

Extracción, química, actividad biológica, control de calidad y potencial económico de los aceites esenciales

Extraction, chemistry, biological activity, quality control and economic potential of essential oils

Paco Noriega Rivera*

Centro de Investigación y Valoración de la Biodiversidad CIVABI, Universidad Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador

* Autor para correspondencia: pnoriega@ups.edu.ec.

Manuscrito recibido el 9 de noviembre de 2009. Aceptado, tras revisión el 30 de diciembre de 2009.

Resumen

La presente revisión muestra de manera integral, los aspectos de mayor relevancia de uno de los metabolitos secundarios más importantes en el campo de los productos naturales, los aceites esenciales. El estudio abarca desde los procesos de extracción más difundidos, sus características físicas, químicas y biológicas; finalizando con un análisis de su potencial comercial, el presente artículo tiene como objetivo el servir de material de consulta para todo aquel que desee profundizar en el tema. De manera particular, se toman como referencia estudios realizados entre la Universidad Politécnica Salesiana del Ecuador y las Universidades de Estudios de Ferrara y Pavia.

Palabras clave: aceite esencial, actividad biológica, arrastre de vapor, control de calidad.

Abstract

This review shows comprehensively the most relevant aspects of one of the secondary metabolites in the field of natural products: essential oils. This study includes the most widespread of extracting processes, their physical, chemical and biological characteristics, as well as an analysis of their commercial potential. The present study seeks to be a general reference material for those who want to know more details concerning this subject. In particular, it takes as a reference the research conducted at the Universidad Politécnica Salesiana of Ecuador and the Universities of Ferrera and Pavia.

Keywords: essential oils, biological activity, steam entrainment, quality control.

Forma sugerida de citar: Noriega Rivera, P.F. 2009. **Extracción, química, actividad biológica, control de calidad y potencial económico de los aceites esenciales.** La Granja. Vol. 10(2). Pp 3-15. ISSN: 1390-3799.

Introducción

Los aceites esenciales o esencias vegetales son mezclas de un número variable de sustancias orgánicas olorosas, los cuales generalmente se obtienen por destilación por arrastre de vapor, aunque también existen otros tipos de técnicas (Perris, 1995). Son empleados en perfumería, en la industria alimenticia o como fuentes de materias primas, por ejemplo, el citral obtenido del zacate limón se ha usado para sintetizar vitamina A.

Respecto a su distribución, un aceite esencial puede localizarse en un determinado órgano vegetal: flores, hojas, frutos y hasta en las raíces. Estas esencias se producen en glándulas especiales formadas por células secretoras arregladas para formar una bolsa donde se acumula el aceite esencial. El rendimiento de esencia obtenido de una planta varía de unas cuantas milésimas por ciento del peso del vegetal hasta valores que van desde el 1% al 3%, la composición de una esencia puede cambiar con la época de recolección, el lugar geográfico o pequeños cambios genéticos.

En gimnospermas y angiospermas es donde aparecen las principales especies que contienen aceites esenciales, distribuyéndose dentro de unas 60 familias. Son particularmente ricas en esencias las pináceas, lauráceas, mirtáceas, labiáceas, umbelíferas, rutáceas y compuestas.

Las actividades fisiológicas de los aceites esenciales aún no son del todo claras (Perris, 1995).

Se mencionan entre las principales: ayudar a la polinización, ya que por su aroma atraen a los insectos, ser alimentos de reserva, proteger los tejidos contra la acción de los agentes atmosféricos. Además, de que evitan el recalentamiento de la planta mediante el mecanismo de ahorro de agua, ya que el calor absorbido sirve para la evaporación del aceite vegetal. Son donadores de protones en reacciones de óxido-reducción y previenen la evaporación excesiva del agua de las células ya que actúan como barniz; cicatrizan las heridas, son fuente de energía durante estados deficientes de la planta, son productos de desecho; y por último, se puede mencionar que en la madera sirven de protección contra infecciones de hongos y parásitos.

Muchas drogas crudas se emplean en medicina por su contenido de aceite esencial; sin embargo, en otros casos se utilizan las esencias separadas de las drogas en lugar de éstas. Asimismo diversas drogas crudas se pulverizan y se emplean como especias y condimentos (pimienta, salvia). Las drogas que contienen esencias y las esencias mismas se utilizan,

principalmente, como agentes saporíferos. Muchas de las esencias, adicionalmente, reportan diversas actividades farmacológicas, lo que las hace muy interesantes para la industria farmacéutica. Además del uso farmacéutico, los aceites esenciales se emplean mucho como agentes saporíferos en los alimentos y confituras, y en las industrias de las especias, perfumes y cosméticos.

2. Métodos de extracción

Los métodos de extracción varían según la naturaleza de la esencia, de sus propiedades, y en que parte de la matriz vegetal se encuentra contenida; los métodos tradicionales son extracción por destilación (en corriente de vapor a presión reducida), por expresión, por extracción mediante grasas o solventes y por extracción con fluidos supercríticos (Senatore, 2000). Cada método se describirá a continuación.

2.1 Extracción por destilación

En su mayoría, los aceites esenciales son obtenidos por destilación, tres procesos pueden ser considerados: la destilación con agua, la destilación con agua y vapor de agua y la destilación directa con vapor de agua.

