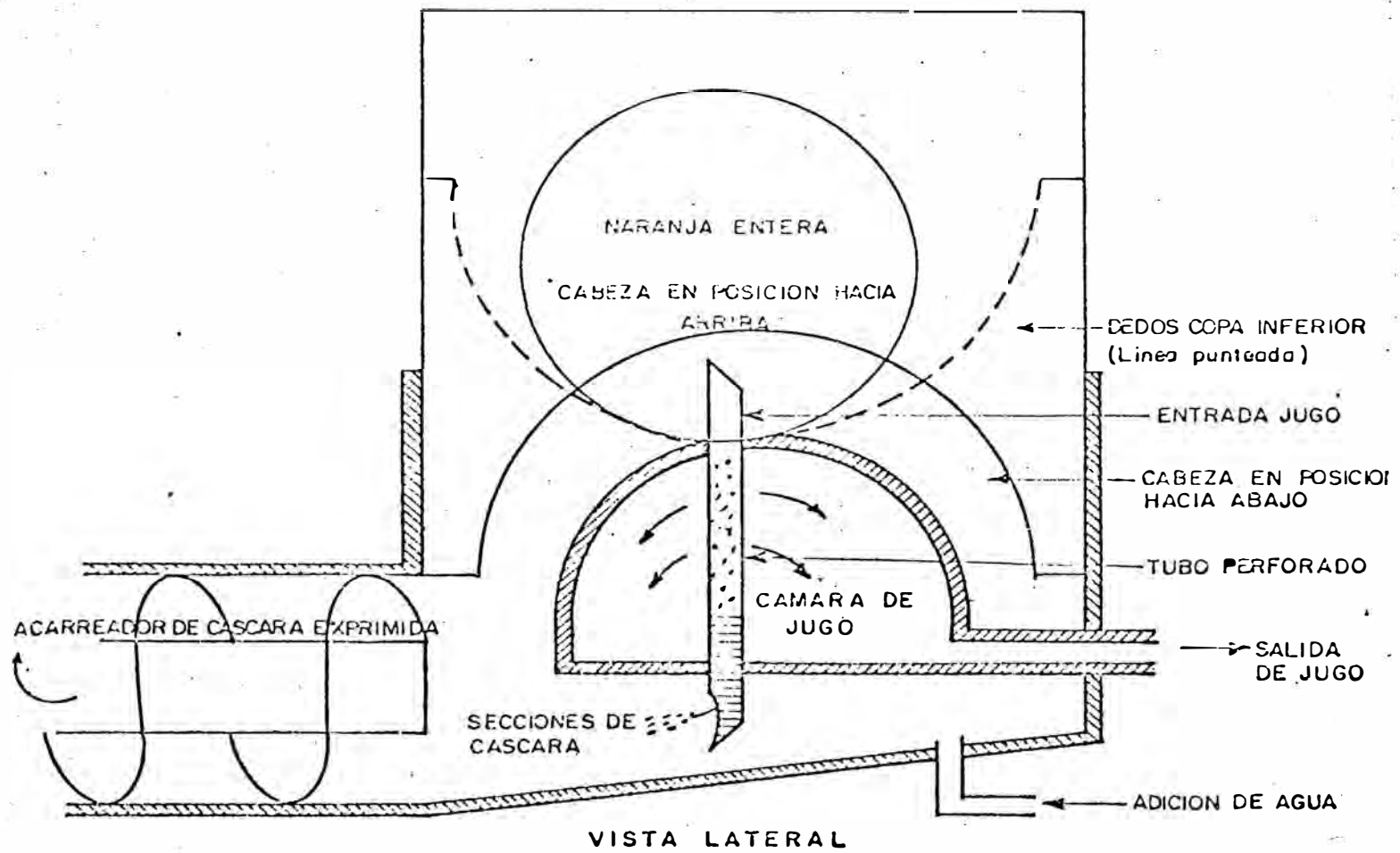
de tratamiento se mantiene dentro de límites artesanos.

La extracción de esencia de lima es un caso particular. Junto a la esencia de lima extraída en frío, por abrasión de la corteza, existe una esencia de lima obtenida por destilación. El fruto entero es triturado y la mezcla líquida resultado de ésta trituración, es destilada. A veces, el zumo de lima es recuperado, en cuyo caso es clarificado por decantación y sólo la capa de pulpas finas que se separa en la superficie es utilizada para la decantación.

Este procedimiento modifica profundamente la composición química de la esencia de lima, así como su olor. Casi siempre, las esencias de naranja, de limón o de pomelo son subproductos de la preparación de los zumos de agrios. Los tonelajes tratados y el valor de los productos son tales que no se busca un rendimiento óptimo y lo más corriente es que se obtenga 1 kilo de aceite esencial por tonelada de fruta. Estas esencias son extraídas por los países productores de zumos como Estados Unidos, países mediterráneos, Brasil, etc.

Se obtienen esencias de alta calidad con rendimientos del orden de un 5 por 1000 al trabajar frutos incompletamente maduros, en cuyo caso el zumo no es recuperado. Tal es el caso de la esencia de naranja de Guinea. Estas esencias son extraídas con cuchara o aguja. Es evidente, por último que el zumo del fruto no es recuperado cuando no es comestible, como ocurre con el naranjo amargo, la bergamota y la mandarina verde.

#### 3.3.4 ventajas al extraer por un proceso sobre la cara vacía



VISTA SUPERIOR DE LOS DEDOS

Fig 3.3. SECCION A TRAVES DE UN CUERPO DEL FMC EXTRACTOR (Tipo jugo)



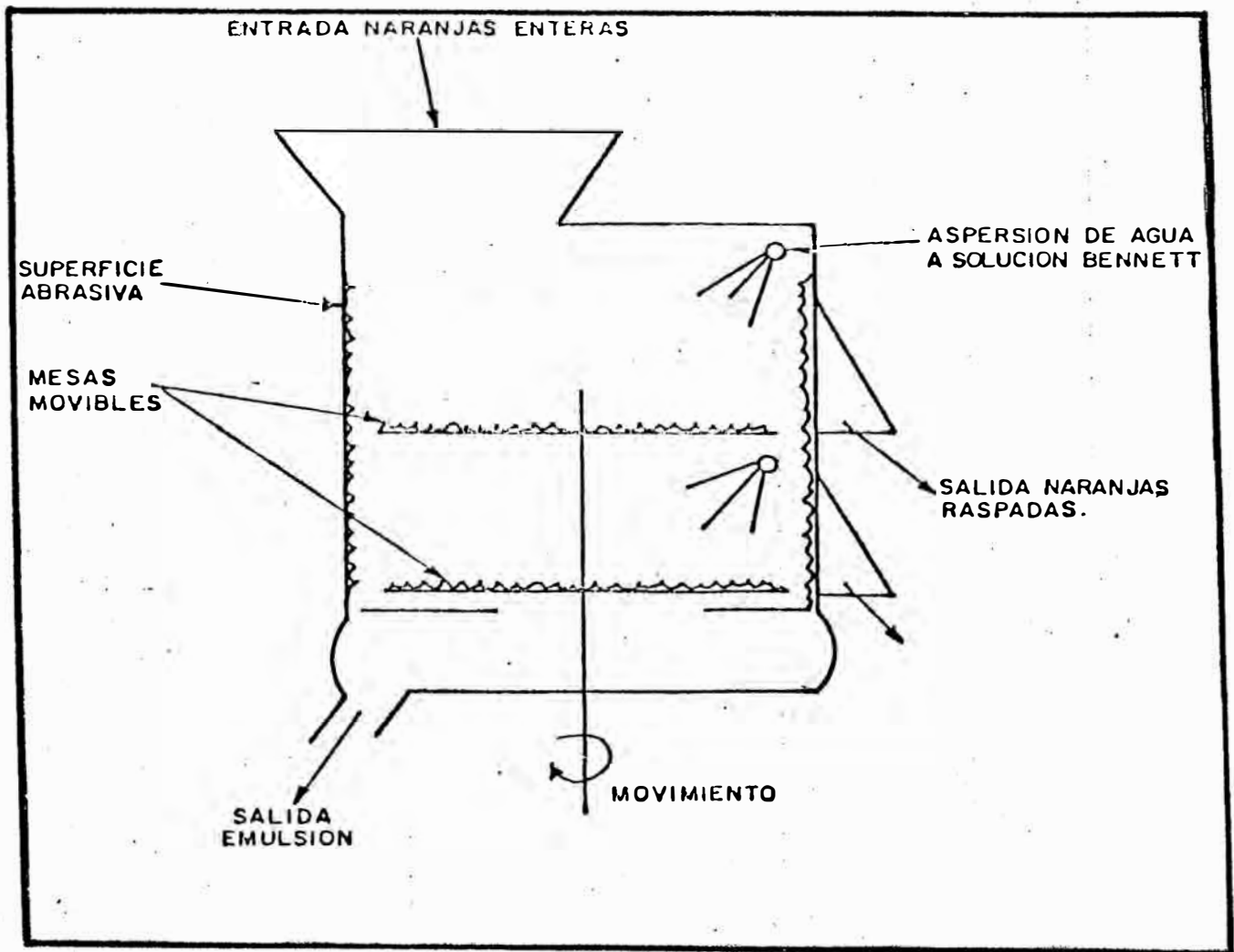


Fig. 3.4 LA MAQUINA AVENA DE EXTRACCION SOBRE LA NARANJA ENTERA

El jugo es más higiénico, habiendo sido extraído antes que la naranja sea sujeta a la solución que recircula usada para acarrear la emulsión de aceite. Estabilidad en el proceso de extracción sobre la fruta entera puede superarse, añadiendo un antiséptico a la solución recirculante y por un enjuagado de la fruta después que el aceite ha sido extraído pero antes que el jugo sea obtenido. (Ver fig. 3.1)

### 3.3.5 Ventajas de extracción por un proceso sobre la fruta entera

- a) el tratamiento de la fruta entera es un eficiente método de lavado sin importar el momento.
- b) es posible un mayor rendimiento
- c) el procedimiento permite un proceso continuo - automático.
- d) la fruta permanece intacta, sin embargo, las frutas enteras pueden ser separadas fácilmente de la fruta buena después del proceso.
- e) tanto si el fruto se prensa a mano sobre pías rotatorias como si se exprimiera mecánicamente cuando la esencia se ha extraído previamente, se evita que se mezcle con el fruto circunstancia favorable ya que dicha mezcla resulta perjudicial para la buena calidad del jugo.
- f) separación y clasificación del aceite cuando es extraído de la fruta entera es más fácil y más completo.

(ver fig. 3.2 )

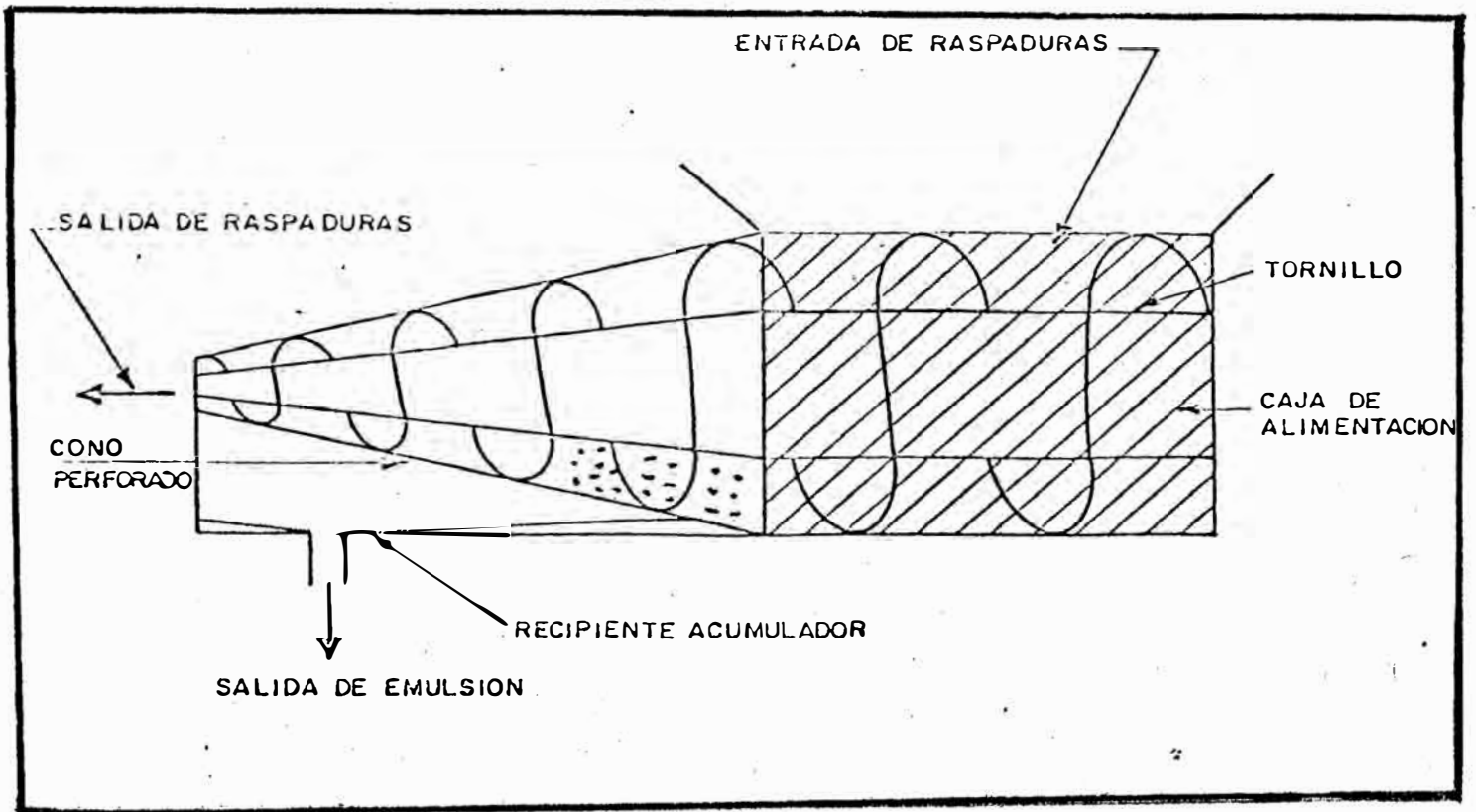


Fig. 3.5 - P & L PRENSA DE TORNILLO

### 3.3.6 Ventajas de extracción por combinación de los métodos anteriores

Food Machinery Corporation In-Line Extractor es una máquina que aplica éste método.

a) extracción simultánea del aceite y jugo, dón de éstas sustancias no llegan a ponerse en contacto uno con otro.

b) se realizan dos operaciones en una sólo máquina.

(Ver fig. 3.3)

### 3.4 ALMACENAJE Y TRATAMIENTOS

Una vez extraídos , los aceites esenciales de agrios pueden ser conservados por lo menos un año, con la condición de observar unas reglas estrictas de envasado y almacenaje. Conviene ante todo, evitar la acción de aire, del agua, y de los oxidantes en general, á sí como de la luz. Para las cantidades pequeñas de a aceite esencial se utilizan unos recipientes de vidrio de color obturados por tapones de vidrio o de coréno recubiertos por una capa inatacable, Para cantidades importantes, se emplean bidones o barriles de hierro estañado, galvanizados o barnizados en su interior.

El aceite esencial filtrado y, si presenta un as pecto turbio, convenientemente desecado sobre sulfato sódico, debe llenar por completo al recipiente. El almacenaje se efectúa en lugar fresco, con una temperatura constante.

Con la condición de observar éstas normas sencillas, cabe evitar el empleo de los antioxidantes.

Antes de su utilización, las esencias de los agrios suelen ser sometidos a la desterpenación.

#### 3.4.1. Antioxidantes para aumentar la estabilidad en el almacenaje

Lakritz (1943) encontró que la hidroquinona era un buen anti-oxidante y una mezcla de aceite de germen de trigo e hidroquinona era aún mejor.

Flores y Morse (1952) encontraron que el ácido nordihidroguarético (NDGA) y el propil galato eran efectivos en la protección del aceite de naranja a la oxidación. Kenyon y Proctor (1951) encontraron que el alfatocoferol era más efectiva que el NDGA o el propil galato.

Gearhart, Stuckey y Sherwin (1951) observaron la efectividad del hidroxianisol butilado (BHA) y el hidroxitolueno butilado (BHT), ambos fueron muy efectivos siendo algo mejor el BHA. La concentración necesaria de éstos dos antioxidantes es de 0.005-0.02 % .

En el uso de anti-oxidantes el problema de la toxicidad debe ser considerado muy cuidadosamente debido a que el aceite de naranja es ampliamente usado como agente saborizante. Además el anti-oxidante no debe tener sabores objetables por si mismos.

#### 3.4.2 Materias de empaque para productos terminados

Para envasados de esencia: tambores de hierro es tañado, de aprox. 50 galones. Para aceite esencial, se presentará en tambores de ésta capacidad, tanto para el mercado nacional como para el internacional.

(Ver cuadro 3.1)

CUADRO 3.1

| Aceite esencial usado                    | anti-oxidante                                  | cantidad                                 | duración | Observaciones  |
|--|--|--|----------|--|
| Aceite de naranja obtenido por expresión | (a) bencil parahidroxi benzoato                | 0.1 de 1%                                | 6 meses  | Muestra ligeramente mejor que la muestra controlada              |
|  | (b) bencil parahidroxi benzoato                | 1/20 de 1%                               | 6 meses  | Muestra mejor que la no tratada. No tan buena como 0.1 de 1%     |
|  | (c) hidroquinona                               | 1/50 de 1%                               | 6 meses  | Mejor que la controlada, color más oscuro, olor aún persistente. |
|  | (d) hidroquinona                               | 1/20 de 1%                               | 6 meses  | Mejor que (c), más oscuro, mejor olor                            |
|  | (e) hidroquinona                               | 1/10 de 1%                               | 6 meses  | Muy bueno, mejor que (c) y (d), mejor color                      |
|  | (f) hidroquinona y aceite de germen y de trigo | 1/100 de 1% de cada uno                  | 6 meses  | El mejor de todos, semejante a la primera muestra.               |
| Aceite de limón obtenido por expresión.  | a) hidroquinona                                | 1/50 de 1%                               | 6 meses  | Se preserva pobremente el aceite                                 |
|  | b) hidroquinona                                | 1/20 de 1%                               | 6 meses  | Mejor olor que a y aún mejor que la controlada                   |
|  | c) hidroquinona                                | 1/10 de 1%                               | 6 meses  | Muy buena preservación, olor fuerte                              |
|  | d) hidroquinona                                | 1/10 de 1% HQ                            | 6 meses  | Mejor de todos - aceite parece muestra bastante fresca.          |
|  |  | 1/10 de 1% de aceite de germen de trigo. |          |  |

Fuente: Florasynth Laboratories

por Dr. William Lakritz

### 3.5 COMPOSICION

La complejidad de la composición de los aceites esenciales es debido a la excreción o a la secreción de productos formados en los numerosos procesos metabólicos que tienen lugar en la planta.

Los aceites esenciales contienen, por tanto, numerosos constituyentes que se cifran en varios cente'nares por esencia y pertenecientes a las diversas series químicas: serie alifática con los aldehídos y los alcoholes de  $C^6$  a  $C^{12}$ ; serie aromática con el p, cimeno, el metilantranilato y las cumarinas; serie terpénica, sobre todo con los terpenos, terpenoides y sesquiterpenos.

Ciertos aspectos de la biosíntesis de los aceites esenciales todavía no están claramente elucidados. La ubicación de las glándulas induce a pensar que la formación de la esencia se realiza en las regiones de actividad fotosintética.

De hecho, el origen de los compuestos de la serie alifática se halla en el metabolismo de los ácidos grasos, y la de los compuestos de la serie aromática en el metabolismo de los glúcidos. Las vías metabólicas de los terpenos todavía se hallan supeditadas a discusión y han sido propuestos varios esquemas que se apoyan en la regla isoprénica.

Actualmente predominan dos hipótesis. La primera vía parte del acetylcoenzima A, pasa por la formación de unidades en  $C^5$ , isopentenilpirofosfato y dimetilalil pirofosfato, para desembocar en el geranyl pirofosfato

para los carbonos en  $C^{10}$  y en el farnesilpirofosfato para los sesquiterpenos. La otra vía parte de un aminoácido, la leucina, y se reúne con el primer esquema al nivel del beta-hidroxi-beta metilglutarilácido, , fase intermedia de la formación del isopentenilpirofosfato.

Los factores genéticos intervienen en la elaboración de los diversos constituyentes de la esencia; cada especie y cada variedad presentan unas características propias y se concibe que la taxonomía de los agrícos pueda ser abordada por el estudio químico de los aceites esenciales. En una misma planta, la composición de la esencia es específica del órgano del que es extraída. Las esencias de hojas, de flores, y de frutos difieren entre sí de modo notable. La formación de la esencia, en la proximidad de la epidermis, expone a ésta a los efectos climáticos, que de hecho, provocan variaciones de composición no despreciables.

Finalmente, interviene también la edad de los órganos. Se observan cambios importantes en el curso del desarrollo del fruto. Las esencias de los frutos muy jóvenes son ricas en linalol, y las de los frutos maduros contienen mayor cantidad de limoneno.

Charabot creía que, con el paso del tiempo, se producían reacciones químicas en las glándulas de esencia, y edificó una teoría sobre la esterificación de los alcoholes, con la que explicaba la formación de acetato de linalilo en las hojas y los frutos del bergamota.

Actualmente, se cree que la evolución de la compo



sición química de la esencia en los órganos de la planta se debe más bien a variaciones cuantitativas en la biosíntesis de tal o cual constituyente.

Los aceites esenciales contienen compuestos poco estables que son transformados o degradados en el transcurso de la extracción o del almacenaje. La hidrodestilación es responsable de numerosas transformaciones del nacimiento de nuevos compuestos que no existían en la esencia original. En medio acuoso, el acetato de linalilo es hidrolizado y se convierte en linalol, por cuya razón las hojas de naranjo amargo deben ser destiladas con vapor seco; el limonero es degradado y se convierte en terpineol y en cineol.

Esta reacción se produce igualmente, en frío, en los zumos de naranja conservados durante un tiempo excesivo y produce una cierta aspereza. Bajo la influencia de la acidez del zumo de lima y del calor, el citral es degradado en un 80 % y aparecen constituyentes nuevos: p.cimeno, terpineol, cineol y furfural.

