



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE PUREZA DEL ACETTE
ESENCIAL DE NARANJA**

**TRABAJO ESCRITO VIA CURSOS
DE EDUCACION CONTINUA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A :
MARIA ELENA CABRERA SANCHEZ**



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

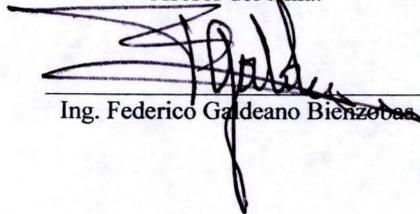
Jurado asignado:

Presidente	Prof. Federico Galdeano Bienzobas
Vocal	Prof. Marcos Francisco Báez Fernández
Secretario	Prof. Hugo Rubén Carreño Ortiz
1er. Suplente	Prof. María de Lourdes Gomez Ríos
2º. Suplente	Prof. Zoila Nieto Villalobos

Sitio en donde se desarrolló el tema:

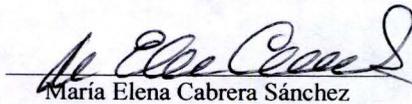
Facultad de Química, Educación Continua
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



Ing. Federico Galdeano Bienzobas

Sustentante:



María Elena Cabrera Sánchez

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: María Elena Cabrera Sánchez
FECHA: 06 / Febrero / 2004
FIRMA: Me Elena Cabrera S

INDICE

	página
1. Introducción	1
2. Generalidades	3
2.1 Naranja dulce	3
2.2 Características de la naranja	4
2.3 Clasificación	5
2.4 Estructura de la naranja	7
2.5 Usos principales	8
3. Aceite Esencial de Naranja	9
3.1 Expresión	9
3.2 Destilados por vapor	11
3.3 Clasificación de los aceites	15
3.4 Ventajas y desventajas	17
4. Monoterpenos y Sesquiterpenos	18
5. Composición Química del aceite	20
6. Examen y análisis del aceite esencial de naranja	21
7. Diversos Adulterantes	26
8. Almacenamiento del Aceite	29
9. Discusión	30
10. Conclusiones	32
11. Bibliografía	33

1. INTRODUCCION

Como aceite esencial se conoce a la sustancia casi siempre líquida, oleosa, volátil, generalmente insaponificable, sensible a la luz y a las temperaturas extremas, posee color y se obtiene de las diferentes partes de una planta (hojas, raíces, flores, semillas y frutos) por algún método físico de extracción. Los aceites esenciales representan la fracción aromática más importante del vegetal y se usan en concentraciones que van de 0.01% a 0.1% para aromatizar diversos alimentos, bebidas o perfumes, debido a que se perciben aún en concentraciones muy bajas.

Se les llama aceites por su apariencia física y consistencia que es bastante parecida a los aceites grasos, pero se distinguen de ellos porque volatilizan fácilmente sin dejar huellas grasosas.

Están provistos de olor y sabor fuerte, generalmente agradables: se dice que son mensajeros químicos, cuyos receptores son las células olfativas de la nariz y las papilas gustativas de la lengua.

Se extraen de las plantas y frutas para diferentes métodos, tales como: destilación por arrastre con vapor, extracción con solventes orgánicos, extracción con grasas frías o calientes y por expresión en frío.

Aunque los aceites esenciales se conocen desde la antigüedad, no es hasta finales de la última centuria que una gran parte de sus compuestos químicos han sido identificados y cuantificados.

Los componentes identificados se pueden clasificar en cuatro grupos principales: compuestos terpénicos, compuestos alifáticos, compuestos oxigenados y residuos no volátiles.

Los aceites esenciales de cítricos son aislados de la corteza de la fruta, mediante procesos de destilación o por expresión, siendo este último el más empleado. Está formado por una gran cantidad de compuestos

volátiles y también contiene pequeñas cantidades de compuestos no volátiles tales como ceras y tirocumarinas.

Los hidrocarburos térpenicos, que se encuentran en todos los aceites esenciales contribuyen muy poco a los perfiles de olor y sabor. Su presencia crea serios problemas a causa de insolubilidad en soluciones acuosas y alcohólicas, oxidación en presencia del oxígeno y resinificación, que causan el deterioro del olor y el sabor.

Los aceites esenciales de la corteza de la naranja tienen alrededor de un 95% de hidrocarburos monoterpénicos (generalmente d-limoneno), el sabor y olor característico del aceite se debe fundamentalmente a los derivados oxigenados de los compuestos terpénicos y a los compuestos alifáticos, predominantemente los compuestos carbonílicos y los ésteres. La composición química y las propiedades sensoriales del aceite esencial de naranja difieren de acuerdo al lugar de origen, etapa de cosecha, clima y métodos de extracción.

2. GENERALIDADES

Naranja. Nombre común de un cítrico que producen diversos árboles. Entre las variedades más comunes cabe citar las naranjas amarga y dulce y la mandarina. El fruto es un hesperidio, que es una variante de la baya. Consta de varios carpelos o gajos fáciles de separar, cada uno de los cuales contiene una pulpa, de color variable entre el anaranjado y el rojo, jugosa y succulenta, varias semillas y numerosas células jugosas cubiertas por un exocarpo coriáceo o cáscara de color anaranjado cuyo interior es blanco, que contiene numerosas glándulas llenas de aceites esenciales.