2.1.1 Destilación con agua

Consiste en hervir una suspensión de la planta aromática con agua, condensando los vapores. El aceite, no miscible con el agua, se separa al condensarse debido a la diferencia de densidades (Sharapin, 1999). El agua se calienta, generalmente, a través de fuego directo, o por medio de un serpentín o camisa de vapor. La cantidad de agua debe ser suficiente para generar el proceso de destilación; en caso contrario, el material vegetal puede sufrir recalentamiento y quemarse. La degradación térmica del material vegetal puede producir aromas indeseables en el producto, volviendo al aceite impropio para el uso que estaba destinado. El material vegetal en suspensión debe mantenerse en agitación para evitar su aglomeración en el fondo del recipiente y que se degrade en contacto directo con superficies calientes. Para que la dispersión del material vegetal en la suspensión sea uniforme se recomienda que se pulverice. Este proceso presenta una serie de desventajas. Los aceites esenciales obtenidos por destilación en agua tienen en general, un color



Figura 1. Destilador que emplea el sistema de destilación con agua y vapor de agua. Fuente: Fundación Chankuap.

más oscuro y una calidad inferior en relación con los aceites obtenidos utilizando otros procesos. Algunos componentes de los aceites esenciales, como los ésteres, pueden sufrir hidrólisis, mientras otros (aldehídos y los hidrocarburos monoterpénicos acíclicos) pueden sufrir polimerizaciones. Los componentes oxigenados, como los fenoles, pueden ser disueltos y no son removidos completamente por destilación. Algunos equipos permiten el retorno del agua condensada, minimizando de esta manera el riesgo de la falta de agua en el proceso. La única ventaja de este proceso es el bajo costo del equipo y la posibilidad de que sea realizado en áreas rurales, usando leña como combustible, cuando otras fuentes no están disponibles.

2.1.2 Destilación con agua y vapor de agua

En este proceso la planta se coloca sobre una placa perforada, situada apenas sobre el fondo del recipiente. Se agrega agua hasta un nivel cercano al de la placa. El agua se calienta y el vapor húmedo atraviesa el material, de tal modo que la planta no está en contacto directo con el agua (Figura 1).

El agua, después de condensada y separada del aceite, puede regresar al recipiente, de la misma manera descrita para el proceso de destilación con agua. La destilación con agua y vapor de agua, comparada con el proceso de destilación con agua, resulta en un mayor rendimiento en aceite esencial, en pérdidas menores por hidrólisis y por polimerización, además, si el refluo es controlado, resulta también en una pérdida menor de sustancias polares. Este proceso es más rápido y consume menos energía.

2.1.3 Destilación con vapor

Este proceso es similar al anterior, con la única diferencia de no existir agua en el fondo del recipiente. El vapor de agua está saturado o súper calentado, y frecuentemente, a una mayor presión que la atmosférica, es introducido atravesando el material vegetal colocado sobre un soporte. La gran ventaja de este proceso consiste en que la cantidad de vapor de agua puede ser controlada. El proceso de destilación con vapor da como resultado riesgos menores de degradación térmica y constituye el proceso más utilizado por la industria de los aceites esenciales, principalmente cuando se trata de la producción de aceites esenciales para la fabricación de perfumes (Sharapin, 1999).

2.1.4 Equipo para la destilación con vapor

La operación unitaria de la destilación es una de las más empleadas en la industria química, petroquímica, alimenticia, farmacéutica y de perfumería, para la separación de componentes (Valiente, 2002).

El equipo para la destilación de aceites esenciales comprende cinco componentes básicos: recipiente, condensador, vaso separador, colector y generador de vapor.

El recipiente está representado por el aparato de extracción, propiamente dicho. Generalmente, este recipiente está hecho de acero inoxidable y posee un fondo falso compuesto por una lámina perforada de acero inoxidable en la cual se deposita el material vegetal para ser extraído. Comúnmente, para facilitar las operaciones de carga y descarga, el material vegetal se introduce en el recipiente dentro de una cesta perforada, apoyada en el fondo falso o en las proyecciones dispuestas para sostenerlo. En este caso el propio fondo perforado de la cesta constituye el fondo falso. El sistema distribuidor de vapor se localiza debajo del fondo falso. El fondo de forma cónica posee un grifo de desagüe para permitir la salida del vapor de agua condensado. En la parte superior tiene una tapa con cierre hermético. La tapa está conectada al condensador por medio de un tubo, también de acero inoxidable.

El condensador es el lugar donde los vapores de aceite y de agua pasan a la fase líquida, posibilitando la separación de dos líquidos no miscibles. El condensador está constituido por un serpentín o varios tubos refrigerados mediante agua corriente. Antiguamente, los condensadores utilizados eran tipo serpentín, colocado en un tanque con agua que fluía lentamente en el

sentido ascendente. El sistema necesitaba de un alto volumen de agua. El serpentín cuyo diámetro era inferior al diámetro del tubo de salida de vapores contribuía a desarrollar presión dentro del sistema. Actualmente, los condensadores de tipo multitubular son los más utilizados por ser más eficaces.

El vaso separador es el recipiente en donde se realiza la decantación del aceite esencial y agua.

La decantación debe ser rápida y completa. El volumen de agua condensada siempre es mayor que la cantidad de aceite; por esta razón, el agua debe ser eliminada continuamente. Los separadores son de dos tipos: separadores para aceites más livianos y para aceites más pesados que el agua.

El recolector es un recipiente, de forma y volumen apropiado, destinado a recoger el aceite esencial, una vez separada el agua. Los recolectores deben ser de material resistente a la acción corrosiva de los componentes de los aceites esenciales. Los tambores recubiertos internamente con resinas tipo epoxi son de gran utilidad para la recolección y el almacenamiento de los aceites.

La generación de vapor y su flujo están en función del tipo de especie aromática a tratarse y de su cantidad.

2.2 Extracción por expresión

La extracción por expresión es un método simple por medio del cual se obtiene un aceite con características muy cercanas a aquellas del producto natural, pues no interviene ningún método químico o térmico (Miranda, 2000). Pero esta técnica extractiva es sólo aplicable a matrices vegetales que contengan la esencia en las células superficiales, y en grandes cantidades, esto es algo que hallamos, por ejemplo, en el epicarpio de los cítricos. La expresión puede efectuarse manualmente o empleando una máquina. Se obtiene una emulsión 'agua-aceite esencial', impura de sustancias de naturaleza proteica y mucílagos, de la cual, por centrifugación se obtiene el aceite esencial. Este proceso extractivo se emplea en la obtención de aceites esenciales de la especie *Citrus* (*Rutaceae*) usado sea en perfumería, como en la preparación de aromas para bebidas.

