

## OBTENCIÓN DE FRACCIONES ENRIQUECIDAS DURANTE LA EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES CRUDOS

### OBTAINING OF ENRICHED FRACTIONS DURING THE CRUDE ESSENTIAL OILS EXTRACTION

María S. Guala, Gustavo A. Pérez, Lorena P. Barducco, Alejandro R. Marsó y Heriberto V. Elder  
Universidad Nacional del Litoral (CONICET), Facultad de Ingeniería Química  
Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe - Argentina  
(e-mail: mguala@fiq.unl.edu.ar)

Recibido: 11/01/2011 - Evaluado: 21/02/2011 - Aceptado: 22/09/2011

#### RESUMEN

La destilación por arrastre con vapor es uno de los métodos más utilizados para la obtención de aceite esencial crudo (AEC). Muchas aplicaciones requieren fracciones de AEC, enriquecidas en un componente o grupo de ellos, para lo cual se utiliza destilación al vacío. En este trabajo se propone realizar un fraccionamiento del aceite esencial crudo (AEC) durante el proceso de extracción por destilación con arrastre de vapor, para lo cual se colectaron distintos cortes, en lugar de una única mezcla final que es la metodología tradicionalmente utilizada. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando frutos, hojas y tallos de aguaribay (*Schinus molle* L.). La composición de las distintas muestras obtenidas se determinó por cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masas. Los resultados muestran diferentes componentes (y concentraciones) para los diferentes cortes, lo que indica que se puede lograr una apreciable separación utilizando esta metodología.

#### ABSTRACT

Steam distillation is one of the most used methods for the obtaining of crude essential oil (CEO). Many applications need CEO's fractions, enriched in a component or group of them, for which vacuum distillation is used. In this work we propose to make a division of the crude essential oil (CEO) during the process of extraction by steam distillation, for which different cuts were collected, instead of a unique final mixture as used in the traditional method. Experiments were carried out using aguaribay's (*Schinus molle* L.) fruits, leaves and stems. The composition of the different samples obtained was determined by gaseous chromatography connected to mass spectroscopy. The results show different components (and concentrations) for the different cut, which indicates that it is possible to achieve a valuable separation using this methodology.

Palabras clave: aceites esenciales; extracción; fracciones enriquecidas; *Schinus molle* L.

Keywords: essential oils; extraction; enriched fractions; *Schinus molle* L.

## INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales son mezclas de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas, que les dan el aroma característico a algunas de ellas, y están compuestos principalmente por terpenos, y sus derivados hidrocarburos, alcoholes, ácidos, ésteres, y aldehídos. Tienen un amplio campo de aplicación en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica tanto para medicina humana como veterinaria, con usos tan variados como saborizantes, antioxidantes, parasiticidas, por mencionar algunos (Bozin et al., 2006; Al-Abbadi y Nazer, 2003; Deveci et al., 2010).

La particularidad que tiene la comercialización de los aceites esenciales es que exige permanentemente nuevos productos y la ventaja con que cuenta América Latina es que tiene una gran biodiversidad que permite una gran variedad de los mismos (Bandoni, 2003). Esta característica del mercado hace que la utilización de plantas aromáticas nativas sea de interés para la comunidad científica porque los aceites esenciales presentan en su composición sustancias características novedosas que posibilitan nuevas aplicaciones y la apertura de nuevos mercados. En este sentido es importante destacar que se trabajó con aceite esencial de aguaribay (*Schinus molle* L.), que es una especie vegetal aromática que proviene de la Flora Latinoamericana lo que permite crear nuevas oportunidades para recursos naturales autóctonos.

Uno de los métodos más utilizados para la obtención de aceites esenciales crudos (AEC) es mediante destilación por arrastre con vapor, para lo cual se pone en contacto el material vegetal proveniente de una especie aromática con vapor de agua.

En muchos casos es necesario obtener fracciones enriquecidas en algún componente, o grupos de compuestos, a fin de potenciar alguna de las características del aceite, y en este caso se somete el AEC a una destilación discontinua al vacío (Guala et al., 2009).