De la naranja se extraen tres aceites esenciales: esencia de naranja, que se obtiene de la cáscara del fruto y se usa sobre todo como agente aromatizante; petigrain, que se obtiene de las hojas y ramillas y se usa en perfumería; y esencia de neroli, extraída de las flores y usada como aromatizante y en perfumería. (3)

2.1 Naranja dulce

La naranja dulce, *Citrus sinensis*. Osbeck, es probablemente nativa del sudeste de Asia, más específicamente de la India nororiental y Pakistán o quizás más probablemente, del sur de China e Indo-China.

La ruta por la cual esta deliciosa fruta, la más importante de todos los cítricos, alcanzó en Europa es difícil de rastrear. Swingle, el eminente cítrólogo, cree altamente probable que las variedades superiores de la naranja dulce, tales como las que ahora cultivamos, primero fueron traídas desde el sur de China, por los portugueses, cerca de 1520, brevemente después que ocuparan el Macao, cerca de Hong

kong, donde se desarrollaron muchas opciones de variedades de las naranjas dulces.

La fecha de introducción de la naranja dulce a California, otro gran productor de naranja, podría propiamente ser considerada como 1769, cuando se estableció la primera misión en San Diego. Los colonos portugueses trajeron la naranja dulce a Brasil, y los misioneros Españoles la transportaron a Paraguay donde el árbol se plantó extensivamente y escapó el cultivo, desarrollándose por lo tanto semi-silvestre sobre muchas secciones de Sur América. (2)

2.2 Características generales de la Naranja

De la naranja dulce se conocen y cultivan numerosas variedades, entre las que destacan: Blanca o Comuna; Sanguínea; Oval Corriente; Verna; Washington Navel, Cadenera sin huesos; Valencia Temprana y Tardía; Fina o Fineta; Palermo Bitter; Hamlin; California; Jaffa Shamoutis. (1)

El principal país productor de naranjas es Brasil, seguido de Estados Unidos, México, España, Italia, China, India, Egipto, Israel, Marruecos y Argentina. Una parte de la producción se vende en forma de fruto entero; el resto se usa para elaborar jugo congelado y envasado, extractos y conservas. (3)

De las variedades anteriores, en México sólo se producen la Valencia y la Washington Navel, existiendo además las variedades locales denominadas Criolla, San Miguel y Mineola. (1)

2.3 Clasificación por apariencia

Por la forma y peculiaridades del fruto en sí, se clasifican únicamente en tres grupos:

- a) frutos redondos o normales
- b) frutos anormales o con ombligo
- c) sanguínea, con pulpa o líneas rojas.

Clasificación por Época de Cosecha

Relacionada con la época de maduración, la naranja se clasifica en: temprana, de media estación y tardía. (1)

Estacionalidad de la cosecha de la naranja en los principales países productores

La producción mundial de cítricos está localizada en unos cuantos países, los cuales tienen características ecológicas similares en las zonas productoras tales como:

- a) Una temperatura con límite inferior de 4°C. en invierno, y entre 21 y 24 °C., en verano. En las regiones tropicales y subtropicales, la naranja puede resistir temperaturas hasta 49 °C.
- b) Un régimen pluvial que oscile entre 420 y 1564 milímetros anuales. Sin embargo, en algunas áreas existen huertos de riego.
- c) suelos no alcalinos, con un buen drenaje y un suministro de agua satisfactorio.

Es difícil que las características mencionadas se presenten juntas; por ello; la producción mundial de naranja se concentra en un pequeño número de países y, dentro de éstos, sobresalen las regiones siguientes:

California, Florida, Arizona y Texas en E U A

El sureste de Brasil

La región sur del Japón

La costa mediterránea española

La costa del Golfo y una pequeña área de la región noroeste de México

El sureste de la Península Itálica frente a Sicilia

La parte central y norte de Argentina

La mayor parte del territorio de Israel

En México se cosecha la naranja durante todo el año. Sin embargo, dentro del ciclo productivo se tienen fuertes variaciones, las cuales dan lugar a que la cosecha se vea más acentuada en algunos meses que en otros, lo que hace que se identifiquen claramente las temporadas máximas, media y mínima. Los meses que abarca esta temporada son:

Cosecha máxima: septiembre a diciembre

Cosecha media: enero y febrero

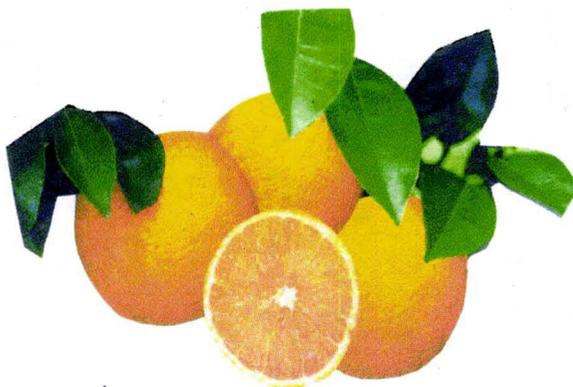
Cosecha mínima: marzo a junio (5)

2.4 Estructura de la naranja

La cáscara de una naranja consiste de una porción exterior coloreada –el flavedo– y una capa interior blanca y esponjosa –el albedo–. Debajo del albedo están los segmentos pulposos de la naranja que contienen el jugo y las semillas. Estos segmentos están separados por membranas fibrosas. En el centro hay un núcleo medular, alrededor del cual se concentran la mayoría de las semillas.

