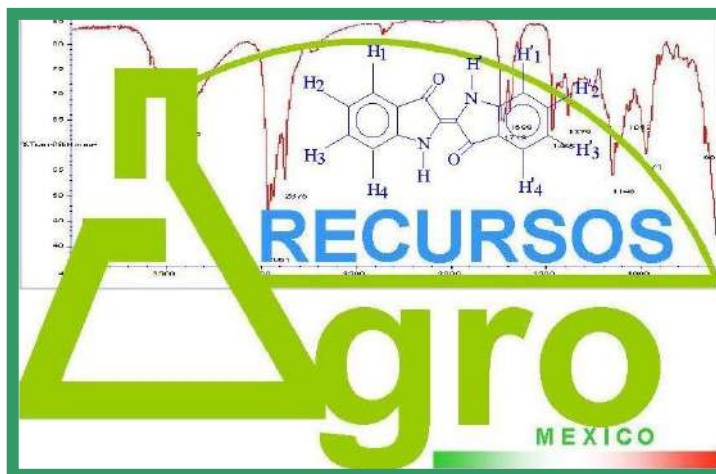


**UNIVERSIDAD AUTONOMA CHAPINGO
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
AGROINDUSTRIAL**

Introducción al estudio de los AGRORECURSOS

Los Aromas



Elías Jaime Matadamas Ortiz

2003

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. El olor y las teorías del olor	3
1.1. Fisiología del olfato	3
1.2. Las teorías del olor	4
2. Un poco de historia	8
3. La industria y la perfumería	10
4. Las funciones y los usos	15
5. A cerca de un aceite esencial	16
5.1. Extracción del limoneno de la naranja	16
5.2. Caracterización	18
5.3. Extracción del limoneno del limón	19
6. Conclusión	20
7. Bibliografía	21

INTRODUCCIÓN.

Los aromas son compuestos químicos o mejor dicho mezclas complejas de compuestos químicos con propiedades especiales que pueden ser incorporados a los alimentos para mejorar su aceptación para el consumidor. No tienen propiedades nutritivas y en general se trata de moléculas muy ligeras y volátiles que tienen una variada aplicación en la industria alimentaria, cosmética y farmacológica.

La fuente de la mayoría de los aromas que tienen aplicaciones proviene de las plantas. Las esencias o aceites esenciales son las sustancias más conocidas de origen vegetal y que son considerados como **metabolitos secundarios** o productos naturales.

En nuestro país existen un gran número de plantas que poseen aceites esenciales que no son aprovechadas, o al menos no tienen un uso extensivo. Estas especies pueden proporcionarnos productos de alto valor agregado y servir como materia prima para una industrialización rural.

Es necesario que los estudiantes de las ciencias de los Agrorecursos, puedan identificar y caracterizar las especies y así mismo sean capaces de valorizarlas. Esto es, estudiar las diferentes moléculas de importancia aromática en los vegetales y darles una utilidad.

En este apartado, consideramos en primer lugar los términos básicos de la ciencia de las sustancias aromáticas y describimos las más conocidas. Al final, describimos un protocolo para extraer el aceite esencial de la naranja y del limón y una técnica de caracterización espectrofotométrica por cromatografía de capa fina.

Nuestra intención al escribir estas notas es que los estudiantes del Departamento de Ingeniería Agroindustrial y que cursan la materia optativa de **Estudio de los Agrorecursos** cuenten con un apoyo básico sobre el tópico.

Elías Jaime Matadamas Ortiz.

Chapingo, México, 2003.

1. El olor y las teorías del olor.

Los *sabores* son la propiedad, detectada por el sentido del gusto, de ciertas sustancias; el *aroma* y el *perfume* son debidos a productos volátiles detectados por el sentido del olfato.

En las ciencias agroalimentarias, el sabor y el aroma son designados por el nombre de *gusto*.

El término *perfume* designa tanto un olor, como el producto (cuerpo puro o mezcla) responsable de ese olor.

Se da el nombre de *esencias* (o aceites esenciales) a los productos oleaginosos, volátiles e inflamables de origen vegetal. Los aceites esenciales cumplen el papel de cuerpos grasos (aceites fijos), pero su acción desaparece con el calentamiento, porque esas esencias son volátiles.

1.1. FISIOLÓGÍA DEL OLFATO.

El olfato es un sentido químico cuya función esencial es el análisis de las moléculas. La sensación olfativa es muy compleja y tiene tres funciones: la primera es de clasificar el olor en una categoría agradable o desagradable, la segunda permite identificar el olor y reconocerlo con un mayor o menor grado de exactitud, la última logra definir la sensación asociándole una medida (intensidad).

Casi todas las moléculas de masa molecular comprendida entre 30 y 300 constituyen estímulos olfativos. Estas moléculas aromáticas llegan a la mucosa olfativa que tapiza el techo de las fosas nasales y ocupa en el caso del hombre una superficie de 2 a 4 cm², sea por vía interior luego de una inspiración, o por la difusión a partir de la boca. Al contacto de la mucosa olfativa, el estímulo provoca una información codificada que contiene todos los elementos indispensables para informar los centros olfativos sobre la naturaleza y la intensidad del olor. La función de los centros intermediarios es la de reducir la imagen olfativa compleja y de aligerarla sin por tanto disminuir su significado. El bulbo olfativo le da un tratamiento a la imagen que permite acentuar los contrastes y asegurar la estabilidad. El mensaje es inmediatamente enviado hasta los centros olfativos superiores, después de un nuevo tratamiento en los centros primarios. Alcanza entonces el sistema límbico donde es memorizado, el hipotálamo donde es integrado a otros sistemas sensoriales para participar en las importantes funciones de regulación, después el tálamo y el neocórtex donde es conscientemente percibido como un olor.