En la actualidad existe una demanda creciente de productos más puros, y también, la necesidad de llevar a cabo una *intensificación de los procesos* que implica desarrollar nuevas tecnologías que permitan reemplazar equipos de gran tamaño, costosos y con consumos altos de energía por otros más pequeños, menos costosos y más eficientes; o que posibiliten combinar varias operaciones en una menor cantidad de dispositivos que los requeridos en los procesos convencionales (Lutze et al., 2010).

Es por esto que el objetivo de este trabajo fue realizar un fraccionamiento del AEC de aguaribay durante el proceso de obtención del mismo, eliminando la etapa posterior de destilación fraccionada, para lo cual se colectaron distintos cortes, en lugar de una única mezcla final que es la metodología tradicionalmente utilizada.

## METODOLOGÍA

El material utilizado en las experiencias se cosechó de plantas de *Schinus molle* L., cultivadas en el Centro Operativo Experimental "Angel Gallardo" (Centro perteneciente al Ministerio de la Producción de la provincia de Santa Fe, Argentina), Latitud: 31° 32' 55" S, Longitud: 60° 41' 27" O, en los períodos comprendidos de setiembre a octubre de 2009 y de febrero a marzo de 2010. La materia prima se preparó a partir de frutos maduros molidos, hojas y tallos pequeños con un diámetro no mayor a 0,4 – 0,6 cm.

Tanto la extracción del aceite esencial crudo, como el proceso de obtención de las fracciones enriquecidas, se llevo a cabo por el método de cohobación – sumergida. En esta técnica el material vegetal se sumerge en la masa de agua, la que se calienta y genera vapor de agua saturado que en contacto con la masa de vegetal arrastra las partículas oleíferas, esta mezcla es luego condensada y decantada, proceso en el que se separa la capa oleosa, el aceite esencial crudo, de la capa acuosa (alaído).

El equipo extractor que se utilizó, escala laboratorio, está formado por tres partes básicas: el cuerpo del extractor que tiene un volumen aproximado de 10 litros, de acero inoxidable con aislación térmica; el

cohobador, que es el separador del aceite esencial - agua y que tiene una rama lateral que permite el retorno del alaido, hacia el interior del equipo, manteniendo así constante la masa inicial del agua; y el condensador en la parte superior. El equipamiento utilizado se muestra en la Figura 1. El extractor cuenta con un canasto donde se coloca el material a procesar, el que se puede visualizar en la Figura 2.

Para iniciar el proceso extractivo se introducen, aproximadamente, 400 gr. de frutos molidos, 800 gr. de hojas y tallos pequeños; se agrega 2600 gr. de agua, y se comienza el calentamiento directo. Una vez que el sistema entra en régimen, y aparecen las primeras gotas de aceite esencial crudo, se comienza a contabilizar el tiempo de extracción.



Fig. 1: Equipo extractor



Fig. 2: Canasto con material vegetal

Se realizaron dos tipos de ensayos: uno en el que se colectaron cinco cortes cada tres minutos, y un último corte al cabo de sesenta minutos de iniciado el proceso; y otro sin realizar cortes, obteniendo una única mezcla final. En ambos casos, se utilizó el mismo material y se llevó a cabo la misma operatoria, para poder efectuar una adecuada comparación. En la Tabla 1, se muestra el tiempo de obtención del aceite esencial crudo sin fraccionar de la Experiencia I y los tiempos de obtención de los distintos cortes efectuados en la Experiencia II.

Tabla 1: Tiempos de obtención de los cortes de las experiencias realizadas

Experiencias	Muestra	Tiempo (minutos)
I	AEC	60
II	Fracción 1	3
	Fracción 2	6
	Fracción 3	9
	Fracción 4	12
	Fracción 5	15
	Fracción 6	60

Se realizaron 8 extracciones de las denominadas Experiencia II, y se mezclaron todas las fracciones colectadas en períodos de tiempos iguales (Con igual número). Por ejemplo, la fracción 1 está formada por la mezcla de las 8 fracciones 1, obtenidas cada una de ellas de una extracción, lo mismo se realizó con las otras fracciones.