La médula y las membranas se conocen como el “rag” (bagazo).

El flavedo contiene aceite de cáscara de naranja cuya presencia es deseada en el jugo en cantidades limitadas. El albedo, el “rag”, la pulpa y las semillas tienen componentes amargos que producen jugo amargo si se exprime la naranja excesivamente. Las diferentes partes de la naranja contienen compuestos saborizantes volátiles, azúcares, enzimas, ácidos, proteínas, grasas, pigmentos y vitaminas. La combinación que de éstos se va a dar al jugo depende de la especie de la naranja, las condiciones de cultivo, el grado de madurez, y el método usado para exprimir o extraer el jugo. (7)



Estructura de la naranja: epicarpio e hipodermo (flavedo), mesocarpio (albedo), cáscara exterior, semillas, placenta central (núcleo), pared locular, lóculos (segmentos).

2.5 Usos principales

La naranja es el cítrico más apreciado y de mayor consumo mundial. Los usos principales a que se destina son: como fruto fresco; jugo natural ya sea obtenido de la pasteurización rápida, por congelación, por alto vacío, o por baja temperatura; concentrado en polvo; conservación en gajos por medio de calor, o congelación; pulpa para alimentación del ganado; melazas cítricas naturales y concentradas; alcohol; aceites esenciales; aceite de semilla; ácido cítrico; levaduras enzimáticas para clarificación del jugo (pectasa); pectina; mermelada; jaleas; confitado de la corteza y conservación en salmuera. Otro producto muy importante que se obtiene de la industrialización de la naranja es el concentrado para la industria embotelladora de refrescos. (8)

3. ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

La composición química del aceite esencial de naranja es bastante compleja, varía durante el día y a través del año; de una especie a otra, de la tierra e incluso del clima.

Muchos factores influyen sobre la composición del aceite esencial de naranja, entre ellos figuran:

- CONDICIONES GEOBOTANICAS DEL MEDIO (Clima, altitud, tipo de suelo, cantidad de lluvias, etc.)
- METODO DE CULTIVO (Uso de fertilizantes, abono, pesticidas, otros químicos, etc.)
- EPOCA DE RECOLECCION Y PARTE DE LA PLANTA
- MODO DE MANEJO Y ALMACENAMIENTO DEL MATERIAL VEGETAL
- METODO DE OBTENCION DEL ACEITE (Destilación, maceración, prensado, extracción con solventes, extracción con fluidos supercríticos, etc.)
- EDAD DE LA PLANTA Y ESTADO FENOLOGICO

La extracción del aceite esencial se realiza por dos métodos principalmente, por simple expresión o presión, como en el caso del aceite de naranja y por destilación con vapor o con agua. (5)

3.1 Expresión

Este método generalmente se usa para cítricos, limones, naranjas cuyos aceites esenciales son muy sensibles a la temperatura y al oxígeno, por lo que sólo toleran un exprimido mecánico. En el transcurso de esta operación el aceite esencial que se encuentra en la cáscara de la naranja, se obtiene al exprimir dicha cáscara; en estas condiciones, el producto no se expone a temperaturas elevadas, no se daña y se logra un

líquido con características sensoriales más representativas de la materia prima correspondiente aunque por lo general, la esencia que se obtiene es turbia debido al agua que contiene en suspensión, pero puede ser purificada, ya sea por destilación, por filtración o por decantación. En este último caso, se deja reposar la esencia para facilitar la separación del agua. Finalmente es importante protegerla contra el aire.

La composición química del aceite se caracteriza por tener altas concentraciones de terpenos y una cantidad baja de derivados oxigenados que son realmente los responsables del aroma. Es muy importante eliminar los terpenos insaturados, que son oxidables y que de otra manera se podrían alterar fácilmente con lo cual se dañaría completamente el aceite. (9)

El aceite de naranja dulce expresado es un líquido de naranja amarillo pálido a naranja oscuro o naranja verde olivo, ocasionalmente naranja pálido de color móvil la cual tiene un olor y sabor de fruta aldehídica dulce, ligero y fresco, distintamente recordativo del olor de una cáscara de naranja dulce rascada. Los aceites expresados a máquina son generalmente mas ligeros en color, los aceites prensados a mano son usualmente mas oscuros (pero no siempre).

El aceite de naranja dulce expresado, se usa principalmente en los sabores, a menudo en la forma de un aceite concentrado, aceite desterpenado, o desesquiterpenado.

Muchos de estos aceites pueden causar dificultades como:

- 1) Deterioración y ranciedad (sabor agrio)
- 2) Blanqueo del sabor debido a la formación de peróxidos de monoterpenos.
- 3) Una formación no atractiva de un "anillo de aceite" en el cuello de la botella de las bebidas carbonatadas debido a la escasa solubilidad y baja gravedad específica de los monoterpenos. (9)

3.2 Aceites de la naranja destilados por vapor

Se ha observado que la cáscara no produce todo su aceite esencial a presión. El residuo de la presión es por los tantos destilados a vapor, y se obtienen grandes cantidades de aceite. En el caso de las naranjas, la proporción de los aceites destilados por este proceso aun es más alta.