1.2. LAS TEORIAS DEL OLOR.

Debido a la naturaleza del sistema olfativo, una sustancia debe presentar ciertas características físico – químicas para ser aromática. En principio, debe ser suficientemente volátil para que sus moléculas alcancen los receptores olfativos. Un cuerpo no volátil (el vidrio por ejemplo) no emite ningún olor, aunque los cuerpos más volátiles no son necesariamente las más aromáticas (el óxido de carbono, CO, se sabe es inodoro). Podemos subrayar que en una serie homóloga de aldehídos alifáticos, la solubilidad en el agua disminuye, el punto de ebullición se eleva y el aspecto físico pasa de sólido a gaseoso cuando la masa molecular aumenta, es decir, cuando el número de átomos de carbono se incrementa. En lo que se refiere al olor, se ha constatado que éste varía continuamente: los primeros compuestos son irritantes, los siguientes son menos agresivos y los que poseen entre C₈ y C₁₂ tienen el mismo olor agradable y potencia que justifica su empleo en perfumería. Agreguemos que ciertos cuerpos poco aromáticos – como los inodoros a temperatura ambiente – despiden un olor más o menos fuerte por efecto del calentamiento. Esto se traduce por el hecho que la tensión de vapor de un compuesto cuya volatilidad depende de la temperatura.

Pero la solubilidad no es por sí sola suficiente, es necesario que las sustancias en cuestión sean solubles en agua, sino no podrán alcanzar las terminaciones nerviosas que están contenidas en una fina película acuosa. Finalmente, la solubilidad en los lípidos les permite penetrar hasta las terminales nerviosas, a través de la capa lipídica de la membrana celular. De este modo, el metanol (T_{éb}= 65°C a presión atmosférica) y el etanol (T_{éb}= 78°C a presión atmosférica), aunque son muy volátiles, son débilmente aromáticos. Los alcoholes más pesados, más solubles en las materias grasas son más aromáticos y son también utilizadas en perfumería.

Numerosas teorías del olor han sido elaboradas pero no han persistido mucho tiempo. Desde 1870, se pensaba que como la emisión del sonido o la de la luz, la emisión del olor tenía un origen ondulatorio. Más tarde, Tieman relacionó el olor y el poder rotatorio: solos los compuestos ópticamente activos serían aromáticos. Pero la existencia de numerosos cuerpos aromáticos sin poder rotatorio contradice esa "teoría".

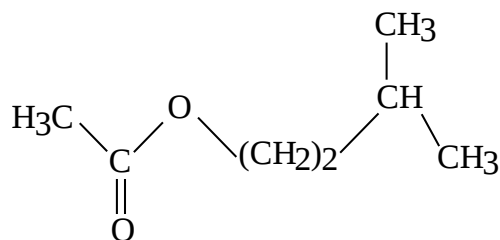
Otra hipótesis, también falsa, que pretendía relacionar la aromaticidad al índice de refracción.

Fue Faraday (1791- 1867) después Tyndall (1820-1893) quienes invocaron la absorción en el infrarrojo, traducción de las vibraciones intramoleculares, como la causa, según ellos, de una estimulación específica y de la sensación de olores diferenciados. Numerosas contradicciones y objeciones hicieron desvanecer esta tesis así como las que se relacionaban con la absorción en el ultra violeta y el efecto Raman.

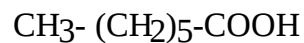
Si estas teorías se revelaron falsas, nos dieron cierta información en cuanto a las propiedades estructurales de las moléculas aromáticas. La arquitectura molecular, es decir, las propiedades de isomería, es el factor más importante en lo que se refiere a la calidad de un olor. Dos isómeros de constitución acusan grandes diferencias por el

conjunto de sus propiedades y en particular por sus propiedades olfativas. Veamos dos ejemplos de parejas de isómeros de constitución, con olores diferentes:

$C_7H_{14}O_2$:

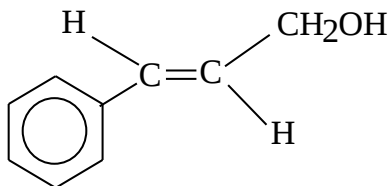


Acétato de isoamilo

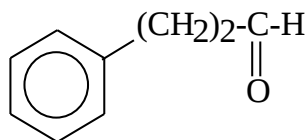


Acido heptanoico

$C_7H_{10}O$:

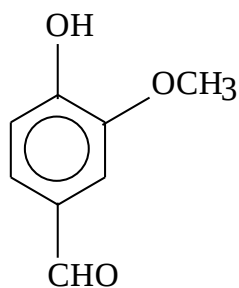


Alcohol cinámico

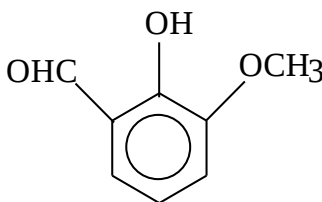


3-fenilpropanal

Así mismo, los isómeros de posición no presentan las mismas particularidades olfativas; citemos el caso de la vainillina y de la isovainillina, la primera molécula es conocida por su potente olor de vainilla, la segunda, su isómero de posición, es una sustancia sin olor:

