



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DESARROLLO DE UNA FRAGANCIA A PARTIR DE UNA MEZCLA DE ACEITES
ESENCIALES DE JAZMÍN CAFÉ (*MURRAYA PANICULATA*)
Y NARANJA (*CITRUS SINENSIS*) EXTRAÍDOS
CON CO₂ SUPERCRÍTICO.**

Tutor Académico:

Prof. Daniel Arias

Autor:

RONDÓN, Yoscany

Valencia, junio 2012

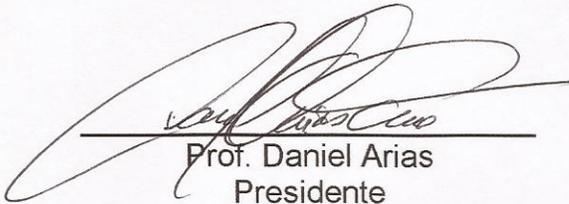


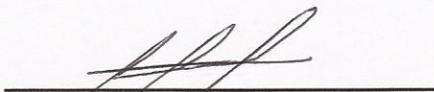
UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

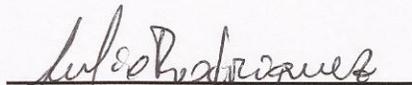


CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado Titulado: **“DESARROLLO DE UNA FRAGANCIA A PARTIR DE UNA MEZCLA DE ACEITES ESENCIALES DE JAZMÍN CAFÉ (*MURRAYA PANICULATA*) Y NARANJA (*CITRUS SINENSIS*) EXTRAÍDOS CON CO₂ SUPERCRÍTICO”**, realizado por la bachiller Rondón A. Yoscany N., C.I. 19.131.709, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.


Prof. Daniel Arias
Presidente


Prof. (a) Vanessa Altomare
Jurado


Prof. Julio Rodríguez
Jurado



ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág.
Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Índice general	iv
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	ix
Introducción	1
CAPÍTULO I. Planteamiento del problema	3
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	5
1.2.1 Situación actual.....	5
1.2.2 Situación deseada.....	6
1.3 Objetivos.....	6
1.3.1 Objetivo general.....	6
1.3.2 Objetivos específicos.....	6
1.4 Justificación.....	7
1.5 Limitaciones.....	8
CAPÍTULO II. Marco teórico	9
2.1 Antecedentes.....	9
2.2 Fundamentos teóricos.....	13
2.2.1 Aceites esenciales.....	13
2.2.2 Clasificación de los aceites esenciales.....	13
2.2.2.1 Consistencia.....	13
2.2.2.2 Origen.....	14
2.2.2.3 Químico.....	14



	Pág.
2.2.3 Uso de los aceites esenciales.....	15
2.2.4 Métodos de extracción de los aceites esenciales.....	16
2.2.4.1 Extracción con solventes orgánicos volátiles.....	16
2.2.4.2 Extracción por prensado.....	16
2.2.4.3 Enfloración.....	17
2.2.4.4 Destilación por arrastre con vapor de agua.....	17
2.2.4.5 Extracción con fluidos supercríticos (EFSC).....	17
A. Propiedades de los fluidos supercríticos.....	18
B. Etapas del proceso de extracción con fluidos supercríticos.....	22
C. Aplicaciones de la extracción con fluidos supercríticos.....	23
2.2.5 Cromatografía de gases.....	24
2.2.5.1 Acoplamiento de cromatografía de gases con espectrometría de masas.....	24
2.2.6 Aceite esencial del jazmín café (<i>Murraya paniculata</i>).....	26
2.2.6.1 Factores que influyen en la extracción del aceite esencial del jazmín café.....	27
2.2.7 Aceite esencial de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	27
2.2.7.1 Factores que influyen en la extracción del aceite esencial de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	28
2.2.8 Perfume.....	28
CAPITULO III. Marco metodológico.....	31
3.1 Tipo de estudio y de investigación.....	31
3.2 Materiales y equipos.....	32
3.2.1 Materia prima y reactivos.....	32
3.2.2 Equipos.....	32
3.3 Fases metodológicas.....	34



	Pág.
3.3.1 Extracción de los aceites esenciales de jazmín café (<i>Murraya paniculata</i>) y naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	34
3.3.2 Caracterización de los aceites esenciales.....	38
3.3.3 Desarrollo de la fragancia fundamentada en los aceites esenciales extraídos.....	39
3.3.4 Estabilidad de la fragancia en el tiempo.....	39
3.3.4.1 Estabilidad química.....	39
3.3.4.2 Estabilidad física.....	41
3.3.5 Estudio de aceptación de la fragancia.....	41
CAPITULO IV. Análisis y discusiones de resultados.....	43
4.1 Extracción de los aceites esenciales de jazmín café y naranja.....	43
4.2 Caracterización de los aceites esenciales.....	45
4.3 Desarrollo de la fragancia.....	50
4.4 Estabilidad de la fragancia en el tiempo.....	51
4.4.1 Estabilidad química	51
4.4.2 Estabilidad física.....	52
4.5 Estudio de aceptación de la fragancia.....	54
Conclusiones	61
Recomendaciones.....	62
Referencias bibliográficas.....	63
Apéndice A. Cálculos típicos.....	67
Apéndice B. Encuesta.....	69
Apéndice C. Procedimiento de extracción con CO₂ supercrítico.....	71
Apéndice D. Tablas de datos experimentales.....	75
Anexos.....	77



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Estructura molecular del isopreno.....	15
Figura 2.2. Algunos componentes usuales de los aceites esenciales.....	15
Figura 2.3. Diagrama de fases de una sustancia pura.....	20
Figura 2.4. Unidad de extracción supercrítica.....	23
Figura 2.5. Principales aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos.....	25
Figura 3.1. Equipo de extracción supercrítica.....	35
Figura 3.2. Evaluación de la estabilidad térmica de la fragancia a 0 °C, Empleando un baño refrigerante.....	40
Figura 3.3. . Evaluación de la estabilidad térmica de la fragancia a 40 °C usando un baño termostático.....	40
Figura 4.1. Cromatograma del aceite esencial de Jasmín café (<i>Murraya paniculata</i>).....	47
Figura 4.2. Cromatograma del aceite esencial de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	49
Figura 4.3. Porcentajes de la edad promedio de la población encuestada.....	54
Figura 4.4. Porcentajes de encuestados que usan fragancias.....	55
Figura 4.5. Porcentajes del tipo de fragancias que los encuestados usan normalmente.....	56
Figura 4.6. Porcentajes de encuestados según nivel de agrado de la fragancia presentada.....	57
Figura 4.7. Porcentajes de encuestados que adquiriría la fragancia.....	58
Figura a. Equipo de extracción supercrítica del Centro de Investigaciones Químicas.....	78
Figura b. Naranjas de la especie valencia usadas como materia prima en la extracción con CO ₂ supercrítico.....	78
Figura c. Concha de naranja rayada y tamizada.....	79



	Pág.
Figura d. Arbustos de Jazmín café localizados en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.....	79
Figura e. Flores de Jazmín café usadas como materia prima en la extracción con CO ₂ supercrítico.....	80
Figura f. Validación de la encuesta aplicada para estudiar el grado de aceptabilidad de la fragancia.....	81



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. Clasificación de los terpenoides.....	14
Tabla 2.2. Análisis comparativo de los principales métodos de extracción de aceites esenciales.....	19
Tabla 2.3. Comparación de las propiedades de los fluidos supercríticos con las de gases y líquidos.....	20
Tabla 2.4. Propiedades físicas de los fluidos supercríticos más comunes.....	21
Tabla 2.5. Concentración de aromas y alcohol en perfumes y colonias.....	30
Tabla 4.1. Rendimientos de las extracciones del aceite esencial de jazmín café (<i>Murraya paniculata</i>) y de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	43
Tabla 4.2. Principales componentes encontrados en el aceite esencial de la <i>Murraya paniculata</i> extraído con CO ₂ supercrítico.....	46
Tabla 4.3. Principales componentes encontrados en el aceite esencial de naranja extraído con CO ₂ supercrítico.....	48
Tabla 4.4. Parámetros sensoriales de la fragancia en función de la temperatura en el estudio de la estabilidad química de la fragancia.....	51
Tabla 4.5. Parámetros sensoriales de la fragancia en función del tiempo en el estudio de la estabilidad física de la fragancia.....	52
Tabla 4.6. Porcentajes de la edad promedio de la población muestral.....	54
Tabla 4.7. Porcentajes de encuestados que usan fragancias.....	55
Tabla 4.8. Distribución de la población muestral según el tipo de preferencia de fragancias.....	56
Tabla 4.9. Distribución de la población muestral según nivel de agrado de la fragancia presentada.....	57
Tabla 4.10. Porcentajes de la población muestral que adquiriría la fragancia presentada.....	58
Tabla D.1. Datos experimentales recolectados durante la extracción del aceite esencial de jazmín café (<i>Murraya paniculata</i>).....	75
Tabla D.2. Datos experimentales recolectados durante la extracción del aceite esencial de la naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	75



DEDICATORIAS

A Dios por haberme dado salud para lograr mis objetivos, por ser mi guía espiritual y darme esa fuerza interna que me impulsó a esforzarme y ser constante a pesar de todas las adversidades que se me presentaron en el camino.

A mi Madre por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, contribuyendo a lograr mis metas y por demostrarme incondicionalmente su amor.

A mi Padre por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mi Novio por estos cinco años de conocernos y en los cuales hemos compartido tantas cosas. Gracias por brindarme tu amor y tu apoyo incondicional en todo momento, gracias por estar conmigo desde el primer día que comencé esta gran meta. Te amo.

A mi familia que me acompañó en este largo camino, brindándome su apoyo para continuar.

A mi mejor amiga por apoyarme y escucharme en los momentos difíciles de manera incondicional.



AGRADECIMIENTOS

A los docentes que me han acompañado durante el largo camino, brindándome siempre su orientación con profesionalismo ético en la adquisición de conocimientos y afianzando mi formación.

Igualmente a mi maestros asesores como la Prof. Marquina-Chidsey y el Prof. Daniel Arias quienes me han orientado en todo momento en la realización de este proyecto que enmarca el último escalón hacia un futuro en donde sea partícipe en el mejoramiento de mi vida.



RESUMEN

Esta investigación se basó en el desarrollo de una fragancia a partir de una mezcla de aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) extraídos con CO₂ supercrítico, para llevar a cabo dicho proceso se empleó una unidad de fluidos supercríticos “Applied Separations Speed SFE” ubicada en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad de Carabobo.

Durante el proceso de extracción supercrítica se estudiaron distintos factores como presión, temperatura, flujo de CO₂, tiempo de extracción estático y dinámico para determinar el rendimiento en cada extracción. Las condiciones de operación se establecieron mediante contribuciones de trabajos anteriores, las cuales fueron para la naranja: 100 bar, 35 °C, 2 L/min de flujo de CO₂, tiempo estático 15 minutos y tiempo dinámico 40 minutos; y para el jazmín café: 80 bar, 35 °C, 4 L/min de flujo de CO₂, tiempo estático 15 minutos y tiempo dinámico 30 minutos. Los rendimientos promedios obtenidos para ambas extracciones fueron 0,397% y 0,089% respectivamente.

Los extractos obtenidos fueron analizados mediante cromatografía de gases con detector de masa identificándose los siguientes componentes para el aceite esencial de naranja: D-limoneno (82,24%), α – pineno (0,84%), Neral (Cis - citral) 0,51%, Geranial (trans - citral) 0,65%, Octanal (0,47%), entre otros; y para el aceite de jazmín se evidenciaron componentes, como: linalol (2,33%), benzaldehído (1,50%), bencil benzoato (2,54%) y benceno acetaldehído (44,12%).

Posteriormente, se formuló la fragancia en base a los aceites esenciales obtenidos, y a través de una encuesta, se obtuvo como resultado que la fragancia es atractiva para un 67 % de la población encuestada.



INTRODUCCIÓN

Una de las riquezas inexploradas de Venezuela es su gran diversidad de flora. Esta gran variedad de flores, hojas, frutos y cortezas representa una importante fuente natural de aceites esenciales. Sin embargo, actualmente existe un gran desconocimiento acerca del aprovechamiento e incluso, la ubicación de estas especies vegetales presentes en el país, las cuales mediante su explotación puede generar gran rentabilidad a través de la formación de industrias especializadas en ésta área; por lo que, se evitaría la importación de aceites esenciales para satisfacer la demanda interna en el país; contribuyendo de esta manera, a la fabricación de productos con calidad nacional como: jabón, insecticidas, bebidas alcohólicas, desinfectantes, cosméticos, perfumes, jarabes, entre otros (García, 2004).

En el presente trabajo se formula una fragancia a partir de la mezcla de los aceites esenciales del jazmín café (*Murraya paniculata*) y la naranja (*Citrus sinensis*), obtenidos mediante el método de extracción con CO₂ supercrítico. Una de las ventajas de la técnica de separación con fluidos supercríticos, es que emplea solventes que son gaseosos a temperatura ambiente e inertes en el sistema, y además utiliza temperaturas de trabajo moderadas que no producen degradación de los componentes del material vegetal, dando lugar a un producto extraído (aceite esencial) cuyo aroma, color, textura y sabor no varía apreciablemente del original.

La importancia de la extracción de los aceites esenciales del jazmín café y naranja valencia, radica en que tienen un amplio campo de aplicación en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica, entre otros. Por ejemplo, en el área farmacéutica, se emplean los componentes más activos que constituyen dichos aceites. En el caso del aceite esencial de naranja, el citral es usado para la fabricación de la vitamina-A, los pigmentos carotenoides tienen un gran potencial antioxidante y otros componentes del aceite tienen propiedades antisépticas, antidepresivas, anti cancerígenas, antiespasmódicas, etc (Marcano., *et al.* 2002; Mira., *et al.* 1999). El aceite esencial del jazmín tiene componentes con actividad sedante, como el linalol. Es importante resaltar,



que las propiedades curativas del aceite esencial de jazmín se manifiestan con mayor intensidad en la aromaterapia (Olaya., *et al.* 2003).

El área de cosméticos es un mercado en continuo crecimiento. En Venezuela, se importan la mayor parte de los productos cosméticos, específicamente, las fragancias y perfumes. Debido a la falta de industrias en el País especializadas en el área y aun más, en la extracción de aceites esenciales que se usan como materia prima en la elaboración de fragancias y otra gama de productos. Para demostrar la calidad o potencialidad de los aceites esenciales ya propuestos, se formula una fragancia, se evalúa su estabilidad en el tiempo y finalmente, se somete a un estudio de aceptación en una población selecta.



CAPÍTULO I

Planteamiento del problema

En esta sección se muestra de forma detallada el problema que se va a desarrollar como investigación, centrándose en la situación actual y la situación deseada, los elementos que justifican y limitan dicha investigación, y los objetivos que se desean alcanzar.

1.1. Descripción del problema

Los aceites esenciales son sustancias líquidas, volátiles y odoríferas de origen vegetal, contienen las sustancias responsables del aroma de las plantas que son mezclas complejas de hasta 100 componentes, entre ellos: terpenoides, fenoles aromáticos, éteres, ésteres, aldehídos y cetonas que determinan el aroma característico de la planta donante (Batish., *et al.* 2008). Son sensibles a los cambios extremos de temperaturas, insolubles en agua, livianos y no grasos (Hernández. 2005). A condiciones ambientales, son líquidos menos densos que el agua, pero más viscosos que ella. Poseen un color en la gama del amarillo, hasta ser transparentes en algunos casos. Estos compuestos volátiles se pueden extraer de las plantas mediante técnicas como maceración y absorción de flores, extracción con disolventes (enflorado), destilación en corriente de vapor y extracción con disolventes orgánicos (extracción con fluidos supercríticos) (Paúl. 2002).

Los aceites esenciales son ampliamente empleados como materia prima para la producción de velas, insecticidas, industria farmacéutica, alimenticia, cosmética y de perfumes.

Recientemente, el dióxido de carbono en condiciones supercríticas, se ha utilizado para la extracción de aceites esenciales que permiten la producción de nuevos aromatizantes y perfumes. La extracción con CO₂ tiene ventajas evidentes sobre los métodos convencionales de destilación al vapor y extracción con disolventes, ya que no altera la naturaleza delicada de las flores, hojas y frutos de las plantas. En la actualidad



las principales aplicaciones a gran escala de la extracción con fluido supercrítico son la extracción de lúpulo, descafeinado de café y té, y el aislamiento de sabores, aromas y otros componentes de las especias, hierbas y plantas medicinales (Mchugh., *et al.* 1986). Al emplear la técnica de extracción utilizando CO₂ como fluido supercrítico, se trabaja con una sustancia pura cuyas propiedades de temperatura y presión críticas son 31°C y 71,3 bar, respectivamente; manteniéndose de esta manera la esencia y el olor inicial de la materia prima debido a las condiciones a las que se realiza el proceso.

La *Murraya paniculata* es una planta aromática que pertenece a la familia Rutácea y es conocida popularmente como jazmín café ó café jardín. Es una planta ornamental de flores blancas de aroma inconfundible, tiene un ciclo de floración de cuatro días a intervalos de 30-40 días durante la estación lluviosa de mayo a diciembre, pero florece todo el año si es de regadío y se encuentra en las regiones tropicales y subtropicales del mundo. Usualmente se emplea en la industria cosmética en la elaboración de fragancias (Rout., *et al.* 2010).

El Naranja (*Citrus sinensis*) pertenece a la familia Rutácea y proviene de una floración, es una fruta nativa de Asia tropical, pero ahora es ampliamente cultivada en la región mediterránea y en otras partes incluyendo Venezuela (Wellness). Así como el jazmín café también es usado en la producción de aromas.

Una de las riquezas inexploradas de Venezuela es su gran diversidad de flora. Esta gran variedad de flores, frutos, hojas y cortezas representan una importante fuente natural de aceites esenciales. Sin embargo, actualmente existe un gran desconocimiento acerca del aprovechamiento e incluso de la ubicación de algunas de estas especies vegetales presentes en el país, lo que impide la formación de nuevas industrias especializadas en la extracción de aceites esenciales y en la elaboración de productos finales que emplean como materia prima dichas esencias, tales como perfumes y fragancias, originando que, la demanda interna tanto de los aceites esenciales como la de fragancias se satisfaga mediante la importación; razón por la cual ésta investigación se basa en el desarrollo de una fragancia a partir de una mezcla



de aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) extraídos con CO₂ supercrítico, con el fin de estudiar la aceptación de la fragancia en potenciales clientes, que permita el desarrollo de productos de este tipo en el mercado venezolano.