Los aceites de naranja destilados a vapor de este modo se han vuelto de considerable importancia. Son valuados más bajo que los aceites prensados en frío y por lo tanto encuentran una aplicación donde puede ser un obstáculo un precio más alto de los aceites prensados. Los aceites de naranja destilados a vapor no solo se usan en la labor de saborizante, sino también para el perfume-del jabón. (2)

Producción de Aceite Expresado

Cuando se agotan completamente por destilación de vapor las cáscaras desmenuzadas de 1 tonelada de naranja dulce producen desde 11 hasta 15 libras de aceite. En el caso de prensar en frío, la producción del aceite siempre será menor puesto que una parte del aceite permanece en la cáscara. La producción del aceite depende de varios factores, tales como la madurez, y la condición de la fruta, el método de expresión, el tipo de máquinas usadas, etc. De este modo la producción de aceite por tonelada de fruta podría variar desde $\frac{1}{2}$ hasta 8 libras. Comparado con las naranjas de Florida, la fruta de California parece contener ligeramente mas aceite.

Se dice que después de una severa helada de la fruta, el prensar en frío produce hasta 50% más de aceite que lo que produciría la fruta ileña.

Aun no ha sido explicado, si esto es debido a la ruptura de las paredes de la célula por la helada, o al hecho que durante un período de tiempo

frío la fruta desarrolla mas aceite, como protección contra el daño de la helada.

Bartholomew y Sinclair han encontrado que la producción de aceite volátil por área de unidad de la cáscara de la naranja Valencia muestra muy poco cambio desde el tiempo que la fruta esta a medio desarrollo hasta que madura, pero la producción de fruta incrementa en proporción hasta el incremento en el área de superficie de la cáscara. Después de la maduración, el contenido de aceite de la cáscara parece estar dirigido más por el clima y condiciones fisiológicas que por algún cambio en el área de superficie de la fruta. De este modo, el contenido del aceite de la cáscara de Valencia y Navel es mas alto en el interior de las frutas, y progresivamente mas bajo en aquellas desarrolladas mas cerca de la costa. Las frutas grandes producen mas aceite que las frutas pequeñas cuando se expreso como producción por área de superficie.

Obviamente, la evaporación de residuo del aceite depende en el tipo de prensas usadas para la extracción del aceite y en la longitud de tiempo del aceite que se permite para permanecer a temperatura en frío para la precipitación de las ceras. (2)

TABLA 1

Características Fisicoquímicas del aceite esencial de naranja

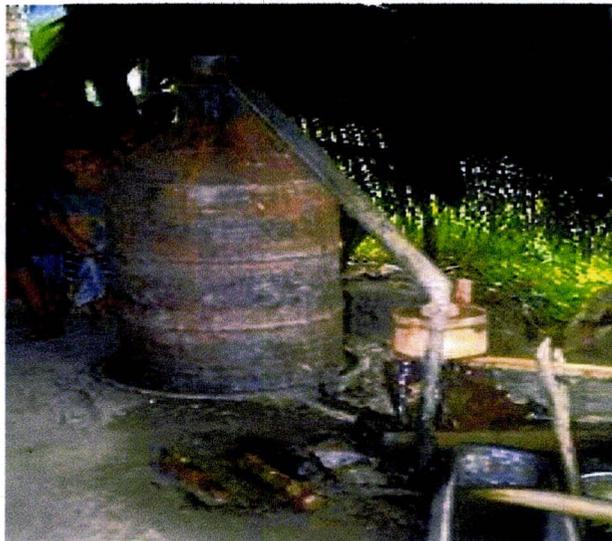
PARAMETROS	RANGOS
Gravedad Específica a 25°/25°C	0.8540 - 0.8700
Rotación óptica a 25°C	+79° - +89°
Índice de refracción a 20°C	1.4740 - 1.4820
Residuo a la evaporación (contenido de aldehído, calculado como decil aldehído)	3.5 a 5.5% ocasionalmente mayor al 7%
Color	Naranja a naranja rojizo

Los datos de la siguiente tabla están basados en el análisis, llevado a cabo en los laboratorios de Fritzsche Brothers Inc., New York, de muchos cientos de libras de aceites prensados en frío de California. (2)

DIFERENTES TIPOS DE DESTILADORES



Expresión en frío de cítricos



Destilador rustico de cítricos

3.3 Clasificación de los aceites

Las propiedades físicas y químicas del aceite esencial de naranja se pueden modificar mediante la eliminación parcial o total de los compuestos terpenicos, para la cual se emplean diferentes métodos, entre los que se encuentran: la destilación fraccionada al vacío, extracción líquido-líquido, en la que se emplean diferentes variantes que incluye el uso de dos solventes inmiscibles y por técnicas cromatográficas empleando vehículos de adsorción como el gel de sílice.

Los perfiles de olor y sabor del aceite a los que se les ha extraído una parte de los compuestos terpenicos difieren de los aceites originales y carecen de las características frescas. (6)

De la remoción de los compuestos terpenicos resulta una mayor concentración de los compuestos oxigenados, mayor fortaleza del sabor y una larga vida del aceite.

De acuerdo a la cantidad de terpenos que se eliminan, surgen tres tipos de aceites esenciales:

Aceite desterpenado: Cuando se han separado todos los hidrocarburos monoterpenicos.

Aceite desesquiterpenado: Cuando se eliminan totalmente los hidrocarburos, tanto los monoterpenos como los sesquiterpenos. En este tipo de aceite quedan solo los compuestos oxigenados.