Las esencias extraídas por disolventes o por rallado en frío de las cortezas, sin adición de agua, son las que sufren menos modificación.

A continuación, se sintetizan y clasifican los constituyentes químicos de los aceites esenciales, de la siguiente manera:

(los ejemplos que se dan, son los más representativos de cada grupo)

## 1) HIDROCARBUROS

### A) Hidrocarburos alifáticos

a) Parafinas: (C<sub>n</sub> H<sub>2n+2</sub>), ej: n-heptano

b) Olefinas (C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub>): ej. octileno

c) Terpenos olefínicos (C<sub>n</sub> H<sub>2n-4</sub>): beta-myrcene

### B) Hidrocarburos aromáticos

ejemplo: Naftaleno(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), estireno(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)

### C) Terpenos cíclicos (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)

(a) terpenos monocíclicos: limoneno(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)

(b) terpenos bicíclicos: terpineno(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), canfeno

### D) Sesquiterpenos (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>)

(a) sesquiterpenos alifáticos: sesquicitronelo

(b) sesquiterpenos monocíclicos: bisaboleno

(c) sesquiterpenos bicíclicos: cadineno

(E) Diterpenos: canforeno (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>)

## 2) ALCOHOLES

### A) Alcoholes alifáticos

(a) alc. alif. saturados: ej: alc. metílico(CH<sub>3</sub>OH),  
alc. etílico(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), n-butil alcohol(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH)

(b) alc. alif. no saturados: ej. linalol, geraniol, nerol  
con la misma fórmula(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O), citronelol(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O)

### B) Alcoholes terpénicos cíclicos

### C) Alcoholes sesquiterpénicos

a) alc. sesq. alifáticos

b) alc. sesq. monocíclicos

### D) Alcoholes aromáticos

### 3.) ALDEHIDOS

#### A) Aldehídos alifáticos

- a) ald. alif. saturados: citral (  $C_{10}H_{16}O$  )
- b) ald. alif. no saturados: citronelal  $C_{10}H_{18}O$

#### B) Aldehídos terpénicos cíclicos

#### C) Aldehídos aromáticos

### 4) CETONAS

#### A) Cetonas alifáticas

- a) cetonas alif. saturadas: metil heptenona  $C_8H_{14}O$
- b) cetonas alif. no saturadas

#### B) Cetonas terpénicas cíclicas

#### C) Cetonas sesquiterpénicas

### 4. FENOLES

### 5. ACIDOS

#### A. Acidos alifáticos

- a. Ac. alif. saturados: n-caprílico  $C_8H_{16}O_2$
- b. ác. alif. no saturados

#### B. Acidos aromáticos

### 6. ESTERES

#### A. Esteres alifáticos

#### B. Esteres terpénicos

#### C. Esteres aromáticos

### 7. LACTONAS

### 8. ESTEREOPTENOS

Semejantes a ceras. Ej: citropteno, bergapteno, de fórmulas  $C_{11}H_{10}O_4$  y  $C_{12}H_8O_4$  respectivamente.

En el Apéndice A., Cuadro A17, y Cuadro A18, se muestran los componentes que casi siempre aparecen en un aceite esencial de limón y de naranja, que son característicos.

### 3.6 CALIDAD DE LOS ACEITES ESENCIALES

Una esencia poco conocida en el mercado y que , a pesar de presentar una calidad aceptable, presente una característica no habitual, será pagada a un precio muy inferior ya que numerosos usuarios la rechazarán. El mantenimiento y desarrollo de una producción de aceite esencial sólo pueden quedar asegurados, si para unos tonelajes de suficiente importancia, es posible garantizar a los compradores una calidad definida, homogénea y constante. Para buscar éste resultado, es preciso tomar ciertas medidas y determinar los medios apropiados para ponerlas en práctica. Apriori hay tres puntos que llaman la atención: la aplicación de las técnicas de producción, la calidad intrínseca de los aceites esenciales y el control de los productos

#### 3.6.1 Calidad intrínseca de las esencias

Si las modalidades de extracción pueden tener una influencia importante sobre la calidad de los productos acabados, el factor base determinante sigue siendo el valor de la materia prima empleada. Los elementos analíticos referentes a la calidad de las esencias han sido definidos con carácter internacional y son objeto de normas cuya lista aparece en el Cuadro A.19( Apéndice A).

La calidad de una misma esencia es susceptible de variaciones según varios factores:

- a) las condiciones ecológicas(climáticas)
- b) las épocas de tratamiento
- c) las variedades, clones o terrenos utilizados.

d) la fase de maduración de los frutos durante la recolección.

e) el estado sanitario de los frutos.

Por lo tanto, es preciso efectuar un muestreo minucioso en las plantaciones existentes y poner especial cuidado a la constitución de nuevas plantaciones para no incurrir en el riesgo de la producción de unas esencias de calidad inferior.

### 3.6.2 El control de los productos

Estos controles de la calidad deberán ser ejercidos posteriormente a diversos niveles, por una parte en el terreno y en transcurso de la producción, y por otra parte en la última fase, es decir, en la venta cuando los países productores dan salida a las esencias. Las muestras obtenidas durante los controles -- serán analizadas y , según los resultados, se extenderá un certificado de conformidad con las normas, o bien un certificado de "calidad" para los lotes de buenas constantes físico-químicas. Este dispositivo dará , por una parte, la posibilidad de eliminar los lotes defectuosos y de garantizar con ellos a los compradores un cierto nivel de calidad, al mismo tiempo que se les informa con precisión acerca del valor de los productos comercializados; por otra parte, el certificado de conformidad o de calidad constituirá una verdadera garantía de origen que protegerá a los productores contra el fraude, que consiste en vender bajo una denominación conocida unas esencias de origen indeterminado y de una calidad mediocre, cuando no mala.

La institución de éste último control, que asegure -

tanto a los compradores como a los productores una estabilidad cierta del producto, es una necesidad imperiosa y su aplicación, cualquiera que sea la forma de explotación prevista, debe ser considerada como insispensable para asegurar el futuro de la producción.

El control ha de ser efectuado del modo siguiente : el servicio competente deberá poseer una "Sección de Aceites Esenciales", que se encargará de reunir las mues-tras de todos los barriles destinados a la exportación. Antes de reunir las muestras, los barriles deben ser agitados para mezclar bien su contenido y evitar-el fraude; siempre es posible añadir agua a la esencia pues ésta última flotará por ser más ligera y, si la-muestra es tomada de la superficie, será imposible detectar el fraude.

Todos los barriles destinados a la exportación-deben ser almacenados en aduana. El ingeniero encargado de los análisis y de las investigaciones deberá estar muy al corriente de las cuestiones de aceites esen-ciales, pues, si bien los caracteres químicos de una-esencia son importantes, hay el aspecto y el olor de ésta que también constituyen parte importante en el -valor del producto. Por lo tanto, el olfato del inves-tigador es un complemento indispensable para sus concimientos de química. Todas las posibilidades futuras de una producción de esencias de agrios se hallan con-dicionadas, ante todo, por la creación del instrumento de apreciación, es decir, por la determinación objetiva de la calidad. Por lo tanto, los esfuerzos prin-cipales deben centrarse en éste punto.

CUADRO 3.2

ACEITE ESENCIAL DE LIMON.

| Características físicas y químicas               | AFNOR<br>Limon Italiano   | Sindicato de la grasa                                 | Marca de calidad.<br>Norma propuesta               |
|--|---|---|--|
| Aspecto  | líq.límpido móvil, puede enturbiarse por enfriam.                             | líq.a veces con sólido                                | líq.a veces con un poco de sólido.                 |
| Color  | amarillo claro a amarillo verdoso claro, que recuerda el pericarpio de limón. | amarillo verdoso a verde de carácterístico del fruto. | amarillo verdoso a verde característico del fruto. |
| Densidad relativa a 20/20°C                      | 0.852-0.858   | 0.849-0.855   | 0.850-0.855  |
| Indice de refracción a 20° C                     | 1.474-1.476   | 1.473-1.476   | 1.473-1.476  |
| Desviación polarimétrica a 20° bajo 1 dm.        | +57° - +65°   | +59° +70° 2   | +59° - +67°  |
| Residuo de evaporación                           | 1.5-3.5   | -   | 1.5-3.5  |
| Indice ácido                                     | < 1.5   | -   | < 1.5  |
| Constituyentes carboniles expresados en citrol % | 3-5   | 2.2-4.2   | 2.0-4.5  |

### 3.6.3 Elementos que permiten la definición de una marca de calidad

En la elección de un elemento que permita la definición de una marca de calidad para los aceites esenciales, se tendrán en cuenta exigencias del mercado internacional, pero también características particulares de los aceites esenciales conocidos.

Las exigencias del mercado internacional vienen definidas por las recomendaciones de la International Standard Organization (ISO), por las normas de la Association Francaise de Normalization (AFNOR), y por las normas establecidas por el Syndicat National des Fabricants et Importateurs d'Huiles essentielles et Produits aromatiques naturels de Grasse, también en Francia.

Posteriormente, las normas pueden ser modificadas si los datos del laboratorio revelan unas constantes diferentes. Estas normas son :

- a) Aceite esencial de limón (véase Cdo. 3.2 y 3.3)
- b) Aceite esencial de naranja dulce, de mandarina y de pomelo (véase Cdro. 3.4)

La producción de éstas esencias es reducida, hasta el punto de que actualmente apenas resulta posible establecer las normas específicas.

### 3.7) Factores que afectan la cantidad de aceite de las cáscaras

Según Kirchner(1957) , la cantidad de aceite de las cáscaras de las frutas cítricas ha sido determinado comercialmente muchas veces, pero expresada como tantas libras por tonelada no tiene ningún valor, por



### CUADRO 3.3

#### ACEITE ESENCIAL DE LIMÓN (FARMACOPEA EE.UU (1957))

Descripción : color amarillo pálido o amarillo intenso, o amarillo verdoso. Olor y sabor característico.

Solubilidad: soluble en 3 volúmenes de alcohol

Densidad relativa a 20 / 20° C : 0.849-0.855

Índice de refracción ( 20° C) : 1.4738-1.4755

Rotación óptica a 20 °C : 57° - 65.6°

(tubo de 1 dm)

Contenido de aldehídos(citral%) : 0.5 % -5 %

Residuos de evaporación : 1.5-3.5 %

### CUADRO 3.4

#### ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

(Farmacopea EE.UU(1957))

Descripción: color intenso, amarillo anaranjado o anaranjado profundo, olor y sabor característico de la parte externa de la cáscara fresca de naranja dulce.

Solubilidad se mezcla con alcohol deshidratado y con bisulfuro de carbono. Se disuelve en igual cantidad de ácido acético glacial.

Densidad relativa 20° C /20° C 0.842-0.846

Índice de refracción ( 20° C) 1.4723-1.4737

rotación óptica (20 °C) 94° - 99°

(tubo 1dm)

Contenido de aldehídos en citral % 0.3-5 %

Residuos de evaporación: 1-4 %

que la cantidad varía con el tamaño de la fruta usada para la extracción y con el método de extracción.

### 3.7.1) Métodos de extracción

Kesterson y Hendrickson (1953) reportan la siguiente producción por TM de cáscara obtenida por 4 métodos diferentes:

| CUADRO 3.5                  |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Método de extracción        | Producción (lbs. ac./TM cásc.) |
| 1)Extractor Frase Brase     | 9.70                           |
| 2)FMC Whole Fruit extractor | 7.00                           |
| 3)Prensa cónica             | 4.90                           |
| 4)Extractor Pipkin          | 1.85                           |

Estos resultados indicativos desde que los rendimientos son afectados por las condiciones bajo las cuáles la máquina es operada. Bartholomew y Sinclair (1946) realizaron en California, estudios para determinar la influencia del tamaño de la fruta en el rendimiento de aceite. Realizaron varias pruebas y separaron las muestras en frutas grandes y chicas.

Según el Cuadro 3.6, se puede apreciar que en la expresión del rendimiento de los aceites esenciales, se observa una dificultad, mientras que por ejemplo, para la fruta grande se obtenía un mejor rendimiento por cada 100 cm<sup>2</sup> de cáscara; no sucediendo así cuando se refiere a (libras / ton. fruta). Esto se debe de que-

a pesar de que las frutas chicas poseían menor cantidad de aceite por unidad de área, en una tonelada de frutas existe mayor cantidad de cáscara si son más chicas, y por ende, mayor volumen de aceite por unidad de peso. Es por ésta razón que existe una seria dificultad para apreciar en forma correcta un rendimiento de los aceites en extracciones comerciales.

CUADRO 3.6

Cantidades relativas de aceites en las cáscaras de frutas grandes y chicas de naranjas Valencia

| Tamaño de fruta | Prom. del área-sup. por fruta cm <sup>2</sup> | Rendimiento ml. por cada 100 cm <sup>2</sup> de cáscara | Prom. de ac. (lb/ton.fru.) |
|-----------------|---|---|----------------------------|
| Fruta grande    | 152.9   | 0.93  | 14.1                       |
| Fruta pequeña   | 103.0   | 0.90  | 15.9                       |

Otro factor influyente que afecta el rendimiento en las condiciones de dureza, firmeza o flacidez en que se encuentran las cáscaras de las frutas es el momento de extracción.

Una cáscara nueva producirá menos aceite que una cáscara firme y de dureza normal, la madurez y el tiempo entre la cosecha y la extracción afecta el rendimiento.

3.7.2) Madurez de los frutos

La Face(1961) en estudios realizados en Califor-

nia encontraron que el % de aceite en relación con el peso de la fruta decrecía conforme la fruta maduraba .

CUADRO 3.7

RELACION ENTRE LA MADUREZ DE NARANJA Y % ACEITE

| Mes de cosecha | Peso promedio de fruta en grs. | Contenido de aceite (%) |
|----------------|--------------------------------|-------------------------|
| Noviembre      | 80.5                           | 0.686                   |
| Diciembre      | 82.0                           | 0.672                   |
| Diciembre      | 87.5                           | 0.664                   |
| Enero          | 109                            | 0.623                   |
| Enero          | 130                            | 0.580                   |
| Enero          | 121                            | 0.599                   |
| Febrero        | 145                            | 0.663                   |
| Febrero        | 133                            | 0.538                   |
| Febrero        | 183                            | 0.523                   |
| Marzo          | 173                            | 0.442                   |
| Marzo          | 185                            | 0.454                   |
| Marzo          | 191                            | 0.364                   |

3.7.3) Medio Ambiente

Se han realizado experimentos para determinar la influencia del medio ambiente, en el rendimiento. Se obtuvo resultados en naranjas Valencia, el contenido de aceite es mayor en fruto del interior de California- que en fruta provenientes en zonas cercanas al mar, promediando 1.44 ml/ 100 cm<sup>2</sup> para fruta del interior y - 0.94 ml para fruta costera.

3.7.4) Variedad y parte de la fruta

Sinclair y Barthalomew dedujeron la influencia - de la variedad. Mientras que para las valencias, el - promedio de rendimiento del aceite era de 1.10 ml por

100 cm<sup>2</sup> de cáscara, para las Navel era de 0.52 ml/100 cm<sup>2</sup>. Durante los estudios realizados por los dos científicos mencionados anteriormente, dedujeron también que la mitad inferior de la fruta, tenía mayor cantidad de aceite que la mitad superior.

### 3.8 PROPIEDADES Y APLICACIONES

se resume en lo siguiente:

Como saborizante( de uso general)

- Preparados farmacéuticos
- Pastelería , perfumería
- Bebidas gaseosas
- Postres de gelatina
- Extractos, colonias, lociones
- Caramelos, helados, etc.

El frescor del limón pone una nota agradable en las lociones y los aerosoles. Además, la esencia del limón tiene la propiedad de disimular los olores amina dos, de dónde su empleo en la preparación de desodoran tes. Los aromas alimentarios han adquirido impulso en fecha más reciente. El aroma es preparado mediante la vado del acéite esencial con alcohol diluído; se tra ta en cierto modo, de una solución hidroalcohólica de aceite esencial desterpenado. Los aromas alimentarios perfuman las bebidas dulces, jarabes, galletas y cier tos manjares ligeros. En farmacia, su misión suele con sistir en disimular el sabor desagradable en un medi camento.

#### 4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE ACEITES ESENCIALES

Los fines principales que se persigue, cuando se analiza un aceite esencial natural o desterpenado, son:

PRIMERAMENTE, establecer si el aceite está adulterado (práctica común, en vista del elevado costo de muchos de éstos productos).

SEGUNDO, evaluar la calidad de un aceite no adulterado.

TERCERO, obtener una íntima relación entre el sabor de los aceites y su composición química.

Rara vez se utiliza el análisis para identificación, puesto que ésta es establecida generalmente por el examen de su aroma.

Es posible por medio de un examen de las fracciones oxigenadas y carbonadas, tomar una decisión en cuanto a la autenticidad y frescura de un aceite.

Con el advenimiento de las técnicas cromatográficas y cromatografía de gases, la investigación de los constituyentes secundarios de un aceite, se hace posible. Junto a la fracción cromatográfica de gases, la espectroscopía de infrarrojo puede ser usada para los propósitos de identificación. Bernhard y Lund, usaron

la técnica para identificar los terpenos que ellos aislaron y Casu usó la espectroscopía de IR como un método para detectar la adulteración de los aceites de limón.

El propósito de éste capítulo es de documentar acerca de la examinación de aceites esenciales cítricos ya sea mediante métodos : físicos, químicos y organolépticos (4.1,4.2,4.3); como por otros análisis mucho más exactos que dan información detallada sobre el aceite (4.4,4.5,4.6, 4.7,4.8 , 4.9).

Estos métodos son parcialmente incorrectos o muy caros, por consiguiente, tienen sólo valor limitado para examinaciones de laboratorio.

A continuación, se describen las diferentes técnicas de análisis:

#### 4.1 Análisis Preliminar

consiste en la observación de la apariencia del aceite. Un estudio del aroma ( y en algunos casos del sabor) ayuda al descubrimiento de la adulteración y a juzgar de la calidad debe hacerse la comparación con un aceite de alta calidad y de reconocida pureza.

#### 4.2 ANALISIS ORGANOLEPTICOS

El estudio del aroma y del sabor sugiere con frecuencia la presencia de adulterantes, que puede ser confirmado por ensayos especiales.

Inversamente, los adulterantes indicados por el análisis pueden ser confirmados por el estudio del sabor; éstas pruebas organolépticas son probablemente el único método satisfactorio para percibir la nota de

"quemado" resultante de impropia destilación y para ligera alteración en ciertos aceites.

#### 4.3 ANALISIS FISICO-QUIMICOS

El análisis de un aceite esencial, comprende la determinación de la densidad (  $15^{\circ}$  /  $15^{\circ}$  C ó  $20^{\circ}$  /  $20^{\circ}$  C ) rotación óptica ( temp. ordinaria), solubilidad a  $20^{\circ}$  C, en alcohol diluído o de concentración determinada (90%, 80%, 70%, 65%, 60%, 50% ), y el índice de refracción a  $20^{\circ}$  C

También se ejecutan pruebas especiales según el aceite que se está ensayando (contenido de ésteres, contenido total de alcoholes, punto de congelación, residuo de evaporación, contenido de aldehídos, etc.)

Mediante la comparación de éstas cifras analíticas , con los resultados de análisis anteriores y con los datos publicados, el químico obtiene frecuentemente indicación de la pureza del aceite. La adulteración burda se descubre ordinariamente en ésta comparación. La relación entre las propiedades químicas y físicas es muy reveladora, pero la interpretación requiere considerable experiencia.

Las cifras analíticas obtenidas en una mezcla tan compleja como un aceite esencial, rara vez representan los porcentajes reales de los componentes. Así en la determinación de los ésteres, todo material saponificable se calcula como éster, pero las cifras obtenidas son valiosas para fines prácticos. Con todo, en éste campo de la química, es de máxima importancia seguir rígidamente un procedimiento dado si se han de obtener resultados reproducibles que tengan significación práctica.



#### 4.3.1. Densidad relativa ( $20^{\circ}$ / $20^{\circ}$ C)

Es la relación entre la densidad del aceite esencial al  $20^{\circ}\text{C}$  y la del agua destilada, a la misma temperatura. Se usan densímetros o picnómetros para su medición.

#### 4.3.2. Índice de refracción a $20^{\circ}$ C

Es la relación del seno del ángulo de incidencia al seno del ángulo de refracción de un rayo luminoso de longitud de onda determinada, que pasa del aire a la esencia mantenida a una temperatura constante. Este índice, es una medida de la cantidad de compuestos terpénicos que se hayan en el aceite, ya que éstos disminuyen al índice de ref. de la sustancia, y por consiguiente, al separarlos del aceite, se aumenta el valor del mismo.

#### 4.3.3 Rotación óptica a $20^{\circ}$ C

Es el ángulo sobre el cual gira el plano de polarización de la luz cuando ésta atraviesa cierto espesor de aceite esencial en condiciones determinadas.

Es un índice de la cantidad de isómeros ópticos que posee una sustancia. Se mide con el polarímetro. Las moléculas no simétricas son las que presentan éstos isómeros ópticos, en los aceites esenciales, los compuestos terpénicos son los que presentan este tipo de isómeros, ya que al medir la rotación óptica de los aceites refinados; éste es menor que el de los aceites originales. Las reglas para la medición, depende del tipo de polarímetro usado.

#### 4.3.4 Solubilidad en alcohol

Se realiza en alcohol diluido o de concentración determinada de 90%, 80%, 70%, 60%, y 50%. Cuando el aceite está más concentrado, es más soluble en alcohol, es decir, la solubilidad da un índice de la calidad del aceite. La esencia de limón, tiene un índice de solubilidad definido, que varía con la calidad de limones.

El ensayo sirve para descubrir alteraciones que se hacen presentes con la aparición de sustancias que se separan pasando al fondo o a la superficie de la solución de esencia.

#### 4.3.5 Residuos de evaporación

Es un importante criterio de pureza, determina el % de aceite que no es volátil a 100°C. Un bajo valor sugiere la posibilidad de la adición de terpenos, u otros constituyentes volátiles, un alto valor puede indicar la adición de materiales extraídos como: resinas, aceites fijos, o sesquiterpenos de alto punto de ebullición. En el caso de aceites rectificados, un valor alto puede indicar impropia o carencia de rectificación, o polimerización debido a la edad o almacenaje inapropiado.