Entre las variedades donde este método es más común tenemos: la Naranja amarga (*Citrus aurantium* L.var. Dulce L.), la Naranja dulce (*Citrus aurantium* L. var. Amarga L.), el Bergamote (*Citrus bergamia*), el Limón (*Citrus limon*) y el Pompelmo (*Citrus paradisi* Mac.). Los aceites esenciales extraídos con este proceso contienen muchas parafinas y ceras que pueden ser eficientemente removidas con el

denominado "proceso de dicernación" que consiste en mantener el aceite en reposo en contenedores apropiados, a la temperatura de -20°C , por algunos días (más de siete); finalmente el aceite es nuevamente centrifugado y conservado en atmósfera de gas inerte (Senatore, 2000).

2.3 Extracción mediante grasas y solventes

Los procesos de destilación implican siempre el trabajar a temperaturas elevadas por sobre los cien grados centígrados, por lo que pueden influir en la composición de aquellas esencias que contienen componentes de tipo termolábil. Los procesos que usan solventes permiten obviar dichos inconvenientes pues al trabajar a temperatura ambiente no existen cambios en la composición química (Gil y Sáez, 2005).

La extracción mediante grasas o *enfleurage* desarrolla la capacidad de las grasas, sobre todo de grasas animales, de absorber los olores. Se emplean grasas provenientes de bovinos, ovinos y caprinos, y de forma especial aquellas provenientes de los tejidos adiposos de los cerdos. El extracto obtenido se denomina 'pomada'.

Cuando se introducen flores en una grasa líquida, se establece un intercambio activo a través de las células odoríferas: la grasa saca la esencia, hasta obtener un equilibrio. Las flores que vienen retiradas del baño no presentan ninguna laceración, y han perdido su perfume. Esta técnica se aplica a vegetales que presentan perfumes muy finos y de contenido reducido (gelsomio, tuberosa, cassia, violeta), que no son posibles mediante destilación. Esta técnica puede ser hecha en caliente (50 a 70°C). En tal caso se habla de '*enfleurage a chaud*', esta operación puede ser hecha también empleando grasas de origen vegetal en especial, aceite de oliva.

Para el *enfleurage* a frío se usan mezclas de grasa de cerdo y sebo de buey, grasas oportunamente purificadas y mezcladas de modo de obtener la consistencia adecuada para el tratamiento y adicionar un modesto porcentaje (0,3 al 0,4%) de benzoito para prevenir el enranciamento. Las flores liberadas de hojas y cálices, son puestas en la grasa. Permanecen en ésta por un tiempo que varía de 24 a 72 horas, dependiendo de las flores. La operación viene repetida varias veces y la pomada que se obtiene se caracteriza por el número de extracciones, por ejemplo una pomada de gelsomio No. 36, indica que la operación de *enfleurage* ha sido repetida treinta y seis veces. La pomada puede ser utilizada tal cual, o se la puede tratar con etanol, que se separa del aceite por filtración y posterior centrifuga-

ción, el extracto es enfriado a -10°C de manera de floccular el residuo de grasa. El extracto alcohólico así obtenido tiene el mismo número de la pomada (de la pomada de gelsomio No. 36, se obtiene el extracto No. 36). Por destilación al vacío a baja temperatura del extracto alcohólico de obtiene la denominada 'enfleurage absoluta'.

La extracción con solventes volátiles se emplea para las matrices dotadas de esencias termolábiles, para las cuales no pueden ser usado el método de destilación con corriente de vapor. Obviamente, para poder remover el aceite de la matriz ocurre que se verifica sobre todo el proceso de difusión, esto es la transferencia del producto de la fase sólida a la fase líquida. La velocidad de transferencia de la masa (dM) en el tiempo dt es función de la superficie de contacto entre la fase (S), del coeficiente de difusión de soluto en la solución D y de la concentración del soluto en el líquido C , al tiempo t y en la película líquida entorno al sólido que se está extrayendo C_s , antes que del espesor de la película líquida entorno al sólido (s):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{S \cdot D \cdot (C_s - C)}{s} \quad (1)$$

Del análisis de la fórmula escrita es claro que mientras mayor es la superficie de contacto S , mayor es la velocidad de transferencia y mejor es el rendimiento del proceso.

Cuando tenemos matrices desecadas estas van molidas, mientras las frescas, en especial, las flores, vienen puestas en los adecuados extractores y son extraídas a temperatura ambiente, con solventes adecuadamente purificados. Al final del proceso el solvente es separado por destilación al vacío a baja temperatura; de esta manera el perfume que se obtiene es muy cercano al natural presente en las flores (Tabla I).

Tabla I. Principales solventes empleados en los procesos extractivos. Los símbolos en la Tabla significan: (a) = g/L a 20°C , (*) = con descomposición, ∞ = totalmente miscible, M = miscible, $t = < 0,01\%$; TLV (Threshold Limit Values): Concentración media en el aire de un ambiente de trabajo que no provoca, en ninguno de los trabajadores expuestos por ocho horas al día, por cinco días a la semana y por toda la vida laboral, algún síntoma de enfermedad que pueda ser evidenciado, (b) = en ppm, # = puede ser absorbido a través de la piel.

Solventes utilizados en los procesos extractivos			
Solvente	Temp Eb ($^{\circ}\text{C}$)	Miscibilidad con el agua (a)	TLV (b)
Acetona	116-117	80	1.000
Ácido acético	77	T	10
Acetato de etilo	80	19	40
Benceno	79,5	T	25
Butan-2-ona	80,7	1,3	2.200
Ciclohexano	39,7	8	300
Diclorometano	61	0,8	2.200
Cloroformo	76-77	T	50
Tetracloruro de C	69	∞	10
n-hexano	78	1,2	-
Etanol	34,6	-	1.000
Éter etílico	30-50	∞	400
Éter de petróleo	290 *	∞	500
Glicerina	64,7	M	-
Metanol	97	M	200 #
1- propanol	82,4	0,06	400
2- propanol	110,6		400
Tolueno	∞		100 #
56	∞		

Existe sin embargo el problema que en el curso del proceso extractivo, también vienen extraídas sustancias como ceras y colorantes. Los criterios de selección del solvente deben respetar algunos parámetros, en general, se dice que el solvente debe ser: selectivo, esto quiere decir que se debe disolver una gran cantidad de principios olorosos, y una pequeña cantidad de productos indeseados (ceras, pigmentos, etcétera); además debe ser químicamente inerte, lo cual equivale a decir que no debe reaccionar con los productos a extraer y, si es posible, inmisible con el agua que está comúnmente presente en las matrices.