Aceite esencial concentrado: Cuando se separa sólo una parte de los hidrocarburos monoterpenicos. De acuerdo al factor de concentración se denominan como "aceites X concentrados". Por ejemplo si la concentración es de 2, se dice "aceite 2X concentrado". (4)

3.4 Ventajas y desventajas de los aceites concentrados y destemperados

La eliminación parcial o total de los hidrocarburos terpénicos en los aceites esenciales induce un cambio de sus propiedades físicas y químicas que hace que estos sean preferidos sobre los aceites naturales para determinados productos de la industria de perfumería y de aromas. Presentan las siguientes ventajas:

- ↓ Aumenta la fortaleza del sabor, ya que al eliminar los hidrocarburos o una parte de ellos, aumenta la concentración de los compuestos oxigenados, que son los máximos responsables del valor gustativo y olfativo de los aceites.
- ↓ Los aceites son más estables, pues el contenido de hidrocarburos terpénicos es menor y esto hace que las reacciones de oxidación y resinificación se retarden y aumente el tiempo de vida útil.
- ↓ Los hidrocarburos monoterpénicos que se extraen de los aceites se emplean como materia prima en la fabricación de perfumes baratos, jabones, caramelos, sustitutos del aceite de trementina etc. También se emplean en la síntesis de productos más valiosos. Del limoneno se puede sintetizar carvona, acetato de bergamilo, acetato de terpenilo, etc., muy empleados en la formulación de perfumes y de aromas similares a los naturales.
- ↓ Aumenta la solubilidad de los aceites en soluciones acuosas y alcohólicas de baja graduación lo que resulta muy ventajoso para la preparación de bebidas refrescantes, bebidas cítricas transparentes y turbias, refrescos sin o ligeros de azúcar, bebidas con leche, caramelos y bombones. Su solubilidad también es aprovechada para la preparación de jarabes farmacéuticos.
- ↓ La estabilidad también constituye una buena cualidad, para su empleo en la preparación de aromas en polvo para alimentos que se comercializan como mezclas secas, ya que éstos son polvos muy finos

y por lo tanto tienen una gran superficie de exposición al aire que favorece la oxidación del aroma. Debido a esto se requieren sabores con bajo potencial de oxidación. (8)

Por otra parte, los aceites desterpenados, concentrados y desesquiterpenados tienen algunas desventajas:

- ↓ Su olor y sabor difiere del aceite natural a causa de la separación de los hidrocarburos terpénicos que aunque su aporte al valor aromático es pequeño comparado con el de los compuestos oxigenados, influye en alguna medida, fundamentalmente en la frescura, característica de la fruta.
- ↓ Si no se emplean métodos adecuados para la separación de los terpenos, el aceite sufre daños químicos y físicos que repercuten en las características organolépticas del aceite.

La separación de los hidrocarburos terpénicos de un aceite esencial requiere de un proceso especial que depende fundamentalmente de la composición de dicho aceite, del grado de separación, del uso que se le quiere dar, etc. Los métodos más empleados son: destilación fraccionada a vacío, procesos con solventes y por cromatografía de columna y extracción con fluidos supercríticos. (8)

4. MONOTERPENOS Y SESQUITERPENOS

Los monoterpenos y sesquiterpenos son terpenos de 10 y 15 átomos de carbono derivados biosintéticamente del geranilpirofosfato (GPP) y farnesilpirofosfato (FPP) respectivamente.

De acuerdo a su estructura se les clasifica según el número de ciclos como acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, etc.

Si bien la composición química del aceite es muy variada, todos ellos poseen varias propiedades físicas en común, por ejemplo; tienen alto índice de refracción, son óptimamente activos, etc.

Prácticamente todos los aceites esenciales consisten en mezclas de productos químicos que a menudo muy complejas. En su mayoría están constituidos por terpenos, que son hidrocarburos cuya fórmula es $C_{12}H_{16}$.

Los terpenos más comunes son el limoneno y el pineno. Estos terpenos se oxidan naturalmente, por lo que muchas veces es necesario separarlos, obteniendo un producto de mayor valor que se conoce como aceite esencial destilado. Su composición exacta se puede obtener mediante una cromatografía gaseosa. Es muy importante conocer ésta para los efectos de poder fijar precio al producto, ya que este varía según su composición química. (9)