Las composiciones de las distintas muestras obtenidas se determinaron por cromatografía gaseosa acoplada con espectroscopía de masas. Se utilizó un equipo Perkin Elmer Clarus 500 con muestreador automático, con inyector (Relación de corte 1:100) conectado a dos columnas capilares: a) polietilenglicol PM ca. 20,000 y b) 5% fenil-95% metil silicona, ambas de 60 m x 0.25 mm con 25 $\mu$  de fase fija. La columna polar fue conectada a un FID, mientras que la no polar fue conectada a un FID y a un detector de masa cuadrupolar (70 eV), mediante

un sistema de venteo (MSVent™). Se usó Helio como fase móvil con un caudal constante de 1.87 mL/min. La identificación de los componentes se realizó a partir de sus espectros de masas, los índices de retención y los índices de Kovats, comparando con datos de la literatura (Adams, 1995), con compuestos testigos o con datos propios.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis cromatográfico de cada una de las fracciones recolectadas, y del aceite esencial crudo obtenido sin fraccionar, ordenando los componentes por su índice de retención lineal (RT). En la misma se resaltan los compuestos mayoritarios, considerando como tales a aquellos que se encuentran en una concentración mayor o igual al 3%.

Tabla 2: Composición del aceite esencial de aguaribay y de los distintos cortes

RT	Compuesto	AEC	Frac. 1	Frac. 2	Frac. 3	Frac. 4	Frac. 5	Frac. 6
8,125	alfa-Tuyeno	0,5	0,8	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
<b>8,376</b>	<b>alfa-Pineno</b>	<b>3,3</b>	<b>6,3</b>	<b>5,1</b>	<b>4,7</b>	<b>4,2</b>	<b>3,2</b>	<b>2,8</b>
<b>9,219</b>	<b>Sabineno</b>	<b>39,8</b>	<b>63,1</b>	<b>55,0</b>	<b>48,0</b>	<b>44,3</b>	<b>34,1</b>	<b>25,9</b>
9,336	Mirceno	1,9	2,1	2,2	1,5	1,4	1,1	0,9
<b>9,424</b>	<b>beta-Pineno</b>	<b>3,3</b>	<b>5,3</b>	<b>4,7</b>	<b>4,0</b>	<b>4,1</b>	<b>3,3</b>	<b>2,9</b>
9,900	alfa-Felandreno	tr	tr	tr	--	--	--	--
10,224	alfa-Terpineno	0,9	tr	tr	0,1	tr	0,2	1,3
10,440	p-Cimeno	0,4	1,0	1,4	1,7	1,8	2,0	0,6
10,576	Limoneno	0,2	0,4	0,5	0,6	0,5	0,3	0,2
10,683	beta-Felandreno	0,5	0,5	0,6	0,7	0,4	0,4	0,4
11,336	gama-Terpineno	1,7	0,3	tr	0,3	0,3	0,4	2,2
11,939	cis Sabinen hidrato	0,2	tr	tr	tr	0,1	0,2	0,3
12,955	Terpinoleno	tr	tr	tr	0,1	0,2	0,2	0,6
13,744	cis-p-ment-2-en-1-ol	0,3	tr	tr	tr	0,1	0,2	0,3
14,357	trans-p-ment-2-en-1-ol	0,2	tr	tr	tr	tr	0,1	0,3
<b>15,792</b>	<b>Terpinen-4-ol</b>	<b>5,7</b>	<b>1,6</b>	<b>1,8</b>	<b>2,2</b>	<b>2,4</b>	<b>3,2</b>	<b>6,8</b>
16,080	alfa-terpineol	0,2	--	--	tr	tr	0,2	0,5
23,173	alfa-Copaeno	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3
23,624	beta-Elemeneno	0,2	--	tr	0,2	0,3	0,4	0,4
25,043	beta-Cariofileno	0,8	0,7	1,0	0,9	1,2	1,4	1,2
26,416	alfa-Humuleno	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6
<b>26,589</b>	<b>Alloaromadendreno</b>	<b>3,2</b>	<b>2,7</b>	<b>4,3</b>	<b>4,9</b>	<b>5,2</b>	<b>5,8</b>	<b>5,0</b>
<b>27,395</b>	<b>Germacreno D</b>	<b>3,3</b>	--	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,5</b>	<b>1,7</b>	<b>2,8</b>
27,925	Biciclogermacreno	1,4	--	--	0,2	0,3	0,6	1,2
27,925	alfa-Muuroleno	1,1	0,7	0,7	1,2	1,1	1,5	0,7
<b>28,528</b>	<b>gama-Cadineno</b>	<b>5,1</b>	<b>4,0</b>	<b>6,3</b>	<b>10,0</b>	<b>10,8</b>	<b>14,4</b>	<b>7,0</b>
28,613	delta-Cadineno	1,6	0,6	1,2	0,6	0,7	3,1	4,6
29,373	alfa-Cadineno	0,4	0,3	0,4	0,7	0,8	0,9	0,8
31,139	Espatuleno	0,5	0,5	0,8	1,1	1,4	1,3	1,5
31,336	Oxido de Cariofileno	0,3	--	tr	0,2	0,3	0,4	0,5
32,448	(1,10) di-epi Cubenol	1,7	0,7	0,8	1,4	1,6	2,0	2,3
<b>33,107</b>	<b>alfa-Muurolol</b>	<b>12,3</b>	<b>4,5</b>	<b>4,5</b>	<b>7,4</b>	<b>9,1</b>	<b>11,2</b>	<b>18,0</b>
33,432	alfa-Cadinol	0,6	0,4	0,3	0,5	0,5	0,7	0,9