1.2. Formulación del problema

La materia prima para la elaboración de perfumes son los aceites esenciales, siendo estos aceites el principal objeto de estudio de esta investigación. Cabe destacar que en Venezuela la mayoría de los aceites esenciales son importados de diversos países. En el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), el cual es un ente adscrito al Decanato de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo se cuenta con una Unidad de Fluidos Supercríticos, que consta de un equipo extractor de aceites esenciales que emplea dióxido de carbono (CO₂) como solvente, los aceites obtenidos por esta técnica son de excelente calidad, por lo cual, para el desarrollo de este estudio se usará dicho equipo.

Tomando en cuenta esta situación, se plantea la siguiente interrogante: ¿Los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja valencia (*Citrus sinensis*) extraídos con CO₂ supercrítico tendrán la suficiente calidad para la elaboración de una fragancia que sea atractiva para una población selecta del mercado venezolano?

1.2.1. Situación actual

En Venezuela existe una gran diversidad de flora que representa una importante fuente natural de aceites esenciales, pero actualmente existe un gran desconocimiento acerca del posible aprovechamiento e incluso de la ubicación de algunas de estas especies vegetales presentes en el país, lo que impide fomentar la producción en esta área, por lo que, la industria cosmética y de perfumería nacional importa la mayoría de



los aceites esenciales que utiliza como materia prima en sus procesos de producción de perfumes, fragancias y aromatizantes.

1.2.2. Situación deseada

Demostrar que a través del método de extracción con CO₂ supercrítico se pueden extraer aceites esenciales del Jazmín café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) de excelente calidad para incorporarlos en la elaboración de una fragancia y otros productos. Generando información acerca de la ubicación, extracción y calidad de aceites esenciales de diversas especies vegetales presentes en el País, lo que fomentaría la extracción a gran escala de estos aceites y, a su vez, la producción de productos cosméticos con calidad Venezolana.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Desarrollar una fragancia a partir de una mezcla de aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) extraídos con CO₂ supercrítico.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Extraer los aceites esenciales de Jazmín Café y Naranja bajo las condiciones de operación más adecuadas empleando (CO₂) como fluido supercrítico.
2. Caracterizar los aceites esenciales de Jazmín Café y Naranja.
3. Desarrollar una fragancia fundamentada en los aceites esenciales de Jazmín Café y Naranja.
4. Estudiar la estabilidad de la fragancia en el tiempo.
5. Realizar un estudio de aceptación de la fragancia dentro de una población selecta.



1.4. Justificación

La extracción de aceites esenciales de frutos, hojas, cortezas y flores aromáticas abre una puerta para el desarrollo industrial del país, aprovechando la comercialización de estos productos vegetales tan económicos y abundantes, para promover la entrada de divisas e impulsando el crecimiento, estimulando la inversión y generando nuevos empleos. Lo que permitiría la disminución de las importaciones de aceites esenciales y de los diversos productos (perfumes, aromatizantes, fragancias, etc) que los emplean como materia prima.

En tal sentido, la extracción de los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*), amplía el conocimiento de las propiedades odoríferas de plantas vegetales en Venezuela y su utilización en el campo de la perfumería. A nivel de laboratorio ésta extracción permitiría fortalecer las líneas de investigación en esta área.

Actualmente, el área de cosméticos es un mercado de continuo crecimiento. En Venezuela, se importan la mayor parte de los productos cosméticos, específicamente, las fragancias y perfumes. Debido a la falta de industrias en el País especializadas en el área y aun más, en la extracción de aceites esenciales que se usan como materia prima en la elaboración de fragancias y otra gama de productos. Generalmente, los aceites artificiales se comercializan como productos de origen natural, por lo cual, es común encontrar aceites sintéticos de todas las especies vegetales. Sin embargo, un buen perfume tiene como base un aceite de origen natural.

El objetivo de esta investigación es desarrollar una fragancia con calidad nacional empleando aceites esenciales provenientes de especies vegetales presentes en el país, los cuales, se pueden obtener mediante el método de extracción con CO₂ supercrítico.



1.5. Limitaciones

- Los costos asociados a la investigación como las pruebas experimentales, y los repuestos que pudiese necesitar el equipo, los cuales son de difícil acceso en el País.
- El período de floración del jazmín café, que está regido sólo por cuatro días en la época de verano y la recolección de la flor que está limitado a horas de la mañana.



CAPÍTULO II

Marco teórico

En esta capítulo se presenta una recopilación de trabajos y la revisión bibliográfica necesaria que se relacionan con el estudio que se quiere llevar a cabo y, que por su contenido sirven de base para el desarrollo de esta investigación.

2.1. Antecedentes

2.1.1. Rout P. *et al.* (2010), realizaron la extracción del extracto floral de la *Murraya paniculata* por el método de CO₂ líquido el cual se comparó con el obtenido a través de la extracción con disolvente volátil (pentano), se separaron los componentes del extracto mediante un proceso de fraccionamiento con CO₂ líquido observándose que el producto resultante era libre de residuos de solventes y podía ser usado en la fabricación de perfumes de alta calidad. Sin embargo, concluyeron que el proceso de extracción directa con CO₂ líquido a pesar de que proporcionó un mejor extracto, no es económicamente viable para procesar materiales florales, debido a las densidades muy bajas de las flores y con baja concentración de fragancia.

2.1.2. Fernández M. y Manosalva A. (2009), desarrollaron un producto cosmético a base del aceite esencial del limón extraído con CO₂ supercrítico, caracterizaron distintas clases de limón con la finalidad de seleccionar el más adecuado, determinaron las condiciones de operación más adecuadas para que se llevara a cabo la extracción, formularon la fragancia y estudiaron su estabilidad. Por último llegaron a la conclusión, que la especie de limón más adecuada para que se efectuara la fragancia era el limón criollo por la cantidad de citral presente en la especie, las condiciones más óptimas para que se llevara a cabo el proceso de extracción fueron a una presión de 108,3bar, un tiempo dinámico de 15min y un tiempo estático de 18min y verificaron que una vez formulada la fragancia era estable a diferentes condiciones ambientales donde se observó que no ocurrieron cambios en las propiedades organolépticas de la sustancia.



2.1.3. Rout P. *et al.* (2008), realizaron la extracción del extracto floral de la especie *Quisqualis indica* con CO₂ supercrítico y el extracto se comparó con los obtenidos por otros métodos convencionales, tales como, destilación con agua y extracción con pentano. También compararon los productos que resultaron del fraccionamiento del extracto de pentano empleando CO₂ supercrítico y metanol frío. Se determinó que el extracto resultante del proceso con fluido supercrítico presentaba propiedades organolépticas más similares a la especie vegetal de la cual se originó; mientras que el extracto obtenido con la extracción de pentano tenía residuos del disolvente los cuales al ser removidos disminuyeron la fragancia activa de la sustancia, al igual que el de destilación con agua. En relación, al proceso de fraccionamiento con CO₂ supercrítico se obtuvieron productos con caracteres organolépticos más cercanos a la fragancia emitida directamente por las flores a diferencia del metanol frío. Por lo tanto, llegaron a la conclusión, que el método de CO₂ supercrítico era el más efectivo, por tener los mejores rendimientos durante los procesos de extracción y fraccionamiento.

2.1.4. Xiao Bo J. *et al.* (2007), extrajeron el aceite esencial de la *Marchantia convoluta* a través de la extracción con fluidos supercríticos (dióxido de carbono), usando el metanol como modificador; evaluaron los efectos de diferentes parámetros tales como presión, temperatura, volumen del modificador y tiempo de extracción dinámica durante dicho proceso, donde obtuvieron los siguientes resultados: para la recuperación de los componentes principales de la planta, un aumento de presión era necesario debido a que conducía a una mayor densidad del fluido, aumentando así la solubilidad de los analitos lo que conllevaba a un incremento en el rendimiento de la extracción. En el caso de la temperatura, un incremento de la misma causaba todo lo contrario al efecto de la presión, es decir, un bajo rendimiento de extracción; también se encontró que el volumen del modificador no era un parámetro importante que podía afectar el proceso y con respecto al tiempo de extracción dinámica, su aumento significaba la extracción de la mayoría de los compuestos de la especie en estudio. Finalmente, concluyeron que las condiciones óptimas de operación para que se llevara a cabo el proceso de extracción eran: una temperatura de extracción de 35 °C, un tiempo dinámico de 35 min, la presión y volumen del modificador 15 Mpa y 40 ml, respectivamente.



2.1.5. Acosta, A. y Mollegas, J. (2003), estudiaron la factibilidad técnico – económica para la producción y comercialización del aceite esencial de la flor del jazmín café (*Murraya paniculata*) extraído usando CO₂ como fluido supercrítico; determinaron el rendimiento y la calidad del aceite por el proceso de extracción supercrítica, realizaron un estudio del mercado para verificar los posibles compradores y la atracción del producto, diseñaron la planta y el proceso e hicieron la evaluación técnico-económica. Por lo tanto, comprobaron que el proceso de extracción del aceite esencial de la flor de *Murraya paniculata* fue técnicamente factible con dióxido de carbono en estado supercrítico (CO₂-SC) y verificaron que la esencia perfumada tuvo una gran aceptación en el mercado y fue, considerado como un aroma agradable de características dulces, definieron que la capacidad adecuada de una planta (CO₂-SC) a escala piloto es de 20 L; concluyendo que el aceite esencial puede ser comercializado en el mercado nacional y también puede ser exportado a casas fabricantes de esencias a nivel internacional, para la elaboración de perfumes, cosméticos y aromatizantes.

2.1.6. Grosse, R., *et al.* (2000), hicieron la extracción del aceite esencial de la naranja cajera (*Citrus aurantium amara L*) con CO₂ supercrítico y determinaron los componentes de dicho aceite. Para la extracción del aceite esencial se utilizó un equipo comercial (Applied Separations) a una temperatura constante de 35 °C, presiones de 100, 200 y 300 atmósferas y, a velocidades de flujo de 1,5 y 3 L/min en modos estático – dinámico. Los extractos obtenidos fueron analizados con un cromatógrafo de gases Varian 3300 con una columna Varian VA-1 (30 m x 0,53 mm. d.i. x 1,5 µm e.p.). Por último, concluyeron que durante el proceso de extracción a medida que se aumentaba el flujo y la presión obtenían un mejor rendimiento. También, identificaron los siguientes componentes en los análisis cromatográficos de los extractos: benzaldehído, terpineno, limoneno, linalool, canfor, acetato de bencilo, nerol, citral, entre otros.

2.1.7. Marquina-Chidsey., *et al.* (2000), efectuaron la extracción del aceite esencial de la *Murraya paniculata* usando CO₂ supercrítico, hexano y éter de petróleo y realizaron la caracterización del aceite esencial. Los experimentos con CO₂ supercrítico fueron desarrollados a temperatura constante de 35 °C y, a presiones de 80 y 100 bar con un



flujo de CO₂ de 1,5 a 4 L/min en periodos de cuatro horas en modo estático y dinámico. Por lo tanto, comprobaron que el rendimiento de extracción aumentó considerablemente con el incremento del flujo de CO₂ y de la presión. Además recomendaron el uso de perlas de vidrio durante el proceso de extracción con la finalidad de asegurar un mejor contacto del CO₂ con los pétalos y la adición de Butilhidroxi-tolueno (BHT) al aceite esencial extraído para promover su estabilización. Finalmente, concluyeron que el rendimiento de extracción fue mayor con éter de petróleo y en el caso de la extracción con CO₂ supercrítico determinaron que las mejores condiciones de operación eran las siguientes: presión 80 bar, temperatura 35 °C y 4 L/min de flujo de CO₂ en un tiempo de extracción dinámica.

2.1.8. Mira, B. *et al.* (1999), estudiaron la extracción del aceite esencial de la concha de la naranja valencia (*Citrus sinensis*) usando CO₂ supercrítico como disolvente, empleando concha de naranja deshidratada como materia prima. El efecto de las condiciones de operación fue analizada en una serie de experimentos a temperaturas entre 293 y 323 K y presiones entre 8 y 28 MPa. Determinaron la composición relativa de los extractos obtenidos y concluyeron que el limoneno es el componente principal extraído, las condiciones óptimas para la extracción de limoneno fueron 12,5 MPa y 308 K, en estas condiciones el limoneno representa más del 99,5% del aceite esencial. De acuerdo con las condiciones de operación empleadas, el rango óptimo para la extracción de linalol fue de 80 bar y 35 ° C.

2.1.9. Mira, B. *et al.* (1996), realizaron la extracción del aceite esencial de la concha de la naranja valencia (*Citrus sinensis*) usando CO₂ supercrítico como disolvente, empleando concha de naranja deshidratada como materia prima; analizaron los efectos de la presión en la solubilidad aparente del extracto y los efectos de la tasa de flujo del disolvente así como el tamaño de las partículas de la corteza de naranja en la tasa de extracción. Estos parámetros fueron estudiados en una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación: temperatura 313K y 323K, presiones 1 y 25Mpa, velocidad de flujo de CO₂ entre 0,5 a 3,5 kg/h y tamaño de las partículas 0,1 a 10 mm; determinaron que los extractos obtenidos fueron de color naranja debido al contenido



de carotenoides y flavonoides y, comprobaron que para una rápida extracción el tamaño de las partículas debía ser inferior a 2 mm y el flujo del disolvente inferior a 2,5 kg/h. Finalmente, concluyeron que el aumento de la tasa del flujo del disolvente disminuye la eficiencia de la extracción, mientras que el aumento del tamaño de partículas de la piel de naranja reduce la tasa de extracción y al llegar al punto crítico, la cantidad de aceites esenciales disueltos aumenta con la presión dentro del rango de presiones consideradas en este estudio.

2.2. Fundamentos teóricos.

2.2.1. Aceites esenciales

Los aceites esenciales son sustancias líquidas, volátiles y odoríferas de origen vegetal, contienen las sustancias responsables del aroma de las plantas que son mezclas complejas de hasta 100 componentes, entre ellos: terpenoides y compuestos orgánicos que determinan el aroma característico de la parte de la planta empleada para la obtención del aceite esencial, sea el fruto, flor, hojas, tallo ó la raíz (Batish., *et al.* 2008). Entre los componentes de los aceites esenciales, los terpenos (una familia de hidrocarburos) son a menudo mayoritarios, llegando a alcanzar elevadas concentraciones del 75% al 90% del peso total en aceites esenciales como los de los cítricos; los terpenos son inodoros por lo que contribuyen muy poco al aroma pero, constituyen la base diluyente del aceite esencial, proporcionando a éste su carácter volátil e inflamable así como su viscosidad y densidad (Ortuño, 2006).

2.2.2. Clasificación de los aceites esenciales

Los aceites esenciales se clasifican con base en diferentes criterios: consistencia, origen y naturaleza química de los componentes mayoritarios.

2.2.2.1. Consistencia (Martínez, 2003).

- Esencias fluidas: son líquidos volátiles a temperatura ambiente.
- Bálsamos: bálsamos son de consistencia más espesa, son poco volátiles y propensos a sufrir reacciones de polimerización.



- Oleorresinas: son típicamente líquidos muy viscosos de aroma concentrado o sustancias semisólidas.

2.2.2.2. Origen (Martínez, 2003).

- Naturales: naturales se obtienen directamente de la planta y no sufren modificaciones físicas ni químicas posteriores.
- Artificiales: se obtienen a través de procesos de enriquecimiento de la misma esencia con uno o varios de sus componentes.
- Sintéticos: son los originados por la combinación de sus componentes por procesos de síntesis química.

2.2.2.3. Químico

Los aceites esenciales son llamados terpenoides y se clasifican principalmente en dos grandes grupos:

1. Los hidrocarburos de terpenos, así como monoterpenos, sesquiterpenos, entre otros, de acuerdo como se indican en la siguiente tabla (Mukhopadhyay, 2000). Se conocen más de 35.000 terpenoides distintos; algunos son moléculas de cadena abierta y otros contienen anillos (McMurry, 2008).
2. Los compuestos oxigenados, tales como ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes, fenoles, óxidos, ácidos y ocasionalmente compuestos de nitrógeno y azufre (Mukhopadhyay, 2000).

Tabla 2.1
Clasificación de los terpenoides

Nº de átomos de carbono	Denominación	Unidades de terpenos
10	Monoterpenoides	1
15	Sesquiterpenoides	1.5
20	Diterpenoides	2
25	Sesterpenoides	2.5
30	Triterpenoides	3
40	Tetraterpenoides	4
>40	Politerpenoides	>4

Fuente: (Ortuño, 2006).



Los terpenos se pueden considerar dímeros del isopreno, éste es la pieza fundamental con la que se pueden construir todos los terpenos existentes y a partir de estos sus derivados; los productos que están constituidos por más de dos unidades de isopreno se les denominan politerpenos (Barluenga, 1987).

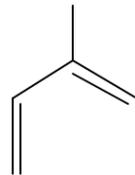


Figura 2.1. Estructura molecular del isopreno
(Ortuño, 2006).

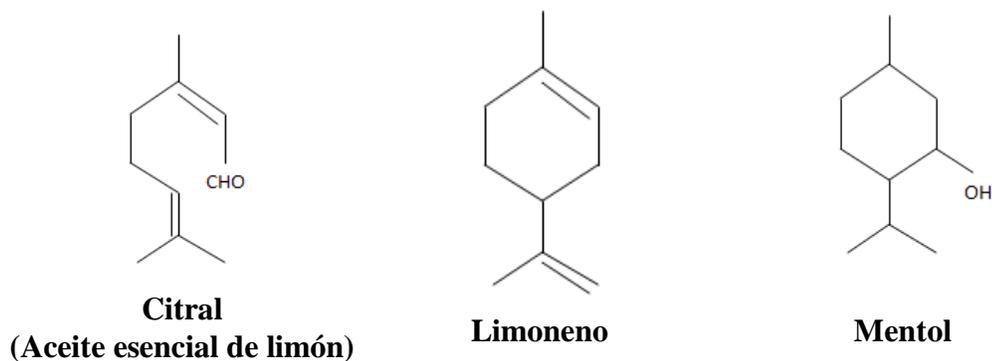


Figura 2.2 Algunos componentes usuales de los aceites esenciales
(Ortuño, 2006).

2.2.3. Uso de los aceites esenciales

El principal uso de los aceites esenciales está enfocado directamente en la producción de sabores y fragancias. Por cientos de años tales extractos han sido utilizados como medicinas, condimentos y perfumes (McMurry, 2008). Hoy en día los sabores y fragancias tienen una amplia gama de usos finales, tales como jabones, desinfectantes, cosméticos, productos de confitería, bebidas alcohólicas y no alcohólicas, perfumes, helados, los aerosoles, jarabes y productos farmacéuticos. Otro uso alternativo es en la aromaterapia donde se emplean como relajantes (Mukhopadhyay, 2000).