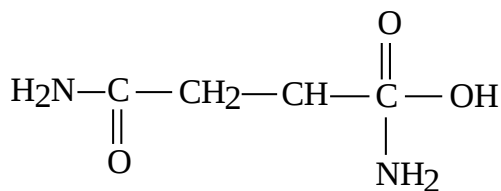


vainillina



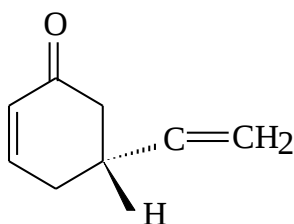
isovainillina

En cuanto a la estereoisomería se refiere, esta es considerada como un factor primordial en la actividad fisiológica de un cuerpo y en particular en su olor y su sabor. La asparagina dextrogiro por ejemplo posee un sabor azucarado, mientras que su antípoda óptica es insípida:

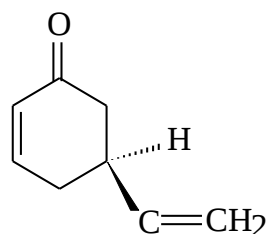


Asparagina

Podemos deducir que los receptores olfativos son quirales ya que ellos registran olores diferentes con los enantiómeros de ciertos pares, como en el siguiente ejemplo:



(-) - carvona

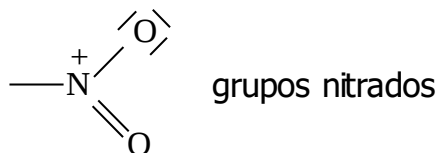
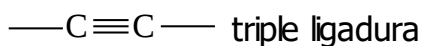
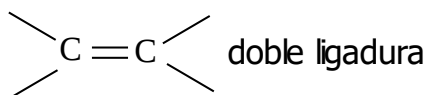


(+) - carvona

La (-)-carvona tiene un olor a menta verde mientras que la (+) carvona es responsable del olor a semillas de cardo.

Desde el fin del siglo XIX hasta principios del siglo XX, se ha observado que la presencia de ciertos grupos en la molécula le confiere un cierto olor. Se les conoce a estos grupos **osmóforos**, término utilizado por Rupe y Majeswski, y en algunas ocasiones se les llama **aromatóforos**, nombre que les dio Klimont.

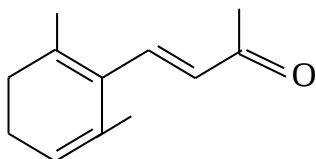
Grupos osmóforos :



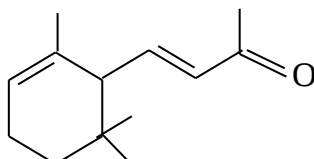
Durrans en 1919 completa estas observaciones e introduce la noción de las *valencias "residuales"*. El admite que la sensación olfativa es debida a una reacción de adición entre las células del órgano nasal y las moléculas aromáticas. Concluye que las moléculas con olor deben poseer valencias insaturadas o fácilmente liberables llamadas *residuales*. La abertura de una ligadura múltiple puede por ejemplo dar lugar a reacciones de adición. Esta teoría supone entonces que la olfatación se encuentra basada en una interacción entre las células del órgano del olfato y los cuerpos químicos reactivos que presentan "valencias residuales".

Sin embargo, así tan seductora como pueda parecer esta teoría no está protegida de ciertas objeciones: los cuerpos químicamente inertes como, el heptano, octano y nonano no deberían tener olor. Podríamos concluir tal vez que la insaturación molecular no es mas que un factor que favorece la propiedad aromática pero no determinante de ésta.

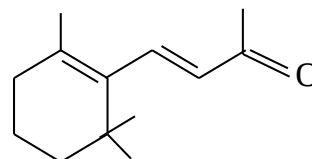
Se ha constatado que también ciertos fenómenos contribuyen a influenciar el aroma, ya sea aumentándolo o disminuyéndolo. Así, la ciclización permite transformar moléculas lineales inodoras o poco aromáticas en compuestos cíclicos que presentan olores muy fuertes, frecuentemente agradables. Por ejemplo, la pseudo-ionona, que es un compuesto poco aromático, puede ser ciclizada en ionona con un potente olor a violetas en solución diluida y con potente olor a cedro en solución concentrada.



pseudo-ionona

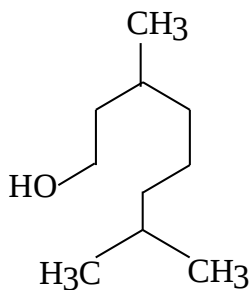


α -ionona

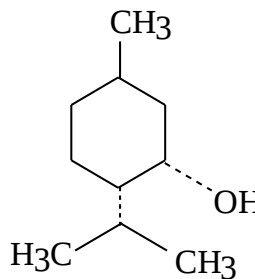


β -ionona

Existe otro caso: el 3,7-dimetiloctanol con olor a rosa se cicliza en mentol con olor fuerte y fresco de menta:



3,7 -dimetiloctano



mentol

Contrariamente a la ciclización que modifica, pero sobre todo intensifica los olores, la polimerización los atenúa. Podemos comprender el efecto que un polímero es muy poco volátil y notablemente menos soluble en el agua que el monómero ; lo que explica la desaparición o la atenuación del olor. Aquí un ejemplo de este fenómeno ; el estireno que tiene un fuerte olor se polimeriza en un compuesto totalmente inodoro.

En 1949, el escocés R. Moncrieff adelantó una hipótesis que recordaba la teoría de Lucrece que sugería que el sistema olfativo estaba compuesto de células receptivas de varios tipos, cada una correspondiendo a un olor primario distinto y que las moléculas aromáticas interactuaban con los sitios receptores por un sistema de del tipo "llave-cerradura". ¿Cuáles son los olores primarios (o principales) y cuales son las formas de los sitios receptores correspondientes?. En 1952, J. Amoore concluye de sus estudios que existen siete aromas primarios, él supone la existencia en la nariz de siete tipos de receptores olfativos que tienen una forma y un tamaño específico.