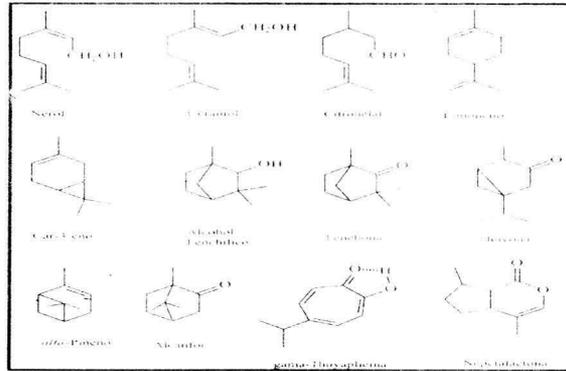


Figura 6. Ejemplos de monoterpenos

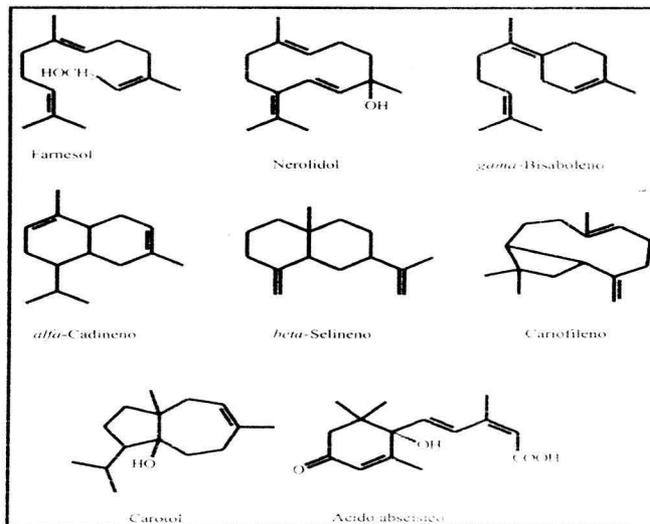


Figura 7. Ejemplos de sesquiterpenos

Tabla 2

5. COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE NARANJA DULCE

COMPUESTO	%	COMPUESTO	%
Hexanal	t	α -terpineol	0.93
hexanol	0.09	cis-piperitol	0.06
tricyclene	t	decanal	0.02
α -thujene	0.34	trans-piperitol	0.16
α -pinene	1.59	citronellol	0.13
α -fenchene	0.01	nerol	0.13
camphene	0.04	neral	1.04
sabinene	40.66	geraniol	0.16
β -pinene	1.87	linalyl acetate	0.10
6-methyl-5-hepten-2-one	0.08	geranial	1.37
myrcene	3.49	thymol	0.02
octanal	t	methyl geranate	0.04
α -phellandrene	0.37	citronellyl acetate	0.03
δ -3-carene	4.45	neryl acetate	0.04
α -terpinene	1.16	geranyl acetate	0.04
o-cymene	0.03	β -elemene	0.49
p-cymene	0.76	methyl N-methyl	-
limonene	2.90	anthranilate	t
β -phellandrene	0.65	cis- α -bergamotene	t
(Z)- β -ocimene	0.22	β -caryophyllene	0.28
(E)- β -ocimene	6.14	(Z)- β -farnesene	0.07
γ -terpinene	2.43	α -humelene	0.15
cis-sabinene hydrate	0.06	β -santalene	-
cis-linalol oxide	0.01	valencene	t
p-mentha	0.15	α -selinene	t
terpinolene	1.32	bicyclogermacrene	0.05
linalol	15.12	(E,E)- α -farnesene	0.01
nonanal	t	(E)-nerolidol	0.04
cis-p-menth-2-en-1-ol	0.25	(z)-3-hexenyl benzoate	t
trans-p-meth-2-en-1-ol	0.22	caryophyllene oxide	0.04
citronellal	0.47	β -sinensal	1.38
terpinen-4-ol	7.33	α -sinensal	0.27
p-cymen-8-ol	0.04		

t= trazas (<0.01 %)

Datos tomados de la Revista Perfumer & flavorist may/june 2003

6. EXAMEN Y ANALISIS DEL ACEITE DE NARANJA DULCE

El químico del aceite esencial de naranja requiere la capacidad del cuidado analítico, un sentido del olor y sabor altamente desarrollados, se debe tener suficiente antecedente químico y experiencia para ser capaz de interpretar los resultados del análisis.

La adulteración cruda de los aceites ha disminuido considerablemente, a causa del cuidado del control analítico. Un tipo mucho más riesgoso y común de adulteración es la adición de materiales que no afectan las propiedades fisicoquímicas de un aceite. A menudo los materiales que se añaden son constituyentes normales del aceite: materiales que se obtienen como subproductos, aislados de otros aceites, o sintéticos. Es en casos tales como estos que un sentido del olor y sabor bien desarrollado prueba el inmenso valor. Aquí es importante para el químico saber que adulterantes se esperan. Las pruebas organolépticas, junto con los análisis fisicoquímicos, también son de gran importancia en la evaluación de la calidad de aceites no adulterados.

Un estudio de olor, y en algunos casos del sabor, ayuda materialmente en la detección de la adulteración y en el juicio de la calidad. Las pruebas organolépticas son probablemente el único método satisfactorio, de este modo lejos del desarrollo, del detector quemante, piroleñoso "por señales" resultando desde la destilación impropia, y de detección de corrupción ligera en ciertos aceites, como por ejemplo los aceites cítricos. También de gran importancia es la determinación de las propiedades físicas y químicas del aceite. La gravedad específica, la rotación óptica, la solubilidad en el alcohol diluido, y el índice de refracción se deben determinar como una materia de rutina. Otras pruebas especiales también van a ser llevadas a cabo, dependiendo del material bajo consideración (ejemplo, contenido de éster, determinación total de alcohol, punto de congelación, evaporación de residuo).

Comparando estas figuras analíticas con resultados de análisis previos y con datos publicados en la literatura, se puede obtener una indicación de la pureza y calidad del aceite. (2)

Gravedad Específica. La gravedad específica es un criterio importante de la calidad y pureza del aceite. De todas las propiedades fisicoquímicas, se han reportado más frecuentemente en la literatura la gravedad específica. Los valores para los aceites esenciales varían entre los límites de 0.969 y 1.188 a 15°, en general la gravedad es menos de 1.000. La gravedad específica de un aceite esencial a 15°/15° puede ser definida como la porción del peso de un volumen dado de aceite a 15° hacia el peso de un volumen igual de agua a 15°. (2)

Rotación óptica. Muchos aceites cuando se colocan en un haz de luz polarizada poseen la prioridad de rotar el plano de la polarización hacia la derecha (dextro rotatorio), o hacia la izquierda (levo rotatorio). La magnitud de la actividad óptica de un aceite se determina por un polarímetro y se mide en grados de rotación.