2.2.4. Métodos de extracción de los aceites esenciales

2.2.4.1. Extracción con solventes orgánicos volátiles

La extracción con disolventes orgánicos consiste en someter el material vegetal a la acción repetida de un disolvente orgánico, así como éter de petróleo, hexano, acetona, tolueno, etanol, isopropanol, butano, entre otros; que posteriormente se elimina destilándolo a presión reducida. Así se obtiene un producto aromático semisólido que recibe el nombre de concreto o esencia concreta con consistencia de cera. El tratamiento del concreto con un alcohol, calentado y luego enfriado, permite separar los compuestos vegetales del concreto parcialmente de las grasas y ceras, obteniendo tinturas o soluciones alcohólicas. Una vez evaporado el alcohol se consiguen los absolutos o esencias absolutas. Se trata de uno de los procedimientos más avanzados para la obtención de concretos y absolutos solubles en alcohol, que representan con fidelidad el aroma natural de la planta. Se puede aplicar a muy distintos tipos de vegetales (Paúl, 2002).

2.2.4.2. Extracción por prensado

La extracción por prensado se puede realizar en frío ó en caliente, bien sea en prensas discontinuas (tipo carga) ó en forma continua; entre los tipos de prensa más utilizados se encuentra: hidráulica y de tornillo ó extrusora (Valderrama., *et al.* 1994). Este método se utiliza específicamente para la recuperación de los aceites esenciales a partir de cáscaras de limón y naranja, o cuando los aceites esenciales son muy termolábiles. El proceso consiste en permitir la abrasión de las cáscaras cuando éstas ruedan por las prensas, obteniéndose el aceite sobre la superficie exterior en forma de emulsión acuosa, que posteriormente se centrifuga. Los aceites cítricos obtenidos por este procedimiento tienen gran estabilidad debido a los antioxidantes naturales presentes. Sin embargo, el aumento inevitable de la temperatura debido a la fricción mecánica en el proceso hace que algunos componentes sufran degradación térmica, cuyo resultado es que el aceite obtenido sea de color oscuro (Mukhopadhyay, 2000).



2.2.4.3. Enfloración

Es un método antiguo basado en la extracción de aceites esenciales usando grasa en frío comúnmente se utiliza para extraer el aceite esencial de flores delicadas como el jazmín, azahar, gardenia y la rosa. El proceso se efectúa sobre placas de vidrio llamados bastidores donde se coloca la grasa, la cual es una mezcla de sebo purificado y manteca de cerdo, ésta grasa se raya con un peine de madera y las flores se extienden a mano, después de 2 días cuando las flores empiezan a marchitarse, se retiran y se cargan de nuevo de flores los bastidores. Aproximadamente para 1 kg de grasa se requiere 3 kg de flores (Ortuño, 2006).

Posteriormente, la grasa recogida de los bastidores es tratada con alcohol etílico durante varios días, luego el alcohol se filtra y se destila a vacío para eliminarlo casi completamente obteniendo el absoluto en forma de una mezcla semisólida de color oscuro (Ortuño, 2006).

2.2.4.4. Destilación por arrastre con vapor de agua

Consiste en separar por evaporación los sólidos de los diferentes componentes volátiles de una mezcla. Por efecto de la temperatura del vapor a 100°C en un determinado tiempo, el tejido vegetal se rompe liberando el aceite esencial y, es así cuando el vapor de agua arrastra los elementos aromáticos hacia la columna de destilación, que una vez enfriados, condensan y se transforman en un líquido formado por dos fases inmiscibles: fase orgánica (aceite esencial) y fase acuosa (Ortuño, 2006). Si el aceite esencial presenta componentes solubles en agua estos quedarán en la fase acuosa que puede comercializarse como lo son: agua de rosas, agua de jazmín (Fernández., *et al.* 2009).

2.2.4.5. Extracción con fluidos supercríticos (EFSC)

El material vegetal cortado en trozos pequeños, licuado o molido, se introduce en una cámara de acero inoxidable (matriz), se calienta a una temperatura cercana a la crítica del solvente empleado (por ejemplo, dióxido de carbono líquido) y luego se presuriza hasta que el fluido alcance las condiciones supercríticas, las esencias son así



solubilizadas y arrastradas, el fluido supercrítico que actúa como solvente extractor se elimina por descompresión progresiva hasta alcanzar la presión y temperatura ambiente, y finalmente se obtiene una esencia pura (Martínez, 2003).

Esta técnica de separación conlleva al uso de un fluido supercrítico el cual, es cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico termodinámico (Skoog., *et al.* 2008). Tiene la propiedad de difundirse a través de los sólidos como un gas, y de disolver los materiales como un líquido. Adicionalmente, puede cambiar rápidamente la densidad con pequeños cambios de temperatura ó presión. El dióxido de carbono (CO_2) es el fluido supercrítico más utilizado debido a que no es tóxico, no inflamable, no corrosivo, incoloro, no es costoso, se elimina fácilmente dejando que se evapore a presión atmosférica aunque, a nivel industrial se recicla; además no deja residuos, sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar y se consigue con diferentes grados de pureza, se puede trabajar a baja temperatura y por tanto, se puede realizar la extracción de sustancias termolábiles, ya que no se degradan ciertos componentes cuando son extraídos del material vegetal (Velasco., *et al.* 2007).

En la **Tabla 2.2** se presentan algunas de las ventajas de la extracción con fluidos supercríticos.

A. Propiedades de los fluidos supercríticos

En la **Figura 2.3**, se presenta el diagrama de fases de una sustancia pura con dos puntos característicos: el punto triple, donde coexisten los tres estados, y el punto crítico, al final de la curva de vaporización, caracterizado por una presión crítica, P_{cr} , y una temperatura crítica, T_{cr} (Raventós, 2005), es aquella por encima de la cual la sustancia no puede existir en fase líquida independientemente de la presión (Skoog., *et al.* 2008). La presión crítica es la presión necesaria para licuar una sustancia a su temperatura crítica (Reiboras, 2005). Por lo tanto, el punto crítico es donde dejan de existir las fases líquida y gaseosa como tales y aparece una nueva fase, la llamada *fase supercrítica* (Raventós, 2005).



Tabla 2.2
Análisis comparativo de los principales métodos de extracción de aceites esenciales

Método de extracción	Ventajas	Limitaciones
Destilación con arrastre de vapor	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Método industrial y de laboratorio. ▪ Buenos rendimientos en el aceite extraído ▪ Obtención del aceite puro, libre de solventes. ▪ Bajo costo. ▪ Tecnología no sofisticada. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Procesos colaterales como polimerización y resinificación de los terpenos. ▪ Hidrólisis de los ésteres. ▪ Destrucción térmica de algunos componentes.
Extracción con solventes volátiles (éter de petróleo, pentano, hexano)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Uso de temperaturas bajas. ▪ No provoca termo destrucción ni alteración química de los componentes del aceite. ▪ Posibilidad de separación de componentes individuales. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Costoso. ▪ Contaminación del ambiente. ▪ Riesgo de incendio y de explosión. ▪ Difícil de separar completamente del solvente sin alterar la composición del aceite. ▪ Co- extracción de ácidos grasos, ceras y pigmentos.
Extracción con CO₂ supercrítico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto rendimiento. ▪ Ecológicamente limpio. ▪ Fácil retiro y reciclaje de solvente. ▪ Bajas temperaturas de extracción. ▪ No hay alteración química del aceite. ▪ Cambiando parámetros operacionales se puede cambiar la composición del aceite extraído. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ácidos grasos, pigmentos y ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial. ▪ Alta inversión inicial.

Fuente: (Esquivel., *et al.* 2007).

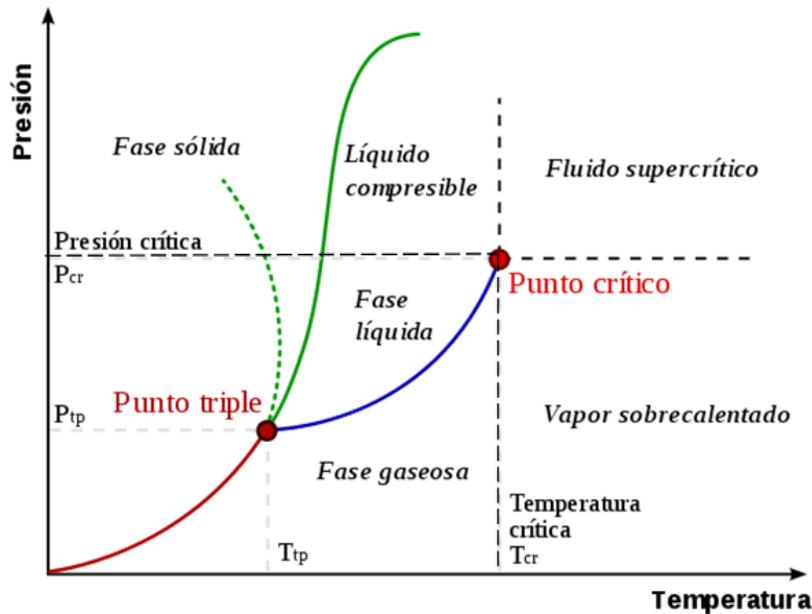


Figura 2.3. Diagrama de fases de una sustancia pura (Raventós, 2005).

Un fluido supercrítico se forma siempre que una sustancia se calienta por encima de la temperatura crítica. La densidad, viscosidad y otras propiedades de los fluidos supercríticos son intermedias entre las propiedades de una sustancia en estado gaseoso y en estado líquido (Skoog., *et al.* 2008); en la **Tabla 2.3** se muestra la comparación de algunas de las propiedades de los fluidos supercríticos con sustancias en fase gaseosa y líquida.

Tabla 2.3
Comparación de las propiedades de los fluidos supercríticos con las de gases y líquidos

Propiedad	Gas (T y P estándar)	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad (g/cm ³)	(0.6 - 1.2)×10 ⁻³	(0.2 - 0.5)	(0.6 - 2)
Coefficiente de difusión (cm ² /s)	(1 - 4)×10 ⁻¹	(10 ⁻³ - 10 ⁻⁴)	(0.2 - 2)×10 ⁻³
Viscosidad (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)	(1 - 3)×10 ⁻⁴	(1 - 3)×10 ⁻⁴	(0.2 - 3)×10 ⁻²

Fuente: (Skoog., *et al.* 2008).



La densidad de los fluidos supercríticos es del mismo orden que la de los líquidos (Sogorb., *et al.* 2004), a ello se deben las buenas propiedades como disolvente, puede regularse dicho poder disolvente variando las condiciones de presión y temperatura. Generalmente, la densidad aumenta al hacerlo la presión cuando la temperatura es constante y disminuye al aumentar la temperatura a presión constante (Martínez, 2004).

También, los fluidos supercríticos tienen viscosidad y difusividades semejantes a la de los gases (Martínez, 2004), y dado que la tensión superficial es muy baja, los fluidos supercríticos pueden penetrar en materiales sólidos de baja porosidad lo que hace que sean eficaces como agentes extractores (Sogorb., *et al.* 2004).

En la **Tabla 2.4** se muestran las propiedades críticas de algunos compuestos comúnmente usados como fluidos supercríticos.

Tabla 2.4
Propiedades físicas de los fluidos supercríticos más comunes

Disolvente	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)	Densidad crítica (g/mL)
Agua	374,2	214,8	0,32
n-Butano	152,0	70,6	0,58
Dióxido de carbono	31,1	73,86	0,47
Etano	32,3	47,6	0,20
Metanol	239	78,9	0,27
Monóxido de nitrógeno	36,5	70,6	0,45
Xenón	17,0	56,9	1,11

Fuente: (Martínez, 2004).

Aunque existe gran variedad de fluidos supercríticos que cubren un amplio rango de presiones y temperaturas críticas, pesos moleculares y polaridad, el mayormente empleado es el dióxido de carbono (CO₂) como se mencionó anteriormente, es el



disolvente ideal para aplicaciones en las industrias farmacéuticas, de cosméticos y alimentaria (Martinez, 2004).

B. Etapas del proceso de extracción con fluidos supercríticos

La extracción supercrítica puede ser realizada en dos modos de operación: extracción selectiva o separación selectiva. La primera envuelve la capacidad de solvatación del fluido utilizado en la extracción por medio de la manipulación de las condiciones de temperatura y presión ó modificando la naturaleza química del solvente con la adición de un co-solvente. En el segundo método de operación, una separación selectiva se obtiene por medio de la despresurización o de un calentamiento o enfriamiento gradual del sustrato, permitiendo con esto un fraccionamiento controlado de los productos por extraer (Esquivel., *et al.* 2007).

El proceso de extracción estático-dinámico mediante fluidos supercríticos cuenta con cuatro etapas básicas indispensables que son (Esquivel., *et al.* 2007):

1. **Etapas de ajuste de temperatura:** Remoción o adición de energía térmica ya sea con un intercambiador de calor, baños térmicos o resistencias eléctricas, para llevar el fluido comprimido a la temperatura de extracción requerida.
2. **Etapas de presurización:** con el fin de alcanzar la presión necesaria del solvente para la extracción que se requiere ya sea por medio de un compresor o de una bomba.
3. **Etapas de extracción:** Es llevada a cabo en un recipiente extractor a alta presión, el cual contiene la matriz que será procesada. En esta etapa, el fluido entra en contacto con la matriz y arrastra el soluto deseado.
4. **Etapas de separación:** Es mediante la cual se separa la sustancia extraída del solvente.

En general, el proceso de extracción supercrítica se inicia colocando el material al cual se le va a extraer el extracto en el recipiente de extracción; seguidamente, se calienta el solvente (en la mayoría de los casos es CO₂) hasta alcanzar una temperatura por encima del punto crítico, luego se aumenta la presión por encima de la



crítica. Una vez que se tiene el CO₂ presurizado, se mide el tiempo de extracción estático; posteriormente alcanzado dicho tiempo se fija el flujo de operación del solvente para contabilizar el tiempo de extracción dinámico. Luego de que se haya efectuado la extracción se procede a separar el compuesto de interés del solvente (Esquivel., *et al.* 2007).

Durante la extracción dinámica, es muy importante controlar los parámetros de presión, temperatura y flujo del solvente, ya que son los que van a determinar cuál es el compuesto que se va a extraer, al modificar estos parámetros, se modifica la selectividad del solvente (Esquivel., *et al.* 2007).

En la **Figura 2.4** se muestra un diagrama del equipo de extracción de fluidos supercríticos.

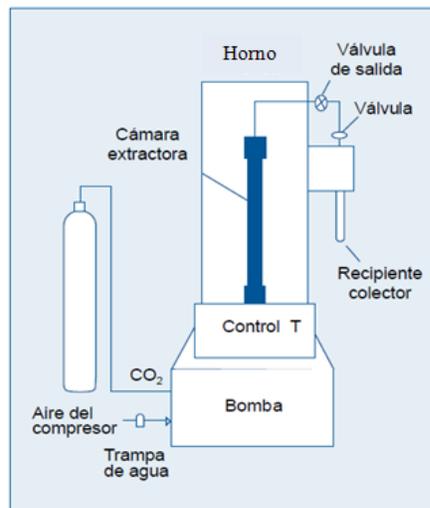


Figura 2.4. Unidad de extracción supercrítica (Esquivel., *et al.* 2007).

C. Aplicaciones de la extracción con fluido supercrítico

Algunas aplicaciones comerciales de la extracción con fluidos supercríticos son: el fraccionamiento y la extracción de aceites y grasas, la extracción de antioxidantes naturales, la extracción de alcaloides, aromas y especies (Velasco., *et al.* 2007).



Uno de los campos de aplicación de la tecnología con fluido supercrítico más desarrollados a nivel industrial es la obtención de ingredientes para la agroindustria, la obtención de aceites vegetales a partir de oleaginosas, la descafeinación del café, así como también la extracción de los compuestos responsables del sabor amargo y característico de la cerveza, eliminación de nicotina del tabaco y en la producción de colorantes, aromas, esencias, saborizantes y edulcorantes (Velasco., *et al.* 2007).

En la **Figura 2.5** se presenta un resumen de las principales aplicaciones de los fluidos supercrítico

2.2.5. Cromatografía de gases

Según la NORMA COVENIN 2885-92 se define cromatografía de gases a todos los métodos cromatográficos donde la fase móvil es gaseosa. La fase estacionaria puede ser un sólido granular seco ó un líquido sostenido por lo gránulos por la pared de la columna. La separación por diferencias en la distribución de los componentes de la muestra entre la fase móvil y estacionaria, haciendo que dichos componentes se muevan en la columna en diferentes velocidades y tiempo. Se incluye aquí la cromatografía por elución de gas, la cual usa un flujo continuo de gas inerte como gas portador y se introduce un volumen limitado de muestra líquida o gaseosa en la corriente del gas portador. Si la muestra se introduce líquida, se vaporiza en el sistema antes de entrar a la columna de separación.

La cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C (Gutiérrez., *et al.* 2002).

2.2.5.1. Acoplamiento de cromatografía de gases con espectrometría de masas

La asociación de las dos técnicas, cromatografía de gases y espectrometría de masas da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

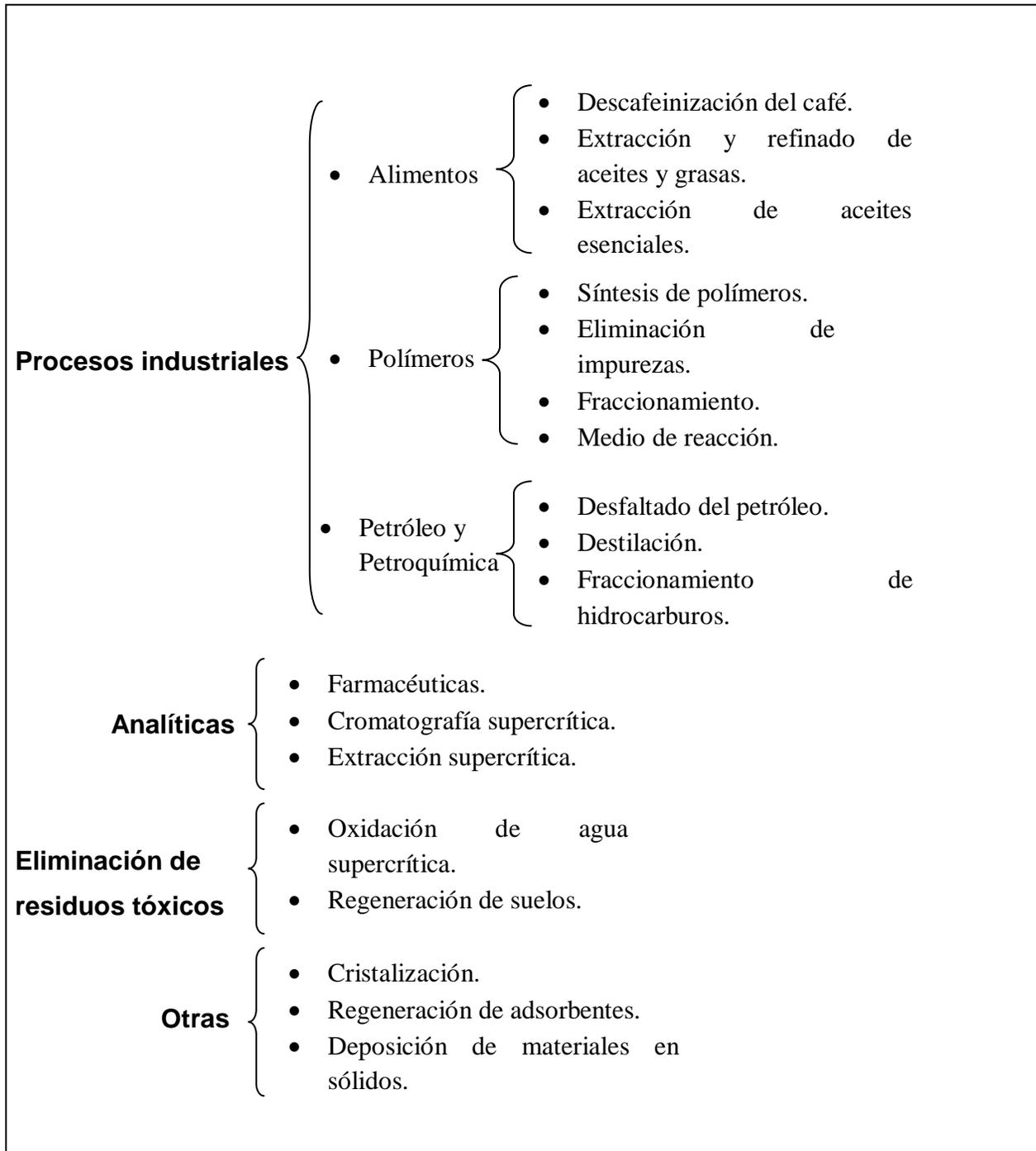


Figura 2.5. Principales aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos (Martinez, 2004).