#### 4.3.6 Determinación de ésteres

Desde que la mayoría de ésteres se encuentran como constituyentes normales de los aceites esenciales es importante la consideración de ésta propiedad. El éster, también puede ser expresado por el número de éster, que está definido como el número demiligramos-de base, requerido para saponificar los ésteres presentes en 1 gramos de aceite.

El número de éster es especialmente conveniente cuando el éster presente en el aceite es desconocido, desde que el conocimiento del peso molecular del éster no se requiere. Son frecuentemente usados para aceites que contienen muy pequeñas cantidades de éster.

#### 4.3.7 Porcentaje de aldehídos y acidez

Se utiliza el método de clorhidrato de hidroxilamina, que ofrece la ventaja de una muy rápida ejecución. El % de aldehídos es expresado como citral, que es un compuesto derivado de los alcoholes primarios.

#### 4.4 CROMATOGRAFIA DE GASES

El equipo necesario es un cromatógrafo de gases.

Un integrador eléctrico es necesario en la evaluación. Este método se basa, en que los aceites cítricos, usualmente contienen una gran cantidad de trazas de constituyentes, además de los principales (70-90%). Estas trazas son muy importantes para la pureza de la prueba. Los puntos de ebullición de 130-300°C de las sustancias a ser separadas, necesitan una programación de la temperatura hasta un mínimo de 200°C. Las sustancias menos volátiles, serán removidas a través del calor con una temperatura de columna de 250°C. Esto sin alta evaporación es garantizado principalmente con un relleno no polar. Con éste relleno de las columnas, las sustancias son detectadas aproximadamente en la secuencia de sus puntos de ebullición, aparte de una buena separación de la fracción de hidrocarburos. Para propósitos de chequeo debiera ser usada (nitrilo-silicio-caucho). Hasta ahora, las columnas macro-capilares, sólo han sido hechas de cobre, siendo éste el motivo de que ellas, no puedan ser-

usadas continuamente sobre 180° C. Las columnas Micro Golay (Perkin Elmer), no son ideales para análisis de trazas, ellas son a menudo, difíciles de manipular, y con incremento de temperatura, son sólo adecuadas para un lento ascenso de temperatura y por lo tanto, se requiere un gran tiempo para completar el análisis.

Aún así, en casos especiales, se pueden obtener separaciones excelentes en éstas columnas, particularmente si esta directamente apareado a un espectrómetro de masa. Las columnas rellenas, son preferibles para los propósitos mencionados en el principio.

La longitud de la columna debería ser seleccionado, de acuerdo a la exactitud requerida, los requerimientos de tiempo son directamente proporcionales.

Para separaciones de rutina, una columna de vidrio de 2 mts. de longitud, con bajo revestimiento es conveniente. El programa de temperatura ha separado, los terpenos con bajo punto de ebullición y elude los componentes sesquiterpenos. Los constituyentes de este grupo son característicos para varios aceites y por consiguiente, muy importante para el ensayo.

Para obtener, la actuación óptima del aparato de separación usado, un tipo de aceite cítrico, i.e. aceite de naranja debería ser inyectado, los componentes de aquellos tienen que ser separados con la ayuda del flujo del gas transportador y el programa de temperatura. El efecto de separación puede ser juzgado por el número y la altura de varios picos, como se puede observar en las figuras 4.1 y 4.2. (Ver Apéndice A figs. A1. y A2 )

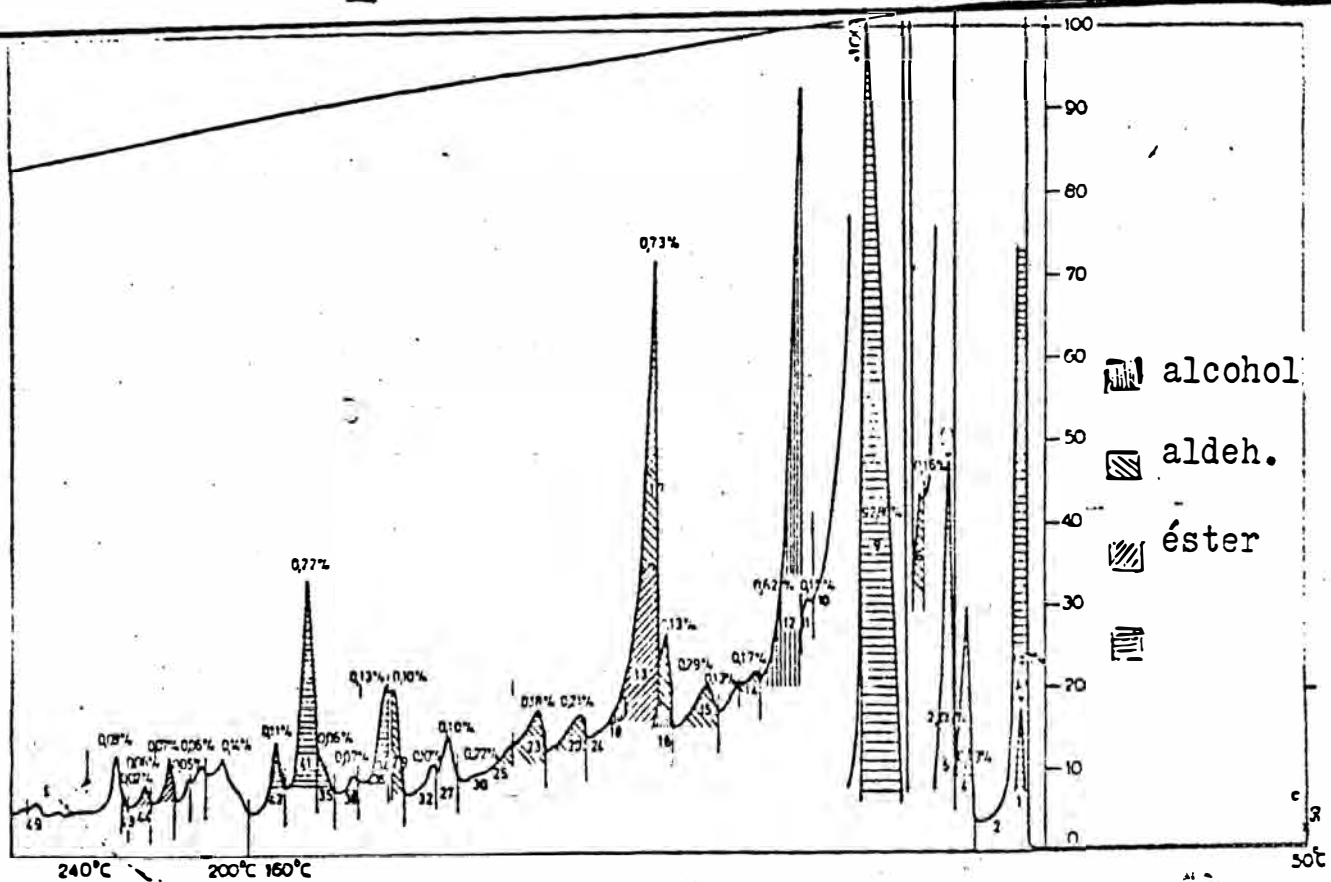


Fig. 4.1 Perkin Elmer, 1 $\mu$ l aceite de naranja (Valencia Florida)  
2m columna, 62S 5.57 Silicon. Temp. 50° a 160°C con  
Sensitividad II-1, Nitrógeno 25 ml/min.

Fuente Lab. de Aromachemie, Aufsess (Alemania)

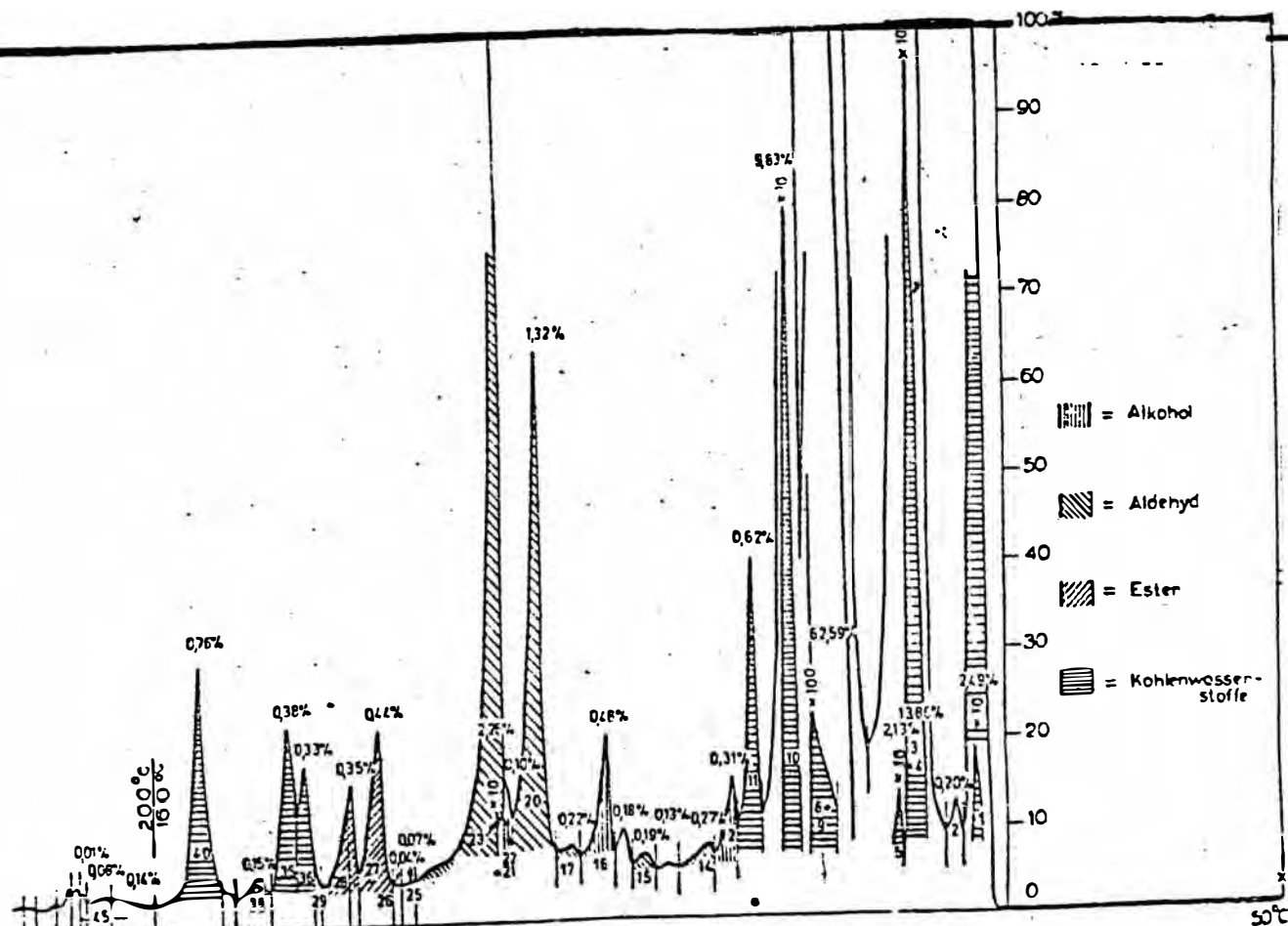


Fig. 4.2  $200^{\circ}\text{C} \times 160^{\circ}\text{C}$  Perkin Elmer, 1  $\mu\text{l}$  Ac. limón italiano, 2 m column 62 S 5-57 Silicon, Temp.  $50^{\circ}$  a  $160^{\circ}\text{C}$  con  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  Sensitividad II-1, nitrógeno 25 ml/min.

Fuente : Lab. de Aromachemie, Aufsess (Alemania)

#### 4.5 CROMATOGRAFIA DE COLUMNA EN SiO<sub>2</sub> (por separación)

##### Método

Aceite cítrico, separado sobre 1 columna de SiO<sub>2</sub> activa

lavado con pentano

eluido con metanol,  
aislado

↓  
TERPENOS: cromatografía  
de gas de terpenos

TERPENOIDES: C.G. de terpenoi  
des

comercialmente aprovechables

↓  
Separación por destilación

MONOTERPENOS  
punto de eb.  
a 80° C

SESQUITERPENOS  
a 130° C, 1 torr

PARAFINAS  
residuo

La identificación de los cromatogramas de gas ,  
es hecho de acuerdo al método infrarrojo.

#### 4.6 METODO DE ADICION

Con una micro-jeringa, es un pequeño tubo de en-  
sayo, mezclar 80 ml. del aceite cítrico, con aproxima-  
damente el doble de la cantidad estimada de los compo-  
nentes buscados. No más que cuatro componentes deberí  
an ser usados para cada cromatografía gas-líquido, con  
puntos de ebullición bastante separados.

Entonces , el aceite cítrico, se adiciona hasta -  
completar el 100 % , lo cual puede ser hecho rápida y -  
limpiamente por inyección. La evaluación matemática de  
la cromatografía gas-líquido, produce además datos para

la identificación de los diversos componentes en el aceite.

#### 4.7 IDENTIFICACION USANDO ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La identificación de una sustancia con infrarrojo está asegurada, si los picos están completamente separados. Este método, es usado particularmente, cuando, debido a la carencia de materiales de ensayo, el "Método de adición", no puede ser usado. Los espectros infrarrojos son aprovechables, en un amplio rango de sustancias conocidas.

Unos rápidos análisis de infrarrojo de aceites cítricos puede hacerse para una primera y rápida inspección. Esto se hace como sigue:

Comparando el espectro del constituyente principal limoneno, del aceite de limón, con otros constituyentes interesantes, tales como  $\gamma$ -terpineno, p-cimeno y así sucesivamente. Habrán bandas, las cuáles no serán cubiertas por limoneno, y son así usables para análisis. Un aceite cítrico, puede ser analizado, con el método anterior, y la mayor parte de los constituyentes pueden ser establecidos, cualitativa y cuantitativamente. Otros aceites cítricos, pueden ser similarmente analizados, como las condiciones suministradas (temperaturas, flujo de gas transportados, etc.) son exactamente las mismas, el tiempo de retención de los constituyentes serán también los mismos. El oscurecimiento y la transmisión de los cromatogramas gas-líquido, pueden ser útiles. Los compuestos constituyentes esperados, pueden ser establecidos por uso de literatura a



propiada o tablas. Para un examen superficial, la simplificación puede ser llevada, tan lejos, que la comparación de los valores de retención y las tablas son su ficientes y sólo los nuevos componentes que aparecen, estarán sujetos al análisis, de acuerdo al método de adición.

Si el material a ser analizado, no es un aceite cítrico normal, sino un aceite cítrico concentrado, o un producto diluido, tal como esencias terminadas, la concentración como un todo, y también la de los componentes individuales pueden variar. La evaluación aritmética de la C.G.L. dará la mejor información acerca de la concentración de todos los compuestos aromáticos.

Como en el caso de cromatografía de gases, fue en contrado que el aceite integral( aparte de proporcionar una medida cuantitativa de citral) y las fracciones de compuestos carbonados, dieron espectros los cuáles fueron de poco valor de diagnóstico, dando el último un espectro tipificado para la impureza limoneno. La fracción oxigenada dio por otra parte, un espectro de mucho mayor valor, un espectro típico para una fracción de aceite natural, siendo éste presentado en la fig. 4.3 y fig. 4.4.

La parte mas interesante del espectro es la región de 8-9 u; la fig. 4.4 representa la porción de un espectro típico de la fracción oxigenada de un aceite de limón siciliano. Los principales cambios en ésta región son indicios de un cambio en el balance de los compuestos oxigenados, particularmente ésteres. Desde que éstos son a menudo de gran importancia para el sabor, una

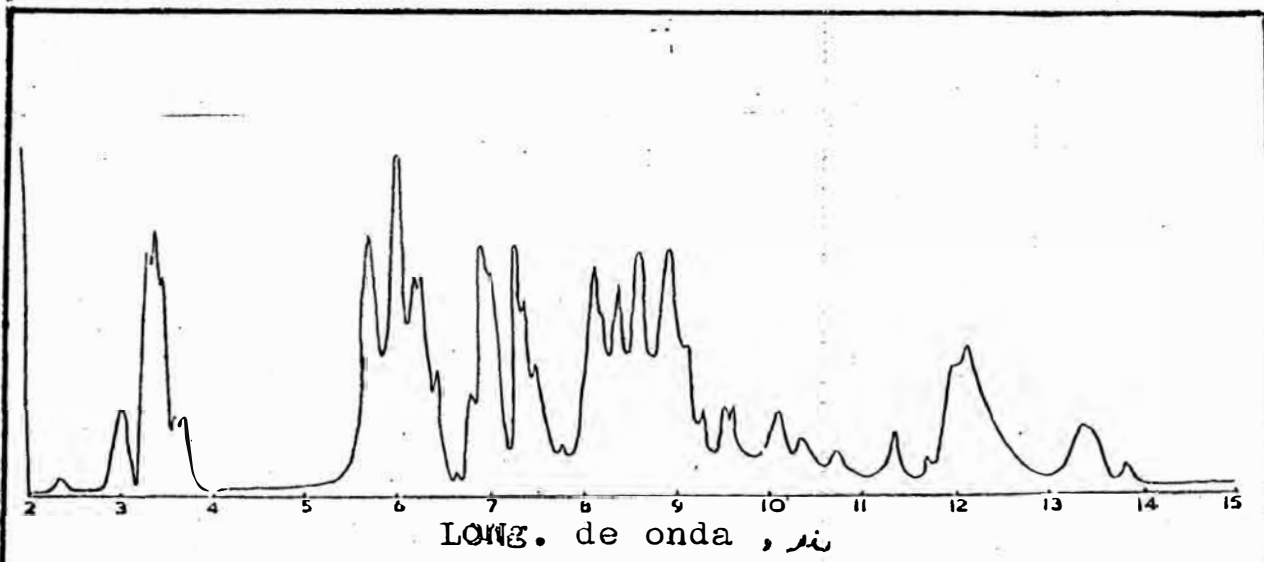


Fig. 4.3 Espectro infrarrojo de frac.oxig. de ac. limón siciliano

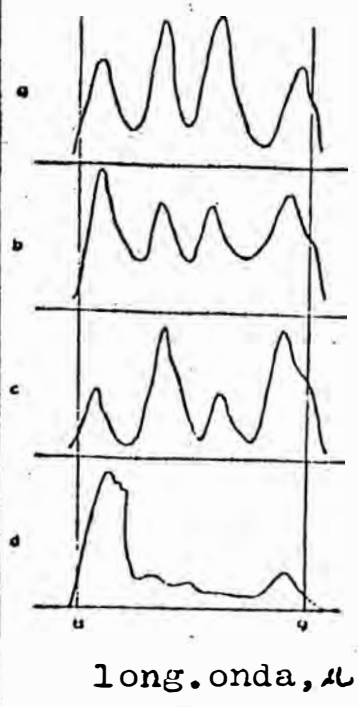


Fig. 4.4 Esp.infrarrojo; 8-9  $\mu$  región; frac.oxig.de varios ac. limón;

- (a) aceites aceptables
- (b) aceites variables
- (c) ac. no aceptables
- (d) ac. adulterados.

Fuente J. Sci. Food Agric., 12, investig. por Howard & Slater

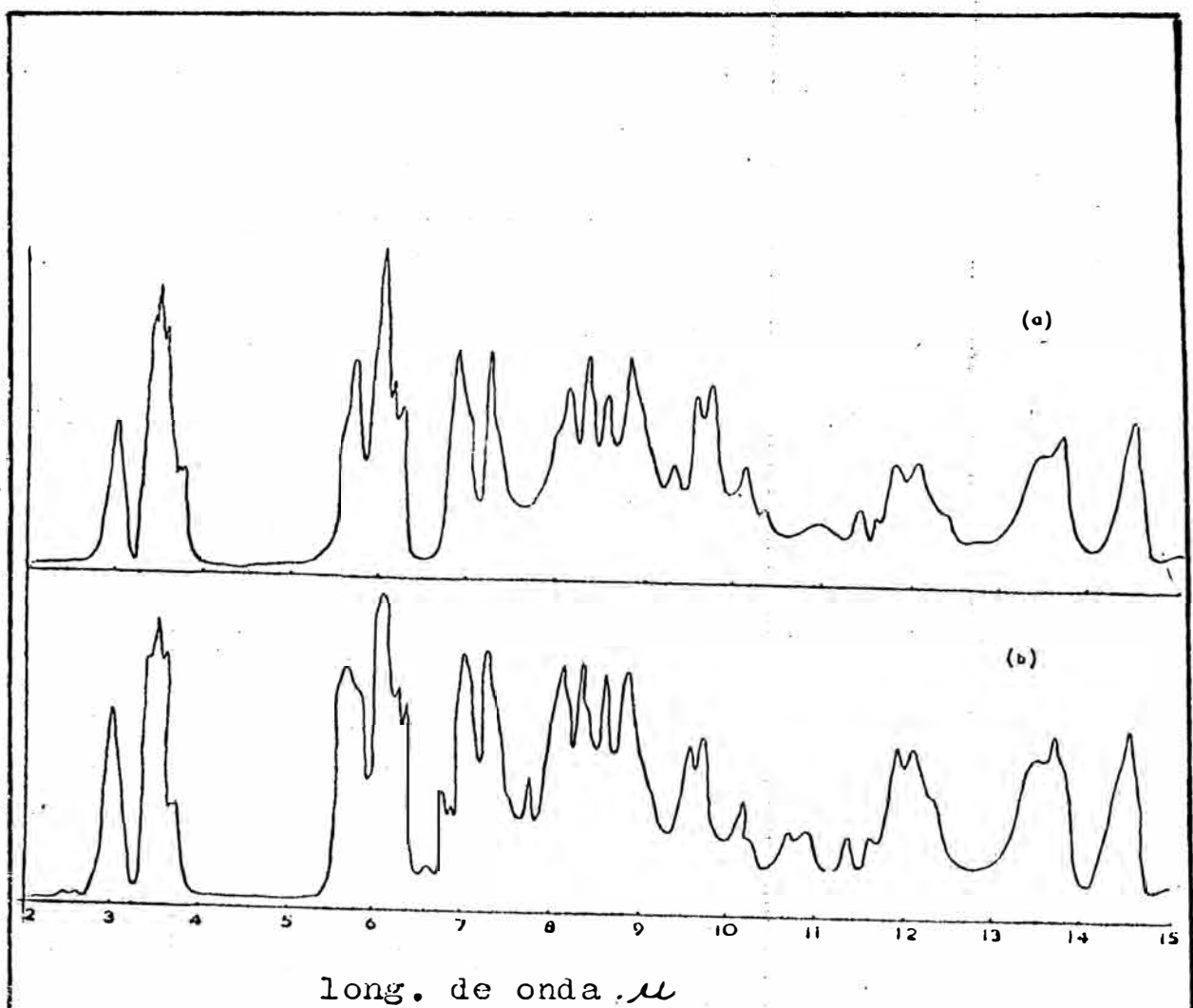


Fig. 4.5 Espectro infrarrojo de fracciones oxigenadas, con diferentes tipos de adulteración

Fuente : J.Sci. Food Agric., 12 m investig. por Howard & Slater

correlación podría ser esperada entre el sabor de un aceite y su espectro en ésta región. De hecho, una íntima relación existe por la que los aceites pueden ser divididos en tres principales características por medio del espectro de sus fracciones oxigenadas. Los aceites con espectros similares al de la fig. 4.4a fueron invariablemente de buen sabor y aroma ; aquellos con el tipo de espectro de la fig. 4.4c fueron siempre de un aroma y sabor peculiares y fueron rechazados.