En ángulo de rotación depende de la naturaleza del líquido, la longitud de la columna a través de la cual pasa la luz, la longitud de onda de la luz usada, y la temperatura.

Ambos grados de rotación y su dirección son importantes como criterios de pureza. (2)

Índice de Refracción. Cuando un haz de luz que se propaga por un medio ingresa a otro distinto, una parte del haz se refleja mientras que la otra sufre una refracción, que consiste en el cambio de dirección del haz. Para esto se utiliza el llamado índice de refracción del material, que nos servirá para calcular la diferencia entre el ángulo de incidencia y el de refracción del haz (antes y después de ingresar al nuevo material).

Los refractómetros ofrecen un método rápido y conveniente para la determinación de esta constante física. El tipo Abbé, con un rango de 1.3 a 1.7, se recomienda para el análisis de rutina de los aceites esenciales. (2)

Solubilidad. Solubilidad al alcohol. Desde que muchos aceites esenciales son solo ligeramente solubles en agua y son miscibles con el alcohol absoluto, es posible determinar la cantidad de volúmenes que diluyen el alcohol requerido para la solubilidad completa de un volumen de aceite. La determinación de tal solubilidad es una ayuda conveniente y rápida en la evaluación de la calidad de un aceite. En general, los aceites ricos en constituyentes oxigenados son más de buena gana solubles en alcohol diluido que los aceites ricos en terpenos. (2)

Evaporación de Residuo. Un importante criterio de pureza es la evaporación de residuo, ejemplo el porcentaje del aceite el cual no es volátil a los 100°.

Una determinación de la evaporación de residuo es de valor especial en el caso de los aceites de naranja, un bajo valor para un aceite expresado sugiere la posibilidad de la adición de terpenos, u otros constituyentes volátiles; un alto valor podría indicar la adición de materiales exteriores, tal como la colofonia, aceites fijos, o altos sesquiterpenos de ebullición.

En el caso de los aceites rectificadas tal como la trementina, un alto valor podría indicar irregular o falta de rectificación, o polimerización debido al envejecimiento o almacenaje impropio. En el caso de ciertos sólidos, tal como el alcanfor, timol, o mentol, una alta evaporación de residuo indicara purificación insuficiente. (2)

Caracterización espectral. Prácticamente todos los aceites esenciales consisten en mezclas de productos químicos que a menudo son muy

complejas. En su mayoría están constituidos por terpenos, los más comunes con el limoneno y el pineno. Su composición exacta se puede obtener mediante una cromatografía gaseosa y los espectros de masas.

Esta última técnica gracias al desarrollo reciente de columnas capilares de alta resolución, permite analizar mezclas complejas presentes en aceites esenciales, e identificar los componentes a partir de los tiempos de retención de Kovats (Ik). Estos valores son característicos para cada componente y existen bases de datos con los índices de muchos componentes de aceites esenciales. (6)

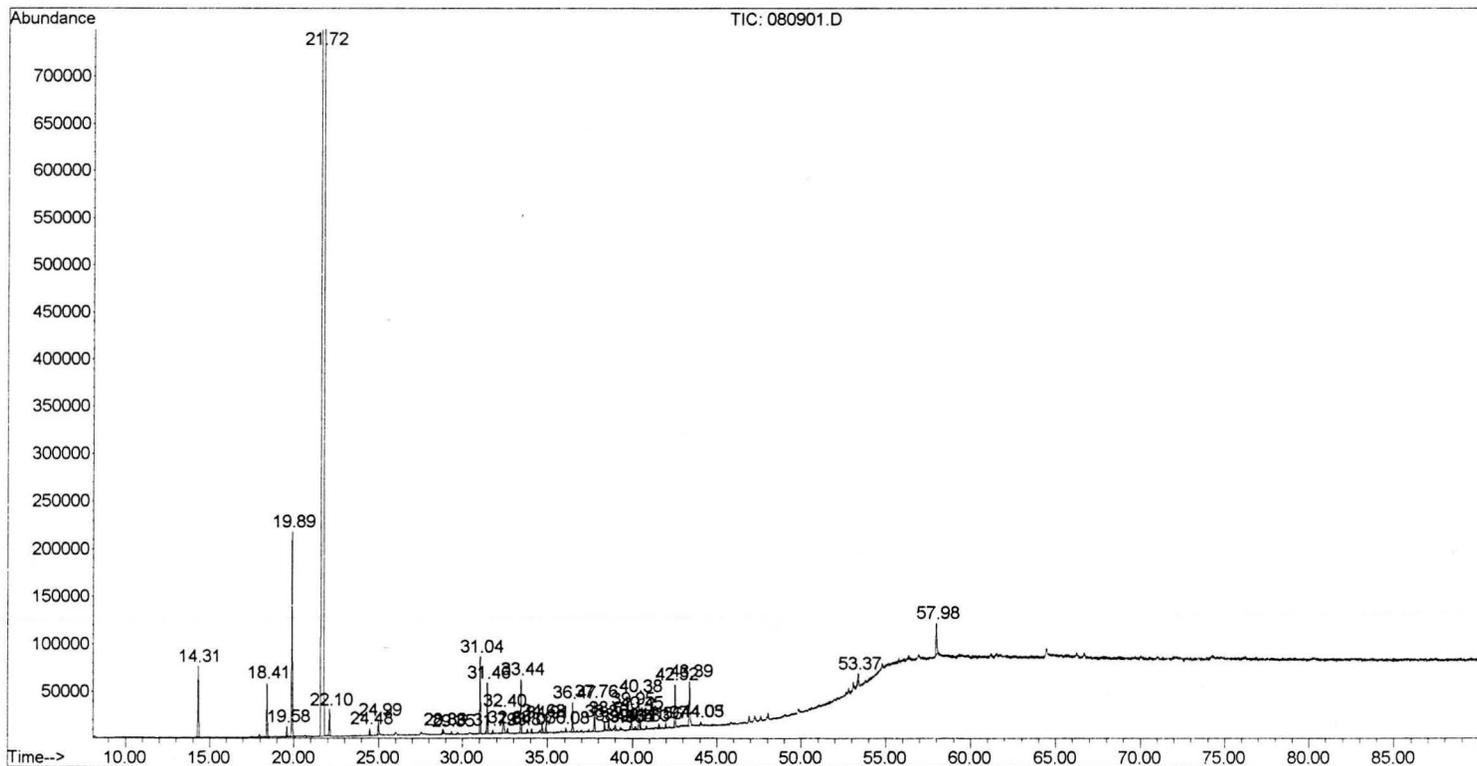
Espectrometría de masas. Actualmente existen bases de datos que contienen información y espectros de masas de los componentes mono y sesquiterpenoides de aceites esenciales. Estas bases de datos ya están disponibles en muchos instrumentos comerciales de análisis como cromatógrafos de gases acoplados a espectrómetros de masas. (6)