Referencia Tabla: tr.,menor al 0,05%; --, no se registra compuesto

Se decidió analizar la evolución de los componentes mayoritarios, y se realizaron distintos gráficos, con la finalidad de visualizar mejor los resultados obtenidos, y así poder hacer un adecuado análisis. En la Figura 3 se muestra la variación de la concentración de los siguientes compuestos: alfa-Pineno, Sabineno, beta-Pineno, Terpinen-4-ol, Alloaromadendreno, Germacreno D, gama-Cadineno y alfa-Muurolol, con el tiempo de extracción, de los distintos cortes obtenidos en la Experiencia II.

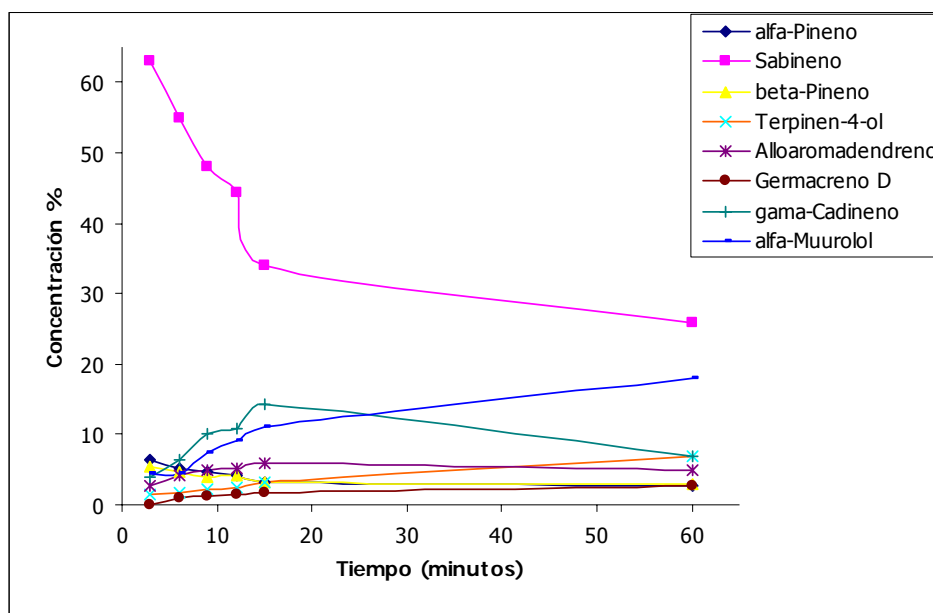


Fig. 3: Variación de la concentración de los distintos componentes con el tiempo de extracción

En la Figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, y 11, se plasmó a través del uso de un gráfico de barras, la distinta concentración de los mismos componentes, ya citados en el párrafo anterior, de los distintos cortes obtenidos en la Experiencia II, y también del AEC obtenido sin realizar el fraccionamiento en la Experiencia I, con fines comparativos.