La espectrometría de masas tiene la capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula, permite medir la concentración de las sustancias (Gutiérrez., *et al.* 2002).

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas (Gutiérrez., *et al.* 2002).

2.2.6. Aceite esencial del jazmín café (*Murraya paniculata*)

Murraya paniculata conocida como jazmín naranja ó jazmín café, pertenece a la familia rutácea. Es una planta ornamental de flores blancas de aroma inconfundible, se encuentra en las regiones tropicales y subtropicales del mundo. Es un arbusto de copa frondosa y compacta. Hojas alternas, compuestas, imparipinada, con 3 a 9 folíolos, aovados o romboides, de 2 a 6 cm. de largo, lustrosos. Flores blancas, fragantes, agrupadas en panículas. Frutos: bayas verdosos que con el tiempo se tornan rojizas y finalmente pardas (Acosta., *et al.* 2003).

Según estudios realizados se ha demostrado que para la extracción del aceite esencial del jazmín café empleando CO₂ supercrítico, los mejores resultados fueron obtenidos en las siguientes condiciones de operación: 35 °C de temperatura, a una presión de 80 bar y un caudal de 4 L/min por periodos de 4 horas en modo estático y dinámico. Posteriormente, se caracterizó el aceite esencial a través de una cromatografía de gases usando un equipo VARIAN 3300 con detector de ionización de llama; y en donde se identificaron en el extracto los siguientes componentes: α -pineno, α -terpineno, Alcohol Bencílico, Linalol, Canfor, Acetato de Bencilo, Nerol, benzaldehido, cis-cis Farnesol, trans-cis Farnesol y Bencilbenzoato (Marquina-Chidsey., *et al.* 2000).

De igual manera otros autores como (Acosta., *et al.* 2003) realizaron la extracción del aceite esencial de jazmín café y por medio de un análisis de cromatografía de



líquido y gases identificaron los siguientes componentes: benzaldehído, benceno acetaldehído, benceno etanol, 1H- índole y linalol.

2.2.6.1. Factores que influyen en la extracción del aceite esencial del jazmín café

Los factores que inciden en la composición del extracto de la *Murraya paniculata* son los tiempos de extracción y densidad del solvente. La composición de los constituyentes de los extractos tiende a presentar ciertas variaciones de acuerdo a la zona de la cual proviene la especie que se le realiza la extracción (Marquina- Chidsey., *et al.* 2000).

Un factor que se debe tener en cuenta al momento de efectuar la extracción es que las flores deben ser recogidas a primera hora de la mañana, evitando la limpieza de pétalos debido a que se fomenta la pérdida del aroma por el contacto (Acosta., *et al.* 2003).

2.2.7. Aceite esencial de la naranja (*Citrus sinensis*)

El naranjo dulce (*Citrus sinensis*) pertenece a la familia Rutáceas y proviene de una floración, es una fruta nativa de Asia tropical, pero ahora es ampliamente cultivada en la región mediterránea y en otras partes incluyendo Venezuela (Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana, 2009). El aceite esencial de la naranja es ampliamente usado para impartir aroma y sabor a una variedad de productos como bebidas gaseosas, helados, pasteles, ambientadores, perfumes, entre otros. Otra aplicación se atribuye a las propiedades germicidas de alguno de sus componentes como es el limoneno que se emplea en el tratamiento bactericida de aguas residuales (Mira., *et al.* 1996). El aceite esencial de la naranja por lo general se extrae de la corteza de los frutos y mediante análisis cromatográficos han sido identificados los siguientes componentes: terpenos como α -pineno, β -phellandreno, d-limoneno, β -pineno, α -pineno, 3-careno-, α -terpineno; y compuestos oxigenados como octanal, nonanal, 1-octanol, linalol, citronela, decanal, α -terpineol, geranial y citral (Mira., *et al.* 1999).



El color amarillo o anaranjado de las naranjas en la piel, la pulpa y el zumo se debe a la fracción de carotenoides que tienen. Los carotenoides son una subclase de terpenos (pigmentos) que otorgan el color a muchas frutas y verduras amarillas, naranjas y rojas. El componente más abundante de la corteza de la naranja es el limoneno (95% aproximadamente), que es un hidrocarburo terpénico monocíclico. Los componentes que dan la calidad y aroma son oxigenados, principalmente aldehídos y cetonas, alcoholes y ésteres. Realmente, el aceite esencial de corteza de naranja puede considerarse como una disolución de un 5% de compuestos oxigenados aromáticos en limoneno y otros hidrocarburos. Estos son en su mayoría terpenos y sesquiterpenos (Carmona., *et al.* 2009).

2.2.7.1. Factores que influyen en la extracción del aceite esencial de la naranja (*Citrus sinensis*)

Para extraer aceite de las cáscaras de naranja, se necesita que los frutos hayan alcanzado un grado suficiente de maduración, estén sanos y sean del tamaño adecuado. Muchos factores influyen y afectan las características de las frutas cítricas y por consiguiente, en la composición del aceite esencial, desde las condiciones climáticas en el momento de la cosecha, la estructura y composición del suelo, hasta las prácticas de cultivos, entre otras; y una vez que se tiene la fruta se puede hacer énfasis en dos factores característicos primordiales que están relacionados y podrían afectar; la temperatura y el tiempo, ya que la combinación de ambos nos crean un estado de putrefacción el cual nos puede formar esporas u otros microorganismos dañinos. No es recomendable almacenar las cáscaras de las frutas cítricas sino tratarlas de inmediato y tenerlas listas para el proceso de extracción (Carmona., *et al.* 2009).

2.2.8. Perfume

El perfume es una mezcla de sustancias aromáticas (pueden ser: aceites esenciales naturales, esencias sintéticas ó extractos), alcohol, colorante, agua destilada, glicerina, conservante, antioxidante y un fijador de aroma que es utilizado para proporcionar un agradable y duradero aroma a diferentes objetos pero,



principalmente al cuerpo humano. El propósito del alcohol es el de solubilizar las esencias que las fragancias contienen y ayudar a que las mismas se dispersen sobre la piel. El colorante es opcional y normalmente se trata de los mismos colorantes orgánicos que están aprobados para alimentación ó cosmética (Ortuño, 2006).

El fijador, componente incluido en muy pequeño porcentaje del volumen total del perfume, tiene la función de disminuir la volatilidad global de la mezcla, de forma que el aroma del perfume permanezca más tiempo sobre la piel ó la ropa y se evapore lentamente a la atmósfera. El fijador puede tener olor propio ó ser prácticamente inodoro (Ortuño, 2006). Existen varios tipos de sustancias empleadas como fijador en la fabricación de perfumes, que se clasifican de acuerdo a su origen, como:

- **Fijadores vegetales:** Se encuentran dentro de este grupo las resinas y gomas vegetales que tienen un efecto fijador (Ortuño, 2006).
- **Fijadores de origen animal:** Son las sustancias más antiguas que se emplearon como fijadores en la elaboración de perfumes. Debido a su escasez y elevado de precio, actualmente sólo se usan en perfumes de gama alta (perfumes costosos y exclusivos) y siempre en muy pequeña proporción. En este grupo de fijadores se ubican: ámbar gris (proveniente del intestino de cachalote), castóreo (sustancia segregada por la glándulas del castor), almizcle (secretada por las glándulas situadas bajo la piel del vientre del cabritillo almizclero), civeta (segregada por el zorro), cera de abejas, escualeno (aceite de hígado de tiburón) y proteínas de origen animal (Ortuño, 2006). Cabe destacar, que este tipo de fijadores actualmente han sido sustituidos por fijadores sintéticos como consecuencia de la preservación natural de las especies animales.
- **Fijadores sintéticos:** Son productos químicos puros, que pueden ser sintéticos como los ésteres ó tener origen natural como la glicerina (Ortuño, 2006).

Los ingredientes de un perfume y su combinación lo convierten en diferente y exclusivo; es por ello que todas las fragancias poseen aceites esenciales que tienen distintos grados de perdurabilidad (notas de una fragancia), lo que hace que pueda



incluirse en una determinada familia olfativa (Health & Pharmacy News, 2000). Existen tres tipos de notas, las cuales son:

- **Notas de cabeza ó superior:** Son las más suaves del grupo y desaparecen en 5 ó 10 minutos. Es la primera nota de un perfume, la primera impresión que se tiene de él. Al cabo de unos minutos, se pierde, para dar paso a las notas medias.
- **Notas medias:** Son las notas que se descubren 15 minutos después de aplicadas y duran aproximadamente una hora. Están compuestas por especias medianas como la canela, madera, musgo o esencias cítricas o frutales. Nota de un perfume que aparece unos minutos después de las notas de cabeza y que precede a las de base. También conocidas como notas de corazón.
- **Notas de fondo ó base:** Tienden a ser más pesadas con ingredientes de larga duración en la piel como madera, cuero, especias como la pimienta, y el tabaco. Es la fragancia que más tarda en llegar a ser percibida pero se huele por varias horas. Son las notas que surgen al final de la evaporación del perfume, es decir las que quedan en la piel. También conocidas como notas de base.

La concentración de aceites esenciales es lo que determina el grado de perdurabilidad y tipo de fragancia (Fernández., *et al.* 2009). En la **Tabla 2.2** se presentan los diferentes tipos de fragancias según su composición.

Tabla 2.5
Concentración de aromas y alcohol en perfumes y colonias

Producto	Concentración de aceites esenciales (% V/V)	Concentración de alcohol (% V/V)
Perfume concentrado	15 - 30	90 - 95
Agua «eau» de perfume	8 - 14	80 - 89
«eau de toilette» agua de tocador	4 - 7	80
Agua de colonia	2 - 5	70 - 80
Colonia infantil	1 - 1,5	60

Fuente: (Ortuño, 2006).



CAPÍTULO III

Marco metodológico

En esta sección se presentará el tipo de investigación a realizar, además de la estrategia de estudio y los pasos necesarios para el desarrollo de la investigación.

3.1. Tipo de estudio y de investigación

Según los objetivos planteados, el tipo de investigación realizada es de tipo proyectiva, debido a que se propone el desarrollo de una fragancia en base a los aceites esenciales del Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*), siendo éste un proyecto factible que busca la ampliación de conocimientos y fomentar la producción en el campo de la industria cosmética nacional, específicamente, en el área de perfumes (Sampieri., *et al.* 2006).

En cuanto, a la estrategia o diseño de la investigación es de tipo experimental, ya que para la elaboración del perfume, se deben realizar un conjunto de procedimientos donde existe manipulación de las variables operativas y a partir de las relaciones que se establecen entre ellas, posteriormente son usadas para la obtención y análisis de los resultados (Sampieri., *et al.* 2006).

Para el desarrollo de la investigación se plantea:

- Extracción de los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) bajo las condiciones de operación más adecuadas empleando (CO₂) como fluido supercrítico.
- Caracterización de los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*).
- Desarrollo de una fragancia fundamentada en los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*).
- Estudio de la estabilidad de la fragancia en el tiempo.
- Realización de un estudio de aceptación de la fragancia dentro de una población selecta.



3.2. Materiales y equipos

3.2.1. Materia prima y reactivos

La materia prima empleada para llevar a cabo la extracción fueron, los pétalos de la flor del jazmín café (*Murraya paniculata*) recogidos de las plantas que se encuentran localizadas en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo del Municipio Naguanagua, Edo. Carabobo. También, se empleó como principal materia prima, la corteza de la naranja valencia (*Citrus sinensis*), la cual se recolectó en una finca ubicada Nirgua, Edo. Yaracuy.

En relación a los materiales y reactivos usados durante y posteriormente al proceso de extracción, se pueden mencionar los siguientes: helio, dióxido de carbono (CO₂) suministrado por Oxicar, metras, guata, teflón, hexano, acetato de etilo, etanol, viales, tirro, pipetas volumétricas, propipeta, vasos precipitados, matraz, alcohol desnaturalizado, agua destilada, refrigerante y un fijador de fragancia.

3.2.2. Equipos

Los equipos utilizados en el desarrollo experimental de esta investigación fueron los siguientes:

- Equipo de extracción supercrítica

En el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) se encuentra una unidad de fluidos supercríticos “Applied Separations Speed SFE”, la cual se usó para efectuar la extracción de los aceites esenciales de las especies en estudio. En la **Figura 3.1** se indica el equipo usado para llevar a cabo el proceso de extracción, el cual emplea dióxido de carbono líquido (CO₂) para su funcionamiento y está compuesto por: un sistema de enfriamiento, un compresor, el módulo de la bomba de alta presión, el módulo del horno y el módulo de descarga y recolección.

El compresor provee aire a una presión máxima de 125 psig, éste alimenta a un tanque pulmón (TP) de 1200 m³ de capacidad, cuando éste cilindro está completamente lleno el compresor se apaga automáticamente y al disminuir la presión a 90psig nuevamente el compresor se enciende para restablecer la presión.



El módulo de la bomba de alta presión (bomba modular) es alimentado con aire comprimido proveniente del tanque pulmón con la finalidad de comprimir el dióxido de carbono líquido que se encuentra almacenado en un cilindro de alta presión de 6 m³ de capacidad, que posee dos indicadores de presión (PI-1) y (PI-2) y, que está conectado directamente a dicha bomba. La máxima presión de operación de esta bomba es de 690 bar y tiene una válvula que regula la presión del aire alimentado (HV-1) así como un indicador de presión (PI-4) que señala la presión de entrada del aire y otro indicador digital que visualiza la presión de salida del dióxido de carbono (PIB).

El sistema de refrigeración (SR) también está conectado al módulo de la bomba de alta presión, él recircula un líquido refrigerante a través de la bomba con el fin de retirar el calor se produce con la compresión del dióxido de carbono.

El módulo del horno (MH) consiste en un horno eléctrico con un cilindro de extracción presurizado (CE) de acero inoxidable con un litro de capacidad y que está diseñado para soportar una presión máxima de 10000 psi. Este cilindro está conectado mediante su tapa inferior con la tubería proveniente de la bomba de alta presión por la cual circula el dióxido de carbono comprimido y por la tapa superior con el sistema de recolección y descarga. Una termocupla mide la temperatura del cilindro extractor (TI-4), la válvula (HV-6) se emplea para regular el flujo de dióxido de carbono hacia el cilindro de extracción y la válvula (HV-7) para descargarlo al ambiente. También posee una válvula para regular la salida del producto extraído (HV-8), la cual está unida al módulo de recolección y descarga.

El módulo de recolección y descarga está constituido por dos válvulas micrométricas independientes (VM) las cuales regulan el flujo de CO₂ que sale del cilindro de extracción (CE) hasta un máximo de 5 L/min; estas válvulas están conectadas con el envase de recolección. La temperatura es controlada hasta 100°C en el panel de control del horno.



El equipo de extracción supercrítica fue operado de dos maneras: una extracción estática en la cual el fluido supercrítico (CO_2) se mantiene en contacto con la muestra por un cierto tiempo (tiempo de extracción estática) y luego la extracción dinámica donde el fluido supercrítico circula continuamente dentro del cilindro pasando por la muestra por un determinado tiempo (tiempo de extracción dinámica).

- Cromatógrafo de gases

Para realizar la identificación de los componentes presentes en los aceites esenciales extraídos se dispuso de un cromatógrafo de gases situado en el Centro de Investigaciones Químicas de marca Agilent Technologies, modelo 7890A acoplado a un detector de masa Agilent Technologies, modelo 5975C y equipado con una columna capilar DB-WAX (30m, 0.25 mm.d.i, 0.25 μm de película). El gas de arrastre empleado fue helio de alta pureza con un flujo de 1mL/min.

3.3. Fases metodológicas

3.3.1. Extracción de los aceites esenciales de jazmín café (*Murraya paniculata*) y naranja (*Citrus sinensis*).

- A. Consulta de contribuciones de trabajos anteriores para establecer las condiciones de operación.

En el manejo del equipo de extracción supercrítica, se establecieron una serie de variables: flujo, presión y temperatura, siendo estas específicas para cada una de las matrices herbáceas a extraer por lo cual se tomó como referencia la investigación realizada por Marquina-Chidsey., *et al.* 2000 y Acosta., *et al.* 2003, sobre la extracción del aceite esencial de la *Murraya paniculata*, en donde determinaron que las condiciones de operación que permiten obtener el mejor rendimiento en la extracción, fueron: flujo de dióxido de carbono (CO_2) 4 L/min, presión de operación óptima 80 bar, y una temperatura del horno de 35°C, con periodos de tiempo modo estático y dinámico de 15 y 30 minutos respectivamente.