En una categoría intermedia, deben ser colocado todos los aceites con la distribución de picos representada en la fig. 4.4b, siendo éstos algunas veces aceptados y otras rechazadas. Tenemos pues, que en el cromatograma de gas, hay una considerable dificultad en hacer una comparación directa entre éstos resultados y aquellos obtenidos por pruebas organolépticas.

Esto es indudable, debido en parte al hecho de que los sentidos químicos, sabor y olfato, son mucho más sensitivos que cualquiera de los métodos físicos ya desarrollado para el examen de sabores.

La región de 8-9 u del espectro de la fracción oxigenada, es también útil en la detección de la adulteración. Los aceites cuyos espectros son mostrados en las figs. 4.4a, b, c, fueron todos los conocidos aceites genuinos de limón. En la fig. 4.4d es mostrada, la región de 8-9 u del espectro de la fracción oxigenada (fig. A.2) de un aceite que ha sido adulterado. Considerando que los aceites genuinos siempre dan bandas fuertes a 8.13, 8.40, 8.70, y 8.91 u, todas éstas bandas se pierden en el caso de éste aceite adulterado y han sido reempla-

das por una sola banda fuerte a 8.25 u.

Los aceites de éste tipo, fueron invariablemente rechazadas. A pesar de la utilidad de la región 8-9 u del espectro, no es siempre posible decidir sobre la posible modificación de un aceite, a partir del examen exclusivo de ésta región; el espectro íntegro debe de ser examinado. En la fig. 4.5 son mostrados los espectros de las fracciones oxigenadas de dos aceites de limón. El espectro superior presenta una distribución peculiar de los picos en la región 8-9 u (como en la fig. 4.4c), pero de un examen de ésta parte del espectro solamente el aceite podría ser considerado como genuino.

Por lo tanto, si el resto del espectro es examinado (ver fig. 4.3) un número de bandas fuertes en la región 13/15 u pueden ser vistas y es claro que éste aceite tiene un espectro algo distinto que el de un aceite de limón típico. Esto es tan cierto, para un espectro como para el otro. Puede ser luego, asumiendo que ambos aceites cuyos espectros son mostrados en la fig. 4.5 han sido adulterados en alguna forma.

Además de la autenticidad de un aceite, el espectro infrarrojo de la fracción oxigenada de un aceite proporciona información acerca de la frescura del aceite. Cuando un aceite se deteriora, los componentes alcohólicos son producidos como un resultado de la oxidación y se pierde el citral. O sea, si las alturas de las bandas a 2.95 u (OH) y 5.95 u (C=O aldehído) son comparadas, la relación de las alturas de ambas bandas debería dar una medida de la deterioración del aceite.

se encontró que, para un aceite bien fresco, éste índice de deterioración" nunca es superior a 0.30 y está generalmente entre 0.15 y 0.20. Mientras que para un aceite deteriorado el valor puede ser mucho mayor que 0.40. Es de interés que los aceites adulterados ( fig. 4.5) habrían sido rechazados en virtud de su alto índice de deterioración, teniendo el aceite (a) un valor de 0.49 y el otro de 0.64. En la misma forma, el aceite adulterado con el espectro mostrado en la fig. 4.4d tuvo un índice de deterioración de 0.42. Los valores altos en estos casos son probablemente debidos a la naturaleza del adulterante, y en las muestras examinadas en alto grado, el índice de deterioración ha probado ser útil en cuanto a la indicación de la sofisticación de la estructura. Para mayor visualización de los métodos 4.4 y 4.7, se muestran las figs. desde A.3 hasta la A.8 , en el Apéndice A.

#### 4.8 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Este método se basa en la resonancia de los protones de un átomo dentro de una molécula cuando están sujetos a un campo de variación magnética y a una excelente frecuencia de radio. Las desventajas que presenta es que es demasiado caro y requiere mucho material.

#### 4.9 ESPECTROSCOPIA DE MASA

se fundamenta en el efecto magnético o de velocidad de los varios fragmentos ionizados de una molécula que depende de la masa vs. la razón de carga de los fragmentos. Es un método ideal de identificación, sin embargo es muy caro ,usándose principalmente para propósitos de investigación, raramente en lab. industrial.

## 5. DESTERPENACION

### 5.1 CONCEPTO

La desterpenación es una operación cuyo objeto es hacer que la esencia sea soluble en alcohol de poca graduación y en el agua, concentrar los principios odorantes y aumentar su estabilidad.

Se recurre a diversos procedimientos para eliminar terpenos y sesquiterpenos, hidrocarburos poco odorantes que constituyen hasta el 95 % del aceite esencial, tales como: la destilación fraccionada, la extracción selectiva con disolventes, o la combinación de ambos métodos, columna cromatográfica, método muy costoso; por lo que ésta última no tienen un uso regular en escala industrial.

### 5.2 DESTERPENACION POR DESTILACION

Cada categoría de terpenos y sesquiterpenos constituye una clase relativamente homogénea en lo que a características físicas respecta en general y a puntos de ebullición en particular. Esto es mostrado en el Cuadro 5.1 de puntos de ebullición.

El rango de ebullición de todos los terpenos enumerados ( 150° - 184° C), a 760 mm Hg. sobrepasa el punto de ebullición de ciertos constituyentes oxigena-

dos de los aceites esenciales ( ver Apéndice A, cuadro A . 20)

| <u>CUADRO 5.1</u>                           |              |                 |
|---|--------------|-----------------|
| <u>PUNTOS DE EBULLICION</u> (°C , 760 mmHg) |              |                 |
|   |              | <u>P.E</u>      |
| <b>TERPENOS:</b>                            | Alifáticos   | 166-179         |
|   | monocíclicos | 172-184         |
|   | bicíclicos   | 150-170         |
| <b>SESQUITERPENOS:</b>                      |              | (°C , 10 mm Hg) |
|   | alifáticos   | 136-142         |
|   | monocíclicos | 132-134         |
|   | bicíclicos   | 118-132         |
|   | tricíclicos  | 114-120         |

El rango de ebullición de todos los terpenos enumerados (150° - 184° C) 760 mm Hg, sobrepasa el punto de ebullición de ciertos constituyentes oxigenados de los aceites esenciales, de manera aún más notable, de los compuestos alifáticos C8 y C9 y el eucaliptol. En cuanto a los sesquiterpenos(114°-142°C, 10 mm Hg) , sobrepasa el punto de ebullición de los ésteres más importantes de las series terpénica y aromáticas.

Por éstas razones, la separación completa de los componentes oxigenados de los terpenos y sesquiterpenos es a menudo imposible. El problema es aún más complicado por la existencia de mezclas azeotrópicas y por la inadecuada capacidad de fraccionamiento de los equipos de destilación.

El empleo de aparatos de alta eficiencia de fraccionamiento, o una repetición sistemática de la desti-



lación con vista a mejorar la resolución de las mezclas puede no ser considerada en la mayoría de los casos, debiéndose esto a la sensibilidad a modificarse de los compuestos oxigenados a los cuáles los aceites esenciales deben su valor comercial. Esto es el porque aún cuando el último fraccionamiento es teóricamente posible, es deseable una resolución parcial suplementaria por uno de los procedimientos capaces de llevarse a cabo con destilación enteramente o aquellos que pueden servir para la extracción de productos cuyo punto de ebullición sobrepasa el rango de destilación de los terpenos y sesquiterpenos.

Si ninguna de tales alternativas o procedimientos suplementarios son aplicables, entonces el aceite desterpeneado o sesquidesterpeneado retiene algo de los terpenos y sesquiterpenos, de manera notable, en los más de los casos algunos terpenos alifáticos o monocíclicos algunos sesquiterpenos alifáticos como el aceite ylang-ylang, o sesquiterpenos monocíclicos con enlaces insaturados no conjugados, así tenemos que éstos son especialmente propensos a la modificación y, sobre todo, a la oxidación.

### 5.3 DESTERPENACION POR DISOLUCION SELECTIVA

Los terpenos y sesquiterpenos son relativamente mucho menos solubles en soluciones acuosas de alcohol que los constituyentes oxigenados de los aceites esenciales. La solubilidad de éstos últimos se incrementa en el siguiente orden: éteres y ésteres, cetonas, aldehídos, alcoholes. No obstante, el juego de solubilidad

des mutuas entre la fase acuosa alcohólica y la fase insoluble rica en terpenos y sesquiterpenos llama a tener mucho cuidado en el ajuste del procedimiento para cada problema de destilación.

El recurso hecho debe ser una extracción múltiple por lotes, ayudada por el uso de un solvente auxiliar tal como hexano ( el cual es prácticamente insoluble en la fase alcohólica) para facilitar la separación de los terpenos y sesquiterpenos retenidos en la fase alcohólica.

Un proceso de extracción en contracorriente recíproca ha sido desarrollado sobre las bases anteriores, como un ejemplo está el procedimiento de Van Dyck y Ruys, sugerido algunos años antes de la Segunda Guerra Mundial. Es relativamente fácil eliminar alcohol retenido por la fracción de terpenos y sesquiterpenos, aplicando una serie de operaciones de lavado con salmuera.

Por otra parte, la recuperación de aceites sin terpenos y sin sesquiterpenos disueltos en la fase alcohólica es un tanto difícil.

La parte más grande de alcohol puede ser destilada (separada) en una eficiente columna limpia de tanta longitud como el contenido de remanente aún homogéneo.

pero una vez que ésta etapa ha pasado, el alcohol destilado ingresa en una proporción creciente de los productos disueltos, primero predominantemente los terpenos y sesquiterpenos, desde que éstos son al fin y a cabo solubles. Esto es ventajoso debido a que la remoción completa de los terpenos y sesquiterpenos es asegurada. Pero más tarde, los compuestos oxigenados comi

enzan a retornar, y esta tendencia debe ser evitada.

El residuo en el aparato es por lo tanto diluído con salmuera y la parte más grande de el aceite sin terpenos ni sesquiterpenos removidos por medio de decantación, siendo el balance extraído con pentano o hexano.

Cada técnica azeotrópica o proceso químico que retarde la formación de las fases líquidas en el curso de la eliminación del alcohol constituye un paso a delante.

#### 5.4 DESTERPENACION POR PROCESOS COMBINADOS

La desterpenación y desesquiterpenación directa por disolución selectiva son muy costosas debido al gran volumen de solventes introducidos y después separados por destilación. La escala de éstas operaciones está reducida por la destilación preliminar fraccional del aceite esencial. En ésta manera la proporción de terpenos y sesquiterpenos a ser extraído es reducida.

Alternativamente estos productos pueden ser muestros en la forma de fracciones concentradas tratables por un procedimiento más simple o uno que no requiera el uso de grandes volúmenes de líquido. Estos métodos más simples pueden involucrar tratamientos químicos, en adición a la acción del solvente.

Finalmente, en la mayoría de los casos, el aceite purificado debe ser rectificado, usando destilación simple o destilación con vapor. En particular, los aceites de cítricos están sujetos a destilación con vapor durante o el final del proceso de remoción de los ter-

penos o sesquiterpenos. El objetivo a conseguir es liberar de cera y constituyentes grasos y de sustancias coloreadas presentes en los aceites preparados por expresión o originado de frutas trituradas.

## 5.5 DESTERPENACION CROMATOGRÁFICA

El método de la columna cromatográfica tiene ventajas con respecto a la simplicidad del equipo, la simplicidad en la operación y la completa separación de los terpenos y de los constituyentes oxigenados en los aceites desterpenados. A continuación se estudian los variados parámetros que afectan éste tipo de separación, de tal forma que se obtengan condiciones de máxima economía a la par con una razonable eficiencia.

Los datos considerando los diferentes aspectos relacionados con la desterpenación cromatográfica están considerados con respecto al limón como un ejemplo.

La desventaja de éste método son los costos operativos.

### 5.5.1. Materiales y método

ACEITE USADO: las constantes físico-químicas del aceite de limón usado en éste experimento están dados en el Cuadro 5.2

SILICA GELS : para columna y cromatografía de capa delgada, silica gel de 100-200 mesh y silica gel -G fueron usados respectivamente. La silica gel para columna cromatográfica se calentó con aire caliente y su actividad se determinó por el procedimiento Hernández. La desactivación de la sílica gel fue hecha ,adicionándo agua a la sílica gel activada.

CUADRO 5.2

CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE LIMON ANALIZADAS

A 24° C

| Propiedades                    | Aceite de limón<br>prensado | Ac.lim.<br>desterpe. | Ac.lim.<br>desterpena.<br>con 5 % ac.<br>prensado |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|---|
| Grav. esp.                     | 0.8553                      | 0.9301               | 0.9239  |
| rotación<br>óptica             | + 72.71                     | + 1.472              | + 5.44  |
| índice de<br>refracción        | 1.4720                      | 1.4805               | 1.4785  |
| aldehídos<br>(%) como<br>cital | 2.76                        | 42.37                | 41.55   |
| ésteres<br>(%)                 | 2.40                        | 16.90                | 12.21   |
| Acid.<br>No.                   | 0.8202                      | 6.510                | 7.818   |
| Residuos<br>evapor.(%)         | 2.35                        | 22.15                | 23.22   |
| Solub.(%)                      | claro                       | turbio               | turbio  |
| color del<br>aceite            | amarillo<br>claro           | amarillo             | amarillo  |

(%) las pruebas de solubilidad fueron hechas con diluciones de 1:3 en alcohol de 95 %

FUENTE: Central Food Technological Research Institute  
Mysore

**SOLVENTES:** se usaron solventes químicamente puros.

**DESTERPENACION:** Se utiliza una columna de vidrio ( 90 cms. de longitud y diámetro apropiado), dispuesto con un adaptador stopcock y un receptor. Este último a su vez comprende un tubo de prueba con un brazo lateral, para coleccionar la sustancia eluída al aplicar algún vacío. Un tapón de algodón con un disco de papel de filtro se colocan en el fondo de la columna fija verticalmente, vertiéndose la sílica gel mediante un embudo dentro de la columna, con el adaptador stopcock abierto. La columna fue llenada lentamente, obteniéndose un relleno de moderada impermeabilidad.

Otro disco de papel de filtro y un tapón de lana, se colocaron en la parte superior de la columna, y se le añadió una cantidad previamente pesada de aceite.

El aceite fue filtrado aplicando un suave vacío. Cerca del 50 a 60 % de los terpenos pudieron ser eluídos sin la necesidad de un solvente y coleccionados en receptores tarados. Para cambiar cada receptor, se procedió a cerrar la llave stopcock, desconexión de la succión por el brazo lateral y separación del tubo de prueba. Los terpenos residuales, aún presentes en la columna, fueron eluídos con un solvente no polar ( cerca de 1.5 veces el volumen de la columna) y confrontados por cromatografía de capa delgada para asegurar su recuperación. El material libre de terpenos fue finalmente eluído con un solvente polar. Las fracciones desterpenadas y los terpenos fueron recuperados por destilación de -

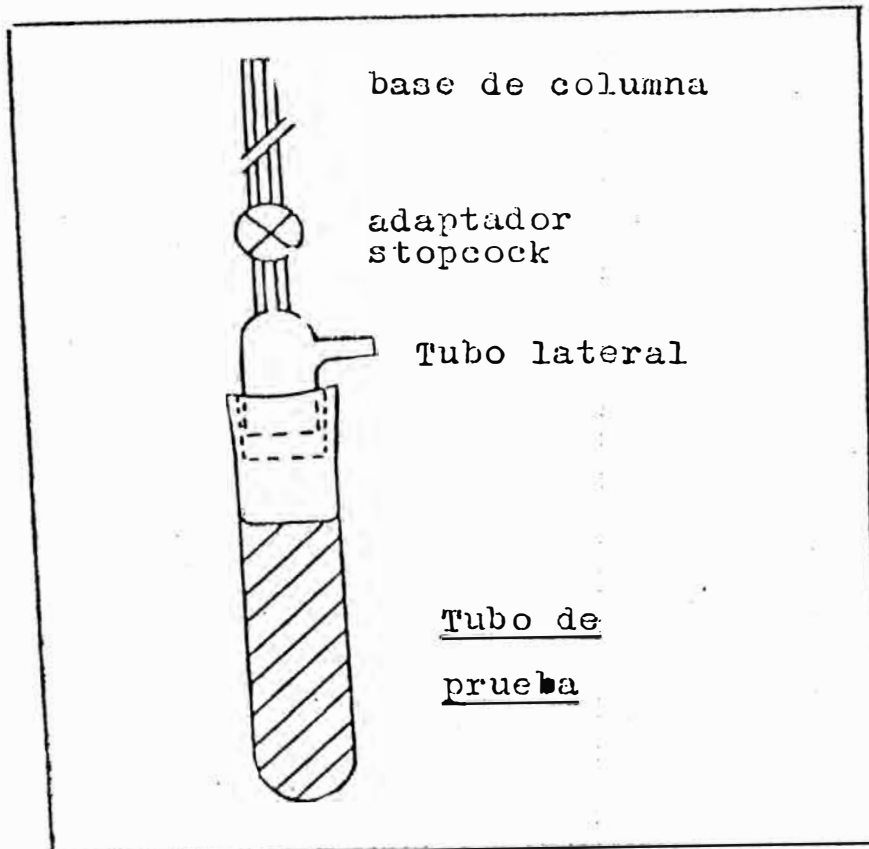


Fig. 5.1

DESTERPENACION CROMATOGRAFICA

Los solventes , sobre un baño de agua, y remoción de las últimas trazas de solvente en vacío. (Ver fig.5.1)

### 5.5.2 RESULTADOS Y DISCUSION

Los factores principales que gobiernan la eficiencia de separación en los procesos cromatográficos son:

- (a) naturaleza y tamaño de partícula de adsorbente
- (b) actividad de la sílica gel
- (c) razón de adsorbente-aceite
- (d) modo y grado de relleno
- (e) altura del adsorbente y razón de elución
- (f) solventes de elución

Tratando de obtener la máxima economía ,sin sacrificar la eficiencia, éstas variables fueron examinadas en detalle, con columnas de sílica gel en vez de alúmina, el cual es conocida por desarrollar transformaciones químicas indeseables.

**ACTIVIDAD DEL ADSORBENTE:** Los datos en el Cuadro 5.3 indican resultados típicos para aceites de limón-prensados, mostrando la influencia de la actividad del adsorbente, sobre la economía de la desterpenación. Mientras más fuerte sea la actividad, la capacidad de adsorción será mayor (de la sílica gel), particularmente para las fracciones oxigenadas (desterpenadas). Más aceite puede ser desterpenado con sílica gel de más alta actividad. La reducción(%) en producción a más baja actividad es indicativa de una separación incompleta. La producción de aceites de limón desterpenados obtenidos fue de 11.78% para actividad Ia y 9.63 % para ITb



CUADRO 5.3

EFFECTO DE LA ACTIVIDAD DE LA SILICA GEL SOBRE LA PRODUCCION DE ACEITE DE LIMON DESTERPENADO (£)

| Actividad de sílica gel (££) | Ia    | I & Iia | Iia   | Iib   |
|------------------------------|-------|---------|-------|-------|
| Aceite usado(g)              | 20.05 | 20.05   | 20.04 | 20.03 |
| Terpenos Obt.(g)             | 17.25 | 17.50   | 17.50 | 17.80 |
| ac. desterpen.(g)            | 2.36  | 2.08    | 2.03  | 1.93  |
| ac. desterpen.(%)            | 11.78 | 10.40   | 10.10 | 9.63  |
| tiempo elución(hr)           | 2.50  | 2.25    | 2.15  | 2.15  |

CUADRO 5.4

EFFECTO DE LA RAZON DE SILICA -GEL A ACEITE EN LA DESTERPENACION DEL ACEITE DE LIMON PRENSADO (£££)

| Razón sílica gel -aceite | 1:2   | 10:1 | 5:1  | 3.33:1 | 2.5:1 | 2:1  | 1:1  |
|--------------------------|-------|------|------|--------|-------|------|------|
| ac. usado (g)            | 100.2 | 5.07 | 10.1 | 15.2   | 20.05 | 25.1 | 50.3 |
| terp.(g)                 | 91.6  | 4.0  | 8.4  | 13.2   | 17.3  | 22.2 | 43.9 |
| comp. oxig. (g)          | 7.6   | 0.9  | 1.4  | 1.9    | 2.4   | 2.8  | 5.25 |
| comp. oxig. (%)          | 7.54  | 17.8 | 14.2 | 12.4   | 11.8  | 11.1 | 10.5 |
| tiempo elu ción(hr)      | 3.5   | 2.5  | 2.5  | 2.75   | 2.75  | 3.0  | 3.0  |

(£) colum. vidrio 1.4x90 cm. rellena con 50 g. sílica gel y presión de op. de 585 mm Hg, con 250 ml de solv. polares y no polares se usaron en la elución.

(££) según escala Brockman

(£££) condiciones exper. como en Cdro. 5.3

Fuente: Central Food Tech. Research Inst. Mysore.