Además, es importante indicar que debe ser poco costoso, y si es posible, no inflamable. Debe tener un punto de ebullición bajo, de modo que pueda consentir una fácil separación y debe evaporar sin dejar residuo.

No existe el solvente ideal, generalmente el solvente más adaptable es el éter de petróleo (punto de ebullición entre 30 y 70° C), químicamente inerte y muy selectivo respecto a la extracción de ceras y pigmentos, y por lo tanto, muy indicado para la extracción de esencias de flores. En el laboratorio la extracción con solventes volátiles se produce de dos formas: la primera empleando percoladores, y la segunda utilizando un aparato de Soxhlet. Industrialmente encontramos diferentes equipos para la extracción con solventes.

2.4 Extracción con fluidos supercríticos

El estudio de los procesos de extracción con los fluidos supercríticos ha recibido un notable impulso sobre todo en estos últimos años como testimonio, existen numerosas reseñas disponibles en la literatura técnica y que discuten la aplicación industrial y las perspectivas de esta en la moderna tecnología. Una notable atención ha estado dada a las técnicas de extracción de aromas y esencias que utiliza como solvente un fluido supercrítico (FSC), y en particular anhídrido carbónico supercrítico (CO₂-SC). La extracción con fluidos supercríticos constituye una alternativa a procesos de extracción tradicionales que con frecuencia requieren condiciones de ejercicio incompatibles con la estabilidad química de la sustancia a extraer, o bien comportando la retención de trazas indeseables de solvente. Tales técnicas, de hecho, consienten la extracción de fragancias naturales a baja temperatura, evitando por tanto la descomposición térmica de los extractos. Al mismo tiempo, no se tiene ninguna contaminación química del producto, desde el momento que, reportando el solvente en condiciones

supercríticas, se obtiene un completo alejamiento del mismo, de la sustancia extraída.

El método ha demostrado tener una alta sensibilidad en la extracción de compuestos, evita la presencia de residuos de solventes tóxicos, y no daña térmicamente a los compuestos (Esquivel y Vargas, 2007).

3. Química de los aceites esenciales

Los aceites esenciales contienen mezclas complejas de compuestos orgánicos que pueden llegar extraordinariamente a un número de 100, químicamente son muy diversos llegando a catalogarlos en cuatro grandes grupos: los hidrocarburos terpénicos y sus derivados oxigenados, los hidrocarburos alifáticos y sus derivados oxigenados, los derivados del benceno y los compuestos misceláneos. A continuación se describe cada grupo en detalle.

3.1 Hidrocarburos terpénicos

Los terpenos y sus derivados son hidrocarburos cuya estructura química se deriva del isopreno (2-metil-butadieno) (Ver Figura 2) ligados de diversas maneras: con diferentes tipos de cierres de anillos, con diferentes grados de insaturación y con distintos grupos funcionales. Un ejemplo de este tipo de compuestos son el nerol y el geranial, principales componente del aceite de hierba luisa (*C. citratus*), analizado en nuestra amazonía (Sacchetti *et al*, 2005).

Pueden clasificarse como: Monoterpenos (C10): acíclicos, monocíclicos, bicíclicos; Sesquiterpenos (C15): acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, sesquiterp-lactonas, azulenos; Diterpenos (C20): acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, giberelinas; Triterpenos (C30) y tetraterpenos (C40), según el número de unidades de isopreno que las forman.

Los terpenos comprenden la gran mayoría de los componentes de aceites volátiles, no se dañan y son muy requeridos en la industria.

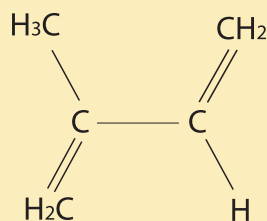


Figura 2. Curva típica de fuerzas vs. distancia donde se indica los tres regímenes de trabajo en AFM (contacto, contacto intermitente y no contacto). Fuente Flavio Contreras-Torres

3.2 Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos y sus derivados son el segundo grupo mayor de los aceites esenciales, comprenden largas cadenas de hidrocarburos y sus derivados oxigenados, tales como: aldehidos, cetonas, ácidos, ésteres. Estos hidrocarburos van desde el n-heptano, hasta moléculas de 15 a 35 átomos de carbono.

3.3 Derivados del benceno

El tercer grupo mayor de constituyentes de los aceites esenciales se refiere a los productos derivados del benceno o específicamente del n-propil benceno y sus derivados oxigenados, tenemos el ejemplo del cinemaldehido componente principal del aceite del fruto del *O quixos* (Figura 3) (Bruni et al., 2004).

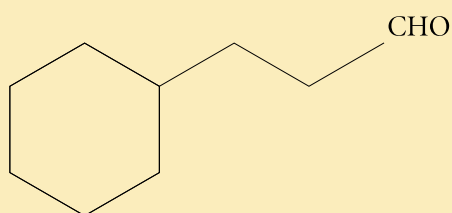


Figura 3. Molécula del Cinemaldehido.

3.4 Compuestos misceláneos

Finalmente a esta categoría corresponden todos aquellos que presentan diversa naturaleza.

4. Actividad Biológica de los aceites esenciales

Muchas y variadas son las acciones farmacológicas descritas para los aceites esenciales como se detalla a continuación (Tabla 2) (Noriega, 2006).