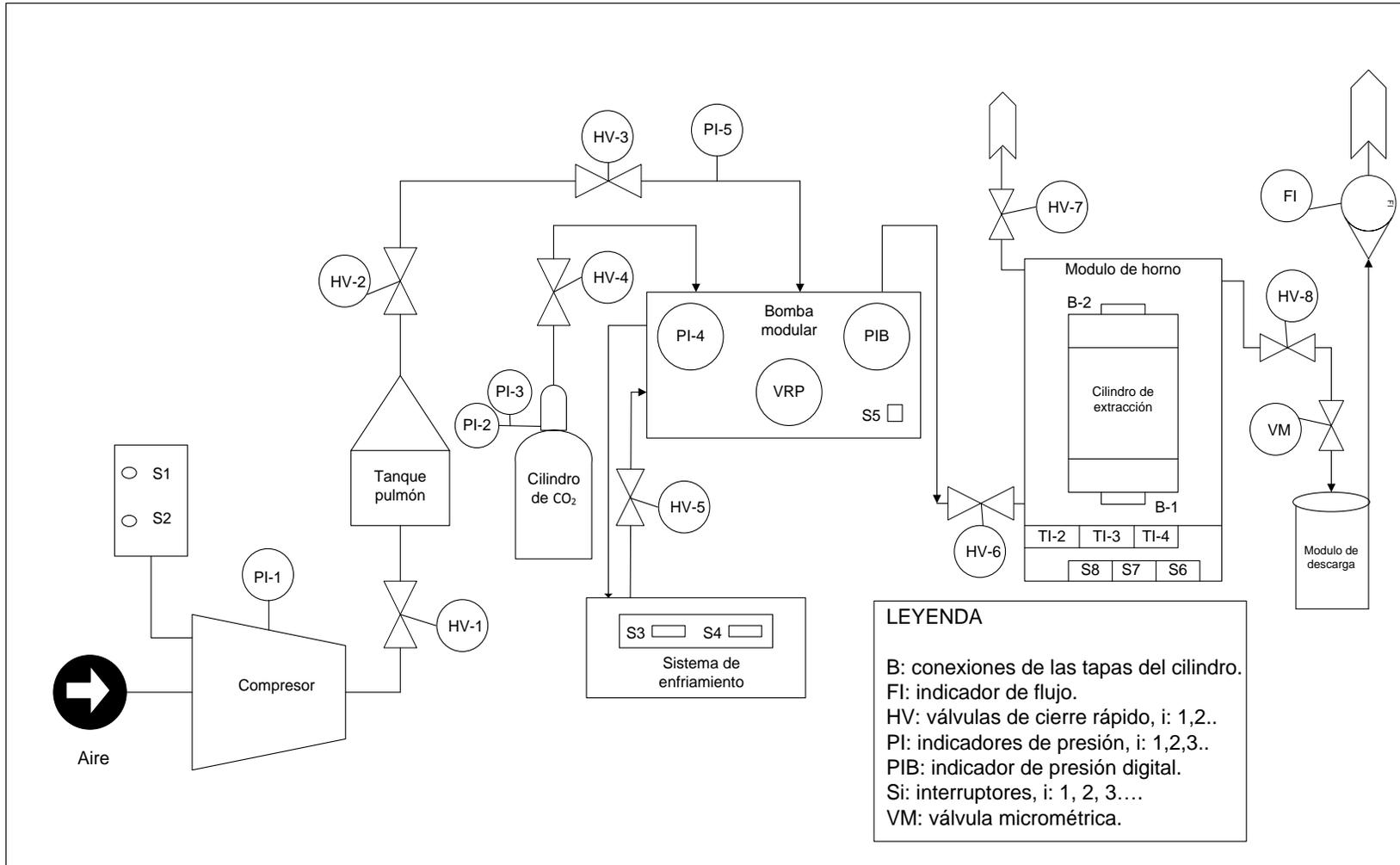


Figura 3.1. Equipo de extracción supercrítica (Fernández., et al. 2009)



Otra de las investigaciones que se empleó como contribución para el desarrollo de este trabajo fue la elaborada por Grosse., *et al.* 2000, sobre la extracción con CO₂ supercrítico del aceite esencial de la cascara de la naranja, en la cual establecieron que la mejor presión de operación era de 100 bar, la temperatura del horno de 35°C, flujo de dióxido de carbono 2 L/min, tiempo estático 15 minutos y tiempo dinámico 40 minutos. También se tomó como contribución en este estudio, la investigación realizada por Mira., *et al.* 1999, donde determinaron, usando el mismo tiempo estático de 15 minutos y tiempo dinámico de 40min, que la temperatura adecuada para llevar a cabo la extracción del aceite esencial de naranja usando CO₂ supercrítico era de 35 °C e hicieron una acotación importante porque definieron las mejores condiciones con las cuales obtuvieron un alto porcentaje de concentración de componentes como el limoneno y el linalol presentes en el aceite esencial. Partiendo de este hecho y basándonos en que el citral es el principal componente que le otorga el aroma característico al aceite esencial de la naranja por ser un aldehído; fueron delimitadas las condiciones de operación que se emplearon para la extracción.

B. Observación de los períodos de floración del Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*).

Los períodos de floración del Jazmín Café, están regidos básicamente por varias floraciones al año, de cuatro días, aprovechables para su recolección en cada una, siendo un factor preponderante la época de lluvias, en la cual se dificulta su recolección, siendo conveniente la época de verano o un clima cálido y seco para la producción en mayor cantidad.

Con relación a la zafra de la naranja de la especie valencia es predominante a partir del mes de noviembre en adelante.

C. Recolección de las flores del jazmín café y concha de la naranja.

La recolección de los pétalos, se llevó a cabo muy temprano en la mañana, a partir de las 6:00 a.m. hasta las 7 a.m., se procedió a separar las flores del arbusto de manera manual, y, seguidamente fueron pesados 80 gramos de la muestra para su



posterior extracción (para cada extracción se pesaron 80g de esta muestra, la cual es equivalente a 800 flores de jazmín aproximadamente).

Con relación a las conchas de naranja, inicialmente se seleccionaron las naranjas con el grado de maduración adecuado, se quitó la piel de las naranjas, se rayaron las conchas y luego se pasaron por dos tamices de 2 mm y 0,84 mm. Posteriormente fueron pesados aproximadamente 50 gramos de muestra la cual se usó para llevar a cabo la extracción.

D. Extracción de los aceites esenciales del jazmín café (*Murraya paniculata*) y naranja (*Citrus sinensis*).

Inicialmente la muestra vegetal se introdujo en el cilindro extractor, luego se fijó la temperatura de operación, una vez alcanzada dicha temperatura, se fijó la presión de operación, dando inicio al tiempo estático, en el cual las esencias presentes en la muestra son solubilizadas. Por consiguiente, se pesó el envase recolector vacío y se inició el tiempo dinámico donde se recolectó el aceite esencial de la muestra vegetal en el envase anteriormente mencionado. Finalmente, se pesó el envase recolector lleno, es decir, que contenía el extracto extraído. Cabe destacar, que este procedimiento de extracción se encuentra de forma más detallada en el apéndice C.

Una vez obtenido el extracto se agregó etanol al envase recolector y luego se transfirió a un vial donde se añadió BHT (ButilHidroxi-Tolueno) en una proporción de 0,01 %P/V, el cual actúa como un antioxidante. Luego la muestra fue almacenada en un ambiente refrigerado (preferiblemente a una temperatura de 5 a 10 °C, sin ser expuesto a la luz para evitar la posible degradación de los componentes del aceite; por tal motivo, el vial que contenía el aceite fue previamente cubierto con papel aluminio.



E. Determinación del rendimiento de la extracción de los aceites esenciales.

El cálculo de rendimiento (R), se determino en cada corrida. A través del siguiente modelo matemático:

$$R = \frac{m_{EE} - m_{EV}}{m_M} * 100 \quad (1)$$

(Himmelblau D, 2002)

Donde:

R : porcentaje de rendimiento de la extracción (%).

m_{EE} : masa del envase recolector con extracto (g).

m_{EV} : : masa del envase recolector vacio (g).

m_M : masa de la muestra (g).

Para el calcular del error de la ecuación anterior se emplea el método de las derivadas parciales:

$$\Delta R = \left| \frac{\Delta R}{\partial m_{EE}} \right| \cdot \Delta m_{EE} + \left| \frac{\Delta R}{\partial m_{EV}} \right| \cdot \Delta m_{EV} + \left| \frac{\Delta R}{\partial m_M} \right| \cdot \Delta m_M \quad (2)$$

$$\Delta R = \left| \frac{1}{m_M} * 100 \right| \cdot \Delta m_{EE} + \left| -\frac{1}{m_M} * 100 \right| \cdot \Delta m_{EV} + \left| \frac{-(m_{EE} - m_{EV})}{m_M^2} * 100 \right| \cdot \Delta m_M$$

3.3.2. Caracterización de los aceites esenciales

Para la identificación de los diferentes componentes de cada muestra, se empleó la técnica de cromatografía de gases acoplada con un detector de masa, el cual usa como gas de arrastre helio. El modo de inyección fue Split 1:50 y la rampa de temperatura empleada fue similar, tanto para la caracterización del aceite esencial del jazmín café como el de la naranja valencia; ésta se inició con una temperatura de 50 °C con incrementos de 7 °C/min hasta 200 °C con un tiempo total de corrida de 21 minutos aproximadamente. Una vez culminado el tiempo de la corrida, se visualizó en el computador el registro del cromatograma y se imprimió para ser analizado, y ver la probabilidad de los componentes presentes en cada muestra.



Es necesario resaltar, que el procedimiento de caracterización fue llevado a cabo por el técnico del laboratorio de cromatografía de gases.

3.3.3. Desarrollo de la fragancia fundamentada en los aceites esenciales extraídos.

En la elaboración de la fragancia se emplearon los siguientes implementos con las proporciones volumétricas descritas: alcohol de perfumería (85%), agua destilada (10%) y aceites esenciales (5%).

Para realizar 30 mL de la fragancia, se efectuó el siguiente procedimiento:

1. Agregar en un vaso precipitado 25,5 mL de alcohol desnaturalizado, 3 mL de agua destilada y glicerina.
2. Añadir 0,04 mL de fijador de esencias (cumarina) a la solución anterior.
3. Dejar reposar por 5 minutos.
4. Añadir los extractos de jazmín y naranja en proporciones volumétricas iguales de 0,52 mL aproximadamente y 0,45 mL de esencia de tulipán.
5. Agitar la mezcla.
6. Almacenar la fragancia en un ambiente refrigerado a (4-6) °C.

3.3.3. Estabilidad de la fragancia en el tiempo

3.3.4.1. Estabilidad química

Se realizó las pruebas de estrés térmico acelerado a la fragancia formulada, en donde se tomaron tres muestras de 5mL y fueron sometidas por un lapso de tiempo de 30 minutos a diferentes temperaturas: por debajo de la ambiente 0 °C, a temperatura ambiente 29 °C y por encima de la ambiente 40 °C. Posteriormente, se observaron los parámetros sensoriales de la fragancia y se verificó si existía algún cambio ó alteración.

En la **Figura 3.2** se muestra la prueba de estrés térmico acelerado a 0 °C, a la cual fue sometida la muestra de la fragancia, donde se empleó un baño refrigerante de agua con hielo y sal.



En la **Figura 3.3** se muestra la prueba de estrés térmico acelerado de la fragancia a 40 °C, donde se usó una plancha calefactora sobre la cual, se colocó un vaso precipitado de 500 mL con 250 mL de agua, se esperó a que la temperatura del agua fuera la mencionada y posteriormente se sumergió el tubo de ensayo que contenía la muestra a evaluar.

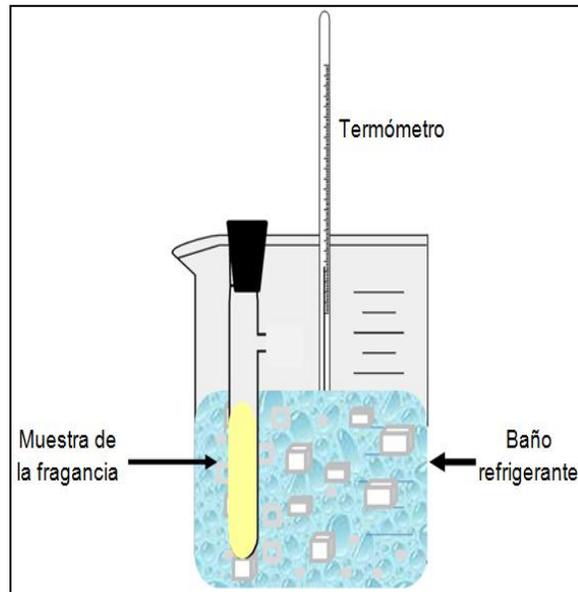


Figura 3.2. Evaluación de la estabilidad térmica de la fragancia a 0 °C, empleando un baño refrigerante.

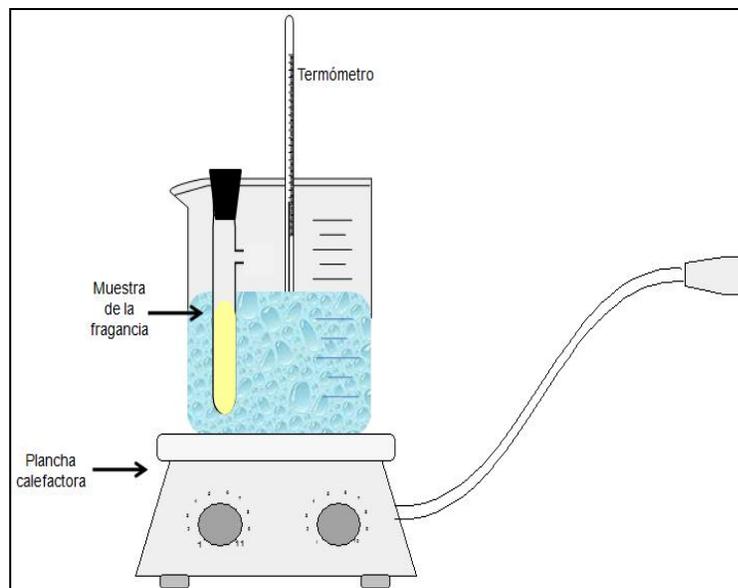


Figura 3.3. Evaluación de la estabilidad térmica de la fragancia a 40 °C usando un baño termostático.



3.3.4.2. Estabilidad física

Se evaluaron los parámetros sensoriales, como: color, aroma y homogeneidad de la muestra, a través de la observación constante del producto por un lapso de tiempo de dos semanas.

3.3.5. Estudio de aceptación de la fragancia

- a) Se obtuvo mediante una investigación a través internet y material bibliográfico, información secundaria de la fragancia y sus componentes.
- b) Para determinar el grado de aceptación de la fragancia se realizó una encuesta (considerada como fuente de información secundaria) a una población aproximada de 30 personas, la cual estaba estructurada con preguntas claves que ayudarían a conocer las opiniones de los encuestados sobre la fragancia elaborada y que previamente fue validada con la evaluación de un experto.

La encuesta que fue estructurada se dirigía principalmente al sector femenino y en el caso del sector masculino como posible comprador para un obsequio, debido a que la fragancia desarrollada presenta aromas florales y cítricos que, por lo general, caracterizan de gran manera a la femineidad de la mujer.

La encuesta realizada presentó la siguiente estructura (Apéndice B):

1. Datos personales del encuestado.
2. ¿Usa fragancias?
3. ¿Qué tipo de fragancia normalmente usa?
4. ¿En qué escala ubicaría el aroma de la fragancia presentada del 1 al 3? (siendo 1: muy agradable, 2: agradable, 3: poco agradable)
5. ¿Adquiriría la fragancia presentada?

El método empleado en la aplicación de la encuesta fue la del contacto directo con el entrevistado para obtener las impresiones sobre el producto. La primera pregunta de la encuesta, constaba en la edad del encuestado, a fin de determinar la edad de la población muestral a la cual, estaba dirigida la fragancia. El segundo



ítem de la encuesta, estaba orientado para establecer el porcentaje de los encuestados que usan fragancias, a fin de determinar la el porcentaje de personas que posiblemente usarían la fragancia elaborada.

La tercera pregunta de la encuesta, permite verificar que tipo de fragancia es la más aceptada por el público y comparar con el aroma de la fragancia elaborada, la cual contenía florales y cítricos.

Las dos últimas preguntas de la encuesta, permiten definir la percepción del encuestado sobre el aroma de la fragancia y determinar si, realmente la adquiriría; tomando en cuenta, que la fragancia formulada estaba dirigida principalmente al sector femenino y, también al sector masculino como un posible comprador como obsequio.



CAPÍTULO IV

Análisis y discusión de resultados

Este capítulo presenta el análisis e interpretación de los resultados obtenidos para cada uno de los objetivos planteados en base a la bibliografía empleada y a los conocimientos adquiridos durante el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación.

4.1. Extracción de los aceites esenciales de jazmín café (*Murraya paniculata*) y naranja (*Citrus sinensis*).

En la **Tabla 4.1** se exponen los rendimientos de las extracciones del aceite esencial del jazmín café y de la naranja (*Citrus sinensis*), los cuales fueron obtenidos empleando los datos experimentales reportados en el apéndice D.

Tabla 4.1
Rendimientos de las extracciones del aceite esencial de jazmín café (*Murraya paniculata*) y de la naranja (*Citrus sinensis*).

Nº de extracciones	Rendimiento de la extracción del aceite esencial del jazmín café ($R \pm 0,002$)%	Rendimiento de la extracción del aceite esencial de naranja ($R \pm 0,004$)%
1	0,091	0,393
2	0,086	0,407
3	0,089	0,391
Prom	0,089	0,397

Basándonos en los resultados obtenidos, tanto para la extracción del aceite esencial de naranja y de jazmín café; se puede evidenciar que los rendimientos alcanzados para ambos extractos presentan poca desviación relativa entre sí, esto indica que la proporción de productos aromatizantes se mantuvo regularmente en la misma proporción durante todo el periodo de estudio. Desde el punto de vista químico,



el rendimiento de la extracción depende de cierta manera, de la afinidad del fluido supercrítico con los componentes del aceite esencial extraído. Por lo cual, se puede decir que los componentes del aceite esencial de naranja presentan una mayor afinidad con el dióxido de carbono que es un compuesto no polar.

Refiriéndonos, específicamente al proceso de extracción del aceite esencial de naranja, el rendimiento promedio obtenido de $(0,397 \pm 0,004)$ % es similar al reportado por Grosse., *et al.* 2000, el cual fue de 0,289 % aproximadamente, éste resultado obtenido se debe posiblemente al grado de maduración de las naranjas e incluso del lugar donde son cultivadas, ya que cada especie vegetal varía en sus propiedades con respecto al lugar de donde provienen, presentando una variación en la cantidad de sólidos solubles que contiene la corteza de la naranja.

Esencialmente, una de las variables de gran relevancia durante este proceso de extracción es la presión, debido a que generalmente los aceites esenciales provenientes de especies cítricas se componen en su mayoría de D-limoneno (75-90)%, hidrocarburo terpénico inodoro que contribuye muy poco al aroma pero, constituye la base diluyente del aceite esencial, proporcionando a éste su carácter volátil e inflamable así como su viscosidad y densidad (Ortuño, 2006). Mira., *et al.* 1999, determinaron que la mejor presión para extraer un 99% de limoneno era de 125 bar; aspecto que permitió la selección y constatar que la presión de 100 bar con la cual Grosse., *et al.* 2000, trabajó era la más adecuada para realizar la experiencia, ya que ésta condición permitiría obtener en mayor proporción, el componente que le otorga al aceite esencial de naranja el aroma característico, que es el citral, aldehído compuesto por dos isómeros geranial y neral.