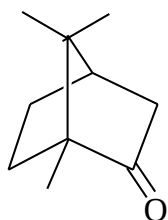
Según este investigador, las moléculas de los olores picantes y pútridos tienen una forma cualquiera, lo importante es su carga eléctrica o más precisamente sus propiedades de nucleófilo o de electrófilo. Podría ser que ciertas moléculas se adapten a varios tipos de cavidad, el cerebro recibiría entonces la indicación de un olor complejo. Parece ser que, desde 1988 al menos, esta teoría no ha encontrado objeción alguna.

2. Un poco de historia.

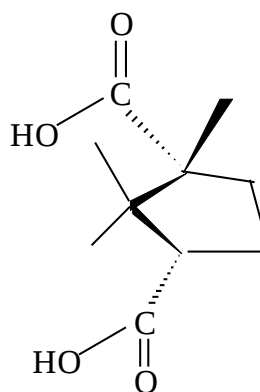
Los aromatizantes y perfumes eran utilizados desde la antigüedad para conservar a los difuntos, rendir culto, curar o conservar los alimentos. Con las Cruzadas por una parte, y a través de España por otra parte, después del siglo XI, métodos de preparación conocidos por los árabes se introducen a Europa. Después Venecia y Lisboa juegan un papel activo en el comercio de las especias (pimienta, canela, moscada, clavo, etc).

Entre los químicos que han hecho progresar el conocimiento de las esencias mencionaremos algunos nombres. M. E. Chevreul (1786-1889) desarrolla los principios del análisis inmediato orgánico (1824); O. Wallach, quien fue preparador de Kekulé y de R. Robinson, enuncia y precisa la regla del encadenamiento isoprénico de los terpenos ; A. von Bayer desarrolla "la teoría de las tensiones" (1885); Berthelot, Bredt, Villiger, Komppa harán síntesis de compuestos de esencias; Wagner y después Merwein reconocieron transposiciones del esqueleto de estos compuestos; Ruzicka estudió sustancias macrocíclicas aromáticas; finalmente O. Hassai y D. Barton hicieron progresar el análisis conformacional de los compuestos acíclicos (1960). El número de sustancias aromáticas conocidas creció sin cesar, a medida del desarrollo de los métodos de separación por análisis cromatográfico y estructural. Las síntesis que marcaron la historia de las esencias son las del nitrobenzén (esencia de Mirbane en el lenguaje de la perfumería) por Mitscherlich en 1834, la del camphre (Berthelot, 1858), del ácido camphorique (Komppa, 1903), la del ácido cinámico (Chiazza), del piperonal (Anderson,

1852; Fitting, 1869; Eykman, 1885), del ácido salicílico (Kolbe), de la cumarina (Perkin, 1877), de la vainillina (Riemer, 1876 y Tiemann, 1874), la de la ionona (Tiemann y Kruger, 1893), y del α -santalol por E. J. Corey y M. Julia (1973).

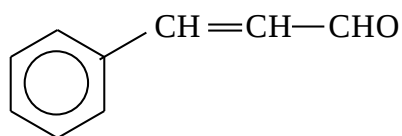


(+)- camphre

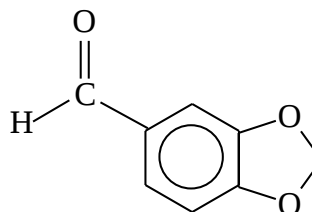


ácido camphorico

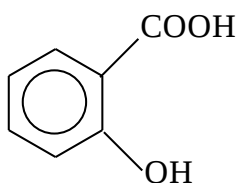
Podemos decir así que las esencias han estimulado la investigación en química orgánica-transposiciones (Wagner), análisis conformacional (Barton)-, y en bioquímica-biogénesis de los carotenoides (Karrer)- ; la instrumentación analítica a también progresado: cromatografía, RMN.



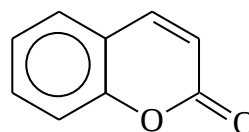
aldehído cinámico
(aroma a canela)



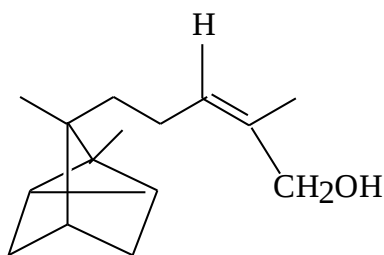
piperonal



ácido salicílico



cumarina



(+) - α -santalol

3. La industria y la perfumería.

Hasta la segunda guerra mundial, la industria de los perfumes y de los aromas está marcada por la supremacía francesa en razón del avance tecnológico de la industria grasse y sobretodo por la sobreabundancia de materias primas procuradas a bajos precios por la agricultura colonial. Después de la guerra, la explosión de la demanda, la relativa penuria de materias primas, las nuevas técnicas de la industria agro-alimentaria y las nuevas exigencias de los consumidores hacen progresar los productos de síntesis. Estos sustituyen entonces a ciertos olores naturales cuya extracción costaba una fortuna; esto permite franquear variaciones climáticas (que influyen la calidad de un aroma natural) y las leyes que protegen ciertas especies animales. Además, el bajo costo de las materias primas permite a los perfumes, en otros tiempos reservados a la elite, de llegar a consumidores más numerosos. Por otra parte los productos de síntesis permiten no solamente de imitar la naturaleza sino también de crear perfumes enteramente nuevos.