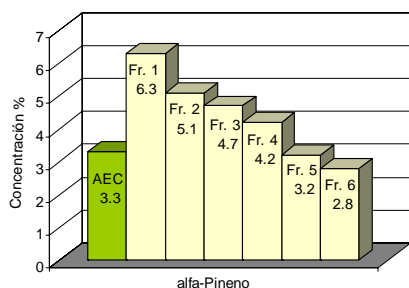


Fig. 4: Concentración del alfa-Pineno en el AEC, y en los distintos cortes.

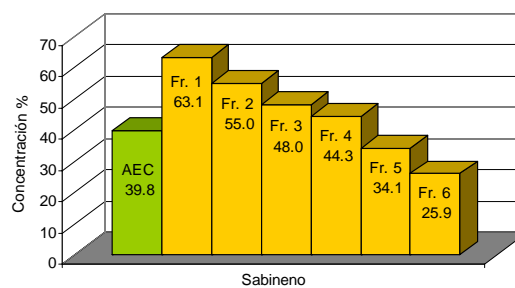


Fig. 5: Concentración del Sabineno en el AEC, y en los distintos cortes.

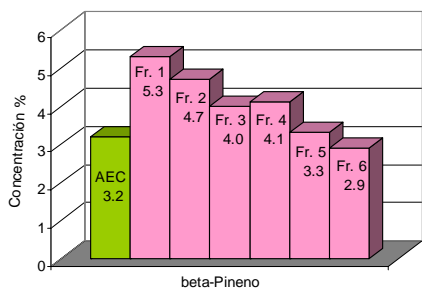


Fig. 6: Concentración del beta-Pineno en el AEC, y en los distintos cortes.

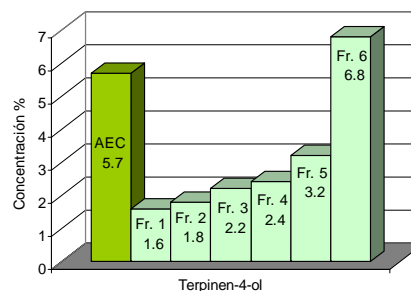


Fig. 7: Concentración del Terpinen-4-ol en el AEC, y en los distintos cortes.

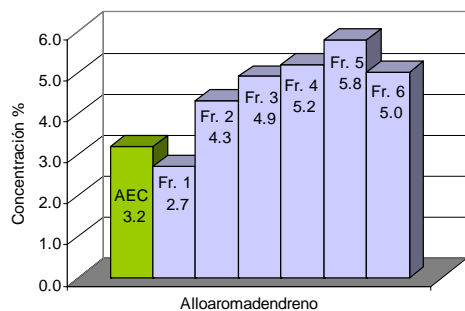


Fig. 8: Concentración del Alloaromadendreno en el AEC, y en los distintos cortes.

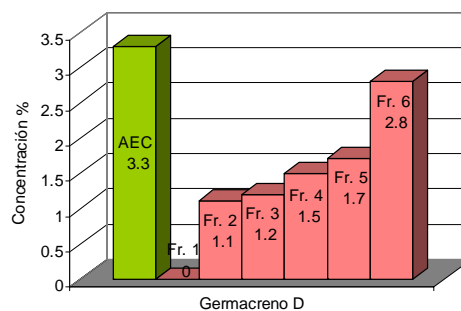


Fig. 9: Concentración del Germacreno D en el AEC, y en los distintos cortes.

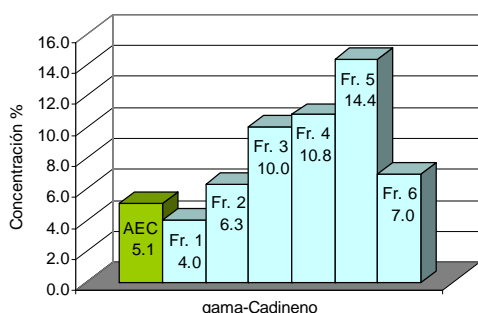


Fig. 10: Concentración del gama-Cadineno en el AEC, y en los distintos cortes.

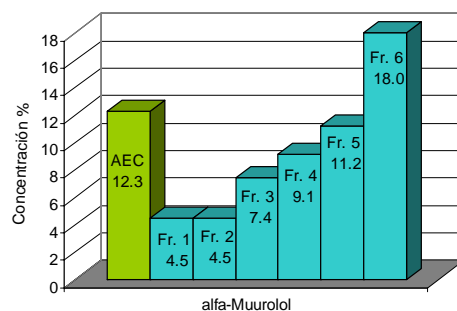


Fig. 11: Concentración del alfa-Muurolol en el AEC, y en los distintos cortes.