Otra variable que se considera como influyente en el proceso de extracción con CO₂ supercrítico, es el tiempo de extracción estático, en el cual el fluido supercrítico penetra la matriz y solubiliza los sólidos presentes en ella, mientras exista un mayor contacto entre el fluido y la materia prima, se extraerán otros componentes no deseados, dando lugar a la extracción de ceras, grasas, entre otros. La selectividad del



fluido supercrítico, depende de gran manera del tiempo estático establecido; por lo cual, se pudiera obtener un alto rendimiento de extracción, pero la calidad del aceite se vería afectada.

No obstante, es de gran relevancia resaltar que, para desarrollar el proceso de extracción de naranja, se emplea la especie valencia (*Citrus sinensis*) porque en una experiencia previa, se estudió por cromatografía de gases la composición de los aceites de las cortezas de distintas naranjas, como: valencia, caracara y california; encontrándose que la especie de naranja que contenía un mayor porcentaje de citral (el cual es el componente de interés en este estudio) era la valencia.

Con respecto, al rendimiento promedio resultante de la extracción del aceite esencial de la *Murraya paniculata*, el cual fue $(0,089 \pm 0,002)$ %, es un valor cercano a el reportado por Acosta., *et al.* 2003, el cual fue de 0,091%.

El butil hidroxi-tolueno ejerce un papel fundamental en el tiempo de vida del aceite esencial, debido a que el actúa como antioxidante (Ortuño, 2006). Es por ello, que se agrega tal reactivo al extracto obtenido, ya que evita la oxidación de los terpenos de los aceites esenciales que, comúnmente se oxidan por el oxígeno atmosférico generando sustancias que proporcionan al aroma del producto un carácter envejecido y rancio. Sustentado en esta acotación, también es por ello que el aceite extraído se almacena en un ambiente con ausencia de luz y refrigerado.

4.2. Caracterización de los aceites esenciales

En la **Tabla 4.2** se presenta la composición porcentual de los diferentes componentes identificados en el análisis cromatográfico del aceite esencial del jazmín café, observándose que todos los componentes encontrados son iguales a los reportados por Marquina-Chidsey., *et al.* 2000 y Acosta., *et al.* 2003.



Entre los compuestos más importantes que componen el extracto del jazmín café, se encuentra el linalol aunque, aparece con una baja proporción, es un terpeno con un grupo de alcohol que se presenta comúnmente en las flores y tiene un aroma floral que caracteriza a la *Murraya Paniculata*. También, los demás compuesto como los aldehídos tiene gran relevancia en el aroma del aceite esencial por ser compuestos aromáticos y oxigenados.

Tabla 4.2
Principales componentes encontrados en el aceite esencial de la *murraya paniculata* extraído con CO₂ supercrítico

Componente	Tiempo de retención ($T_{ret} \pm 0,001$)min	Porcentaje de área ($area \pm 0,01$) %
Benzaldehído	11,513	1,50
Linalol	11,875	2,33
Benceno acetaldehído	13,522	44,12
1H-indol	15,097	10,77
Alcohol bencílico	17,295	8,90
Bencil benzoato	21,146	2,54

En la **Figura 4.1** se puede verificar el pico del compuesto linalol en el cromatograma reportado en el análisis.

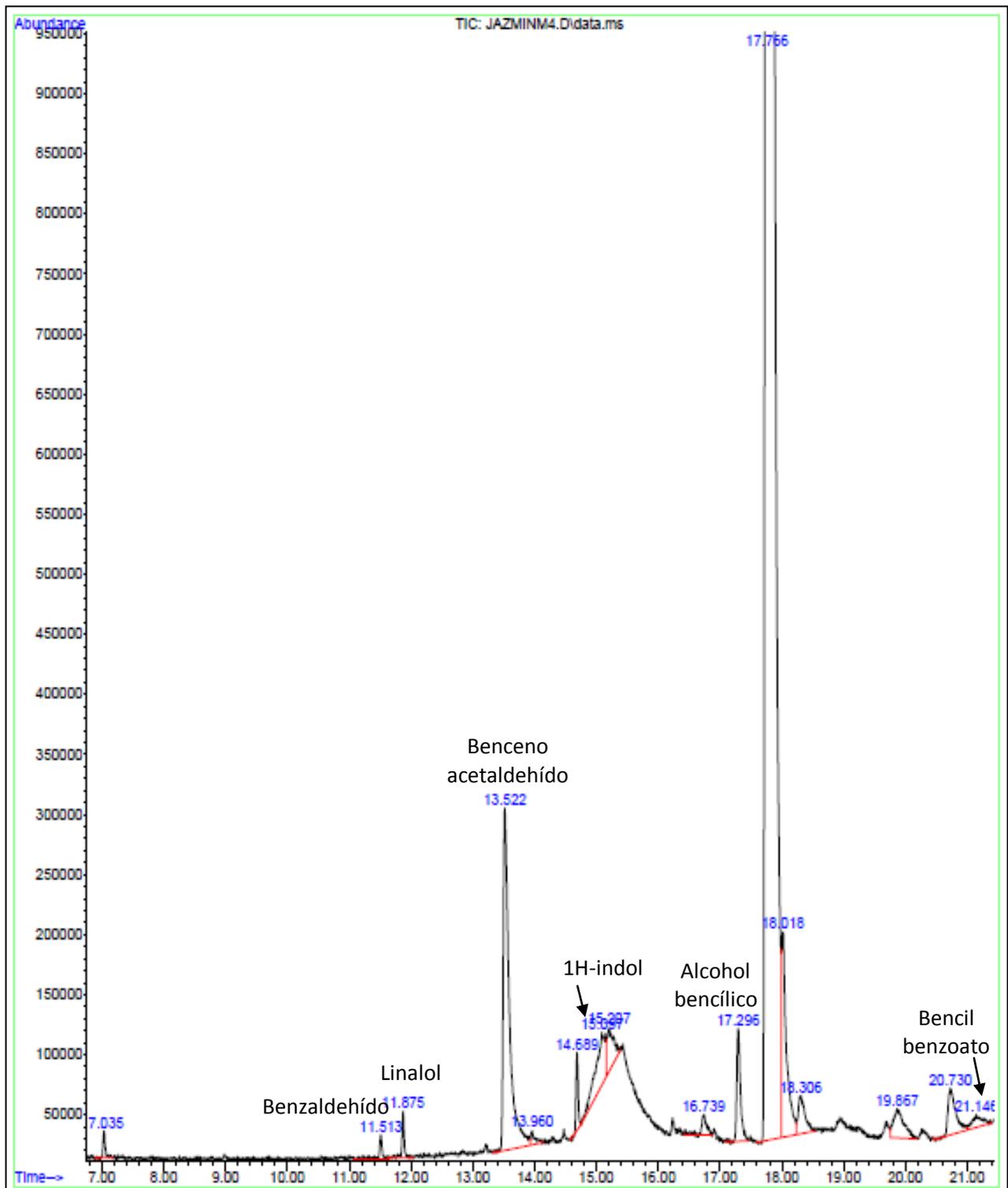


Figura 4.1. Cromatograma del aceite esencial de Jazmín café (*Murraya paniculata*)



En la **Tabla 4.3** se puede evidenciar los componentes identificados en el análisis cromatográfico del aceite esencial de la naranja, los cuales son iguales a los reportados por Mira., *et al.* 1999, lo que indica que las condiciones de operación que se implementaron para llevar a cabo el proceso de extracción son las mejores, aunado a esto, se verifica también que el porcentaje de limoneno alcanzado es menor que el reportado en la bibliografía mencionada y la cantidad de citral presente en el aceite esencial es mayor. Esta última condición se ha hecho visible porque el proceso de extracción se desarrolló a una presión menor que la empleada en el trabajo de investigación antes mencionado.

Tabla 4.3
Principales componentes encontrados en el aceite esencial de naranja extraído con CO₂ supercrítico

Componente	Tiempo de retención ($T_{ret} \pm 0,001$)min	Porcentaje de área ($area \pm 0,01$) %
α - pineno	3,426	0,84
β - pineno	4,416	0,04
β - felandreno	4,593	0,61
3 - careno	5,097	0,05
β - mirceno	5,194	3,23
D-Limoneno	6,001	82,24
Octanal	7,345	0,47
Nonanal	9,194	0,17
Linalol	11,889	2,38
Cariofileno	12,856	0,28
Neral (Cis - citral)	14,200	0,51
Geranial (trans - citral)	15,018	0,65

En la **figura 4.2** se muestra el cromatograma del extracto de naranja.

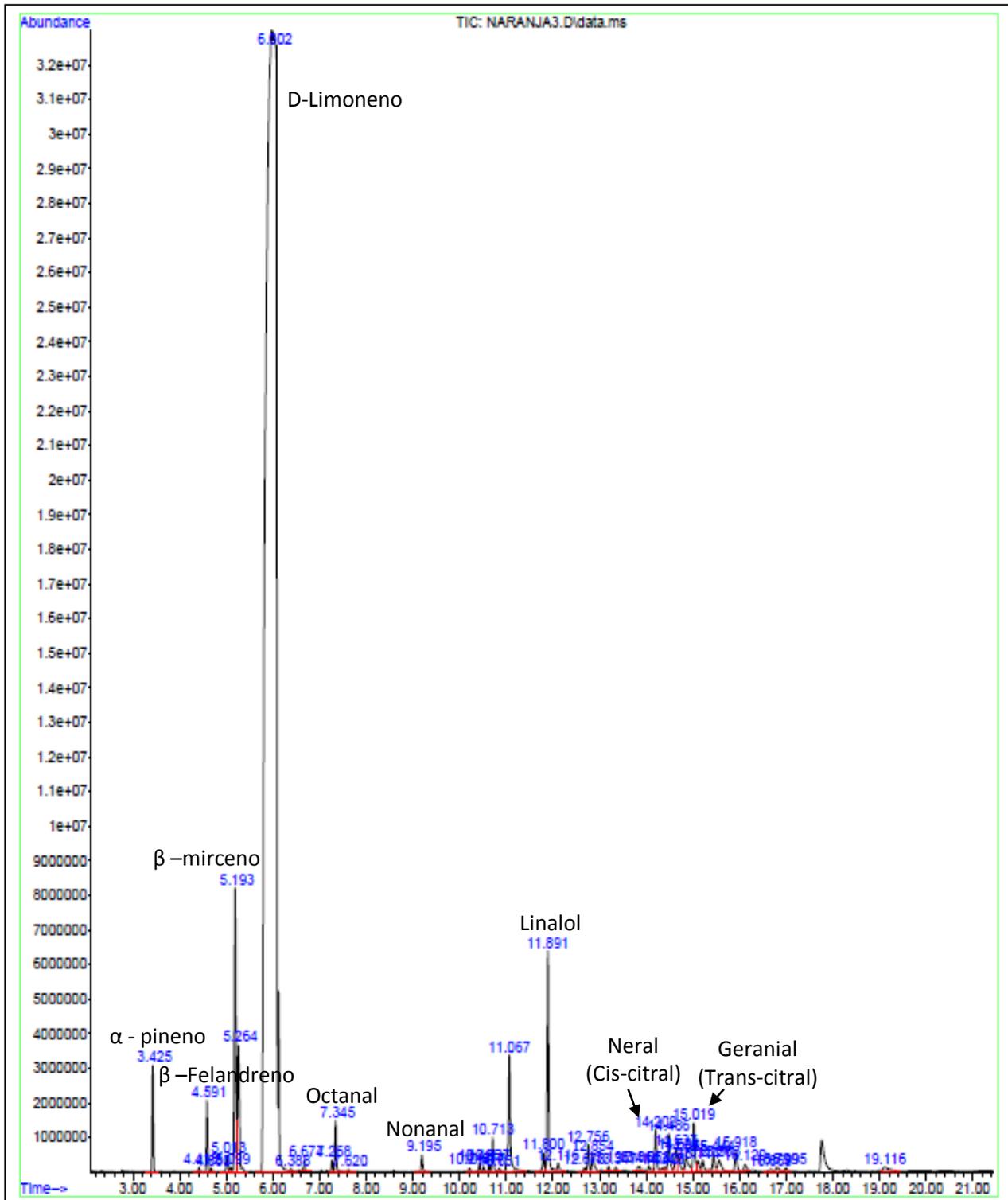


Figura 4.2. Cromatograma del aceite esencial de la naranja (*Citrus sinensis*)



4.3. Desarrollo de la fragancia fundamentada en los aceites esenciales extraídos

La perdurabilidad de una fragancia depende directamente de la concentración total de las sustancias aromáticas (aceites esenciales) que lo componen. Un perfume y agua de tocador tienen el mismo aroma aunque, éste último por contener una concentración menor de sustancias aromáticas su perdurabilidad es poca en comparación con el perfume. Dicho esto, es necesario destacar que la fragancia formulada en este trabajo de investigación es un agua de tocador.

Generalmente, una fragancia se realiza combinando aceites esenciales más volátiles con otros menos volátiles, de tal manera, que la evaporación de los componentes sea de forma progresiva y lenta. Es por ello, que la fragancia elaborada en este estudio tiene esencias de la escala de notas aromáticas, donde las esencias protagonistas son el jazmín y la naranja, la primera es una nota media y la segunda es una nota superior; también se utilizó esencia de tulipán, la cual es una nota media.

El alcohol que se usa para la preparación de perfumes y fragancias es desnaturalizado porque está compuesto con sustancias tóxicas y amargantes para evitar su empleo en la fabricación de licores, estas sustancias no suelen interferir en el aroma del producto, por lo que no representa ningún inconveniente. Este alcohol, luego se mezcla con el fijador con la finalidad de disminuir su olor fuerte y característico. Además, el fijador aporta una disminución de la volatilidad global de la mezcla, lo que contribuye a que la fragancia permanezca más tiempo sobre la superficie aplicada y se evapore más lentamente. Normalmente se emplea una mezcla de fijadores, de tal manera que se produzca la fijación buscada. En este caso los fijadores utilizados son de origen vegetal, el cual es el extracto de sarrapia llamado comúnmente cumarina y, el otro es de origen sintético que es la glicerina, ésta ayuda a la disolución de los aceites y aumenta el punto de ebullición de la mezcla.



Principalmente se usa el alcohol debido a que es perfectamente soluble en todos los aceites esenciales, junto a una pequeña cantidad de agua destilada para disminuir la velocidad de evaporación.

El proceso de refrigeración de la fragancia es la llamada etapa de maduración, donde una vez que está listo el producto se envasa herméticamente y se sitúa en un sitio fresco refrigerado (4-6) °C y en ausencia de luz durante un tiempo determinado para que los ingredientes de la mezcla se estabilicen y precipiten en el fondo las sustancias insolubles que después son filtrados. Durante la maduración pueden tener lugar reacciones químicas entre los componentes de la fragancia, originándose finalmente, una composición más estable y un aroma más asentado.

4.4. Estabilidad de la fragancia en el tiempo

4.1.1. Estabilidad química

En la **Tabla 4.4** se muestran los parámetros sensoriales evaluados durante el estudio de la estabilidad química de la fragancia.

Tabla 4.4
Parámetros sensoriales de la fragancia en función de la temperatura en el estudio de la estabilidad química

Temperatura	Color	Aroma	Homogeneidad
0 °C	Amarillo claro	Se percibe la nota ácida de la naranja y el aroma floral del jazmín y el tulipán	Uniforme, no se observó separación de la mezcla
29 °C	Amarillo claro	Penetrante olor a alcohol y naranja	Uniforme
40 °C	Amarillo claro	El aroma de la naranja y la nota floral es más suave que las percibidas anteriormente	Uniforme



La maduración de la fragancia es un factor influyente en el aroma que se percibe al aplicarla sobre la piel, debido a que al exponer el producto a una temperatura de 0 °C ya entra en la etapa de maduración, produciendo la estabilización de los ingredientes que lo componen; por tal motivo, se detecta un aroma más estable y asentado de las sustancias aromáticas constituyentes. Es por ello, también que a temperatura ambiente como la fragancia no ha sido refrigerada, los aromas son más penetrantes. Cuando la mezcla es calentada a 40 °C, se percibe un aroma más suave, esto podría deberse a que los componentes que constituyen la fragancia sufren una degradación térmica, originando una disminución del aroma global de la mezcla, esta situación podría presentarse también porque los tipos y las cantidades agregadas de fijadores durante la elaboración del agua de tocador, no fue la adecuada y permite la evaporación de los componentes mas volátiles.

4.1.2. Estabilidad física

En la **Tabla 4.5**, se muestran los parámetros sensoriales de la fragancia evaluados durante el estudio de estabilidad física.

Tabla 4.5
Parámetros sensoriales de la fragancia en función del tiempo en el estudio de la estabilidad física

Día	Color	Aroma	Homogeneidad
1	Amarillo claro	Penetrante a naranja y alcohol	Uniforme
2	Amarillo claro	Penetrante a naranja	Uniforme
3	Amarillo claro	Penetrante a naranja	Uniforme
4	Amarillo claro	Fuerte a naranja y floral	Uniforme
5	Amarillo claro	Fuerte a naranja y floral	Uniforme
6	Amarillo claro	Fuerte a floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
7	Amarillo claro	Fuerte a floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
8	Amarillo claro	Fuerte a floral y ligero aroma a naranja	Uniforme



Tabla 4.5 (Continuación)
Parámetros sensoriales de la fragancia en función del tiempo en el estudio de la estabilidad física

Día	Color	Aroma	Homogeneidad
9	Amarillo claro	Fuerte a floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
10	Amarillo claro	Olor floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
11	Amarillo claro	Olor floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
12	Amarillo claro	Olor floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
13	Amarillo claro	Olor floral y ligero aroma a naranja	Uniforme
14	Amarillo claro	Olor floral y ligero aroma a naranja	Uniforme

Durante el estudio de la estabilidad física de la fragancia, se puede observar que tanto el color como, la homogeneidad de la muestra se mantuvieron constantes en el tiempo de estudio.

La variación en el aroma podría deberse principalmente a que se usó una sola muestra de la fragancia para llevar a cabo este estudio. De tal manera, que mediante la revisión diaria del producto, parte de las esencias que lo componen se volatilizaron; como es el caso del aceite esencial de naranja, el cual es el más volátil, por lo tanto es el primer aroma que se percibe durante varios días del estudio; predominando finalmente, los componentes menos volátiles de los aromas florales del jazmín y el tulipán.

Para que el estudio de estabilidad física sea efectivo, se recomienda tomar una muestra para cada día del estudio y evaluar los parámetros sensoriales.