La cromatografía en fase gaseosa permite analizar la composición de una flor, de saber que ingredientes determinan su aroma propio. Cuando los cuantos cientos de ingredientes son identificados, invertimos entonces el procedimiento: reconstituimos por

síntesis la fragancia de la flor, con diferentes compuestos. Los compuestos sintéticos acaparan ya más del 40% de la industria de los perfumes.

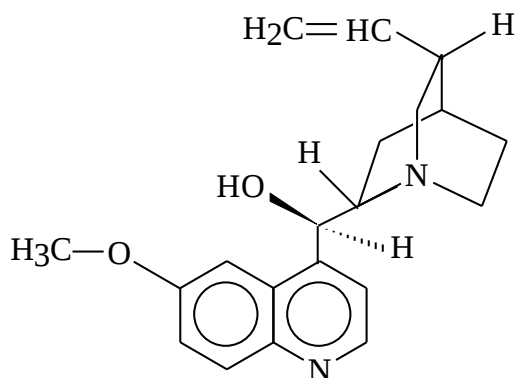
En Francia los principales industrias de la perfumería se localizan en Grasse (Alpes-Marítimas). Ellas fabrican y venden perfumes, cosméticos y jabones de tocador. En lo que se refiere a las materias básicas aromáticas, el sindicato nacional de fabricantes de productos aromáticos contaba a 70 empresas en 1980, 40 en el Sudeste donde 23 se encuentran en Grasse. Su cifra de negocios a nivel nacional era de 4 816 millones de francos (7 400 millones de pesos) de los cuales 3 035 millones correspondían a la materias destinadas a la perfumería, la cosmetología, la industria jabonera y de los detergentes, y 1 781 millones de francos por los productos aromáticos alimentarios y farmacéuticos. Las exportaciones representaban el 56% de la cifra de negocios. Esta industria empleaba a 5 236 asalariados (2 770 en Grasse). La cifra de negocios de la industria de la perfumería era de 31 mil millones de francos en 1987, cubriendo 232 empresas, entonces localizadas el 42% en la región parisina, ocupando 32 000 asalariados y generando cerca de 100 000 empleos indirectos (embalaje, comercio, etc). Los gastos de publicidad se elevaban a 21 mil millones de francos. El instituto Superior Internacional del perfume, de la Cosmetología y de los Aromas, en el número 37 del Parque de Clagny en Versailles, es la única escuela que proporciona una formación específica (reclutamiento bac+2) en los aspectos de perfumería.

Se extraen las esencias por destilación de una *decocción* o de una *infusión* de un vegetal en agua, por arrastre de vapor (esencias de rosa y de la lavanda), por lavado de la esencia con un solvente orgánico (hidrocarburos, éter dietílico, alcoholes), o por el contacto de un cuerpo graso por las esencias frágiles como la de la violeta (enfleurage, en calor o frío, actualmente desplazada). El solvente más utilizado por mucho tiempo ha sido el benceno. El éter de petróleo y el hexano son frecuentemente utilizados. El uso del dióxido de carbono al estado supercrítico se está desarrollando. La expresión y la concentración bajo vacío o por el frío son reservados a los jugos de frutas. Antiguas prácticas reciben una explicación: se disminuye la solubilidad de la esencia retenida en la fase acuosa con la adición de cloruro de sodio; las moléculas del agua de orientan alrededor de los iones, esta organización vuelve más difícil mantener moléculas de los aceites esenciales en la red y favorece su expulsión por un solvente no polar. La tensión interfasial (de las fases) de la solución aumenta, es la expresión termodinámica del fenómeno; el agua salada tiene un punto de ebullición superior al del agua pura, podemos extraer así esencias que destilan a temperatura más elevada; la sal aumenta la densidad de la fase acuosa, la separación por decantación de las esencias más ligeras que el agua se mejora considerablemente.

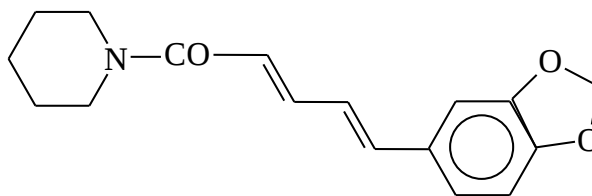
Una decocción es una mezcla de materias primas vegetales y de un líquido (frecuentemente agua) llevado a ebullición.

Una infusión es un líquido caliente o frío dentro del cual se deja remojar una materia vegetal. Hablamos de maceración por un líquido dentro del cual se mantiene largo tiempo una materia vegetal o animal.

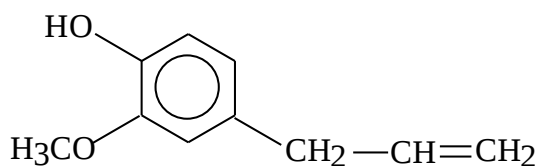
El número de sabores es reducido: dulce, salado, amargo, ácido o astringente, picante y afrutado.



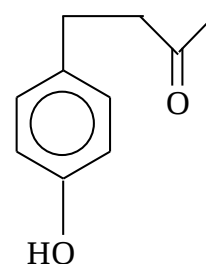
quinina



piperina



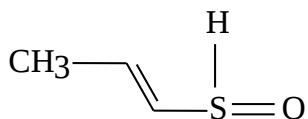
eugenol



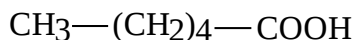
4-(*para*-hidroxifenilo)-butano-2-one

Los olores son objeto de una clasificación como los colores: olores éterados como el del acetato de etilo o del etanol, olores aromáticos (almendra, alcanfor, limón), olores balsámicos (flores, lilas, vainilla), olores musqués, aliacéos (ácido 1-propenilsulfénico), cacodílicos (trimetilamina), empireumáticos (beceno), rancios (ácido caproico), nárcóticos (piridina) y nauseabundos (indole).

