

Optimización del Proceso de Desterpenación Batch de Aceite Esencial de Naranja Utilizando Chemcad

Fernando R. Bonaterra^{1*}, Mónica P. Guerrero, Luis A. Toselli, Miguel A. Rosa

1: Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química- GISIQ – F. R. Villa María de la UTN, Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba

*e-mail: frb@frvm.utn.edu.ar

web: <http://www.frv.utn.edu.ar>

Resumen. La desterpenación es una operación necesaria para reducir el contenido de hidrocarburos terpénicos, responsables de la inestabilidad térmica y fotoquímica de estos productos, y no son importantes en la definición del perfil de sabor y aroma característicos de un aceite esencial. El 1-decanal es adoptado como componente de referencia, y las veces que se incrementa su concentración se adopta como un indicador de la calidad del proceso y denominación comercial del producto final. Para obtener aceite esencial de naranja desterpenado de denominación comercial “five folds” a partir de aceite esencial crudo, se realizó un proceso de simulación de la destilación a presión reducida utilizando CC-BATCH de CHEMCAD v 6.2. El aceite esencial crudo de naranjas se destiló en una columna de fraccionamiento construida en vidrio de borosilicato, utilizando las condiciones obtenidas en la simulación, encontrándose un muy buen acuerdo entre los valores experimentales y los del modelo computacional.

Palabras clave: aceites esenciales, desterpenación, simulación de procesos

Abstract. Deterpenation is a required operation to reduce the content of terpene hydrocarbons responsible for photochemical and thermal instability of these products, and are not important to define the flavor profile and aroma of an essential oil. The 1-decanal is adopted as the reference component, and increases its concentration is taken as an indicator of the quality of the final product. “Folds Five” is a trade name for terpeneless orange essential oil, which multiplied by five times the concentration of 1-decanal. We performed a simulation process of distillation under reduced pressure with CC-BATCH of CHEMCAD v 6.2 to get this product. Experimentally the orange oil essential oil was distilled in a fractionating borosilicate glass column, using the conditions obtained in the simulation, being a very good agreement between experimental and computational model.

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales provenientes de la cáscara de cítricos se utilizan como ingredientes aromatizantes para dar sabor a bebidas y alimentos.

El aceite esencial crudo y utilizado como materia prima se obtiene por prensado en frío, y se denomina aceite de cáscara de cítricos.

Es una mezcla de componentes altamente volátiles, tales como hidrocarburos terpénicos y compuestos oxigenados y no volátiles como los pigmentos y ceras.

A pesar del alto contenido de hidrocarburos terpénicos en la materia prima cruda, éstos no contribuyen en forma definitiva al perfil de sabor o fragancia del aceite, teniendo como desventaja adicional que no son estables al calor y la luz y deben ser removidos para darle estabilidad el producto final.

Las fracciones oxigenadas proporcionan gran parte de la fuerza del sabor característico de los aceites de los cítricos y se componen principalmente de alcoholes, aldehídos y cetonas.

En los últimos años la posibilidad de fraccionamiento de los componentes de los aceites esenciales de la cáscara de cítricos ha recibido una mayor atención debido a un sinnúmero de aplicaciones industriales directas de los mismos y su alto valor agregado.

La desterpenación de aceites esenciales constituye una operación necesaria a efectos de reducir el contenido de hidrocarburos terpénicos, responsables de la inestabilidad térmica y fotoquímica de estos productos, y que no son importantes en la definición del perfil de sabor y aroma característicos de un aceite esencial.

Factores de tipo económico, la concentración del sabor requerido, y el grado de estabilidad general determinan el grado comercial del aceite esencial desterpenado y su denominación se corresponde con las veces que algún componente en particular y tomado como referencia ha sido incrementado en su concentración en un número determinado de veces.

A estos efectos es habitual utilizar un único componente (n-decanal) como referencia, pudiendo utilizarse como alternativa el total de aldehídos expresados como n-decanal.

Así existen las denominaciones comerciales conocidas como “two folds”, “five folds”, “ten folds” y “twenty five folds”.

Una variable de proceso adicional importante, a tener en cuenta en la simulación y experimentalmente, es la temperatura máxima que puede alcanzar el aceite esencial.

La misma no puede ser superior a los 55 °C debido a la reducción de la concentración de 1-decanal, que ocurre a partir de esa temperatura.

Uno de los aceites desterpenados comercialmente más utilizados es un concentrado de cinco veces el componente de referencia (“five folds”) respecto del aceite original.

A pesar de que se han reportado en la literatura nuevas técnicas de fraccionamiento que utilizan dióxido de carbono supercrítico, la desterpenación se efectúa en la actualidad utilizando la destilación a presión reducida (Stuart et al., 2001; Budich, et al., 1999; Sato et al., 1998).

El aceite de cáscara de naranja dulce (*Citrus Sinensis* (L.) Osbeck) fue proporcionada por la empresa Trociuk y Cía. del Paraguay, obteniéndose el aceite crudo en la línea de producción de jugo por extracción a presión utilizando tecnología FMC (Lakeland, FL) (Suter, 1991).

Se obtuvo una emulsión de aceite crudo del extractor de jugo, la cual se centrifuga a fin de separar el aceite de la fase acuosa, procediendo luego a un proceso de enfriamiento y sedimentación también conocido como “winterizado”, que permite eliminar las ceras.

METODOLOGÍA

Para obtener las condiciones experimentales para la desterpenación de un aceite esencial de naranja de denominación comercial “five folds” a partir de aceite esencial crudo, se realizó un proceso de simulación

de la destilación a presión reducida utilizando el módulo CCBatch de Chemcad v6.2. (Chemstations Inc., 2009).