Muchos estudios destacan la alta actividad que una gran parte de aceites esenciales poseen para combatir agentes patógenos, sean estos de naturaleza microbiana o fúngica. Se puede advertir esto en variedades como: *Ocotea quixos* frutos (Bruni, 2003), *Ocotea quixos* hojas (Noriega y Dacarro, 2008), *Myrcianthes rhopaloides* (Maldonado y Dacarro, 2008), *Piper aduncum* (Guerrini et al., 2009), *Lippia sidoides* (Fontenelle et al., 2007), *Ambrosia trifida* (Wang et al., 2006), entre otros muchos ensayos de este tipo que se han hecho y que podrían seguir realizándose; esto debido al gran número de especies nuevas con esencias que se siguen investigando y a la gran cantidad de microorganismos que pueden ser sometidos a esta clase de estudio. Es importante resaltar los interesantes resultados de actividad para combatir a la bacteria *helicobacter pilory* empleando varios aceites esen-

Tabla 2. Actividad Farmacológica de los Aceites Esenciales

Aceite esencial	Componentes	Acción farmacológica
Ajenjo (<i>Artemisa absintium</i>)	Tuyona Tuyol	Emenagogo Neurotóxico (Dettling et al 2004)
Angélica (<i>Angelica archangelica</i>)	Felandreno Derivados cumarínicos	Vulnerario
Anís Verde (<i>Pimpinella anisum</i>)	Acetol	Carminativo
Anís estrellado (<i>Illicium verum</i>)	Acetol	Carminativo
Canelo (<i>Cinnamomun zeylanicum</i>)	Aldehído Cinámico Eugenol	Estomáquico
Clavo (<i>Syzygium aromaticum</i>)	Eugenol	Bactericida (Dorman y Deans 2000) Analgésico local
Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)	Eucaliptol	Bactericida (Cimanga et al 2002) Analgésico local
Hierba luisa (<i>Lippia citriodora</i>)	Citral Cíñelo	Estomáquico
Hinojo (<i>Foeniculum vulgare</i>)	Acetol	Carminativo
Hisopo (<i>Hyssopus officinalis</i>)	Hidrocarburos Terpénicos Pinocanfona	Antiséptico Expectorante

Lavanda (<i>Lavandula angustifolia</i>)	Linalol	Sedante (<i>García del Pozo 2004</i>)
Manzanilla Común (<i>Matricaria chamomilla</i>)	Acetato de Linalillo Hidrocarburos terpénicos	Hipotensora Antiinflamatorio (<i>Neus Rams Pla 2003</i>)
Menta (<i>Mentha piperita</i>)	Bisabolol	Antiespasmódico
Melisa (<i>Melissa officinalis</i>)	Camazuleno	Antigastrálgico
	Mentol	Antiespasmódico
	Citral	Estomáquico
	Citronelal	Carminativo
Orégano (<i>Origanum vulgare</i>)	Timol	Estomáquico
	Carvacrol	Antiséptico
Perejil (<i>Petroselinum sativum</i>)	Apiol	Emenagogo
	Miristicina	Neurotóxico
Pino (<i>Pinus Sylvestris</i>)	Pinenos	Antiséptico
	Limonenos	
Romero (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	Alcanfor	Estimulante
	Cíñelo	Antiséptico
Ruda (<i>Ruta graveolens</i>)	Metilnonil acetona	Emenagogo
Salvia (<i>Salvia officinalis</i>)	Tuyona	Emenagogo
		Convulsionante
		Neurotóxico
Tomillo (<i>Timus vulgaris</i>)	Timol	Antiséptico (<i>López Luengo 2006</i>)
	Carvacrol	Béquico
		Vermífugo

ciales (Tomoyuki *et al.*, 2003), patógeno de alta incidencia en los países en vías de desarrollo.

Otras actividades de interés son por ejemplo: actividad antioxidante, anticonceptiva, anti mutagénica (Guerrini *et al.*, 2009), antiplaquetaria y antitrobótica evidenciada en *O quixos* (Ballabeni *et al.*, 2007), insecticida *Schinus molle* L (Chirino *et al.*, 2001), entre las más mencionadas.

5. Toxicidad de los aceites esenciales

Cada vez que manejemos un aceite esencial debemos tener presente que los rendimientos son muy bajos, lo que significa que se usa una gran cantidad de material vegetal para obtener unos pocos mililitros. Debido a esto, el uso generalizado que se tiene de las plantas aromáticas como tizanas casi nunca ha traído consecuencias a la salud.

Sin embargo, los aceites esenciales como tal son altamente tóxicos, por ejemplo existen aceites con poder convulsionante como ocurre con el ajeno, alcaravea, anís, badiana, eneldo, hinojo, hisopo, menta, perejil, pino, romero, ruda, salvia, safrán, tanaceto o

tuya. En estos casos las fracciones responsables de dicho efecto serían de tipo cetónico (alcanfor, carvona, ionona, mentona, pulegona, tuyona) o fenoles aromáticos (anetol, apiol, miristicina, safrol).

Otros pueden proporcionar efectos narcóticos o estupefacientes como ocurre con la albahaca, angélica, anís, badiana, comino, coriandro, enebro, eucalipto, hinojo, lavanda, melisa, nuez moscada, serpol y tomillo. En este caso los compuestos responsables serían compuestos terpénicos de tipo alcohol (borneol, linalol, mentol, terpineol) o fenólico (anetol, apiol, miristicina, safrol y timol)

Aceites esenciales como los de la ruda (*Ruta graveolens*), tuya (*Thuja occidentalis*), ajeno (*Artemisia absinthium*), tanaceto (*Tanacetum vulgare*), sabina (*Juniperus sabina*) y enebro (*Juniperus communis*) poseen propiedades abortivas inherentes a los componentes terpénicos de tipo carburo (sabinol) o cetónico (pulegona, tuyona) que poseen. Un caso destacado corresponde al acetato de sabinilo presente en la salvia española, ya que ha demostrado en ratas atravesar la barrera placentaria y originar alteraciones en el desarrollo fetal de los animales.

Un importante grupo de estos aceites es el de los fototóxicos o irritantes dérmicos presentes en especies como: angélica, bergamota, comino, eucalipto, laurel, limón, melisa, naranja, pino, ruda, sazafrán y tomillo. En estos casos los responsables son compuestos terpénicos de tipo carburo (felandreno, limoneno, mirceno, pineno), alcohólico (cineol, citronelol, geraniol, linalol, mentol, nerol), aldehído (citrol), fenólico (carvacrol, timol), cumarínico (bergapteno) y aromático (safrol).