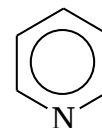
El olor de la ionona es entonces perceptible a la concentración de $2 \cdot 10^4$ moléculas por cm^3 . Un perfume de flores puede resultar de una mezcla de 50 constituyentes o más. Y el "arte" del perfumero consiste en hacer mezclas agradables. Existen numerosas "recetas", pero estamos muy lejos de saber explicar el olor de una mezcla por su composición, su proceso de fabricación y su olor. Son a veces productos al estado de trazas que dan su nota característica a un perfume.



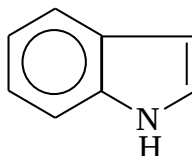
ácido 1-propenilsulfénico



ácido caproico

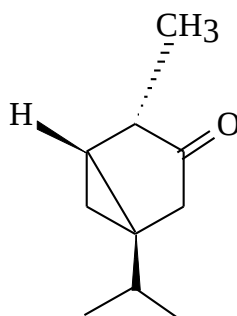


piridina



índolo

Ciertos productos naturales utilizados en perfumería son tóxicos, como la β -tujona: existen pocos estudios toxicológicos sobre los sabores.

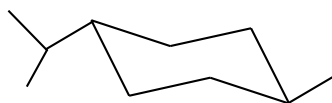


β -tujona

En 1976, la *Food Additives and Contaminants Comitee* registró 1585 sabores (597 extractos de plantas y 988 productos de síntesis). La ley del 10 de julio 1975 llamada *Ley Veil* que instituyó en Francia una reglamentación específica de los productos cosméticos y de higiene corporal relativa (fabeicación, acondicionamiento y puesta al mercado) : declaración de explotación, designación de un responsable en cada etapa de la fabricación, del acondicionamiento y de la comercialización, relaciones con los centros anti-venenos, archivos conteniendo todas las informaciones de fabricación, los métodos de análisis y los estudios toxicológicos. Desde 1976, la CEE puso en marcha una directiva "cosméticos" en constante evolución. Los objetivos son controlar la eficacia y la inocuidad de los productos liberados al consumo.

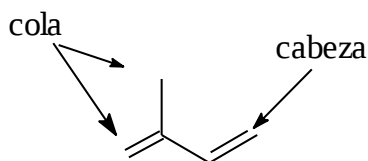
Las esencias contienen hidrocarburos (los cuales se separan a veces por destilación fraccionada para obtener esencias más finas) y compuestos oxigenados (alcoholes, ésteres, éteres, aldehidos, époхidos). La esencia conocida desde hace mucho tiempo es la esencia de terebentina, extraída de las coníferas. Entre los hidrocarburos presentes

en las esencias, los más comunes responden a la fórmula $C_{10}H_{16}$. Por hidrogenación, estos dan el 1 –metil 4 – isopropilciclohexano (*para*-cimeno).



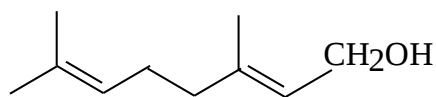
para-cimeno

Estos compuestos son los terpenos y sus derivados (terpenoides). Deben su nombre a Kekulé (ter = terebentina; pene = pino). Los terpenoides pueden ser considerados como constituidos de unidades isoprenicas (del isopreno).

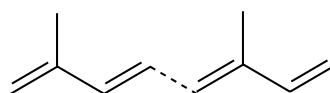


isopreno

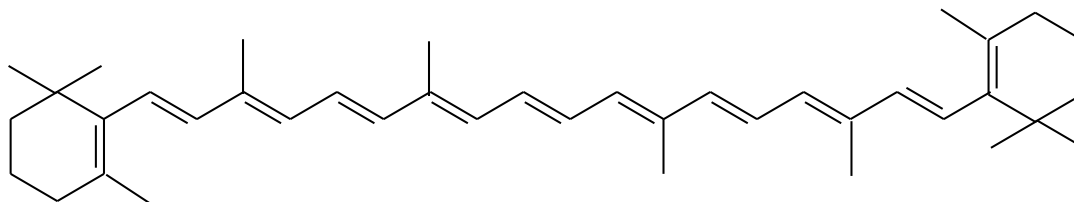
Distinguimos los hemiterpenos (una sola unidad), los monoterpenos, como el geraniol (dos unidades, acoplamiento cabeza-cola), los sesquiterpenos (tres unidades), diterpenos (cuatro unidades),... los carotenoides (ocho unidades), los esteroides y los cauchos.



geraniol

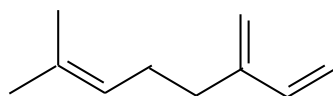


acoplamiento cabeza-cola
(caso del geraniol)

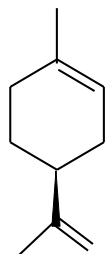


licopeno (acoplamiento cabeza-cabeza)

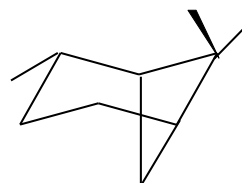
Los monoterpenos son acíclicos como el β - mirceno, monocíclicos como el limoneno o bicíclicos como el pinano y el alcanfor.