4.5. Estudio de aceptación de la fragancia

Para la realización de este objetivo se estructuró una encuesta, la cual se aplicó a una población de 30 personas, arrojando los siguientes resultados:

1) Edad

Tabla 4.6
Porcentajes de la edad promedio de la población muestral

Alternativa	Frecuencia	Porcentaje
18-34 años	17	57%
35-50 años	7	23%
Más de 50 años	6	20%
Total	30	100%

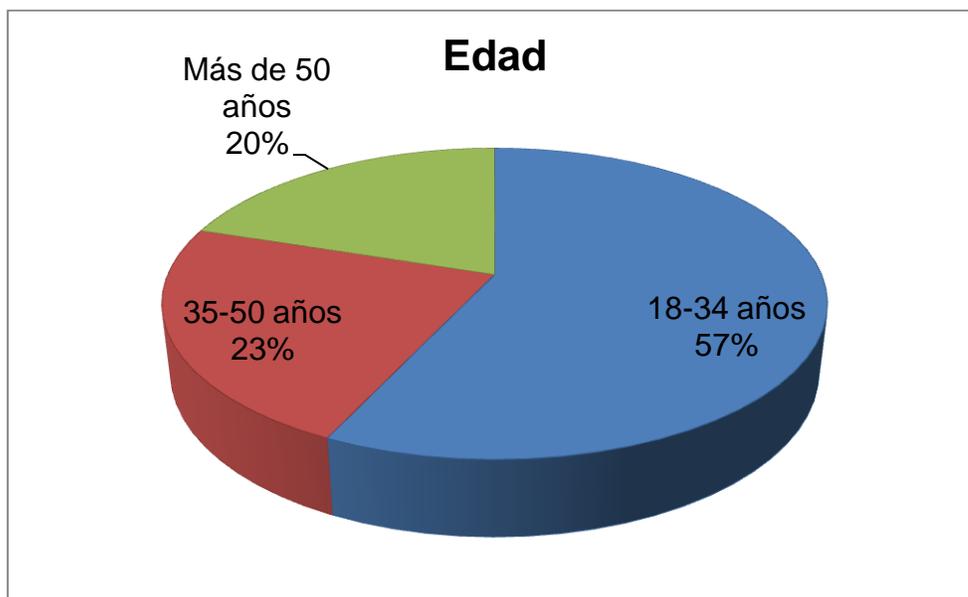


Figura 4.3. Porcentajes de la edad promedio de la población encuestada



2) ¿Usa fragancias?

Tabla 4.7
Porcentajes de encuestados que usan fragancias

Alternativa	Frecuencia	Porcentaje
SI	30	100%
NO	0	0%
Total	30	100%



Figura 4.4. Porcentajes de encuestados que usan fragancias



3) ¿Qué tipo de fragancia normalmente usa?

Tabla 4.8
Distribución de la población muestral según el tipo de preferencia de fragancias

Alternativa	Frecuencia	Porcentaje
Florales	7	23%
Cítricos	11	37%
Frutales	5	17%
Otros	7	23%
Total	30	100%

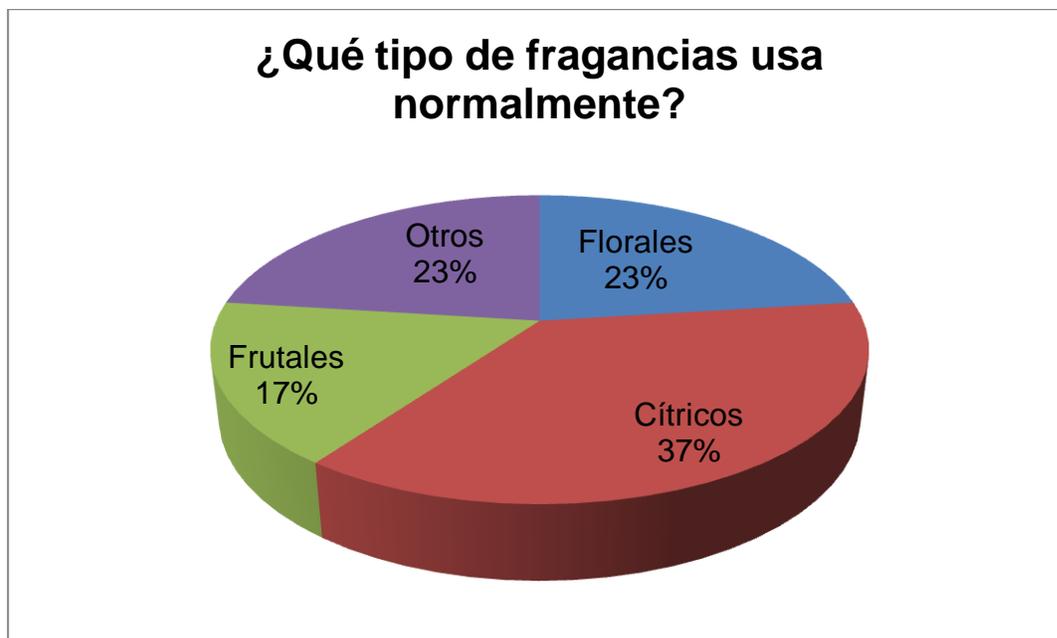


Figura 4.5. Porcentajes del tipo de fragancias que los encuestados usan normalmente



- 4) ¿En qué escala ubicaría el aroma de la fragancia presentada del 1 al 3? (siendo 1: muy agradable, 2: agradable, 3: poco agradable)

Tabla 4.9
Distribución de la población muestral según nivel de agrado de la fragancia presentada

Alternativa	Frecuencia	Porcentaje
1	10	33%
2	16	53%
3	4	14%
Total	30	100%

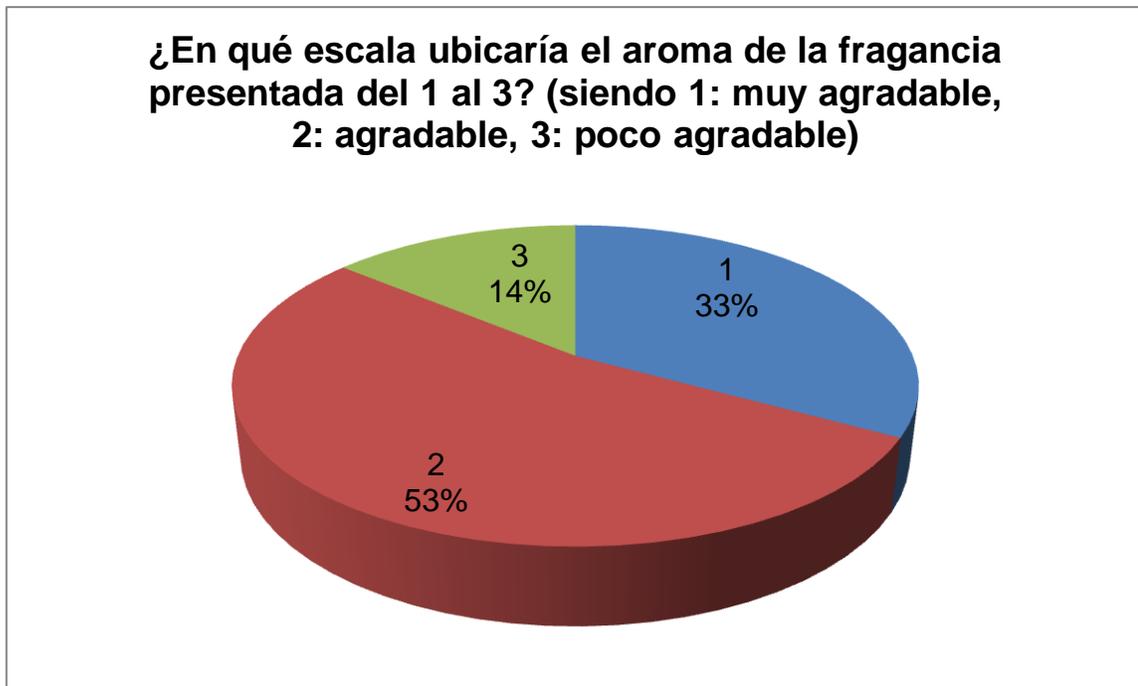


Figura 4.6. Porcentajes de encuestados según nivel de agrado de la fragancia presentada



5) ¿Adquiriría la fragancia presentada?

Tabla 4.10
Porcentajes de la población muestral que adquiriría la fragancia presentada

Alternativa	Frecuencia	Porcentaje
SI	20	67%
NO	10	33%
Total	30	100%

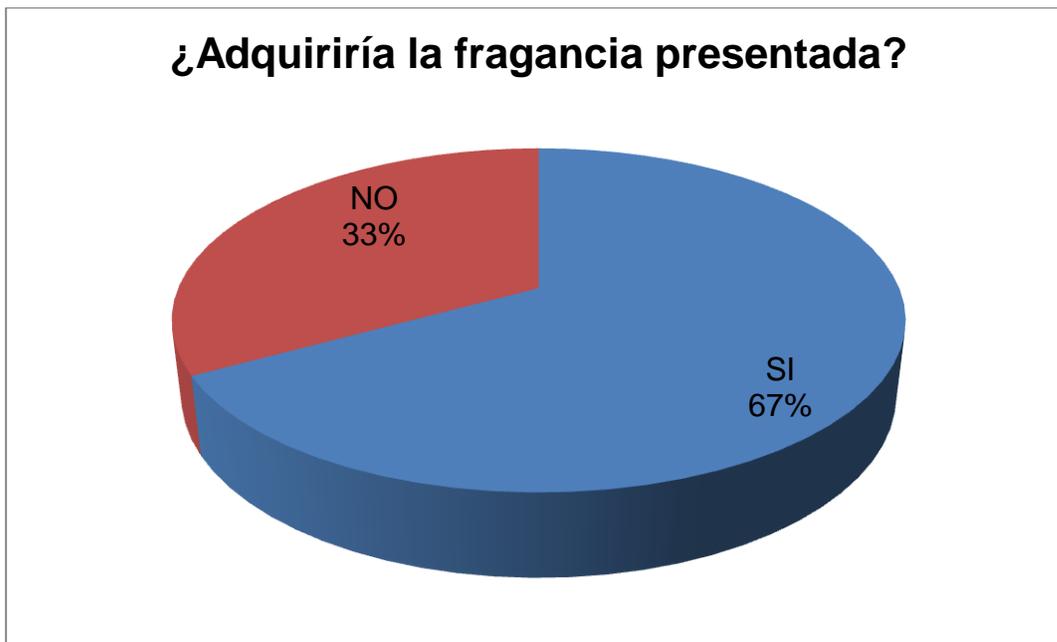


Figura 4.7. Porcentajes de encuestados que adquiriría la fragancia

Con relación a los resultados de los gráficos, se evidencia que, la mayoría de la población encuestada usa fragancias, lo que permitiría en un futuro impulsar la producción en el país de este tipo de producto cosmético elaborado en este trabajo de investigación, ya que la fragancia se percibió de aroma agradable con un porcentaje promedio del 86% en base a la población encuestada, lo cual indica que, el producto tendría una alta demanda al momento de comercializarlo.



Cabe destacar, que una alta población tiene preferencias hacia los aromas cítricos y florales y, como la fragancia desarrollada está compuesta por esencias bases de naranja y jazmín hace que sea aun más agradable; por lo cual un 67% de la población contestó que compraría el producto cosmético.

Finalmente, se verifica que la extracción de los aceites esenciales de Jazmín Café (*Murraya paniculata*) y Naranja (*Citrus sinensis*) con CO₂ supercrítico permitió la elaboración de una fragancia atractiva para una población selecta del mercado venezolano.



CAPÍTULO V

Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones más relevantes a las que se llegaron con la realización de este trabajo de investigación.

Conclusiones

1. Se pudieron reproducir de manera satisfactoria las condiciones reportadas en la literatura para las extracciones.
2. Se obtuvieron rendimientos promedios aceptables tanto en la extracción del aceite esencial del jazmín café como el de la naranja valencia en función de la metodología empleada, los cuales fueron 0,089% y 0,397% respectivamente, ambas extracciones presentaron poca desviación con respecto a los valores reportados en la bibliografía usada para cada caso.
3. Se determinaron cuantitativamente los componentes del aceite esencial de jazmín café: linalol, benzaldehído, benceno acetaldehído, 1H-índol, alcohol bencílico y bencil benzoato
4. Se determinaron cuantitativamente los componentes del aceite esencial de naranja: D-limoneno, β – mirceno, linalol, α – pineno, β – felandreno, octanal, nonanal, cariofileno, Neral (Cis - citral) y Geranial (trans – citral).
5. Bajo las condiciones utilizadas para la formulación de la fragancia, se logró preparar «eau de toilette» agua de tocador.
6. Durante el estudio de estabilidad química, en la prueba de refrigeración, el agua de tocador presentó un aroma más estable y en la prueba de calentamiento la fragancia presentó una disminución en el aroma global de la mezcla.
7. Durante el estudio de estabilidad física la fragancia presentó una disminución en el aroma global de la mezcla.
8. La aceptación de la fragancia en la población encuestada fue de 67%.
9. A través del proceso de extracción con CO₂ supercrítico se logró obtener aceites esenciales de Jazmín Café y Naranja de excelente calidad, que permitió la elaboración de una fragancia atractiva para una población selecta del mercado venezolano.



Recomendaciones

- Adquirir un equipo de recirculación de gas para la unidad “Applied Separations Speed SFE”, para reutilizar el gas y disminuir el costo de operación de esta unidad.
- Realizar un análisis cromatográfico a las muestras de la fragancia, antes y después del estudio de estabilidad química, a fin de establecer claramente las diferencias en el aroma.
- En la evaluación de la estabilidad física, utilizar una muestra diferente para cada día del estudio, con el objetivo de evitar la volatilización de sus componentes y obtener resultados más concisos con relación a los parámetros sensoriales.
- Durante la elaboración de la fragancia y su estudio de la estabilidad en el tiempo, emplear un panel de personas para evaluar los parámetros sensoriales de la misma, a fin de obtener resultados más objetivos.
- Realizar un estudio agronómico de la especie *Murraya paniculata* a fin de determinar si existe o no factibilidad de controlar la floración, mediante técnicas para tal fin.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Acosta, A. y Mollegas, J. (2003). "Factibilidad técnico-económica de la extracción del aceite esencial de la flor del jazmín café (*Murraya Paniculata*) utilizando dióxido de carbono (CO₂) en estado supercrítico". Trabajo Especial de Grado no publicado, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería. Valencia.
- 2) Barluenga, J. (1987). "Manual de química orgánica". (Versión española de la 19ª edición alemana; S. Hirzel Verlag, Stuttgart). España: Reverté. (Trabajo original s.f), 712.
- 3) Batish, D., Singh, H., Kohli, R. y Kaur, S. (2008). "Eucalyptus essential oil as a natural pesticide". Journal of Forest Ecology and Management. Vol. 256, N° 12. Pág: 2166-2174.
- 4) Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana. "Atlas de las plantas de la medicina tradicional mexicana". [Documento en línea]. Disponible: <http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=&id=8005>. Consultado: 15 de Noviembre de 2011.
- 5) Carmona, B., Villalpando, G., Pulido, M., Salazar, M. y Ojeda, G. (2009). "Desarrollo de un ecolimpiador a partir de aceite esencial de naranja". Universidad de Guanajuato. Enlace Químico. N°6. Vol. 2.
- 6) Esquivel, A. y Vargas, P. (2007). "Uso de aceites esenciales extraídos por medio de fluidos supercríticos para la elaboración de alimentos funcionales". Tecnología en marcha. Vol. 20, N° 4. Pág 41-50.
- 7) Fernández, M. y Manosalva, A. (2009). "Desarrollo de un producto cosmético a Base del Aceite Esencial del Limón". Trabajo Especial de Grado no publicado, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería. Valencia
- 8) García, D. (2004). "Plan de negocios para el montaje de una planta de extracción de aceites esenciales de limoncillo y citronela en el norte de caldas" <http://46321026/aceite-esencial.pdf>. [Documento en línea]. Disponible: Consultado en línea: 15 de junio de 2011.



- 9) Grosse, R., Marquina-Chidsey, G., y Martínez, J. (2000). “Extracción del aceite esencial de naranja cajera (*Citrus aurantium amara L*) con CO₂ supercrítico”. Acta científica venezolana. Suplemento N° 2. Vol 51. Pág 201.
- 10) Gutiérrez, M. C., y Droguet, M. (2002). “La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes del mal olor”. Revista de congresos UPC. Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial. N° 122. Pág 35 – 41.
- 11) Health & Pharmacy News. (2000). “Perfumes, guía para su recomendación”. N° 2. Argentina. [Documento en línea]. Disponible: <http://web.alfabeta.net/notas/tema-2/nota-133-2.xtp>. Consultado: 15 de noviembre de 2011.
- 12) Himmelblau, D. 2002. “Principios básicos y cálculos de ingeniería química”. Editorial Person. 6^a edición. México. Página 315.
- 13) Hernández, V. (2005). “Comparación de la calidad del aceite esencial crudo de citronella (*Cymbopogon winteriana jowitt*) en función de la concentración de geraniol obtenido por medio de la extracción por arrastre con vapor y maceración”. Trabajo Especial de Grado, Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería. Guatemala. [Documento en línea] Disponible: http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1067_Q.pdf. Consultado: 7 de junio 2011.
- 14) Marcano, D. y Hasegawa, M. (2002). “Fitoquímica orgánica”. Editorial Torino. Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Pág 261.
- 15) Marquina-Chidsey, G., Grosse, R., Figueroa Y., y Martínez, J. (2000). “Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Characterization of *Murraya Paniculata* Essential oil”. Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids. Antibes (France). Pág 677-680.
- 16) Martínez, A. (2003). “Aceites esenciales”. Trabajo de investigación, Universidad de Antioquia, Facultad Química Farmacéutica. Colombia. [Documento en línea]. Disponible: <http://farmacia.udea.edu.co/~ff/esencias2001b.pdf>. Consultado: 8 de noviembre de 2011.