Los valores termodinámicos del equilibrio líquido-vapor de los componentes corresponden a valores experimentales de la base de datos DETHERM (DIPPR, 2009).

En el caso de mezclas de las que no existían datos de equilibrio líquido-vapor se utilizó el método predictivo UNIFAC (Fredenslund et al., 1979).

Los análisis de la composición del aceite crudo y el desterpenado se realizó utilizando un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890A con detector de ionización de llama conectado a un espectrómetro de masas HP 5970.

El análisis fue realizado inyectando muestras de 1.0 µl, con una relación de split de 150:1, utilizando una columna capilar de 30 m 0.25 mm íd., 0.25 µm recubierta internamente con 5% de fase estacionaria DB5.

La columna se programó en el rango de 40–180°C a 5°C/min, el inyector se fijó en 250°C y el detector en 280°C. El flujo de helio se estableció en 1 ml/min.

Los componentes del aceite esencial fueron identificados utilizando la biblioteca de espectros para compuestos encontrados en aceites esenciales de diferentes orígenes (Wiley Data Base FFNSC 1.3, 2008).

DESARROLLO

Los valores obtenidos en la simulación fueron verificados experimentalmente utilizando una columna de destilación fraccionada marca Figmay, fabricada en vidrio de borosilicato, empacada con relleno ordenado operando a reflujo variable.

Los componentes (1), y la composición (2) del aceite crudo de naranjas utilizado, expresado en % p/p, se muestran en la Tabla I.

Las características experimentales de la columna de destilación utilizada se muestran en la Tabla II (A).

Como resultado del proceso de simulación para optimizar la operación de desterpenación se obtuvieron las condiciones de operación descritas en Tabla II (B), las que se aplicaron experimentalmente en el proceso llevado a cabo en la columna real.

El limoneno obtenido en el destilado es de una pureza superior al 99.0 % p/p y cumple con las especificaciones grado alimento.

Componentes (1)	Aceite Crudo (% p/p) (2)	Aceite Desterp. (% p/p) (3)	Destil. (%p/p) (4)
1-Decanal	0.3000	1.5434	0.0003
Linalool	0.4500	2.3105	0.0040
D-Limoneno	95.7600	92.7959	99.225
Octanal	0.2500	0.4087	0.2993
1-Nonanal	0.1000	0.4305	0.0520
Citronellal	0.0500	0.2512	0.0045
1-Dodecanal	0.1000	0.5146	0.0050
1-Undecanal	0.1000	0.5146	0.0001
n-OctylAcetate	0.0300	0.1543	0.0001
α -Pinene	0.5000	0.0559	0.1430
Myrcene	1.9000	0.0028	0.0170
α -Phellandrene	0.1000	0.1348	0.1155
β -Pinene	0.2000	0.0768	0.1299
Terpinolene	0.0100	0.0340	0.0091
α -Terpineol	0.1000	0.5146	0.0002
1-Octanol	0.0400	0.2058	0.0001
Geraniol	0.0100	0.0515	0.0003

Tabla I: Distribución de componentes en el proceso de desterpenación.

A Característica columna	Platos teóricos	10
	Altura columna (m)	1.10
	Diámetro columna (m)	0.11
	Temperatura final (C°)	52.6
	Presión (mbar)	12.0
B Condiciones de operación	Tempo total de operación (five folds)(hs)	1.20
	Relación de reflujo	0,25
	Temperatura final (C°)	52.6
	Potencia suministrada (Kw/h)	- 9.8
	Carga Inicial (kg)	100
	Destilado(kg)	83,7
	Producción final total (five folds)((kg)	19.4

Tabla II: Especificaciones de la columna de fraccionamiento y condiciones de operación de la destilación.

La diferencia entre los valores experimentales de las composiciones analizadas por GC-MS y las predichas por el simulador difieren como máximo en un 1%

CONCLUSIONES

El método propuesto permite establecer y ajustar las condiciones experimentales de la operación de desterpenación para una composición inicial conocida de aceite esencial de naranja.

Debido a la variabilidad de la composición de esta materia prima de origen natural, es posible establecer rápidamente las condiciones operativas de la destilación a presión reducida para cada lote de producción.

Puede afirmarse que el método desarrollado constituye una herramienta aplicable en pequeñas industrias que manejan esta operación en condiciones empíricas.

Es probable que este procedimiento así descrito pueda ser aplicable a aceites esenciales distintos del tratado en este trabajo.

REFERENCIAS

Budich, M., Heilig, S., Wesse, T., Leibkuchler, V. and Brunner G., (1999). "Countercurrent Deterpena-

tion of Citrus Oils with Supercritical CO₂, J. Supercrit". Fluids 14,105-114.

Chemstations. Inc. (2009). ChemCad 6.2 – CC Batch. 2901 Wilcrest Drive, Suite 305. Houston, TX 77042 USA.

DETERM Design Institute for Physical Properties (DIPPR) (2009). <http://www.aiche.org/>

Fredenslund, A., Gmehling J. and Rasmussen, P. (1979). "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: A group contribution method". Elsevier Scientific New York.

Sato, M., Kondo, M., Goto, M., Kodama, A. and Hirose, T. (1998). "Fractionation of Citrus Oil by Supercritical Countercurrent Extractor with Side-Stream J. of Supercritical Fluids", 13 (1-3), 311-317.

Stuart, G. R., Lopes, D. and Oliveira, J. V. (2001). "Current Investigations on Orange Peel Oil Fractionation, Parfum". Flavor. 26,8-15.

Suter, M. (1991). "Automated Process Control of a Citrus Plant Juice Room". Lakeland, Florida, USA. FMC Corporation.

Wiley Data Base FFNSC 1.3 – Flavors and Fragrances of Natural and Synthetic Compounds-Mass Spectral Database (Nov 2008).