β -mirceo

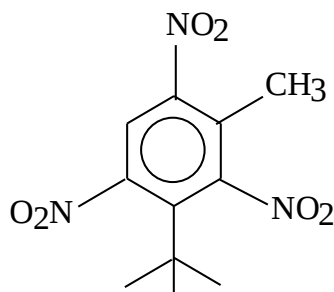


limoneno

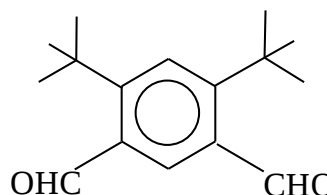


trans-pinano

Los muscs aromáticos son otras sustancias olorantes, nitradas como le musc-tolueno sintetizado por Baur (1885), o no nitrados como el ambral descubierto por la Sociedad Givaudan (1948).



musc-tolueno



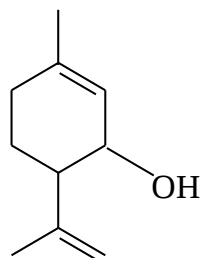
ambral

Las resinas son sólidos coloreados más o menos transparentes, ricas en ciras vegetales; se forman por oxidación lenta a aire de las esencias, y se les obtiene como residuos de la destilación de los jugos vegetales.

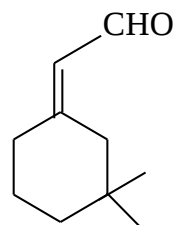
Les baumes son materias resinosas ricas en ácidos cinámico y benzoico.

4. Las funciones y los usos.

Ciertas esencias vegetales atraen a los insectos polinizadores ; otras sirven de defensa de las plantas contra sus agresores. Son sustancias tóxicas, inapetentes (paralizan los músculos másticadores), repulsivos, podrían ser utilizados para proteger los cultivos. Los terpenoides también existen en los insectos, ciertos son sustancias de defensa como el enol presente en las secreciones de las glándulas pigidiales del *Stenus comma*, otras son feromonas como la grandlure, feromona sexual del gusano del algodón.



sustancia de defensa de
Stenus comma



grandlure

Es probable que los insectos encuentren los precursores de estas sustancias en su comida vegetal, de ahí la idea de luchar contra ciertos insectos modificando genéticamente las plantas de las cuales obtienen las hormonas indispensables a su vida.

5. A cerca de un aceite esencial.

5.1. EXTRACCIÓN DEL LIMONENO DE LA NARANJA.

Temas:

- Terpenos
- Aceites esenciales
- Olor y enantiomería
- Extracción de un aceite esencial

Técnicas:

- Destilación
- Espectroscopías infrarrojo y RMN
- Polarimetría

El tratamiento industrial de las naranjas consiste esencialmente en extraer el jugo. La cáscara es entonces inutilizada. Sin embargo, éstas contienen un aceite esencial constituido de (+)- limoneno prácticamente puro a aproximadamente el 95%. De hecho, el limoneno es el constituyente mayoritario de todos los aceites esenciales de las cáscaras de los cítricos. Es el responsable de su olor característico, el olor sin embargo, para cada cítrico, del porcentaje de dos enantiómeros del limoneno en el aceite esencial.

El limoneno de fórmula bruta $C_{10}H_{16}$, de fórmula desarrollada:

Pertenece a la familia de los terpenos. Estos últimos no tienen un papel metabólico importante en la planta. Son mediadores químicos (productos aleloquímicos); juegan un papel en la comunicación de las plantas con otras especies como los insectos a los

cuales atraen, repulsan o paralizan. Exhalan también una variedad de sabores y olores; muchos son utilizados en la cocina como saborisantes y condimentos o en perfumería. Es cómodo considerarlas moléculas de la familia de los terpenos como formadas de ensamblaje de dos o varias unidades isoprenicas (2-metilbuta- 1,3-dieno), unidad compuesta de cinco carbonos isoprenicos según el arreglo siguiente:

En esta manipulación, vamos a extraer el aceite esencial de la cáscara de naranja por un proceso ya empleado en la Edad Media; la destilación, e identificaremos el compuesto mayoritario de este aceite: el (+)- limoneno.

Modo de operación:

Duración : 2 horas

Material:

- Un matraz de 2 dm³
- Un matraz balón de 2 dm³
- Una columna de destilación
- Un refrigerante
- Un matraz Erlenmeyer de 500 cm³
- Una ampula de decantación de 250 cm³
- Una probeta graduada de 50 cm³
- Un mezclador (licuadora)
- Un mechero Bunsen

Productos :

- 6 naranjas
- dicloroimetano. *Nocivo por inhalación; posibilidad de efectos irreversibles; evitar el contacto con la piel.*
- Sulfato de magnesio anhidro.

Esquema del montaje.

Protocolo experimental:

Pelar las naranjas. Intentaremos, en la medida de lo posible de dejar la piel blanca en el fruto. Cortar la cáscara en pedazos de 1 cm de lado aproximadamente. Durante este tiempo, hacer hervir en el matraz de 2 dm³, 500 cm³ de agua destilada. Fuera del fuego, poner en este matraz los pedazos de cáscara de naranja a fin de remojarlas. Cubrir el matraz. Dejar 5 minutos. Después reducir las cáscaras en puré. Si no disponemos de un mezclador, cortar las cáscaras en pedacitos lo más pequeños posible. Poner el puré dentro del balón. Enjuagar bien el matraz con agua que agregamos al puré. Destilamos así esta mezcla directamente a flama del mechero de Bunsen durante una hora o una hora y media. Recuperamos aproximadamente 200 cm³ de destilado.