Puede verse que el tiempo tomado para la elución disminuye con la disminución de la actividad del adsorbente usado. Las actividades de la sílica gel Ia, IIIa, IIB, han sido clasificadas de acuerdo a la escala de Brockman, en el cuadro 5.3

RAZON DE ADSORBENTE-ACEITE , ésta razón usada para la desterpenación es crítica con respecto a la producción y el costo. Altas proporciones de sílica gel a aceite asegura una completa separación de terpenos de la fracción desterpenada, dando una mejor producción de las últimas, pero el proceso resulta anti-económico. Una razón de adsorbido baja, por otro lado induce a una pobre separación y consecuentemente pérdidas de los materiales oxigenados que son particularmente eluidos con los terpenos. Resultados representativos obtenidos para el limón prensado se muestran en el cuadro 5.4 . La razón de sílica gel a aceite esencial usado en el experimento está en un rango de 10:1 a 1:2, mientras que el porcentaje de producción de los componentes oxigenados para el aceite de limón está en un rango de 17.34 a 7.4. Además, el tiempo total tomado para la elución se incrementa con el incremento en la razón de sílica gel a aceite. Casi como la actividad del adsorbente, la sílica gel (su razón), es la más importante en cuanto a ser el factor que afecta la economía y la producción de (componentes oxigenados), aceites desterpenados.

MODO Y GRADO DE RELLENO , el relleno seco de una columna, fue preferida al relleno convencional con solventes no polares, por diferentes razones;

- a) economía
- b) eficiencia de separación mayor
- c) conveniencia
- d) tiempo de operación menor

Las columnas fueron rellenas a un grado moderado de impermeabilidad, aunque un relleno estrecho da mejores resultados, disminuye la razón de flujo en columnas - angostas. Se puede notar en el cuadro 5.3; se puede notar que no existe diferencia significativa entre los métodos de relleno seco y húmedo en cuanto a la producción de fracciones desterpenadas. No obstante, el método húmedo no fue encontrado superior con respecto a la conveniencia y economía.

**DIAMETRO Y ALTURA DE LA COLUMNA**, aunque longitudes grandes de columnas de adsorbentes son idóneas, para trabajar con razones bajas de sílica gel a aceite y con un costo más bajo, una razón de elución más lenta de columnas más altas serían indeseables. En el Cuadro 5.6, el porcentaje de producción de fracciones - desterpenadas disminuye cuando el diámetro de la columna se incrementa, indicando la importancia de guardar una altura apropiada o diámetro de la columna para una proporción dada de aceite a sílica gel. Con un incremento de la altura de la columna (60 cm), una succión suave fue necesaria para asegurar una razón de elución razonable. Una succión demasiado alta puede causar una mayor pérdida de volátiles, separación más pobre. Se puede ver en el Cuadro 5.6 que el tiempo de elución, disminuye con el incremento del diámetro de la columna

CUADRO 5.5

MAXIMO CONTENIDO DE TERPENOS Y FRACCIONES DISTER -  
PENADAS DE LIMON PRENSADO (C)

| Experimentos      | 1      | 2     |
|-------------------|--------|-------|
| Método usado      | húmedo | seco  |
| ac.usado(g)       | 10.11  | 5.07  |
| tiemp.elución(hr) | 3.0    | 2.5   |
| terp.obt.(g)      | 7.73   | 4.00  |
| frac.oxig.(g)     | 1.83   | 0.90  |
| frac.oxig.(%)     | 18.13  | 17.84 |

CUADRO 5.6

EFEECTO DEL DIAMETRO DE LA COLUMNA Y ALTURA EN LA  
DESTERPENACION DE LIMON PRENSADO (CC)

|                     |       |       |      |      |       |        |
|---------------------|-------|-------|------|------|-------|--------|
| Diám.(cm)           | 1.4   | 1.4   | 1.7  | 2.5  | 3.25  | 3.25   |
| colum(alt.)<br>(cm) | 60    | 60    | 43   | 18   | 12    | 12     |
| ac.usado<br>(g)     | 50.06 | 118.5 | 50.  | 50.1 | 50.14 | 118.81 |
| terp.(g)            | 43.96 | 110   | 43.5 | 43.7 | 43.5  | 111.00 |
| comp.oxi.(g)        | 5.20  | 7.2   | 5.1  | 5.1  | 5.06  | 6.81   |
| comp.oxi.(%)        | 10.4  | 6.1   | 10.2 | 10.2 | 10.1  | 5.74   |
| tiemp.eluc(hr)      | 2.5   | 3.5   | 2.0  | 1.8  | 1.5   | 1.75   |

(C) se usó sílica gel de actividad I & IIa( 100grs. en exp. 1, 50 grs. exp.2). El vol. de solvente polar usado fue 540 ml en exp. I, y 250 ml. en 2, porcentaje de recuperación fue cerca 75 %). El solvente no polar fue 770 ml en exp.1, 200 ml en exp.2, con 90 % de porcent. recuperación.Exp. 1 se usó diám. de colum. 2.25 cm. y para exp. 2 se usó 1.4 cms.

(CC) se usó 50 grs. de sílica gel en todos los experim. 250 ml de solv. polar y también deno polar, con % de recup. en un rango entre 75 a 85. Ninguna presión se usó para diám. de colum. 3.25 cm., mientras que presión de 585 mm Hg. para colum de otros diámetros.

FUENTE Central Food Tech. Research Inst. Mysore.

usado. Además, para columnas de diámetro 3.25, no fue necesario hacer vacío. El diámetro y la altura de las columnas para una razón dada de sílica gel a aceite, - sin embargo, no es tan importante como la actividad del adsorbente o la razón de sílica gel a aceite.

**EFICIENCIA DE SOLVENTES** el costo de la desterperación depende de la cantidad de solvente requerido para la elución y si pueden ser económicamente recuperados. Para rellenos secos de sílica gel activa, que requieren succiones suaves, cerca 50-60 % de terpenos son filtrados sin el uso de solventes de elución. Esto representa un ahorro de solvente. Los terpenos residuales se pueden eluir de la columna con 2 a 3 volúmenes de columna de un solvente no polar como ciclohexano, éter de petróleo o tetracloruro de carbono que no difieren mucho en su eficiencia. Sin embargo, la recuperación de tetracloruro de carbono y la remoción de las últimas trazas presentan algunas dificultades y su uso no está favorecido si el producto es usado en sabores alimenticios. Solventes polares como el metanol tienen igual eficiencia pero es difícil la remoción de las últimas trazas y su presencia en los productos finales es objetable. Su alta volatilidad, inflamabilidad y fácil tendencia de formar peróxidos son desventajas que hacen al éter desfavorable en aplicaciones a gran escala, no incluyéndose en éstos experimentos. La recuperación de los solventes son satisfactorias y pueden ser usados repetidamente en la desterperación. La elección final de los solventes dependerá de los costos relativos y de su toxicidad. Durante la desterperación, ciclohexano, tetraclo-

ruro de carbono y éter de petróleo fueron usados para la elución de los hidrocarburos, mientras que los componentes oxigenados fueron eluidos con solventes polares como etanol, metanol, acetona, o acetato etílico.

EFICIENCIA DE LOS ADSORBENTES COMERCIALES se llevaron a cabo experimentos bajo condiciones similares, usando lotes de 50 gr. de sílica gel activa y alúmina manufacturada por cinco diferentes firmas, determinando su eficiencia. La eficiencia puede ser juzgada del % de material desterpenado (Cuadro 5.7) . Hubo considerable diferencia en el tiempo total tomado para la elución con un rango de 1.5 a 3 hrs. Esta diferencia observada en la eficiencia, puede ser posiblemente debido al tamaño de la partícula y/o el modo de manufactura. La sílica gel usada para la desterpenación de limón fue recuperada para la desterpenación y los resultados se muestran en el cuadro 5.8, donde la sílica gel recuperada para éste propósito era tan bueno como la sílica gel fresca.

La sílica gel usada, fue recuperada primero por ebullición con 1 % de solución de NaOH, lavado con agua, y hervida de nuevo con 5 % de ácido acético y luego lavada con agua libre de ácido, finalmente activada con calentamiento a 120° C. La alúmina aún de actividad I ,se encontró inferior a la sílica gel en cuanto a producción de aceites de limón desterpenados. El sabor y color de los aceites desterpenados de columnas de alúmina ,se encontraron muy diferentes de las columnas de sílica gel . Los aceites desterpenados de alúmina son pobres en sabor y su uso para éste propósito es muy limitado.

CUADRO 5.7

EFICIENCIA DE DESTERPENACION DE ADSORBENTES COMERCIALES (g)

| Adsorb. usado<br>alt.colum.<br>(cm) | SG-A  | SG-B  | SG-C  | SG-D  | Alúmina |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
|                                     | 60    | 62    | 52    | 55    | 34.50   |
| ac.usad.<br>(gr.)                   | 50.24 | 50    | 50    | 50    | 50.02   |
| terp.(g)                            | 43.90 | 43.92 | 44.15 | 44.33 | 46.67   |
| comp.oxig.<br>(gr)                  | 5.25  | 4.90  | 4.76  | 4.76  | 1.88    |
| comp.oxig.<br>(%)                   | 10.45 | 9.80  | 9.52  | 9.52  | 3.75    |
| tiemp.eluc.<br>(hr)                 | 3.00  | 3.00  | 2.00  | 1.50  | 1.00    |

CUADRO 5.8

DESTERPENACION DE ACEITE-DE LIMON USANDO SILICA GEL FRESCA Y RECUPERADA (g)

|                   | sílica gel<br>fresca | sílica gel<br>recuperada |
|-------------------|----------------------|--------------------------|
| Peso de aceite(g) | 50.24                | 50.50                    |
| terpenos(g)       | 43.90                | 43.70                    |
| comp.oxig.(g)     | 5.25                 | 5.31                     |
| comp.oxig.(%)     | 10.45                | 10.50                    |
| tiemp.elución(hr) | 2.50                 | 2.25                     |

(g) 50 grs.adsorbente se usó en todos los exp. y la act. de sílica gel fue de I & II a, mientras de alúmina fue I. Se usó un diám. colum. de 1.4 cms., presión de 540 mm Hg., 200 ml de solv. polar y no polar. El % de recuper. de solv. en un rango entre 75 y 85.

SG - sílica gel de diferentes fuentes comerciales A,B,C,D.

(g) sílica gel de act. I & IIa en 50 grs.lots. y 58 mm Hg se usó en el exp. 250 ml de solv.polar y de no polar, recup. solv. de 75 a 85 %.

FUENTE Central Food Tech., Research Inst. Mysore

## 5.6 ACEITES ESENCIALES CONCENTRADOS DE CITRICOS

### Y ACEITES DESTERPENADOS

Aquellos términos son a menudo erróneamente intercambiados, posiblemente porque los estándares no han sido establecidos por la industria del sabor, para la identificación de un verdadero concentrado o un verdadero aceite desterpenado.

En general, aceites cítricos concentrados o también "folded" como algunas veces son llamados, son preparados por remoción de un cierto porcentaje estándar de componentes terpénicos bajo vacío. El porcentaje remanente del aceite es el "folded" o producto concentrado. Por ejemplo, un aceite 5 veces concentrado tendrá 80 % de compuestos terpénicos removidos, mientras que un aceite 10 veces concentrado tendrá el 90% removido. El % de terpenos removidos de un aceite puede ser determinado por la fórmula I :

$$\% \text{ de terpenos removidos} = \frac{F-1}{F} \times 100 \dots (I)$$

y recíprocamente, si el % de terpenos removidos es conocido, la concentración puede ser calculada por la fórmula II :

$$F = 100 / (100-P) \dots (II)$$

dónde:

F = veces de concentración designada  
P = porcentaje removido.

Aceites desterpenados son preparados por fraccionamiento en varias partes, bajo vacío, donde cada frac



ción es tomada de acuerdo a puntos de ebullición específicos; los porcentajes no son usualmente envueltos. Una de tales fracciones, conteniendo los componentes - oxigenados deseables es designado como aceite desterpenado.

Se puede ver , que los aceites concentrados y los desterpenados, son básicamente diferentes debido al proceso de fabricación. En un caso, los aceites contienen algunos terpenos y los componentes no volátiles en proporciones bastantes altas que los aceites originales.

Mientras que los aceites desterpenados no contienen - materiales no volátiles y representan una concentración mucho más fina de los componentes de sabor aprovechable.

**PARTE 2 : FASE EXPERIMENTAL**

"Esta fase está comprendida entre las páginas 93-171; que aparecen en el volumen II de ésta tesis debido a que es patente de la Compañía de Concentrados Nacionales "CONASA".

En ésta sección se han analizado los aceites esenciales nacionales:

Ac.Es. limón "Chulucanas" y

Ac.Es. naranja "Indalsa"

También se han hecho pruebas de análisis a los aceites esenc. importados:

Ac.esencial de limón 60325-34-Suiza

Ac.esencial de limón 5X-Esrelko

Ac.esencial Oil 10179-Frament (limón)

Ac. esencial de limón 50.532/C- FIRPECO

Ac. esenc. naranja 4K s/c-Monsanto

Ac. esenc. Norda-USP

Las técnicas de análisis han consistido en pruebas físico-químicas, organolépticas, y cromatográficas. Los cromatogramas tanto de los aceites esenciales naturales como de los destemperados aparecen en el Apéndice B, incluido en el vol. II.

Los resultados obtenidos experimentalmente y las conclusiones de laboratorio se muestran en el capítulo 10 de ésta tesis."

## 10. EVALUACION DE ALTERNATIVAS DE REFINACION

### 10.1 Comparación de resultados experimentales

(Ver cuadro 10.1)

### 10.2 Discusión de alternativas

1. Cerca del total de constituyentes oxigenados son muy sensibles al calor y son prontamente polimerizados o resinificados, primeramente durante la destilación de los terpenos y segundo durante la destilación de las fracciones de alto punto de ebullición del aceite, aún si la destilación es llevada a cabo en altovacío.

La resinificación acompañada por la descomposición - hace muy serios estragos al sabor y al olor del aceite así obtenido y por la misma causa la producción de aceite desterpenado está disminuído.

Es prácticamente imposible preparar un aceite que esté libre de sesquiterpenos por el método de destilación, tomando en cuenta la pequeña diferencia en el punto de ebullición entre los sesquiterpenos y algunos de los constituyentes del aceite desterpenado.

2. El proceso de métodos combinados: evita las dificultades mencionadas anteriormente, osea el método de destilación y extracción combinadas.

En este caso la fracción más grande de los terpenos-

es extraída por destilación en una columna eficiente y el residuo consistente en parte de terpenos sesquiterpenos y constituyentes oxigenados es extraído nuevamente con alcohol diluido, del cual el extracto puede ser aislado, por dilución del solvente con agua o por evaporación cuidadosa.

3. En las muestras obtenidas por disolución selectiva con hexano, existen trazas de olor del solvente; no así sucede con el pentano que es más volátil.
4. El porcentaje de recuperación de pentano es menor que el de hexano.
5. Una muestra refinada tanto por disolución selectiva, como por procesos combinados presentan las mismas propiedades físico-químicas, y con el mismo porcentaje de conversión; pero el segundo método mencionado utiliza la mitad de solventes que el que utiliza el primero.
6. Muy significativas son la alta gravedad específica y la baja rotación óptica, las cuáles confirman el resultado de la mejor solubilidad en alcohol, además de que la coloración es más oscura que la muestra original es casi una garantía de que no quedan hidrocarburos en el aceite desterpenado. Según éste criterio se puede ver que el método más óptimo es el de procesos combinados con alcohol diluido de 60°, para desterpenar aceite esencial de limón Chulucanas.
7. Se ha descartado el método de disol. select. con pentano porque a pesar de que nos permite obtener una buena conversión en aceite desterpenado, se pierde

bastante solvente; lo cual aumentaría los costos si lo llegamos a aplicar a nivel industrial.

8. Para refinar el aceite esencial de naranja Indalsa por disolución selectiva, se puede observar en el Cuadro 10.1 que el porcentaje de conversión en aceite desterpenado es muy bajo (1.5%), gastándose más en su obtención.

Mayor rendimiento da cuando a éste aceite se le concentra por destilación a vacío, dando también propiedades físico-químicas bastante aceptables.

9. Al trabajar con pentano y hexano, se obtienen mayores porcentajes de conversión en fracciones terpénicas, pero menor porcentaje en aceite desterpenado de do a que se obtienen mayores impurezas de fracciones oxigenadas en la región terpénica, aumentando el volumen extraído de éste.

10. Los cromatogramas permiten confirmar la disminución de terpenos y son pruebas concluyentes de la eficiencia del método de procesos combinados con alcohol diluido de 60°.

11. Las razones ya mencionadas permiten elegir como método óptimo para aplicar a la planta piloto el método de procesos combinados con alcohol diluido de 60° (aceite esencial de limón Chulucanas), y el de destilación a vacío (ac.es.natural naranja Indalsa)

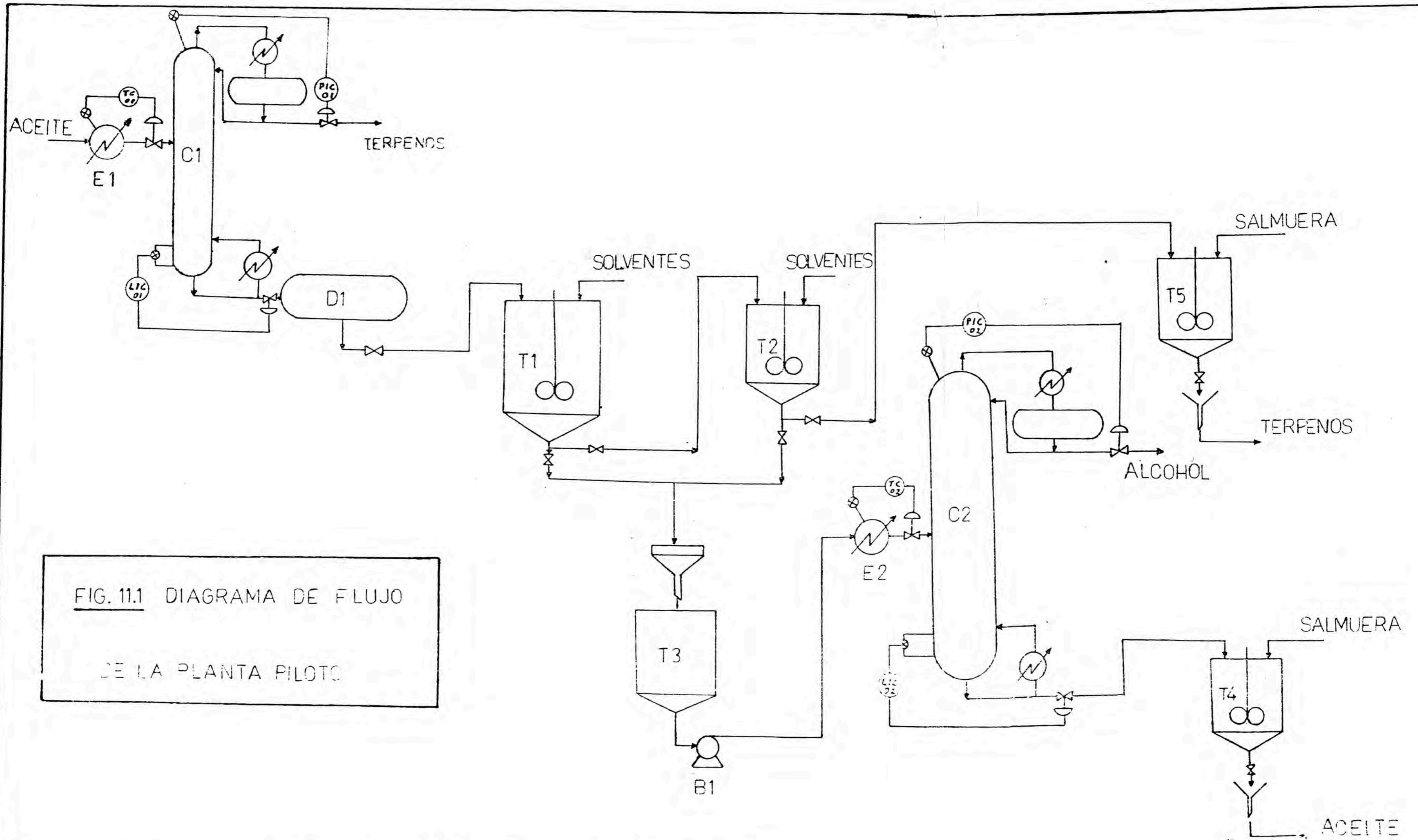


FIG. 11.1 DIAGRAMA DE FLUJO  
DE LA PLANTA PILOTO

PARTE 3 : PLANTA PILOTO



## 11. EVALUACION TECNICA ECONOMICA DE LA PLANTA PILOTO

### 11.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

11.1.1 Diagrama de flujo: Ver figura 11.1

11.1.2 Equipo

#### PRECALENTADOR ELECTRICO E1:

Función: calentar la muestra de aceite esencial natural hasta 70°C.

#### COLUMNA DE DESTILACION C1 :

Tipo: "L'equipement Industrielle en Verres Spéciaux (especial para aceites esenciales)".

Presión de vacío: 510 mm Hg

Temp. de destilación: 70°C

Flujo de aceite: 3 litros/hr

tiempo de operación: trabajará durante 4 horas 50 minutos diarios para destilar 14.535 litros de aceite.

#### TANQUE DE REFRIGERACION E2 :

Capacidad: 20 litros

Función: regula el flujo destilado en C1. Para regular la corriente de salida al tanque T2, se ha usado una válvula manual.