6. Control de calidad de los aceites esenciales

Según Miranda (2000), los ensayos físicos y químicos que deben realizarse para controlar la calidad de los aceites esenciales son los siguientes: examen organoléptico, determinación de la densidad relativa, determinación de la solubilidad, determinación del índice de refracción, determinación del poder rotatorio, determinación del residuo de evaporación, determinación del índice de acidez, determinación del índice de ésteres, determinación de los metales pesados y por último, el análisis químico de los aceites esenciales, que se detallará a continuación.

6.1 Análisis químico de los aceites esenciales

La separación y la identificación de los componentes de un aceite esencial es un problema complejo dada la variedad de componentes, su amplio rango de volatilidad y la diversidad de grupos funcionales. Para su análisis se emplea la gas cromatografía, que se caracteriza porque su fase móvil es un gas inerte que fluye a través de una columna que tiene una fase estacionaria. El análisis gascromatográfico, se basa en la determinación del tiempo de retención (T_r) de los componentes en el aceite esencial, utilizando columnas de gel de sílice fundida, de longitud y diámetro interno variable, con fases estacionarias sean polares, que contienen polietenglicol (Carbowax 20M, CP WAX 52CB, HP-INNOWax, Supelcowax 10, etcétera), aquellas apolares que contienen dimetil polisiloxano (DB-1, HP-1, MDN-1, OV-1, SPB-1, SE-30, etcétera) o poli (5% difenil/95 dimetil) siloxano, que mejora la estabilidad térmica de la fase (CP Sil 8 CB, DB-5, HP-5, MDN-5, SPB-5, etcétera).

Un ulterior mejoramiento de la separación puede obtenerse haciendo uso de la gascromatografía bidimensional, técnica que consiste en diluir la mezcla sobre una columna eluyendo el producto sobre una columna de diferente polaridad. Recien-

temente ha entrado en uso un elevado número de ciclodextrinas y sus derivados permitilados (por ejemplo b -e g- DEX 120), consintiendo una separación de compuestos quirales presentes en los aceites esenciales y que difieren en sus aspectos sensoriales. Se encuentran muy desarrolladas las técnicas HRGC (High Resolution Gas Chromatography) y la MDGC (Multi Dimensional Gas Chromatography) gracias a las cuales es posible determinar la composición enantiómerica de mezclas complejas, como los aceites esenciales, sin necesidad de un prefraccionamiento.

El análisis es conducido por un programa de temperatura de modo de hacerla variar con una velocidad predeterminada para lograr una separación adecuada de los componentes, tomando en cuenta que las sustancias están dotadas de una tensión de vapor variable.

La determinación del tiempo de retención no siempre es un parámetro suficiente para la identificación de los productos porque es función de la temperatura, de la velocidad de flujo y del volumen de la fase líquida. Por esto se hace uso de los "Índices de Kovats" (Bruni, 2006) que relaciona el tiempo de retención de un compuesto incógnito con aquel de n-hidrocarburo eluido antes y después de compuesto en examen, asumiendo que en condiciones isotérmicas la variación de retención de los hidrocarburos se reflejan en la retención de otras especies, de modo que al variar la velocidad de flujo del volumen de la fase estacionaria, varían los valores observados mas no aquel del índice. El cálculo del índice de retención de un compuesto incógnito se efectúa mediante la siguiente expresión:

$$I(p,T) = \frac{100 ((\text{Log } t_n(x) - \text{Log } t_n(z)) + 100 z)}{(\text{Log } t_n(z+1) - \text{Log } t_n(z))} \quad (2)$$

Donde:

- I es el índice de retención relativo a la fase p y a la temperatura T
- z es el número de átomos de carbono del hidrocarburo eluido antes del producto incógnito.
- $t_n(x)$ es el tiempo de retención correcto del producto incógnito.
- $t_n(z)$ es el tiempo de retención correcto del hidrocarburo eluido antes del producto incógnito.
- $t_n(z+1)$ es el volumen de retención correcto del hidrocarburo eluido después del compuesto incógnito.

Cuando se opera a temperatura programada, los valores de los índices de Kováts pueden variar y mientras el efecto de la variación de la temperatura es relativamente modesto (especialmente si el incremento es hecho de manera lenta) para los terpenos eluidos sobre fase apolar, esto puede hacerse apreciable si la elusión viene hecha sobre fases polares, como por ejemplo, la Carbowax 20M. Por lo tanto la identificación de un producto no puede basarse solamente sobre el tiempo de retención, o por comparación del índice de retención con aquel de un estándar.

Considerando que la velocidad de flujo que se usa actualmente para las columnas capilares es baja, hace posible que la columna pueda ser conectada directamente a una cámara de ionización de un espectrómetro de masa (que generalmente es un espectrómetro de masas con un analizador cuadrupolar o trampa iónica), es posible acoplar un gas cromatógrafo con un espectrómetro de masas en modo de obtener, y conservar en memoria, el espectro de masas de los componentes del aceite esencial. La sucesiva comparación del espectro de masas obtenido por un compuesto eluido en determinado momento del análisis cromatográfico, es al que puede ser atribuido un propio "Índice de Kováts", con espectros de referimiento contenidos en apropiadas librerías insertadas en el programa GC/MS, que consienten la atribución de la estructura completa al compuesto. Algunas veces tal atribución es facilitada de la comparación en el espectro de masas de algunos picos en zonas características del espectro que permiten al menos señalar la pertenencia de la estructura en examen a una determinada clase de compuestos. Es este el caso de la fragmentación de los sesquiterpenos tipo farne-seno, elemeno, cariofileno. Otra característica es la



Figura 4. Equipo de gas cromatografía acoplado a masas. Fuente CIVABI

selectividad, un equipo con estas características proporciona un límite de detección muy bajo, del orden de 10^{-12} g, que lo hace un sistema ideal para el análisis de aceites esenciales (Figura 4).

Los espectros de masas pueden ser obtenidos sea por EI (Electrón Ionization) que por SIM (Selected Ion Monitoring), técnica que proporciona al espectro de masa de un detector muy sensible.