Notar entonces la apariencia del líquido y son olor. El destilado esta compuesto de agua sobre la cual sobrenada una fina capa de aceite. Poner este destilado dentro de una ampula de decantación y recuperar el aceite. Secar el aceite con sulfato de magnesio anhidro. La fracción así recuperada (aproximadamente 3 cm³) es suficiente para realizar los análisis necesarios. Podemos también extraer la fase acuosa con 50 cm³ de diclorometano CH₂Cl₂ tres veces seguidas. Los extractos orgánicos se reúnen y se secan con sulfato de magnesio anhidro, después se filtran y son trasvasados a un balón y tratadas en el evaporador rotativo. Todo el solvente es así evaporado bajo vacío. Poner cuidado de evaporar todo el solvente sino los resultados serán falseados por la presencia de CH₂Cl₂.

5.2. CARACTERIZACIÓN.

Hacer un espectro infrarrojo y un espectro RMN de la esencia obtenida y del (+)-limoneno comercial. Comparar los dos espectros.

Para el espectro infrarrojo, podemos, gracias a la literatura, identificar las bandas características:

- Vibraciones de elongación de las ligaduras C-H . 2840-3000 cm⁻¹
- Vibraciones de deformación de los C-H
 - De los grupos metilos : 1375 – 1450 cm⁻¹
 - De los grupos metilenos : 1150 – 1350 cm⁻¹ (deformación fuera de plano)
 - 800 – 1000 cm⁻¹ (deformación en el plano)
- Vibraciones de elongación de las dobles ligaduras C=C: 1640-1660 cm⁻¹
- Banda a 1290 – 1300 cm⁻¹ atribuida a –CH=
- Banda a 1410 – 1420 cm⁻¹ atribuida a =CH₂

El espectro RMN está caracterizado por cinco grupos que podemos mencionar como sigue:

POSICIÓN	δ (ppm)
(a)	1.64 (grupo metilo)
(b)	1.72 (grupo metilo)
(c)	1.97 (grupo metileno)
(d)	4.66 (grupo =CH ₂)
(e)	5.35 (grupo =CH)
(f)	1.7 – 1.8 (protón enmascarado por los grupos (a) y (b))

Hemos obtenido el limoneno prácticamente puro. Obtenemos en efecto los mismos espectros a partir del limoneno comercial (puro a 97 %) y a partir del extracto. Sólo falta saber si hemos obtenido del (+), (-)- limoneno o una mezcla de los dos enantiomeros.

Tomar el poder rotatorio de extracto obtenido y del (+) limoneno comercial. Utilizamos para esto un polarimetro digital. El que vamos a utilizar es un polarimetro digital tipo 71 de Rousse-Juon (cuba de 7 cm, longitud de onda: 589 nm; rayo D de la lámpara de vapor de sodio). Hacemos una solución al 1% en volumen de aceite esencial extraído anteriormente en etanol.

- (+)- limoneno comercial : $\alpha = 477$ m grados
- extracto : $\alpha = 462$ m grados

Se demuestra así que la esencia de naranja está compuesta de (+)- limoneno casi puro.

5.3. EXTRACCIÓN DEL LIMONENO DEL LIMÓN.

Hacemos exactamente la misma manipulación anterior pero partiendo de la cáscara de 6 limones. Hacemos los mismos análisis de la esencia obtenida. Los espectros infrarrojo y RMN son idénticos a los de la literatura. La cáscara del limón contiene también del limoneno.

Determinemos ahora el poder rotatorio de la esencia del limón al 1% en etanol absoluto.

$$\alpha = 300 \text{ m grados}$$

Se demuestra que la esencia del limón no contiene solamente el enantiomero (R) del limoneno sino una mezcla de los enantiomeros.

Calculemos el porcentaje de los dos enantiomeros en la esencia del limón:

Poder rotativo específico

$$\text{-del (+)- limoneno : } [\alpha] = +106^\circ$$

$$\text{-del (-)- limoneno : } [\alpha] = -106^\circ$$

Ley de Biot : $\alpha = [\alpha] l c$ con l en dm y c en g/cm³

$$0.47 = 106 \times 1 \times 100 \times c \text{ para el (+)- limoneno comercial}$$

$$0.3 = 106 \times 1 \times x \times c + (-106) \times 1 \times y \times c \text{ con } x + y = 100$$

$$\text{de donde } c \times 1 = 0.47 / (106 \times 100)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones dan los resultados siguientes: $x = 82\%$ de (+)- limoneno y $y = 18\%$ de (-)- limoneno.

6. Conclusión.

Esta manipulación verifica una teoría de los olores: la diferencia del olor entre el limón y la naranja podría ser debida a una diferencia de proporción de los enantiomeros del limoneno en el aceite esencial.

Mientras que el (+)- limoneno es uno de los principales constituyentes de la esencia de la naranja y del limón, el (-)- limoneno se encuentra mayoritariamente en la esencia de la menta verde.

7. Bibliografía.

1. CAPON, M., **COURRILLEAU**, V. Y VALETTE, C. 1993. **Chimie des Couleurs et des Odeurs**. 2e. Édition. Cultures et Techniques. Ed. CACHAN. Nantes, France. 255 p.
2. MOLINIER, P. 1997. **Approche systémique de l'élaboration des Agroressources**. Module III. Compréhension et amélioration de la réactivité des constituants des Agroressources. Apuntes de clases. D.E.A. en Sciences des Agroressources. Institut National Polytechnique. ENSCT. Toulouse, Francia.
3. TALOU, T. 1997. **Les Aromes et Parfums**. Module XII. Huiles essentielles, colorants et substances aromatiques. Apuntes de clase. D.E.A. en Sciences des Agroressources. Institut National Polytechnique. ENSCT. Toulouse, Francia.