Cuadro 10.1  
RESULTADOS DE RENDIMIENTOS Y PROP. FISICO - QUIMICAS

| Refinac. de ac. esenc. limón - Chulucanas por: | % Concentrado. | Conversión en(%) terpenos | Conver.en aceites (%) desterpe. | alcohol (%) recuperado | pentano (%) recuper. | hexano (%) recuper. | densidad relativa (25°/25° C) | temperatura de ebullición (°C) | índice de refrac. | índice de refrac. a 20° C | índice de refrac. a 25° C | índice de refrac. a 30° C |       |
|--|----------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|
| Destilación a vacío                            | 20             | 70                        | --                              | --                     | --                   | --                  | 0.871                         | 32° - 36°                      | 1.479             | 0 %                       | 0.65                      | 2.14                      | 38.45 |
| Disol. select. con alcohol dil. 70°            | --             | 87.5                      | 8                               | 92.50                  | --                   | --                  | 0.881                         | -3° - +1°                      | 1.4803            | 0 %                       | 0.33                      | 5.50                      | 40.26 |
| Disol.select. con alcoh.dil. de 60°            | --             | 88                        | 8.5                             | 95.63                  | --                   | --                  | 0.882                         | -3° - +1°                      | 1.4805            | 0 %                       | 0.33                      | 5.50                      | 40.80 |
| Disol.select. con alcoh.dil. de 70° y pentano. | --             | 90                        | 5.0                             | 91.25                  | 5.6                  | --                  | 0.879                         | -3° - +1°                      | 1.4803            | 0 %                       | 0.33                      | 6.24                      | 41.12 |
| Disol.select. con alc.dilui. de 60° y pentano  | --             | 87.5                      | 5.0                             | 95.10                  | 48.3                 | --                  | 0.880                         | -5° - -1°                      | 1.4805            | 0 %                       | 0.33                      | 6.24                      | 41.80 |
| Disol.select. con alc.dil. de 70° y hexano     | --             | 89                        | 4.75                            | 92.75                  | --                   | 6.0                 | 0.880                         | -5° - -1°                      | 1.4802            | 0 %                       | 0.40                      | 6.22                      | 39.70 |
| Disol.select. con alc.dilui. de 60° y hexano.  | --             | 85                        | 5.0                             | 95.10                  | --                   | 58.3                | 0.879                         | -5° - -1°                      | 1.4805            | 0 %                       | 0.42                      | 6.22                      | 38.90 |
| Procesos combinados con alcohol dil. de 60°    | --             | 88                        | 8.5                             | 95.65                  | --                   | --                  | 0.882                         | -3° - -1°                      | 1.4805            | 0 %                       | 0.34                      | 5.50                      | 39.46 |
| AC. ES. NATURAL DE LIMON CHULUCANAS            |                |                           |                                 |                        |                      |                     | 0.860                         | 35° - 39°                      | 1.4722            | 2.1 %                     | 0.60                      | 0.87                      | 45.27 |
| Destilación a vacío                            | 15             | 70                        | --                              | --                     | --                   | --                  | 0.853                         | 84° - 88°                      | 1.4779            | 0 %                       | 0.67                      | 5.36                      | 28.15 |
| Disoluc. selectiva con alc.dilui.de 60°        | --             | 90                        | 1.5                             | 93.83                  | --                   | --                  | 0.866                         | 40° - 44°                      | 1.4785            | 0 %                       | 0.60                      | 6.62                      | 32.43 |
| AC. ES. NATURAL DE NARANJA INDALSA             |                |                           |                                 |                        |                      |                     | 0.840                         | 92° - 96°                      | 1.4702            | 2 %                       | 0.67                      | 1.20                      | 32.98 |

**TANQUE MEZCLADOR T1 :**

Agitador: paletas tipo turbina

Tiempo de mezcla: 4 horas

Tiempo de decantación: 18 horas

Función: agita la mezcla de alcohol, agua y aceite destilado, mediante decantación separa la esencia hidrosoluble de la fase terpénica; la primera es conducida al embudo filtrador y la segunda al tanque T2.

**TANQUE MEZCLADOR T2 :**

Agitador: paletas tipo turbina.

Tiempo de mezcla: 4 horas

Tiempo de decantación : 18horas

Función: permite una nueva extracción de la fase terpénica con la adición de alcohol y agua, y posterior decantación. Al igual que T1 tiene un conducto inferior que comunica con dos salidas regulables por válvulas manuales, una lleva a la solución hidrosoluble al embudo mientras que la otra lleva la fase terpénica a T5.

**EMBUDO METALICO :** filtra la solución hidrosoluble.

**TANQUE DE ALMACENAMIENTO T3 :**

Función: almacena la solución de esencia hidrosoluble filtrada.

**PRECALENTADOR E2 :**

precalienta la solución del tanque T3 hasta 78°C.

**COLUMNA DE DESTILACION C2 :**

**Presión:** 1 atmósfera

**Temp. destilación:** 78°C

**Flujo de esencia hidrosoluble:** 8.43 lt/hr

**Función:** destilar un volumen de 42.15 litros durante 5 horas. Por el tope se obtendrá alcohol recuperado y por los fondos el aceite desterpenado y mezclado con alcohol acuoso.

**TANQUE MEZCLADOR T4 :**

**Función:** separar el aceite desterpenado de el alcohol acuoso, con la adición de salmuera (25.73 lts) , diluído al 20%. Por la base del tanque se obtiene el alcohol diluído con salmuera, en la parte superior queda el aceite desterpenado final.

**TANQUE MEZCLADOR T5:**

**Función:** separar los terpenos obtenidos en T2, del alcohol, al ser diluído en salmuera.

**11.1.3 Ciclo de operación**

**PRIMER DIA QUE ARRANCA LA PLANTA :**

Columna de destilación C1: trabaja durante 9 hrs. 40 min. El caudal recaudado durante los 4 hrs. 50 min va al tanque mezclador T1; el resto de flujo queda almacenado en D1

Tanque mezclador T1: agita durante 4 horas la mezcla de C1 con los solventes y se decanta hasta el día siguiente.

**SEGUNDO DIA QUE ARRANCA LA PLANTA :**

Columna de destilación C1: trabaja durante 4 horas y 50 min. destilando 14.535 lts. de aceite esencial natural.

Tanque mezclador T1: la sol.hidrosoluble decantada pasa al tanque de almacenamiento T3, para ser posteriormente destilada en C2.

La fase terpénica es enviada al tanque mezclador T2. Inmediatamente T1 recibe mezcla destilada de D1 para agitarlo con solventes durante 4 horas y decantarlo hasta el día siguiente.

Tanque mezclador T2: recibe la fase terpénica de T1 y lo agita durante 4 horas, mezclándolo con solventes; lo deja decantar hasta el día siguiente.

**TERCER DIA QUE ARRANCA LA PLANTA :**

Columna de destilación C1: trabaja durante 4 horas 50 minutos, enviando el flujo a D1.

Tanque mezclador T1 : Envía la sol.hidrosoluble a T3 y la fase terpénica a T2; recibe nueva mezcla de D1; agita 4 hrs., decanta hasta el otro día.

Tanque mezclador T2 • recibe la fase terpénica de T1 y lo mezcla durante 4 horas con solventes, decantándolo hasta el día siguiente. Este proceso lo hace después de

haber enviado la solución hidrosoluble de la mezcla anterior a T3 y la fase terpenica a T5

Tanque mezclador T3: recibe la suma de caudales de solución hidrosoluble de T1 y de T2 (filtrados), para enviarlo a la columna de destilación C2 (flujo de 8.43 lts/hr) durante 5 horas).

Tanque mezclador T4: recibe el aceite refinado y mezclado con alcohol acuoso para mezclarlo con salmuera, decantarlo y separarlo. Proceso de duración aprox. 1 hora.

Tanque mezclador T5 : recibe la fase terpenica de T2 y : mezcla con salmuera, decanta y sopara los terpenos

Columna de destilación C2 : recibe la solución hidrosoluble filtrada y la destila durante 5 - horas. Se obtiene alcohol recuperado por el tope y por el fondo aceite refinado acuoso mezclado con agua y alcohol.

#### DEMÁS DIAS DE OPERACION :

El ciclo de operación a repetirse es idéntico a lo ocurrido en el tercer día de arranque de la planta.

#### RENDIMIENTO

Por cada 14.535 litros de aceite esencial natural-alimentado se obtiene 1.2354 litros de aceite refinado en el tiempo de 1 días, (ac. es. refinado de limón)

## 11.2 BALANCE DE MATERIAL

### DESTILACION A PRESION REDUCIDA

Se usó:

Volumen de aceite esencial(12.5Kg): 14.535 lts

Se obtuvo:

Volumen de concentrado de aceite esencial : 10.175 lts  
Vol.fracción terpénica : 4.360 lts  
Total : 14.535 lts

### PRIMERA EXTRACCION

Se usó:

Volumen de concentrado : 10.175 lts  
Volumen de alcohol de 60° : 21.802 lts  
Volumen de agua destilada : 7.267 lts  
Total : 39.244 lts.

Se obtuvo:

Vol.aceite rico en terpenos : 8.721 lts  
Vol.sol.esencia hidrosolub. : 30.523  
Total : 39.244 lts

### SEGUNDA EXTRACCION

Se usó:

Vol.aceite rico en terpenos de la primera extracción : 8.721 lts  
Vol.alcohol de 60° : 9.084 lts.  
Vol.agua destilada : 5.450 lts.  
Total : 23.255 lts

Se obtuvo:

|                                |   |             |
|--------------------------------|---|-------------|
| Vol. aceite rico en terpenos   | : | 8.357 lts   |
| Vol. sol. esencia hidrosoluble | : | 14.898 lts  |
|                                |   | <hr/>       |
| Total                          | : | 23.255 lts. |

OBTENCION DE TERPENOS EN LA EXTRACCION :

Se usó:

|   |   |            |
|---|---|------------|
| Vol. aceite rico en terpenos que se va a tratar | : | 8.3575 lts |
|---|---|------------|

Se obtuvo:

|  |   |            |
|--|---|------------|
| Vol. de terpenos después de lavar con salmuera | : | 7.5581 lts |
| Vol. de alcohol recuperado                     | : | 0.7994 lts |
|  |   | <hr/>      |
| Total  | : | 8.3575 lts |

TOTAL DE TERPENOS OBTENIDOS

|   |   |             |
|---|---|-------------|
| Terpenos obtenidos en la destilación a presión reducida | : | 4.3605 lts  |
| Terpenos obtenidos en las extracciones                  | : | 7.5581 lts  |
|   |   | <hr/>       |
| Total   | : | 11.9186 lts |

OBTENCION DE SOLUCION HIDROSOLUBLE FILTRADA

Se usó:

|  |   |             |
|--|---|-------------|
| vol. tot. sol. es. hidros. sin filtrar (30.5235 + 14.8983) | : | 45.4218 lts |
|--|---|-------------|

Se obtuvo:

|                                     |   |             |
|-------------------------------------|---|-------------|
| Vol. tot. sol. es. hidros. filtrada | : | 42.1514 lts |
| Vol. perdido en el filtrado         | : | 3.2704 lts  |
|                                     |   | <hr/>       |
| Total                               | : | 45.4218 lts |



OBTENCION DE ACEITE REFINADO

Se usó:

Vol.sol.es.hidrosoluble : 42.1514 lts.

Se obtiene:

alcohol recuperado por destilación simple : 28.5617 lts  
aceite refinado : 1.2354 lts.  
agua recuperada : 11.6279 lts  
pérdidas de sol.hidros.a destilar : 0.7264 lts.  

---

Total : 42.1514 lts

RECUPERACION TOTAL DE ALCOHOL

Se usó:

Vol.alcohol utilizado : 30.8868 lts.

Se obtuvo:

alcohol recuperado en la obtención de terpenos : 0.7994 lts.  
alcohol recuperado en la obtención de aceite refinado : 28.5617 lts.  
pérdidas de alcohol : 1.5257 lts.  

---

Total : 30.8868 lts

RENDIMIENTOS

Conversión en aceite destarpenado  
(1.2354/14.534)x100 : 8.5 %  
Conversión en terpenos  
( 11.9186/14.534)x100 : 83 %  
alcohol recuperado  
(29.364/30.8868)x100 : 95.05 %  
agua recuperada  
( 11.6279/12.718)x100 : 91.42 %

### 11.3 ESTUDIO ECONOMICO FINANCIERO

El año , en nuestra planta piloto es considerado como si fueran 330 días, y además sólo trabajando 8 horas diarias en un sólo turno; debido a que la producción de aceites esenciales destilados anualmente es bastante aceptable.

Una consideración importante es la que utilizamos el criterio de dólar constante, no considerando el aumento anual de los precios, devaluaciones, etc., por eso el TIR (tasa interna de retorno) que se obtiene podría ser más alta.

La planta trabajará con 3750 kg. ac.es. natural /año; de los cuales, 1875 kilogramos serán de limón Chalu-canas y los otros 1875 kg. de naranja Iñalca.

#### 11.3.1 Inversión

**EQUIPO:** se muestran los cuadros 11.1, y Apéndice C  
**OBRAS CIVILES:** corresponde a la construcción de algunas estructuras necesarias para el montaje de la planta en cuanto a la disposición de equipos. El monto aproximado será de S/.300,000 repartidos en dos períodos: inicial de S/,200,000 en la construcción de dos plataformas para colocar las columnas de destilación, y luego en el período de la lamentación (o inversión) de S/100,000)

**MONTAJE Y DESMONTAJE:** incluye el costo de mano de obra técnica, cables

tiene un costo aproximado de S/.180,000, repartidos en S/. 120,000 durante la implementación y S/.60,000 durante la expansión.

REPUESTOS y OTROS serán amortiguados con el 1% del costo de equipo y máquinas.

CAPITAL DE TRABAJO es la diferencia entre el activo corriente y el pasivo corriente. Se ha considerado un capital de trabajo inicial, para la producción de 30 días en planta, el cual está estimado en S/1'000,000

Los demás rubros están indicados en el cuadro 11.2, lo mismo que los índices utilizados.

### 11.3.2 Financiamiento

El financiamiento se obtiene a través del Banco Comercial (100 % de la inversión total), con 36 % de intereses.

Podemos ver el calendario de préstamos y amortizaciones en el cuadro 11.3. Para hacer el cálculo de las amortizaciones e intereses aplicamos la siguiente fórmula:

$$K_j = \left[ \frac{(1+i)^{n-j} - 1}{[(1+i)^{n-j}]^i} \right] A$$

$K_j$  : saldo deudor en el año  $j$

$i$  : interés anual del monto financiado

$n$  : número de años totales

$J$  : número de años

$A$  : pago anual

Se considera  $n : 5$  años; antes se estimó un 20 % de depreciación.

El pago anual se halla con la siguiente fórmula:

$$A = V \left[ \frac{i (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \right]$$

V : inversión total

Así obtenemos que el pago anual en nuestro caso es:

$$A = 3.877,969 \left[ \frac{0.36 (1.36)^5}{(1.36)^5 - 1} \right]$$

$$A = 1.778,740 \text{ soles}$$

### 11.3.3 Costo total del producto

Se muestran en el cuadro 11.4, 11.5, 11.6, 11.7

### 11.3.4 rentabilidad

#### 11.3.4.1 Estado de ganancia y pérdida

Se considera un 100 % de eficiencia en las ventas de la planta durante los 5 años. Los precios de los productos obtenidos están dados en el cuadro 11.3.

Los costos operativos están dados del costo total del producto. Los gastos financieros son obtenidos del cuadro 11.3. La renta neta considera el 2% de la renta neta y el impuesto a la renta el 55 % de la renta disponible.

Para obtener el flujo de caja para cada año, se aumenta la utilidad después del impuesto, también se añade la depreciación y se resta luego la amortización que es obtenida del cuadro 11.3

#### 11.3.4.2 Indices de rentabilidad

Dos son los índices importantes que nos dan una idea de la rentabilidad de la inversión, uno que es TIR (Tasa interna de retorno), que es la tasa a la cual el valor actual de ingreso (VAI) es igual al valor actual de egresos (VAE). El otro índice es el valor actual neto (VAN) y es la diferencia entre el VAI y el VAE a una tasa definida. En nuestro caso esta tasa es del 10%, porque es la comúnmente utilizada a proyectos de inversión evaluados a moneda constante según normas del BID

En el caso del cálculo del TIR, asumimos que hay un valor de recuperación de bienes muebles e inmuebles, que es un porcentaje de la inversión fija.

Supuesto que  $K = \text{TIR}$  ; inversión fija : IV

$$i = 5$$

$$IV(1 + K) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\text{Flujo de caja}_{(i)}}{(1 + K)^i}$$

Resolviendo:

$$3'377,969(1 + K) = \frac{2'532,926}{(1 + K)} + \frac{2'482,966}{(1 + K)^2} + \dots$$

$$\dots \quad \frac{2'415,019}{(1 \ K)^3} \quad \frac{2'322,615}{(1 \ K)^4} \quad \frac{2'196,939}{(1 \ K)^5}$$

por tanteos , se halla K

K : TIR      57 %  
=====

CUADRO 11.1

| EQUIPOS Y MAQUINARIAS :   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. DOS PRECALENTADORES<br>de 1500 watts cada uno  | S/. 7500 c/u          |
| 2. UNA COLUMNA DE RECTIFICACION C1<br>precio c.i.f.(especificaciones<br>dadas en apéndice C)                            | 3 00,000              |
| 3. UNA COLUMNA DE RECTIFICACION<br>precio c.if. (especificaciones<br>dadas en el apéndice C)                            | 384,000               |
| 4. UN TANQUE DE ALMACENAMIENTO<br>Capacidad de 20 litros  | 60,000                |
| 5. DOS TANQUES MEZCLADORES<br>de acero inox., 30 cms. de diá-<br>metro x 70 cm.de altura, con -<br>fondo cónico de 45°  | 120,000 c/u           |
| 6. TRES TANQUES MEZCLADORES<br>de acero inox., 30cms. de diá-<br>metro x 50 cms. de altura . con<br>fondo cónico de 45° | 65,000 c/u            |
| 7. DOS AGITADORES, con paletas-<br>tipo turbina, 3000 RPM, de 1/8 HP  | 70000 c/u             |
| 8. DOS AGITADORES , con paletas-<br>tipo turbina, 1500 RPM, 1/4 HP  | 36000 c/u             |
| 9. TRES EMBUDOS ENTALICOS,<br>30 cms. de diámetro   | 5000 c/u              |
| 10. UNA BOMBA HIDRAULICA, para un-<br>flujo de 1 gal/min, 1/3 HP  | 90 000                |
| 11. VALVULAS, TUBERIAS , OTROS  | 4 02,750              |
| <b>TOTAL :</b>  | <b>S/. 2' 013,750</b> |

CUADRO 11.2

| INVERSIONES                          |                      |                  |
|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| 1. INVERSION FIJA                    |                      | S/.<br>2'534,026 |
|                                      | INDICE               |                  |
| 1.1 Equipo y Maquinaria              | Cdo. 11.1            | 2'013,750        |
| 1.2 Obras civiles y edificios        | ---                  | 300,000          |
| 1.3 Montaje y erección               | ---                  | 180,000          |
| 1.4 Repuestos                        | 0.01 de<br>1.1       | 20,138           |
| 1.5 Otros                            | 0.01 de<br>1.1       | 20,138           |
| 2. GASTOS PRE-OPERATIVOS             |                      | S/.<br>343,943   |
| 2.1 Ingeniería                       | 0.1 de 1.1           | 201,375          |
| 2.2 Supervisión                      | 0.03 de 1.1          | 80,000           |
| 2.3 Licencia y tecnología            | 0.05 de 2.1<br>y 2.3 | 50,000           |
| 2.4 Otros                            | ---                  | 12,568           |
| 3. INTERESES DURANTE LA CONSTRUCCION | ---                  | ---              |
| 4. CAPITAL DE TRABAJO INICIAL        |                      | S/ 1' 000,000    |
| INVERSION TOTAL                      |                      | S/.<br>3'877,969 |



CUADRO 11.3

CALENDARIO DE PRESTAMOS Y AMORTIZACIONES S/.

| <u>AÑO</u> | <u>DEUDA<br/>ACUMULADA</u> | <u>INTERESES</u> | <u>AMORTIZACIONES</u> | <u>PAGOS ANUALES</u> |
|------------|----------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| 0          | 3'878,966                  | ----             | ----                  | ----                 |
| 1          | 3'496,654                  | 1'396,428        | 382,312               | 1'778,740            |
| 2          | 2'976,710                  | 1'258,796        | 519,944               | 1'778,740            |
| 3          | 2'269,586                  | 1'071,616        | 707,124               | 1'778,740            |
| 4          | 1'307,897                  | 817,051          | 961,689               | 1'778,740            |
| 5          | ----                       | 470,843          | 1'307,897             | 1'778,740            |
| TOTAL      | —                          | 5'014,734        | 3'878,966             | 8'893,700            |

CUADRO 11.4

| COSTO TOTAL DE PRODUCCION  |              |                |
|----------------------------|--------------|----------------|
| A. COSTOS VARIABLES        |              | S/. 21'681,613 |
|                            | INDICE       |                |
| A.1 Materia prima          | Cdo. 11.7    | 21'626,250     |
| A.2 Servicios industriales | Cdo. 11.6    | 51,140         |
| A.3 Otros suministros      | 0.083 de A.2 | 4,228          |
| B. COSTOS FIJOS            |              | S/. 1'999,646  |
| B.1 Mano de obra           | Cdo. 11.5    | 960,000        |
| B.2 Mantenimiento          | 0.05 de 1    | 126,701        |
| B.3 Laboratorios y otros   | ----         | 364,000        |
| B.4 Depreciación           | 0.2 de 1     | 522,805        |
| B.5 Seguros                | 0.01 de 1    | 26,140         |
|                            | TOTAL        | S/. 23'681,264 |

CUADRO 11.5  
MANO DE OBRA

|                       | CANTIDAD | S/. / AÑO | S/. / mes |
|-----------------------|----------|-----------|-----------|
| SUPERVISOR            | 1        | 600,000   | 50,000    |
| CAPATAZ               | --       | ----      | ----      |
| OPERADOR              | 1        | 360,000   | 30,000    |
| TOTAL DE MANO DE OBRA |          | 960,000   | 80,000    |

CUADRO 11.6

| SERVICIOS INDUSTRIALES |                       |           |            |           |
|------------------------|-----------------------|-----------|------------|-----------|
|                        | UNIDAD                | S./Unidad | Unidad/año | S./ año   |
| ENERGIA<br>ELECTRICA   | Kw-hr                 | 7         | 5000       | 35,000    |
| vapor                  | Kg/hr                 | 2         | 5000       | 10,000    |
| agua para<br>proceso   | m <sup>3</sup><br>/hr | 13.3      | 300        | 4140      |
| agua<br>tratada        | m <sup>3</sup><br>/hr | 2         | 1000       | 2000      |
| Total                  |                       |           |            | S/. 51140 |