El análisis de las composiciones de los distintos cortes, mostró compuestos con concentraciones mayores y menores que las que tiene el AEC, obtenido como una única mezcla, por lo que se puede asegurar que se puede realizar una apreciable separación utilizando esta metodología.

En cuanto a la variación de la concentración de los componentes de las distintas fracciones se puede observar que disminuyen con el tiempo de extracción las de aquellos compuestos que tienen menor masa molecular, mientras que las de mayor masa molecular aumentan. En este caso disminuyen las concentraciones del alfa-Pineno, Sabineno, y beta-Pineno, siendo la masa molecular de los tres componentes la misma 136; mientras aumentan las concentraciones del Terpinen-4-ol, Alloaromadendreno, Germacreno D, gama-Cadineno y alfa-Muurolol, cuyas masas moleculares son 154, 204, 204, 204, y 222, respectivamente. También es importante mencionar que los compuestos más livianos, en general con mayor presión de vapor, se obtienen con concentraciones mayores que las del AEC, en los primeros cortes, mientras que los más pesados tienen las mayores concentraciones en los últimos cortes.

## CONCLUSIONES

A partir de la discusión de los resultados obtenidos, se puede asegurar que mediante la extracción fraccionada del aceite esencial se puede realizar una apreciable separación de los componentes del AEC.

Además, se puede inferir que esta operatoria tiene la ventaja de que durante el proceso de obtención del AEC se puede efectuar un fraccionamiento, aprovechando la separación que este proceso nos brinda, y eliminar la

etapa de destilación al vacío posterior en los casos que sea posible. Lo que implica minimizar los gastos de inversión, y los consumos energéticos, realizando de esta manera una intensificación del proceso.

Esta metodología se podrá aplicar en los procesos de extracción de distintos AEC, pero se deberán planificar las condiciones de operación en función de cual componente o serie de componentes con mayor concentración se desee obtener en los cortes, según cual sea el campo de aplicación específico de los mismos. También la posibilidad de obtener mezclas de sustancias con propiedades organolépticas nuevas (color, olor, sabor), abre una perspectiva adicional al trabajo que es obtener nuevos productos para su aplicación, por ejemplo, en perfumería o en la industria alimenticia.

## AGRADECIMIENTOS

CAI+D 2009 PE 373, Universidad Nacional del Litoral y Programa CYTED RED 306RT0278 (PANTREVIA) Proyecto CYTED P307AC0512 (PRONAGRO).

## REFERENCIAS

1. Adams, R. (1995); *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectroscopy*, 2<sup>da</sup> ed., Allured Publishing Corporation, Illinois, USA.
2. Al-Abadi, A.; Nazer, I.K. (2003); *Control of Varroa Mite (Varroa destructor) on Honeybees by Aromatic Oils and Plant Materials*. J. Agric. and Marine Sci.: 8(1), 15-20.
3. Bandoni, A. (2003); *Los recursos vegetales aromáticos en Latinoamérica. Su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores*. Ed. Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
4. Bozin, B.; Mímica-Durkin, N.; Simin, N.; Anacrov, G. (2006); *Characterization of Volatile Composition of Essential Oils of Some Lamiaceae Spices and Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Entire Oils*. J. Agric. Food Chem.: 54, 1822-1828.
5. Deveci, O.; Sukan, A.; Tuzun, T.; Kocabas, E. (2010); *Chemical composition, repellent and antimicrobial activity of Schinus molle L.* J. Med. Plants Res.: 4(21), 2211-2216.
6. Guala, M.S.; Elder, H.; Pérez, G.; Chiesa, A. (2009); *Evaluación del Poder Antioxidante de Fracciones del Aceite Esencial Crudo de Schinus molle L. Obtenidas por Destilación al Vacío*. Inf. Tecnol.: 20(2), 83-88.
7. Lutze, P.; Gani, R.; Woodley, J. (2010); *Process intensification: A perspective on process synthesis*, Chem. Eng. Process.: 49, 547-558.