En alternativa al espectrómetro de masas, el gas cromatógrafo puede ser acoplado a espectrómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (HRGC-FTIR), generalmente con un revelador IR-MCT (Mercurio Cadmio Teluro, revelador a telurio de mercurio y cadmio) que posee una elevada sensibilidad, de modo de obtener el espectro infrarrojo de los compuestos eluidos. Usando columnas con b-ciclodextrina permetilada se obtiene el denominado "selected wavelength chromatogram" (SWC) que ofrecen mejores picos, respecto a aquellos que puede dar un detector FID. Este método ofrece, además la ventaja de poder reconocer en modo inequívoco para algunos productos que en el espectrómetro de masas con EI son similares. El ejemplo clásico de este fenómeno es ofrecido por el bornil acetato y el isobornil acetato, que tienen tiempos de retención casi idénticos y espectros MS muy similares, para lo cual su identificación al comparar con una librería resulta complicado.

Otro método analítico es el C-FT-NMR, una técnica introducida para el análisis de los aceites provenientes de la destilación del petróleo y luego mutada para el análisis de aceites esenciales. La ventaja mayor ofrecida de esta técnica reside en el hecho que podemos analizar también componentes termolábiles y no volátiles. El análisis cuantitativo se efectúa confrontando, con la ayuda de un computador, el espectro del aceite con aquel del producto puro, trabajando en idénticas condiciones operativas.

Asimismo, otra técnica empleada es aquella que analiza los componentes volátiles en la fase de vapor, generados en la matriz, conocida como 'head space', en español 'espacio de cabeza'; el proceso empleado para esta finalidad es la gascromatografía de espacio de cabeza (HSGC, Head Space Gas Chromatography). Esta técnica presenta algunas ventajas como: exactitud, automatización completa, elevada sensibilidad, rapidez de análisis y reproducibilidad del tiempo de retención.

La composición de la mezcla de compuestos volátiles que constituyen el espacio de cabeza está estrechamente relacionada a su distribución en la matriz y a la naturaleza de la matriz misma; de he-

cho el producto presente en el espacio de cabeza proveniente de la matriz de naturaleza apolar, son en gran parte de naturaleza apolar. La matriz que se analizará viene sellada en viales con tapa de teflón, y luego vienen termostatadas (40°C a 80°C), de modo que la matriz pueda llevar al equilibrio con el vapor, que será obviamente más rico en componentes más volátiles.

7. El comercio de los aceites esenciales

Se conocen alrededor de 3.000 tipos de aceites esenciales, pero sólo 300 tienen importancia comercial. La demanda de composiciones aromáticas ha crecido en el sector agroindustrial a razón de un 10% anual desde 1960, sus principales destinos son las industrias de bebidas, las lácteas, las de golosinas, de cosméticos y sabores. Las tres primeras representan el 75% de la demanda. A mediados de la década del setenta, la industria química puso de moda una gran variedad de compuestos aromáticos artificiales relegando a las esencias naturales. Pero en los años noventa una gran parte del mercado volvió a los aceites que se extraen de vegetales pero con exigencias de calidad y pureza.

Según Ortuño (2007), la producción de los principales aceites esenciales es la siguiente (Tabla 3).

Tabla 3. Producción de los principales aceites esenciales en toneladas.

Aceite esencial	Producción toneladas
Rosa	5
Albahaca	10
Jazmín	10
Laurel	50
Madera de sándalo	125
Mandarina	150
Bergamota	200
Lavanda	1.500
Menta	5.000
Naranja	10.000
Trementina	300.000

El volumen comercializado en la Unión Europea en el año 1989 fue de 34.608 toneladas, con ventas de aproximadamente 374,1 millones de dólares, de esta cantidad un 33% provenía de países en vías de desarrollo.

Según la página de la CORPEI existen en el Ecuador cinco empresas dedicadas a la extracción y comercialización de aceites esenciales, las cuales extraen las esencias tanto de plantas tropicales como andinas, así como de especies endémicas e introducidas (Tabla 4).

Tabla 4. Empresas que comercializan aceites esenciales en Ecuador. Fuente Corpei.

Empresa	Aceite esencial
Agrolegre	Anís Mejorana Orégano Perejil Pimienta Schinus molle
Agro Trading	Cardamomo Jengibre Pimienta
Chankuap	Hierba luisa Jengibre Curcuma Naranja Limón Mandarina

Fundación Salinas	Ishpink Ciprés Eucalipto Pino
Sisacuma	Palo santo Guaviduca Eucalipto Jengibre Romero Cardamomo Pimienta Almizclillo

La Fundación Chankuap, ONG salesiana que trabaja con indígenas amazónicos presenta un interesante incremento en sus ventas de aceites esenciales, los cuales en el año 1999 fueron de \$ 6.624, a 53.758 en el 2001, teniendo una proyección para alcanzar ingresos de 150.000 en los próximos años.

Conclusiones

Considerando el creciente interés en el mercado mundial por los aceites esenciales, así como la elemental tecnología requerida, la extracción de esencias puede llegar a convertirse en una muy interesante actividad económica sea esta de tipo empresarial o comunitaria.

Por otra parte, la formidable biodiversidad vegetal del país, proporciona una fuente muy interesante para la investigación en este campo, sea para analizar la composición química de estos productos, como para evaluar su potencial actividad biológica, y de esta manera entregar nuevas materias primas para las industrias alimenticia, cosmética y farmacéutica.

Agradecimientos

A todos los buenos amigos de las universidades italianas de Ferrara y Pavia, y de la ONG salesiana VIS, con quienes pude colaborar en diversas investigaciones en el campo de los productos naturales.

Referencias

Ballabeni, V., M. Tognolini, S. Bertoni, R. Bruni, A. Guerrini, G. Moreno Rueda y E. Barocelli. 2007. **Antiplatelet**

and antithrombotic activities of essential oil from wild *Ocotea quixos* (Lam.) Kosterm. (Lauraceae) calices from Amazonian Ecuador. Pharmacological research. Vol. 55(1) 2007: pp 23-30.