CUADRO 11.7

MATERIA PRIMA

| MATERIA PRIMA             | UNIDAD/AÑO | S/. /UNIDAD | SOLES/AÑO  |
|---------------------------|------------|-------------|------------|
| ac.es.natural de limón    | 1875 Kg    | 9230        | 17306,250  |
| ac. es.natural de naranja | 1875 Kg    | 2200        | 4'125,000  |
| alcohol etílico           | 1000 lt    | 170         | 170,000    |
| sal                       | 1000 Kg    | 25          | 25,000     |
| TOTAL DE MATERIA PRIMA    |            |             | 21'626,250 |

CUADRO 11.8

| VENTAS                              |             |
|-------------------------------------|-------------|
|                                     | soles / año |
| ac.esencial de limón desterpenado   | 8'800,066   |
| terpenos de limón                   | 15'193,807  |
| ac.esencial de naranja desterpenado | 3'091,835   |
| terpenos de naranja                 | 2'347,766   |
| TOTAL                               | 29'433,474  |

ESTADO DE GANANCIAS Y PERDIDAS Y FLUJO DE CAJA

| ANO                | 1          | 2          | 3          | 4          | 5          |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| VENTAS             | 29'433,474 | 29'433,474 | 29'433,474 | 29'433,474 | 29'433,474 |
| COSTOS OPERATIVOS  | 23'681,264 | 23'681,264 | 23'681,264 | 23'681,264 | 23'681,264 |
| MARGEN BRUTO       | 5'752,210  | 5'752,210  | 5'752,210  | 5'752,210  | 5'752,210  |
| GASTOS ADMINIST/   | 300,000    | 300,000    | 300,000    | 300,000    | 300,000    |
| GASTOS DE VENTAS   | 300,000    | 300,000    | 300,000    | 300,000    | 300,000    |
| GASTOS FINANCIEROS | 1'396,428  | 1'258,796  | 1'071,616  | 817,051    | 470,843    |
| UTILIDAD BRUTA     | 3'755,782  | 3'893,414  | 4'080,594  | 4'335,159  | 4'681,367  |
| LEY INDUSTRIAL(2%) | 75,116     | 77,868     | 81,612     | 86,703     | 93,627     |
| RENTA IMPONIBLE    | 3'680,666  | 3'815,546  | 3'998,982  | 4'248,456  | 4'587,740  |
| IMPUESTO A RENTA   | 1'288,233  | 1'335,441  | 1'399,644  | 1'406,960  | 1'605,709  |
| Util.DESFUES IMP/  | 2'392,433  | 2'480,105  | 2'599,338  | 2'761,496  | 2'982,031  |
| DEPRECIACION (+)   | 522,805    | 522,805    | 522,805    | 522,805    | 522,805    |
| AMORTIZACION (-)   | 382,312    | 519,944    | 707,124    | 961,689    | 1'307,897  |
| FLUJO DE CAJA      | 2'532,926  | 2'402,966  | 2'415,019  | 2'322,612  | 2'196,939  |

APENDICE A

FIGURAS Y CUADROS

CUADRO A.1 : "PAISES IMPORTADORES DE ACEITE ESENCIAL DE  
NARANJA ( desterpenados o no )

| <u>PAISES</u>       | 1976        |           |              | 1977        |           |              | 1978        |           |              |
|---------------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|
|                     | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>Soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>Soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>Soles |
| Alemania Occidental | 27          | 1377      | 66375        | 928         | 3025      | 193261       | 146         | 1233      | 119219       |
| Brasil              | 13588       | 7371      | 351949       | 11348       | 5960      | 362244       | 8252        | 4544      | 421980       |
| Ecuador             | --          | --        | --           | 180         | 2144      | 172275       | --          | --        | --           |
| Estados Unidos      | 9973        | 26901     | 1'302150     | 2293        | 11844     | 755223       | 7580        | 15424     | 1'799129     |
| Reino Unido         | --          | --        | --           | 625         | 4893      | 332990       | 658         | 5147      | 499671       |
| Francia             | 1806        | 43830     | 2'052694     | 1160        | 19324     | 1'507232     | 594         | 2568      | 252053       |
| Suiza               | 158         | 1396      | 64830        | 118         | 1138      | 61452        | 96          | 3106      | 266495       |
| TOTAL               | 25652       | 80875     | 3'337998     | 16652       | 48328     | 3'384677     | 17332       | 32022     | 3'358547     |

FUENTE: "ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR" (1976/ 78)

CUADRO A. 2 "PAISES IMPORTADORES DE ACEITE ESENCIAL DE LIMON ( Desterpenados o no)

| PAISES              | 1976        |              |                 | 1977        |              |                 | 1978        |              |                 |
|---------------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|--------------|-----------------|-------------|--------------|-----------------|
|                     | Cant.<br>KB | FOB<br>\$    | CIF<br>soles    | Cant.<br>KB | FOB<br>\$    | CIF<br>soles    | Cant.<br>KB | FOB<br>\$    | CIF<br>Soles    |
| Alemania Occidental | 65          | 801          | 37199           | --          | --           | --              | 12          | 248          | 34176           |
| Estados Unidos      | 625         | 11472        | 532761          | 524         | 8420         | 555944          | 300         | 4181         | 395966          |
| Francia             | 909         | 19777        | 918444          | 536         | 7250         | 563667          | 400         | 5781         | 577025          |
| Irlanda             | --          | --           | --              | 71          | 1830         | 98820           | --          | --           | --              |
| Paises Bajos        | 295         | 1973         | 96230           | --          | --           | --              | --          | --           | --              |
| Reino Unido         | --          | --           | --              | 290         | 3887         | 266636          | 168         | 670          | 65044           |
| Suiza               | --          | --           | --              | 81          | 6186         | 501511          | --          | --           | --              |
| <b>TOTAL</b>        | <b>1894</b> | <b>34023</b> | <b>1'584634</b> | <b>1502</b> | <b>27573</b> | <b>1'986578</b> | <b>880</b>  | <b>10880</b> | <b>1'072211</b> |

FUENTE : ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR ( 1976/78 )



CUADRO A.3 "DATOS ESTIMADOS PARA LAS IMPORTACIONES  
DE AC. ESENCIALES DE NARANJA"

| <u>AÑO</u> | <u>CANTIDAD<br/>KB</u> |
|------------|------------------------|
| 1979       | 21697                  |
| 1980       | 30695                  |
| 1981       | 29232                  |
| 1982       | 31050                  |
| 1983       | 32869                  |
| 1984       | 26623                  |

| <u>AÑO</u> | <u>CANTIDAD<br/>KB</u> |
|------------|------------------------|
| 1985       | 30996                  |
| 1986       | 35240                  |
| 1987       | 40143                  |
| 1988       | 41961                  |
| 1989       | 43780                  |
| 1990       | 40195                  |

CUADRO A .4 : "PAISES IMPORTADORES DE SUB-PRODUCTOS TERPENICOS

RESIDUALES DE LA DESTERPENACION DE AC. ESENCIALES

| <u>PAISES</u>  | 1976        |           |              | 1977        |           |              | 1978        |           |              |
|----------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|
|                | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles |
| España         | --          | --        | --           | 889         | 1420      | 110760       | 2126        | 2608      | 240496       |
| Estados Unidos | 6572        | 10998     | 510746       | 1112        | 3244      | 208806       | 3053        | 7852      | 827469       |
| Francia        | 284         | 946       | 43933        | --          | --        | --           | --          | --        | --           |
| Guatemala      | --          | -         | --           | 1107        | 1450      | 115397       | --          | --        | --           |
| Reino Unido    | --          | --        | --           | --          | --        | --           | 64          | 299       | 24398        |
| TOTAL          | 6856        | 11944     | 5'54679      | 3i08        | 6114      | 434963       | 5243        | 10759     | 1'092363     |

FUENTE: "ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR (1976/78)

CUADRO A.5 "TOTAL DE IMPORTACION DE ACEITES ESENCIALES

| <u>AÑO</u> | <u>AC. ESENCIAL</u> | <u>CANTIDAD</u><br>(KB) | <u>VALOR</u><br>soles | <u>VALOR GLOBAL(S.)</u><br><u>DE TODOS LOS AC.</u> |
|------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| 1974       | Naranja             | 23000                   | 3'105000              | 75'964,490   |
|            | Limón               | 2294                    | 2'556891              |  |
| 1975       | Naranja             | 14000                   | 1'960000              | 74'150,318   |
|            | Limón               | 1846                    | 1'006772              |  |
| 1976       | Naranja             | 25652                   | 3'837978              | 74'661,315   |
|            | Limón               | 1894                    | 1'584634              |  |
| 1977       | Naranja             | 16652                   | 3'384677              | 76'038,787   |
|            | Limón               | 1502                    | 1'986578              |  |
| 1978       | Naranja             | 17332                   | 3'358547              | 65'743,314   |
|            | Limón               | 880                     | 1'072211              |  |

FUENTE: "ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR (1976/78)

CUADRO A.6 : "DATOS ESTIMADOS PARA LAS IMPORTACIONES"

| <u>AÑO</u> | <u>AC/. ESENCIAL DE LIMON</u><br><u>Cant. (KB)</u> | <u>SUB-PRODUCTOS TERPENICOS RESIDUALES DE LA</u><br><u>DESTERPENACION DE AC. ESENCIAL. (KB)</u> |
|------------|--|---|
| 1979       | 1434   | 5147  |
| 1980       | 1234   | 5355  |
| 1981       | 1034   | 5563  |
| 1982       | 834  | 5771  |
| 1983       | 634  | 5979  |
| 1984       | 434  | 6187  |

CUADRO A.7 : EXPORTACIONES DE ACEITES ESENCIALES

| <u>AC. Esencial</u><br><u>de limón</u>    | 1976         |               |                  | 1977         |               |                 | 1978         |               |                  |
|---|--------------|---------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|------------------|
|   | Cant.<br>KB  | FOB<br>\$     | CIF<br>soles     | Cant.<br>KB  | FOB<br>\$     | CIF<br>soles    | Cant.<br>KB  | FOB<br>\$     | CIF<br>soles     |
| Ecuador                                   | --           | --            | --               | 100          | 2064          | 134510          | --           | --            | --               |
| E.E.U.U                                   | 20990        | 293239        | 11'635126        | 14190        | 188867        | 9'722240        | 10960        | 160826        | 12'252877        |
| Japón                                     | 35           | 387           | 14977            | --           | --            | --              | --           | --            | --               |
| Reino Unido                               | --           | --            | --               | --           | --            | --              | 8910         | 138377        | 11'614341        |
| <b>TOTAL</b>                              | <b>21025</b> | <b>293626</b> | <b>11'650103</b> | <b>14290</b> | <b>190931</b> | <b>9'856750</b> | <b>19870</b> | <b>299203</b> | <b>23'867218</b> |
| <u>Demás aceites</u><br><u>esenciales</u> |              |               |                  |              |               |                 |              |               |                  |
| Ecuador                                   | 300          | 6175          | 238972           | --           | --            | --              | 112          | 520           | 37871            |
| E.E.U.U.                                  | --           | --            | --               | 1640         | 30270         | 2'099829        | --           | --            | --               |
| <b>TOTAL</b>                              | <b>300</b>   | <b>6175</b>   | <b>238972</b>    | <b>1640</b>  | <b>30270</b>  | <b>2'099829</b> | <b>112</b>   | <b>520</b>    | <b>37871</b>     |

FUENTE: Anuario Estadístico de Comercio Exterior (1976/78)

CUADRO A.8 : " EXPORTACIONES DE ACEITES ESENCIALES DE LIMON "

| <u>AÑO</u> | <u>CANTIDAD</u><br>KB |
|------------|-----------------------|
| 1972       | 10200                 |
| 1973       | 14300                 |
| 1974       | 11650                 |
| 1975       | 9600                  |
| 1976       | 21025                 |
| 1977       | 14290                 |
| 1978       | 19870                 |
| 1979(*)    | 15575                 |
| 1980(*)    | 15863                 |
| 1981(*)    | 10382                 |

| <u>AÑO</u> | <u>CANTIDAD</u><br>KB |
|------------|-----------------------|
| 1982(*)    | 16440                 |
| 1983(*)    | 16729                 |
| 1984(*)    | 17017                 |
| 1985(*)    | 11230                 |
| 1986(*)    | 17594                 |
| 1987(*)    | 15345                 |
| 1988(*)    | 18171                 |
| 1989(*)    | 16560                 |
| 1990(*)    | 18749                 |

(\*) proyecciones

FUENTE: "ANUARIO ESTADISTICO DE COMERCIO EXTERIOR (1976/78)

CUADRO A.9 EXPORTACIONES DE NARANJA"

(\*) pronóstico

| <u>AÑO</u> | <u>PRODUCCION(KB)</u> |
|------------|-----------------------|
| 1969       | 483000                |
| 1970       | 544030                |
| 1971       | 468660                |
| 1972       | 528140                |
| 1973       | 98420                 |
| 1974       | 190930                |
| 1975       | 145525                |
| 1976       | 7700                  |
| 1977       | 83556                 |
| 1978       | 63075                 |

| <u>AÑO</u> | <u>PRODUCCION(KB)</u> |
|------------|-----------------------|
| 1979(*)    | 81533                 |
| 1980(*)    | 76054                 |
| 1981(*)    | 73554                 |
| 1982(*)    | 77047                 |
| 1983(*)    | 75552                 |
| 1984(*)    | 75384                 |
| 1985(*)    | 75994                 |
| 1986(*)    | 75644                 |
| 1987(*)    | 75674                 |
| 1988(*)    | 75771                 |

FUENTE: \*ESTADISTICA AGROPECUARIA 79- DIRECCION GENERAL DE INFORMATICA Y ESTADISTICA"

CUADRO A.10 : EXPORTACIONES DE LIMONES

| <u>AÑO</u> | <u>PRODUCCION</u><br>KB |
|------------|-------------------------|
| 1969       | 215811                  |
| 1970       | 195480                  |
| 1971       | 205605                  |
| 1972       | 715000                  |
| 1973       | 495744                  |
| 1974       | 388860                  |
| 1975       | 25600                   |
| 1976       | 243930                  |
| 1977       | 255415                  |
| 1978       | 75120                   |
| 1979(*)    | 191488                  |

| <u>AÑO</u> | <u>PRODUCCION</u><br>KB |
|------------|-------------------------|
| 1980(*)    | 173907                  |
| 1981(*)    | 146839                  |
| 1982(*)    | 170744                  |
| 1983(*)    | 163830                  |
| 1984(*)    | 160471                  |
| 1985(*)    | 165015                  |
| 1986(*)    | 163105                  |
| 1987(*)    | 162864                  |
| 1988(*)    | 163661                  |
| 1989(*)    | 163210                  |
| 1990(*)    | 161593                  |

FUENTE: ESTADISTICA AGROPECUARIA 79- DIRECCION GENERAL DE INFORMATICA Y ESTADISTICA  
 (\*) proyecciones



CUADRO A.11 : "PRODUCCION PERUANA DE NARANJA"

| <u>Región</u> | <u>Hectárea</u> | <u>Rendimiento</u><br>(Kg/Ha) | <u>Producción</u><br>TM | <u>Valor</u><br>Miles de \$. |
|---------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Costa         | 5096            | 10329                         | 52641                   | 9'475,380                    |
| Sierra        | 22254           | 7811                          | 17607                   | 3'083,162                    |
| Selva         | 7930            | 12846                         | 101886                  | 2'536,697                    |

CUADRO A.12 : "PRODUCCION PERUANA DE LIMON"

| <u>Región</u> | <u>Hectárea</u> | <u>Rendimiento</u><br>(Kg/Ha) | <u>Producción</u><br>TM | <u>Valor</u><br>Miles de \$. |
|---------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Costa         | 3785            | 10971                         | 41524                   | 4'982,880                    |
| Sierra        | 946             | 6407                          | 6062                    | 7'356864                     |
| Selva         | 1890            | 9721                          | 18374                   | 2'212,781                    |

FUENTE: ESTADISTICA AGROPECUARIA 79- DIRECCION GENERAL DE INFORMATICA Y ESTADISTICA

CUADRO A. 13 : "EXPORTACIONES DE LIMONES Y NARANJAS

|                 | 1976         |           |              | 1977        |           |              | 1978        |           |              |
|-----------------|--------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|
|                 | Cant.<br>KB. | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | CANT.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles |
| <u>NARANJAS</u> |              |           |              |             |           |              |             |           |              |
| Chile           | 7700         | 1925      | 74498        | --          | --        | --           | --          | --        | --           |
| Ecuador         | --           | --        | --           | 97881       | 13128     | 856322       | 82521       | 11067.88  | 721943       |
| E.E.U.U         | --           | --        | --           | 88          | 200       | 13764        | 1035.3      | 2353      | 161883       |
| TOTAL           | 7700         | 1925      | 74498        | 97969       | 13328     | 870086       | 83556.3     | 13420.88  | 883826       |

LIMONES

|         |        |       |        |        |       |        |       |      |        |
|---------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|------|--------|
| Chile   | 37500  | 6875  | 266065 | --     | --    | --     | 30000 | 6000 | 463299 |
| Ecuador | 206430 | 17207 | 674723 | 255415 | 16341 | 787312 | 45120 | 2557 | 181836 |
| TOTAL   | 243920 | 24082 | 940788 | 255415 | 16341 | 787312 | 75120 | 8557 | 645135 |

FUENTE: ESTADISTICA AGROPECUARIA 79- DIRECCION GENERAL DE INFORMATICA Y ESTADISTICA

CUADRO A.14: IMPORTACION DE CITRICOS

| <u>Naranjas</u> | 1976        |           |              | 1977        |           |              | 1978        |           |              |
|-----------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|-------------|-----------|--------------|
|                 | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles | Cant.<br>KB | FOB<br>\$ | CIF<br>soles |
| Ecuador         | --          | --        | --           | --          | --        | --           | --          | --        | --           |
| Australia       | 1352        | 1016      | 47183        | --          | --        | --           | --          | --        | --           |
| E.E.U.U.        | 4396        | 1165      | 59991        | 3485        | 1771      | 95634        | --          | --        | --           |
| TOTAL           | 5748        | 2181      | 107174       | 3485        | 1771      | 95634        |             |           |              |

De cítricos (agrios)

|         |      |      |        |    |    |    |    |    |    |
|---------|------|------|--------|----|----|----|----|----|----|
| Bolivia | 3719 | 4049 | 205141 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| TOTAL   | 3719 | 4049 | 205141 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

FUENTE : ESTADISTICA AGROPECUARIA 79-- DIRECCION GENERAL DE INFORMATICA Y ESTADISTICA

CUADRO A.15

"EMPRESAS EXPORTADORAS DEL PERÚ 79-DE ACEITE -  
ESENCIAL DE LIMON"

1. B. Internacional S.C.R.L.  
(Complejo Industrial Olmos S.A.) -Lambayeque
2. "Cooperativa de Crédito Agrícola y Serv.Múltiples  
(Chulucanas, Ltda. No.111) - Piura
3. Hojami S.R.Ltda. - Piura
4. Tradex Import Export S.C.R.L. - Lima
5. Sabores Globe del Perú S.A. - Lima
6. Complejo Industrial Olmos S.A.- Lambayeque

CUADRO A.16

"RELACION DE LOS PRINCIPALES PRODUCTORES Y EXPOR-  
TADORES DE ACEITE ESENCIAL AL PERU "

| <u>Exportador</u>             | <u>País</u> |
|-------------------------------|-------------|
| 1. Sunkist Grovers            | E.E.U.U.    |
| 2. Hame Products Int. Ltda.   | E.E.U.U.    |
| 3. Esrolko Ltda.              | Suiza       |
| 4. American Corporation       | E.E.U.U.    |
| 5. S.G. Penick and Co.        | E.E.U.U.    |
| 6. Warner Lambert Ltda.       | E.E.U.U.    |
| 7. Kenneth B.Knust            | E.E.U.U.    |
| 8. Int'l Flavors and Fragames | Holanda     |
| 9. Ets. A. Chavis             | Francia     |
| 10.H.E. Damuels Ltda.         | Inglaterra  |

FUENTE : DIRECTORIO DE EXPORTADORES 1979-ADEX

CUADRO A. 17

COMPUESTOS QUE IDENTIFICAN UN

AC. ESENCIAL DE LIMON

Alcoholes

Butílico  
alc.etílico  
hexanol  
linalol  
trans-carveol  
alc.metílico  
2-metil-3-buten-2-ol  
nerol  
terpinen-4-ol  
alfa-terpineol

Aldehídos

acetaldehído  
citral( geranial y neral)

Esteres

acetato etílico

Hidrocarburos

limoneno  
myrceno  
γ-terpineno

Cetonas

acetona  
4-metil-2-pentanona  
carvone  
piperitenona

CUADRO A. 18

CONSTITUYENTES DE UN ACEITE

DE NARANJA CONCENTRADO (PRINCIPALES)

Acetaldehído  
acetato de etilo  
1,1-Dietoxietano  
etanol  
butirato de etilo  
2- metil-1-propanol  
Hexanal  
β-metil-1-butanol  
limoneno  
octanal  
hexanol  
linalol

FUENTE : Citrus and Subtropical Products Laboratory ,  
Southeastern Marketing and Nutrition Research Division,  
Agricultural Research Service, U.S.Department of Agric.  
cultura.

CUADRO A.19

CALIDAD DE AC. ESENCIALES

NORMAS INTERNACIONALES AFNOR

|        |        |   |
|--------|--------|---|
| N.F.T. | 75 001 | Reglas generales de embalaje  |
|        | 75 002 | Reglas generales de etiquetado y marcado de los recipientes   |
|        | 7500 3 | Reglas generales para el muestreo   |
|        | 75 101 | Pruebas de solubilidad en etanal  |
|        | 75 103 | Determinación del índice de ácidos  |
|        | 75 104 | Determinación del índice de ésteres   |
|        | 75 110 | Preparación de la muestra destinada a laboratorio   |
|        | 75 111 | Determinación de la masa volúmica y de la densidad relativa de ac.es.   |
|        | 75 112 | Determinación del índice de refracción de ac. esenciales.   |
|        | 75 113 | Determinación del poder rotatorio específico  |
|        | 75 114 | Dosificación de los constituyentes carbonilos   |
|        | 75 115 | Determinación del índice de éster después de la acetilación con vistas a la evacuación del contenido en alcoholes libres. |

CUADRO A. 20

TABLAS DE PUNTOS DE EBULLICIÓN  
( 760 mm Hg )

| <u>COMPUESTOS</u>      | <u>P.E (°C)</u> |
|------------------------|-----------------|
| éter etílico           | 34.60           |
| n-pentano              | 36.06           |
| n-hexano               | 69.00           |
| alcohol etílico        | 78.30           |
| benceno                | 80.49           |
| tolueno                | 110.50          |
| linalol                | 198.30          |
| citronelal             | 206.93          |
| fenol                  | 182.24          |
| hexil cetona           | 228.50          |
| geraniol               | 229.65          |
| nonil metil cetona     | 230.65          |
| alcohol n-decílico     | 231.00          |
| ác. n-caprílico        | 239.70          |
| metil heptenona        | 173.00          |
| citral                 | 228.00          |
| dipenteno (d-limoneno) | 178.30          |
| nerol                  | 224.00          |
| alcohol n-octílico     | 195.00          |

FUENTE trabajo de von Rechenberg, "Einfache in Theorie und Praxis,", (1923). p ublicada por Schimmel and Company, Miltitz bei Leipzig.