- 17) Martínez, A. (2004). “Termotecnia básica para ingenieros químicos: bases de termodinámica aplicada”. Edición de la Universidad De Castilla- La Mancha. España. Páginas 256, 258, 259
- 18) Mchugh, M. A. y Krunokis, V. J. (1986). “Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice”. Editorial Boston.
- 19) McMurry, J. (2008). “Química orgánica”. Editorial cengage Learning. 7ª edición. México. Página 202.
- 20) Mira, B., Blasco, M. y Subirats. (1996). “Supercritical CO₂ extraction essential oils from orange peel”. The journal of Supercritical Fluids. Nº 4. Vol. 9. Pág 238-243.
- 21) Mira, B., Blasco, M., Berna, A., y Subirats, S. (1999). “Supercritical CO₂ extraction essential oils from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition”. The journal of Supercritical Fluids. Nº 2. Vol. 14. Pág 95-104.
- 22) Mukhopadhyay, M. (2000). “Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide”. Editorial CRC Press. Boca Ratón, Florida. Páginas 132, 133, 138.
- 23) Olaya, J., y Méndez, J. (2003). “Guía de plantas y productos medicinales”. Ciencia y tecnología Nº 116. Convenio Andrés bello. Colombia. Pág 17.
- 24) Ortuño, M. (2006). “Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes”. Editorial Aiyana. Páginas 10, 15, 44, 45, 125, 130-138.
- 25) Paúl, J. (2002). “Contribución al conocimiento de los aceites esenciales del género *Ergygium* L., en la península Ibérica”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Biología, Departamento de Biología Vegetal (Botánica I). Madrid, España. [Documento en línea]. Disponible: <http://eprints.ucm.es/tesis/bio/ucm-t26240.pdf>. Consultado: 7 de junio de 2011.
- 26) Raventós, M. (2005). “Industria alimentaria. Tecnologías emergentes”. Editorial UPC. 1ª edición. España. Páginas 131, 132.
- 27) Reibora, M. (2005). “Química: la ciencia básica”. Editorial thomson. España. Pág 488.
- 28) Rimmel, E. (1864). “El libro de los perfumes”. Ediciones Hiperión. Inglaterra. Página 150.



- 29) Rout, P., Rao, R. y Naik, S. (2008). "Subcritical CO₂ extraction of floral fragrance from *Quisqualis indica*". Journal of Supercritical Fluids. Vol. 45, N° 2, Pág: 200-205.
- 30) Rout, P., Rao, R. y Naik, S. (2010). "Liquid CO₂ extraction of *Murraya Paniculata* Linn. flowers". Journal of Industrial Crops and Products. Vol. 32, N° 3, Pág: 338-342.
- 31) Sampieri, R., Collado, C. y Lucio, P. (2006). "Metodología de la investigación". Editorial Mc Graw Hill. 4ª ed. Página 100-104.
- 32) Skoog, D., Holler, F. y Crouch, S. (2008). "Principios de análisis instrumental". Editorial CENGAGE Learning. 6ª edición. México. Páginas 856, 863.
- 33) Sogorb, M. y Vilanova, E. (2004). "Técnicas analíticas de contaminantes químicos". Editorial Díaz de Santos. España. Pág 22.
- 34) Valderrama, J., Mery, A., y Aravena, F. (1994). "Industrialización de la higuera o planta de ricino parte II: extracción de aceite". Información tecnológica. N° 3. Vol 5. Pág 91-96.
- 35) Velasco, R., Villada, H. y Carrera, J. (2007). "Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos de la Agroindustria". Información Tecnológica. Vol. 18. N° 1. Pág 53-65.
- 36) Wellness. "Naranja amarga (*Citrus aurantium*)". [Documento en línea]. Disponible: <http://www.wellness.com/reference/herb/bitter-orange-citrus-aurantium/dosing-and-safety>. Consultado en línea: 15 de junio de 2011.
- 37) Xiao Bo, J., Chen Wen, J. y Xu, M. (2007). "Supercritical fluid CO₂ extraction of essential oil from *Marchantia Convoluta*: global yields and extract chemical composition". Electronic Journal of Biotechnology. Vol. 10, N° 1, Pág: 141-148.



APÉNDICE A. Cálculos típicos

En esta sección se presentan los modelos matemáticos utilizados para lograr el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente trabajo especial de grado.

a) Determinación del rendimiento de extracción del aceite esencial de la *Murraya paniculata*

$$R = \frac{m_{EE} - m_{EV}}{m_M} * 100 \quad (1)$$

(Himmelblau D, 2002)

Donde:

R : porcentaje de rendimiento de la extracción (%).

m_{EE} : masa del envase recolector con extracto (g).

m_{EV} : : masa del envase recolector vacío (g).

m_M : masa de la muestra (g).

Sustituyendo los valores la muestra 1 en la ecuación, se obtiene:

$$R = \frac{35,732g - 35,659g}{80,184g} * 100$$

$$R = 0,091\%$$

Para el calcular del error de la ecuación anterior se emplea el método de las derivadas parciales:

$$\Delta R = \left| \frac{\Delta R}{\partial m_{EE}} \right| \cdot \Delta m_{EE} + \left| \frac{\Delta R}{\partial m_{EV}} \right| \cdot \Delta m_{EV} + \left| \frac{\Delta R}{\partial m_M} \right| \cdot \Delta m_M \quad (2)$$

$$\Delta R = \left| \frac{1}{m_M} * 100 \right| \cdot \Delta m_{EE} + \left| -\frac{1}{m_M} * 100 \right| \cdot \Delta m_{EV} + \left| \frac{-(m_{EE} - m_{EV})}{m_M^2} * 100 \right| \cdot \Delta m_M$$



Sustituyendo los valores, se obtiene:

$$\Delta R = \left| \frac{1}{80,184g} * 100 \right| \cdot 0,001g + \left| -\frac{1}{80,184g} * 100 \right| \cdot 0,001g$$

$$+ \left| \frac{-(35,732g - 35,659g)}{80,184g^2} * 100 \right| \cdot 0,001g$$

$$\Delta R = 0,002\%$$

Finalmente, el valor del rendimiento obtenido es:

$$R = (0,091 \pm 0,002)\%$$

b) Determinación del rendimiento de extracción del aceite esencial de la naranja

Usando la ecuación (1) y sustituyendo los valores de la muestra 2:

$$R = \frac{34,668g - 34,464g}{50,167g} * 100$$

$$R = 0,407\%$$

Calculando el error con la ecuación 2:

$$\Delta R = \left| \frac{1}{50,167g} * 100 \right| \cdot 0,001g + \left| -\frac{1}{50,167g} * 100 \right| \cdot 0,001g$$

$$+ \left| \frac{-(34,668g - 34,464g)}{50,167g^2} * 100 \right| \cdot 0,001g$$

$$\Delta R = 0,004 \%$$

Finalmente, el valor del rendimiento obtenido es:

$$R = (0,407 \pm 0,004)\%$$



APÉNDICE B.

Encuesta

En esta sección se presenta el formato de la encuesta estructurada para determinar la aceptación de la fragancia



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



Marque con una equis (X) la opción que corresponda a su realidad					
1	Edad	18-34	35-50	Más de 50	
2	¿Usa fragancias?	SI		NO	
3	¿Qué tipo de fragancia normalmente usa?	Florales	Cítricos	Frutales	Otros
4	¿En qué escala ubicaría el aroma de la fragancia presentada del 1 al 3? (siendo 1: muy agradable, 2: agradable, 3: poco agradable)	1	2	3	
5	¿Adquiriría la fragancia presentada?	SI		NO	



APÉNDICE C

Procedimiento de extracción con CO₂ supercrítico

En esta sección se presenta el procedimiento para llevar a cabo la extracción de los aceites esenciales en estudio, mediante el método de extracción con CO₂ supercrítico.

El procedimiento descrito está referido a la **Figura 3.1**.

Arranque:

1. Verificar que las válvulas HV-1, HV-4, HV-6, HV-7, HV-8 y VM estén completamente cerradas.
2. Colocar el temporizador en el compresor que actúa como una trampa de vapor.
3. Encender el compresor accionando el interruptor (S1).
4. Verificar que la presión en el manómetro (PI-1) sea de 125 psi.
5. Abrir la válvula HV-1 para llenar el tanque pulmón.
6. Abrir HV-2.
7. Verificar que el baño refrigerante esté conectado con la bomba de alta presión (bomba modular).
8. Verificar que la válvula HV-5 de apertura de refrigerante este completamente abierta.
9. Encender el sistema de enfriamiento accionando los interruptores S3 y S4.
10. Verificar que la temperatura del refrigerante sea 0°C. (Verificar constantemente que el fluido de enfriamiento no se congele, si esto sucede agitar la mezcla para que se descongele).
11. Pesar la cantidad de muestra recolectada (materia prima).
12. Lavar el cilindro de extracción en caso de estar sucio, secar bien las ranuras de las tapas para evitar fugas.
13. Colocar la tapa inferior del cilindro de extracción.
14. Colocar la tuerca de la tapa inferior del cilindro ajustando con las manos y una herramienta.
15. Colocar teflón en la rosca del tornillo de la tapa inferior.
16. Colocar la muestra en el cilindro de extracción de la siguiente manera:



- 16.1. Introducir en el fondo del cilindro un trozo de guata (lana de algodón) de 30x20 cm, doblada en forma de cuadrado.
- 16.2. Poner de 90 a 130 metros previamente lavadas y secas encima de la guata (la cantidad de metros depende del tamaño de la muestra, ya que ésta debe tener la misma altura del orificio superior donde se introduce la termocupla con la finalidad de medir la temperatura).
- 16.3. Colocar otro trozo de guata de 20x20 cm, doblada en forma de cuadrado.
- 16.4. Colocar la cantidad de muestra previamente pesada sobre la capa anterior (si la cantidad de la muestra es poca envolverla en el trozo de guata anterior) y nuevamente poner otro trozo de guata de 15x15 cm encima de ésta, doblada en forma de cuadrado.
- 16.5. Cerrar el cilindro de extracción colocando la tapa superior (asegurarse de que no existe residuo de muestra en la ranura de la tapa) y colocar teflón en la rosca de la misma manera que la tapa inferior.
17. Introducir el cilindro de extracción en el módulo del horno (MH) y conectar su tapa superior e inferior (conexiones B-1 y B-2) con las tuberías del horno.
 - 17.1. Conectar las tuercas ajustando con las manos y una herramienta.
 - 17.2. Introducir la termocupla en el orificio superior del cilindro de extracción.
18. Encender el módulo del horno accionando S6.
19. Encender la bomba de alta presión accionando el interruptor S5.
20. Abrir las válvulas HV-3 y HV-4 para permitir el flujo de dióxido de carbono y aire comprimido en la bomba de alta presión.
21. Observar la lectura del indicador PI-4, si la presión es menor de 50 kg/cm² solo se pueden realizar extracciones por debajo de los 90 bar; si se requieren presiones mayores a 90 bar se debe reemplazar el cilindro.
22. Abrir la válvula HV-6 para que circule el dióxido de carbono comprimido en el cilindro de extracción.
23. Verificar si existen fugas en las conexiones (B1 y B2) del cilindro rociando espuma de jabón. En caso de haber, corregir la fuga de la siguiente forma:
 - 23.1. Despresurizar el cilindro de extracción abriendo la válvula HV-7 lentamente. (no se debe hacer entre cada extracción).



- 23.2. Cuando la presión en el indicador PIB sea de 0 bar, cerrar HV-7.
- 23.3. Cerrar la válvula HV-6 para impedir la entrada de CO₂ en el cilindro de extracción.
- 23.4. Colocar teflón en la tuerca de la tapa que presente fuga y ajustar nuevamente la esfera con una herramienta.

Operación:

24. Fijar en el Setpoint del horno las condiciones de temperatura de operación presionando SP para fijarlos y verificar en el indicador TI-2.
25. Comenzar el calentamiento del horno accionando el interruptor S8 hasta que los valores fijados de temperatura en el horno TI-2 y el cilindro TI-4 sean iguales.
26. Alcanzada la temperatura de operación colocar la presión de operación dando vuelta a la perilla VRP.
27. Verificar la presión de operación en el indicador PIB.
28. Abrir la válvula HV-6 para permitir el flujo de dióxido de carbono comprimido en el cilindro de extracción.
29. Esperar a que se estabilice la presión en el indicador PIB hasta que llegue a la presión de operación.
30. Accionar el cronómetro para medir el tiempo de extracción estático.
31. Fijar en el Setpoint la temperatura de la válvula micrométrica (VM) accionando S7 en el caso de que el tiempo de extracción estático sea menor o igual a 20 minutos, de lo contrario encender la temperatura de VM, 20 minutos antes de culminar el tiempo de extracción dinámico para evitar que el CO₂ comprimido se congele en la tubería.
32. Pesar el envase recolector vacío con tapa y colocarlo en el módulo de recolección y descarga.
33. Cubrir el envase recolector con una malla metálica de seguridad.
34. Sumergir el envase recolector en un vaso térmico que contiene una mezcla frigorífica de hielo picado y sal



35. Alcanzado el tiempo de extracción estático, abrir la válvula HV-8 y fijar el flujo de operación en el indicador (FI) con la válvula micrométrica (VM), simultáneamente accionar el cronómetro para medir el tiempo de extracción dinámico.

Parada:

36. Cerrar las válvulas HV-8, VM y HV-4 completamente y dar vuelta a la perilla VRP para bajar la presión de la bomba de alta presión.

37. Apagar el calentamiento del horno y el cilindro accionando S6, S8 y la válvula micrométrica (S7).

38. Abrir lentamente HV-7 para despresurizar el cilindro de extracción.

39. Cuando el indicador PIB esté en cero apagar la bomba accionando S5.

40. Abrir la puerta del horno para que el cilindro se enfríe.

41. Desmontar el cilindro de extracción.

42. Inyectar etanol por la conexión superior B-2 en el módulo del horno.

43. Colocar otra muestra en el cilindro de extracción y repetir nuevamente el proceso.

44. Si es la última extracción:

44.1. Apagar el compresor accionando S2.

44.2. Cerrar HV-1, HV-2 y HV-3.

44.3. Desconectar el temporizador.

44.4. Desconectar los equipos.

Normas de seguridad

- Reemplazar el cilindro de alta presión que contiene CO₂ líquido cuando el indicador de presión (PI-4) de la bomba de alta presión sea menor a 58 bar.
- Cubrir el envase recolector con la malla metálica al comenzar el tiempo de extracción dinámico.
- No debe ajustarse la presión de operación antes de alcanzar la temperatura de operación.
- Si las perlitas del medidor de flujo no se mueven cerrar inmediatamente la válvula HV-8, y verificar si la aguja de descarga está obstruida.



APÉNDICE D

Tablas de datos experimentales

En esta sección se presentan las tablas que contienen los datos recolectados durante el proceso de extracción de los aceites esenciales en estudio.

Tabla D.1
Datos experimentales recolectados durante la extracción del aceite esencial de jazmín café (*Murraya paniculata*)

Nº de extracciones	Masa de la muestra (m _M ±0,001)g	Masa del envase vacío (m _{EV} ±0,001)g	Masa del envase con extracto (m _{EE} ±0,001)g
1	80,184	35,659	35,732
2	80,453	35,956	36,025
3	80,254	35,490	35,562
Prom	80,297	35,702	35,773

Temperatura de extracción: (35,0 ± 0,1) °C
 Presión de operación: (80,0 ± 0,1) bar
 Flujo de CO₂: (4,0 ± 0,1) L/min
 Tiempo estático: (15,00 ± 0,01) min
 Tiempo dinámico: (30,00 ± 0,01) min

Tabla D.2
Datos experimentales recolectados durante la extracción del aceite esencial de la naranja (*Citrus sinensis*)

Nº de extracciones	Masa de la muestra (m _M ±0,001)g	Masa del envase vacío (m _{EV} ±0,001)g	Masa del envase con extracto (m _{EE} ±0,001)g
1	50,588	37,257	37,456
2	50,167	34,464	34,668
3	50,582	34,537	34,733
Prom	50,446	35,419	35,632

Temperatura de extracción: (35,0 ± 0,1) °C
 Presión de operación: (100,0 ± 0,1) bar
 Flujo de CO₂: (2,0 ± 0,1) L/min
 Tiempo estático: (15,00 ± 0,01) min
 Tiempo dinámico: (40,00 ± 0,01) min



ANEXOS



Figura a. Equipo de extracción supercrítica del Centro de Investigaciones Químicas.



Figura b. Naranjas de la especie valencia usadas como materia prima en la extracción con CO_2 supercrítico.



Figura c. Concha de naranja rayada y tamizada.



Figura d. Arbustos de Jazmín café localizados en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo

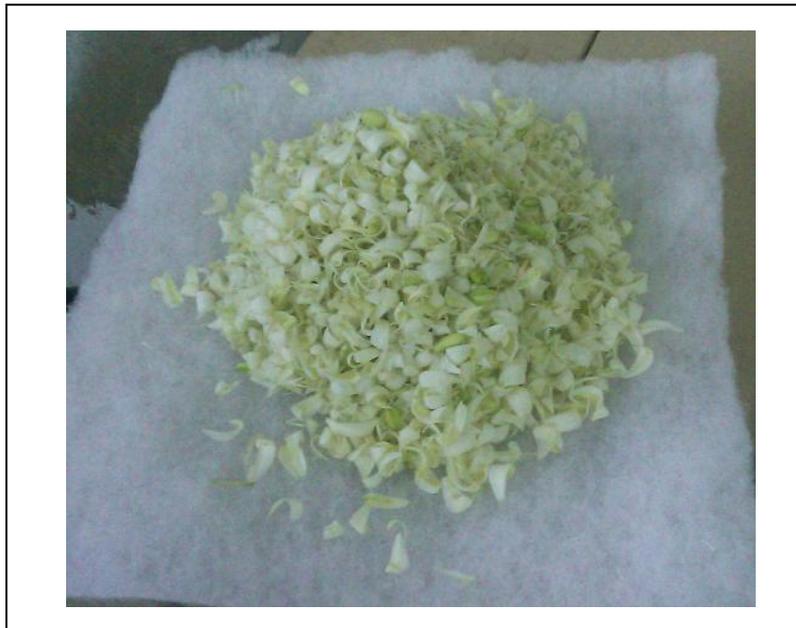


Figura e. Flores de Jazmín café usadas como materia prima en la extracción con CO_2 supercrítico.



Estimado Evaluador (a):

Para la toma de decisión, considere las siguientes observaciones:

- Tres (3) adecuados se considera como dejar
- Dos (2) adecuados se considera como modificar
- Uno (1) o ningún adecuado se considera como quitar

FORMATO PARA LA VALIDEZ DE EXPERTOS

CRITERIOS	PERTINENCIA		CLARIDAD		COHERENCIA		DECISIÓN		
	Oportunidad	Conveniencia	Redacción	Redacción	Correspondencia	Correspondencia	DEJAR	MODIFICAR	QUITAR
ITEMS	Adecuado	Inadecuado	Adecuado	Inadecuado	Adecuado	Inadecuado			
1	✓		✓		✓		✓		
2	✓		✓		✓		✓		
3	✓		✓		✓		✓		
4	✓		✓		✓		✓		
5	✓		✓		✓		✓		

DATOS DEL EXPERTO

Nombre y Apellido	<i>Amilcar Pérez</i>
Institución donde labora	<i>ICS - Salud Pública y Dem Social</i>
Departamento	<i>Salud Pública</i>
Nivel académico	<i>Msc Investigación / Estadística</i>
Fecha de la Validación	<i>14/03/2012</i>
Firma	<i>[Firma manuscrita]</i>



Figura f. Validación de la encuesta aplicada para estudiar el grado de aceptabilidad de la fragancia.