Bruni R., A. Medici, E. Andreotti, C. Fantin, M. Muzzoli, M. Dehesa, C. Romagnoli y G. Sacchetti. 2004. **Chemical composition and biological activities of Ishpingo essential oil, a traditional Ecuadorian spice from *Ocotea quixos* (Lam.) Kosterm. (Lauraceae) flower calices.** Food Chemistry. Vol. 85 (3) 2004: pp 415-421.

Cimanga, K. Kambu, L. Tona, S. Apers, T. De Bruyne, N. Hermans, J. Totté, L. Pieters and A. J. Vlietinck. 2002. **Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo.** Journal of Ethnopharmacology. Vol 79(2) 2002: 213-220.

Chiririno, M. Cariat y A.A. Ferrero 2001. **Actividad insecticida de extractos crudos de drupas de *Schinus Molle* L. (Anacardiaceae) sobre larvas neonatas de *Cydia Ponella* L. (Lepidoptera: Tortricidae).** Boletín de Sanidad Vegetal. Plagas 27 2001: pp 305-314

Dettling, H. Grass, A. Schuff, G. Skopp, P. Strohbeck-Kuehner, H.-Th. Haffner 2004 **Absinthe: Attention Performance and Mood under the Influence of Thujone.** Journal of Studies on Alcohol, Vol. 65, 2004: 573-581 pp.

Dorman H.J; Dean S.G 2000. **Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils.** Journal Appl Microbiol, Vol 88 (2) 2000: pp 308-316.

Esquivel y Vargas. 2007. **Extracción de esencias por fluidos supercríticos; Tecnología en marcha.** Vol. 20(4) Octubre 2007: pp 41-50.

Fontenelle R., S. Morais, E. Brito, M. Kerntopf, R. Brillhante,

- R. Cordeiro, A. Tome', M. Queiroz, N. Nascimento, J. Sidrim y M. Rocha. 2007. **Chemical composition, toxicological aspects and antifungal activity of essential oil from *Lippia sidoides* Cham.** Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 59 2007: pp 934-940.
- García del Pozo José Antonio 2004. **Insomnio Tratamiento Fitoterapéutico.** OFFARM Vol 23 (1) 2004: pp 88-95.
- Gil Edisón, Sáez Alex 2005. **Evaluación a escala de planta piloto del proceso industrial para la obtención de aceite esencial de cardamomo, bajo la filosofía cero emisiones.** Grupo de Investigación procesos ambientales y biotecnológicos GIPAB Universidad EAFIT. Docu 30-052005. Medellín Mayo del 2005.
- López Luengo M. Tránsito 2006. **Tomillo Pripiedades farmacológicas e indicaciones terapéuticas.** OFFARM Vol 25 (1) 2006: pp 74-77.
- Maldonado M. E. y C. Dacarro. 2007. **Análisis de la composición del aceite esencial de *Myrcianthes rhopaloides* (Kunth in H.B.K.) McVaugh, Myrtaceae, y evaluación de su actividad biológica.** La Granja. Vol. 6 (2) 2007: pp 17-24.
- Miranda Migdalia. 2001. **Farmacognosia y Productos Naturales.** La Habana. pp 62-66.
- Neus Rams Pla 2003. **El Uso de Plantas medicinales.** Sanitat Vol 15(8) 2003: pp 31-34.
- Noriega, P. y C. Dacarro. 2008. **Aceite esencial de las hojas de *Ocotea quixos* (Lam.) Kosterm: actividad antimicrobiana y antifúngica;** La Granja. Vol.7 (1) 2008: pp 3-8.
- Noriega, P. 2006. **Formulación de un producto para la higiene íntima femenina anticandidiasis empleando como principios activos aceites esenciales de hojas de *Ocotea quixos* y *Piper aduncum*.** Tesis para la obtención de master Universidad Politécnica Salesiana. Quito.
- Ortuño, M. 2007. **Manual Práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes.** Editorial asociación ALYANA. pp 250.
- Peng Wang, Chui H. Kong and Chao X. Zhang. 2006. **Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oil from *Ambrosia trifida* L.** Molecules. 11 2006: pp 549-555.
- Peris, J.B. 1995. **Fitoterapia Aplicada.** M.I.C.O.F. Primera edición. Valencia. pp 79-84.
- Sacchetti, G., S. Maietti, M. Muzzoli, M. Scaglianti, S. Manfredini, M. Radice y R. Bruni. 2005. **Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods.** Food Chemistry. 2005. Vol. 91 (4) pp 621-632.
- Sacchetti G., A. Guerrini, P. Noriega, A. Bianchi y R. Bruni. 2006. **Essential oil of wild *Ocotea quixos* (Lam.) Kosterm. (Lauraceae) leaves from Amazonian Ecuador.** Flavour and Fragrance Journal. Vol. 21 (4) 2006, pp 674-676.
- Sharapin, N. 1999. **Fundamento de Tecnología de Productos Fitoerapéuticos.** CITED. pp 101-107.
- Senatore, F. 2000. **Aceites Esenciales, Proveniencia, Extracción y Análisis Químico.** Ed. EMSI ROMA. Primera Edición. Italia. pp 365-377, 397-403.
- Valiente Antonio-Barderas. **Historia de la destilación.** La web de kkimic 2002.
- Tomoyuki Ohno , Masakazu Kita , Yoshio Yamaoka , Shigeyoshi Imamura, Toshiro Yamamoto , Shoji Mitsufuji , Tadashi Kodama , Kei Kashima and Jiro Imanishi. 2003. **Antimicrobial Activity of Essential Oils against *Helicobacter pylori*.** Helicobacter. Vol. 8 (3) 2003: pp 207-215.
- Aceites esenciales.** En línea: <<http://www.humboldt.org.co/obio/simbio/documentos/Tendencia%20mercado%20AE.pdf>> Consulta: 21 de septiembre del 2009.
- Comercio de aceites esenciales.** En línea: <<http://www.corpei.org/contenido.ks?categoriald=5494&categoriald=5494>>. Consulta: 9 de octubre del 2009
- Fundación Chankup, **Plan Comercial y Plan de Negocios**