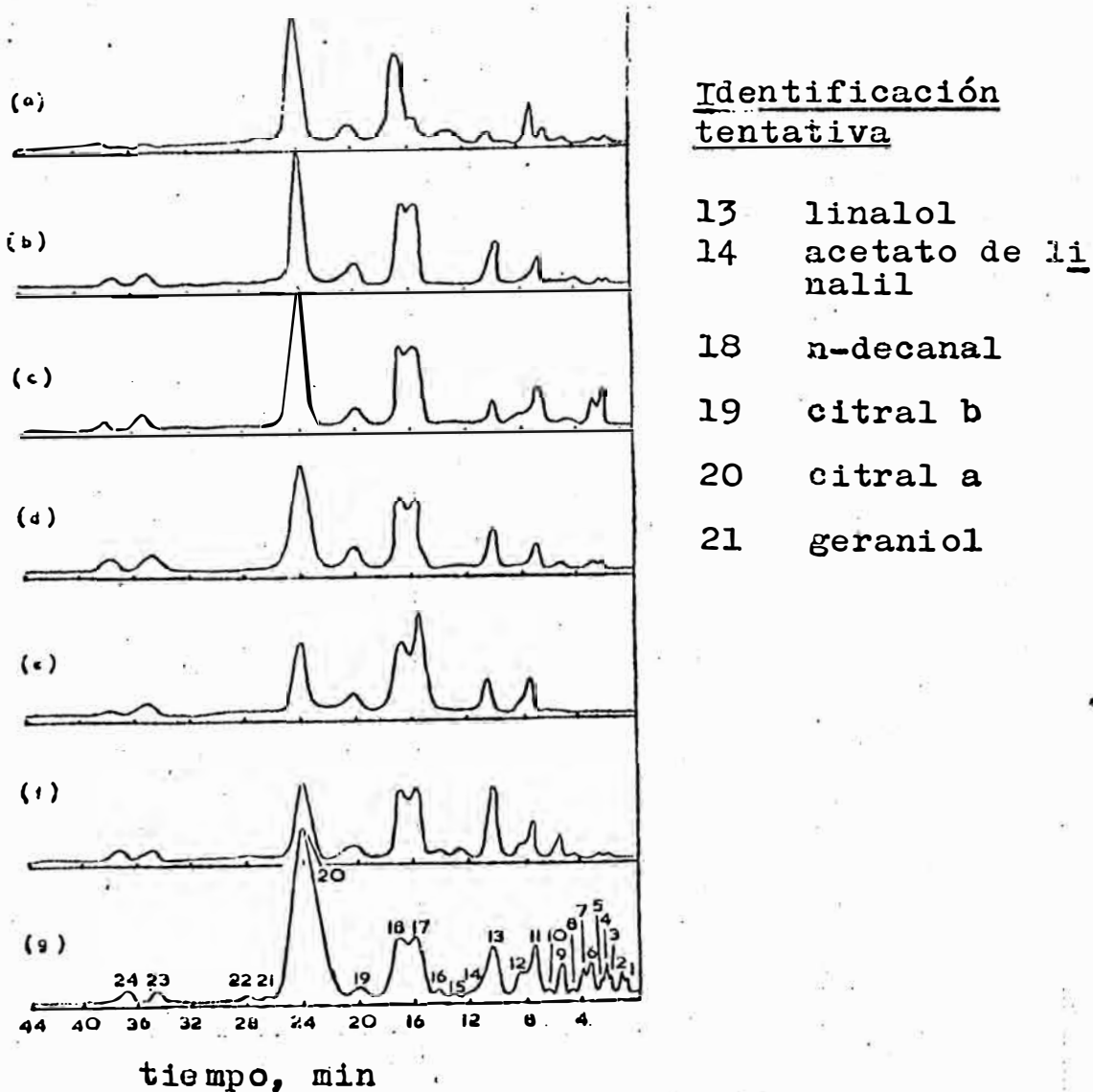


Fig. A.1 Cromatogramas de gas de fracciones oxigenadas de ac. limón de variá-fuentes:

- (a) Australiano
- (b) Griego
- (c) Sud Africano
- (d) Californiano
- (e) Nigeriano
- (f) Rodesiano
- (g) Siciliano

Temp. colum. 135°

Fuente : J.Sci. Food Agric., investig. por Howard & Slater



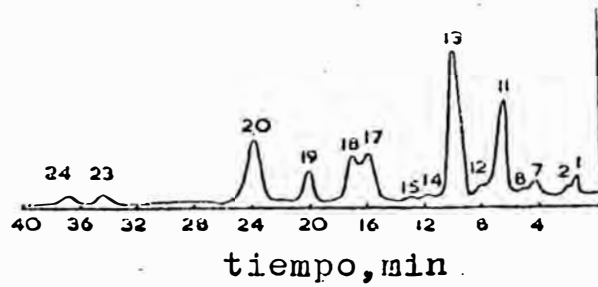


Fig. A.2 Cromatograma de gas de fracc. oxig. de ac. limón adulterados.

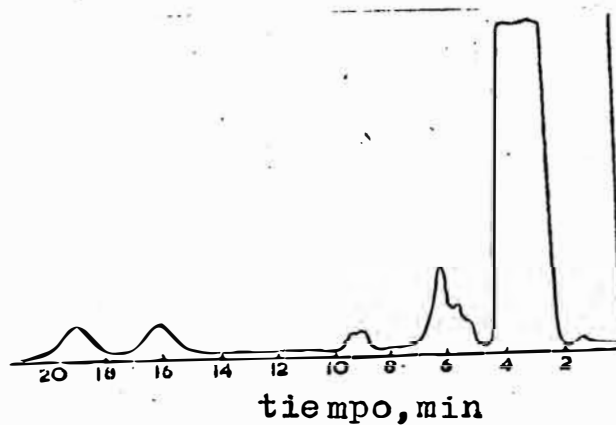


Fig. A.3 Cromatograma de gas de todo el ac. de limón. (temp.columna:199°)

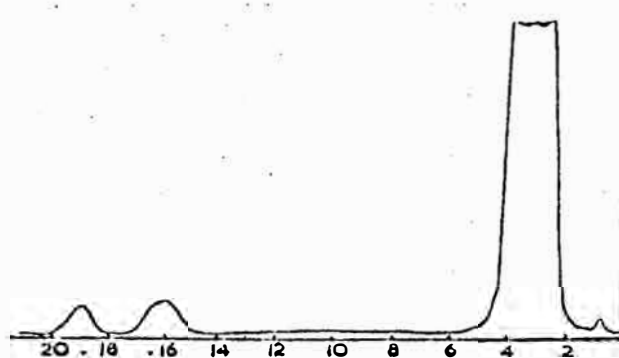
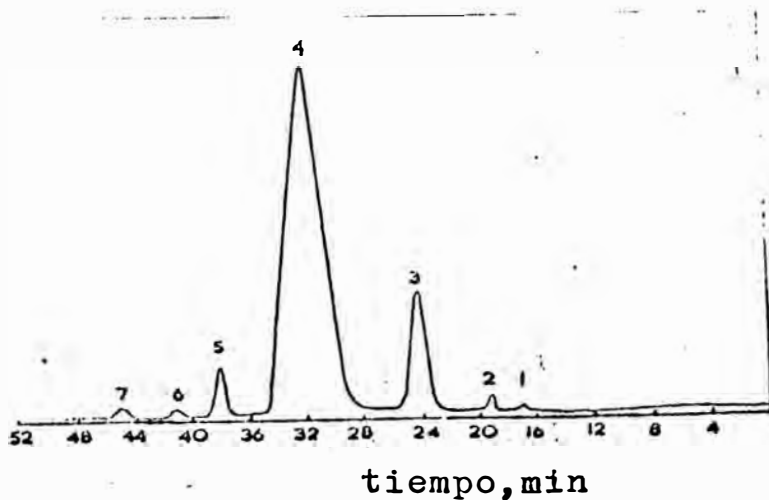


Fig. A.4 Cromatograma de gas de fracc. hidrocarburos de ac.limón (temp. columna : 199°)

Fuente: J.Sci.Food Agric., invest. por Howard & Sla.

Fuente : J.Sci.Food Agric., inv. por Howard & Slater



identificación  
tentativa

- 3 pineno
- 4 d-limoneno
- 5 terpineno
- 6 terpinoleno

Fig. A.5

Cromatografía de gases de terpenos  
de aceite de limón

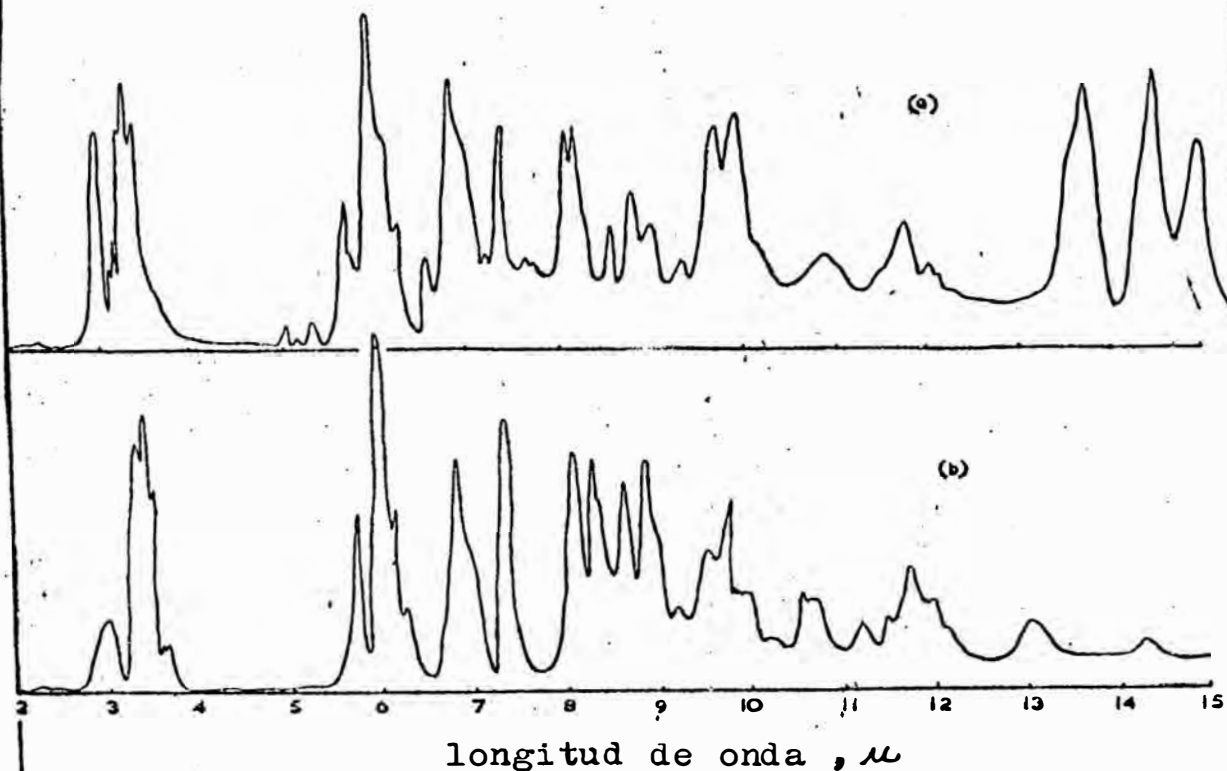


Fig. A.6

Espectro infrarrojo de fracciones  
oxigenadas de aceites de limón

(a) adulterados (b) ac. desterp. auténticos

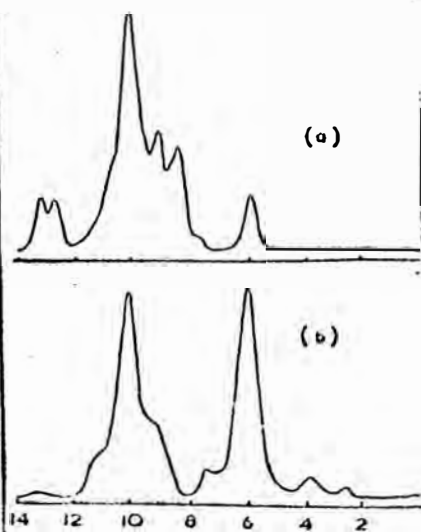


Fig. A.7 Cromatogramas de gas de fracc. oxigenadas de ac. esenc. limón:  
 (a) auténticos  
 (b) limón desterpenado adulterado

Columna 25% w/w silicone grease en Celite 545; gas portador :30 ml por min. N<sub>2</sub>  
 Temp. 199°

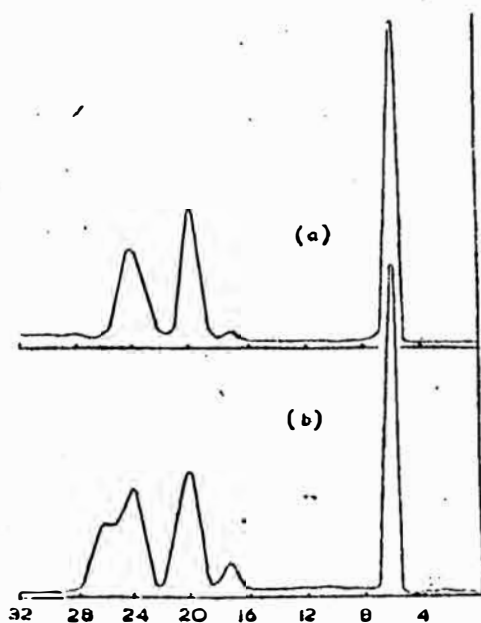


Fig. A.8 Cromatogramas de gases de fracciones de hidrocarburos de ac. limón

(a) aceptables  
 (b) ac. desterpenados des cartados.

Temp. colum. 199°

**APENDICE B**

**CROMATOGRAMAS**

" Los cromatogramas que constituyen este apéndice,  
están incluidos en el Volúmen II de esta tesis,  
debido a que es una patente de la compañía de  
Concentrados Nacionales CONASA "

APENDICE C :  
PLANTA PILOTO.



36-80 + TELEX : 62.607

N/REF SL/MCO 21/6468

CALLE VICTORINO LAYNEZ # 1401  
CERCADO / LIMA  
PEROU

VILLENUEVE-LA-GARENNE, EL 15 DE MAYO DE 198 0

AT.SRS: R. CASTRO Q  
R. VARGAS R.

MUY SEÑORES NUESTROS:

TENEMOS MUCHO GUSTO EN CONTESTAR SU AMABLE CARTA DEL 10 DE MARZO, EN LA CUÁL NOS SOLICITARÓN PRECIOS DE COLUMNAS DE RECTIFICACION DE ACEITES ESENCIALES NATURALES DE LIMON Y DE NARANJA, Y DE ESENCIAS DE ESTOS ACEITES EN ALCOHOL DILUIDO TALES COLUMNAS CUMPLEN CON LAS ESPECIFICACIONES DADAS A CONTINUACION Y QUE SON LAS MISMAS QUE UDS. REQUIEREN.

RECTIFICADOR DE ACEITES ESENCIALES

CAUDAL : 15 lts /día (2.5 kg/hr)

COMPOSICION DEL ACEITE 5 % EN PESO (AC. ES. LIMON)  
2% EN PESO (AC. ES. NARANJA)

PUREZA REQUERIDA 10% EN PESO (AC. ES. LIMON)  
4% EN PESO (AC. ES. NARANJA)

EQUIPC DE PLANTA PILOTO

RECTIFICADOR DE ESENCIA DE ACEITE

CAUDAL : 42.5 lts /día (8 .5 lts /hr)

COMPOSICION DEL ACEITE EN  
LA ESENCIA 3.04% EN PESO (AC. DE LIMON)

PUREZA REQUERIDA : 8.5% EN PESO

EQUIPO SEMI-INDUSTRIAL

ENERGIA NECESARIA

VAPOR : DE 100PSIG;

ELECTRICIDAD : CORRIENTE ALTERNA DE 220 V

VACIO : 510 mm hg CON BOMBA DE 1/3 HP

EN TODO CASO NUESTROS EQUIPOS COMPRENDEN REGULACION DE CALEFACCION, DE LA RELACION DE REFLUJO, DE LAS TEMPERATURAS.

EN CUANTO AL RECTIFICADOR DE ESENCIA, LES PROPONEMOS UNA UNIDAD DE DESTILACION SIMPLE DE ALCOHOL Y AGUA CUYO PRECIO ESTA VALORIZADO EN \$320,000, MIENTRAS QUE EL VALOR DEL RECTIFICADOR DE ACEITE SE SITUA EN \$250,000, PARA MATERIAL SALIDO DE NUESTROS ALMACENES.

LOS GASTOS DE TRANSPORTE, EMBALAJE, SEGUROS, MONTAJ E, CABLEADO Y PUESTA EN MARCHA NO SON INCLUIDOS.

MUY ATENTAMENTE

SERVICIO DE EXPORTACION

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, positioned below the typed text.

P.J.



• BIBLIOGRAFIA

1. Guenther Ernest, Esencias y Aceites Esenciales-vol. I,II , D. van Nostrand Co.Inc. , New York,1955
2. Sinclair W. , The Orange, University of California Press., Los Angeles, 1961
3. Braverman J.B.S. , Los Agrios y sus derivados, Ediciones Aguilar S.A., Madrid, 1952
4. Xorge A. Domínguez, Métodos de Investigación Fito - química, Editorial Limusa-Primera edición,México,1973
5. Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química-tomo I, Editorial UTEHA-primera edición, México, 1963
6. J.C. Praloran, Los Agrios, Editorial Blume, Barcelona, 1956
7. Russoff I.J. , Stabilized Citrus Oils and method of producing the same, General Food Corp., U.S.,1953
8. J.R.Barceló, Diccionario Terminológico de Química , Editorial Alhambra, España, 1976
9. Parry E.J., The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes -vol.I, J.Sci.Food Agric.,London,1948
10. Flores H. and Morse R., Deterioration of orange oil , Food Technology, Chicago, 1952
11. ADEX, Directorio de Exportadores del Perú 79, Servicios Editoriales y Publicitarios S.A., Lima, 1979

12. Jorge Chávez Quelopana, Informe Estadístico de enero a junio de 1979-Oficina Nacional de Estadística, Editorial O.N.E., Lima-Perú, 1979
13. Sociedad de Industrias, Directorio Industrial del Perú 79, Editorial DESA, Lima-Perú, 1974
14. Comercio Exterior Argentino-Tomo III-Importación, Editorial I.N.D.E.C., Buenos Aires, 1975
15. Juan Fiori Aquino, Anuario Estadístico de Comercio Exterior para los años 1975 a 1977, PubliPerú, Lima-Perú, 1977
16. UNCTAD-GATT, Centro de Comercio Internacional, Ginebra, 1974
17. José A. Cairo-Andrés Castro, Jugo de limón-Industria y comercio, Banco Industrial del Perú, Lima-Perú, 1975
18. Ministerio de Agricultura, Estadística del Comercio Exterior de Productos Agropecuarios-Importaciones y Exportaciones, PubliPerú, Lima-Perú, 1973
19. Tapia C.H., Estudio de pre-factibilidad para la instalación de una planta de aceites esenciales de limón, Banco Industrial del Perú, 1967
20. Sánchez Colin Salvador, Limón-Cultivo e industrialización, Secretaría de Agricultura y Fomento, México, 1942
21. Kefford I.-Chandler B., The Chemical Constituents of citrus fruits, Advances in Food Research, Academic Press., New York, 1970
22. W.J.D. van Dijck, Terpeneless Oils, The Perfumery and essential Oil record, pág. 91, Holland, 1937

23. Dr. Willian Lakritz, Anti-Oxidizin Agents Tested-  
For, Lemon-Orange Oil Preservation, pág. 18, The  
Manufacturing Confectioner, Chicago, November, 1973
24. Eric D. Lund and William L. Bryan, Commercial -  
Orange Essence: Comparison of composition and me-  
thods of analysis, Journal of Food Science, pág.  
385-vol.42-No.2, Washington, 1977
25. Erich Ziegler, The Examination of Citrus Oils, The  
Flavour Industry, pág. 647, Germany, November, 1971
26. Di Giacomo, Gli Oli Essenziali Degli Agrumi, Aro-  
mi. Saponi. Cosmetici. Aerosol, pág. 767, Italia, 1973
27. James A. Rogers, Production - Quality Control Stan-  
dards-Test Procedures and Usage of Essential Oil -  
in Carbonated beverages, The American Soft Drink -  
Journal, pág. 86, New York, March, 1971
28. C.A. Slater, Citrus Essential Oils. IV., C.Sci.Fd.-  
Agric., pág. 657, London, October 1964.
29. C.A. Slater, Citrus Essential Oils, I.- Evaluation  
of Natural and Terpeneless Lemon Oils., J.Sci.Food  
Agri.12, London, March 1961
30. Swisher y D.E. Pritchett, Lemon Oil-its composition  
stability-properties and uses, The American Soft-  
Drink Journal, pág. 80, California, March 1971
31. Yves René Naves, Terpeneless and sesquiterpeneless  
Oils, Manufacturing Chemist and Manufacturing Per-  
fumer, pág. 173, Washington, 1947
32. A. Bennett, Concentrated Citrus Oils, The Perfume  
ry and Essential Oil Record, pág. 111, California,  
1973