El siguiente cromatograma nos proporciona información de los compuestos químicos presentes en la esencia de naranja (*Citrus Sinesis L.*), los cuales al realizar una comparación con la literatura se encuentran presentes:

methane	toluene	α -terpinene
hexane	o,xylene	γ -terpinene
cyclohexane	m. or p. xylene	δ -3-carene
methylcyclopentane	biphenyl	myrcene
2-methylpentane	p. cymene	limonene
3-methylpentane	α -thujene	α -phellandrene
benzene	α -pinene	β -phellandrene
ethyl benzene	β -pinene	terpinolene
caryophyllene	terpinen-4-ol	methyl butyrate
valencene	carveol	

methanol	trans-carveol	methyl hexanoate
ethanol	acetaldehyde	octyl acetate
propanol	propionaldehyde	octyl butyrate
2-methyl propanol	butanal	octyl isovalerate
butanol	2-methyl butanal	α -terpenyl formate
3-methyl-1-butanol	hexanal	α -terpenyl acetate
isobutanol	3-ethoxyhexanal	linalyl acetate
2-butanol	octanal	citronellyl butyrate
pentanol	nonanal	methyl anthranilate
isopentanol	decanal	diethyl carbonate
2-pentanol	undecanal	formic acid
hexanol	trans-2-pentenal	acetic acid
isohexanol	2-hexenal	propionic acid
heptanol	2-octenal	butyric acid
octanol	benzaldehyde	valeric acid
nonanol	geranial	isovaleric acid
2-nonanol	neral	hexanoic acid
decanol	citronella	octanoic acid
2-methyl-3-buten-2-ol	perillaldehyde	acetone
penten-3-ol	furfural	ethyl vinyl ketone
trans-2-hexen-1-ol	ethyl formate	methyl ethyl ketone
cis-3-hexen-1-ol	ethyl acetate	carvone
methyl heptenol	ethyl propionate	piperitenone
3-hepten-1-ol	ethyl butyrate	γ -decanolactone
linalool	ethyl isobutyrate	ethyl sec. buthyl ether
nerol	ethyl hexanoate	trans-limonene oxide
geraniol	ethyl 3-hydroxyhexanoate	cis-linalool oxide
citronello	ethyl octanoate	hydrogen sulphide
α -terpineol	ethyl decanoate	

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\SEPT\080901.D
Operator : Silvia Sanchez
Acquired : 8 Sep 2003 14:13 using AcqMethod TDM-FRA
Instrument : Instrumen
Sample Name: Aceite de Naranja California
Misc Info : Takusa
Vial Number: 1



7. DIVERSOS ADULTERANTES

a) Detección del petróleo y aceite mineral

Los hidrocarburos parafínicos saturados, encontrados en los aceites de petróleo, son químicamente muy inertes; no son destruidos emitiendo vapores de ácido sulfúrico. Una prueba del sabor a menudo demostrara el valor para la detección del querosén. La adición de las fracciones de petróleo a un aceite causa una rebaja de la gravedad específica, índice y rotación óptica. Usualmente es afectada la solubilidad del aceite; esta es la base de la bien conocida *Prueba de Schimmel*.

b) Detección de la colofonia

En la prueba para la colofonia como un adulterante en los aceites, se deben tener en mente las siguientes propiedades de esta substancia. Es un material no volátil, y en consecuencia se puede concentrar en el residuo por destilación del aceite bajo vacío o a presión atmosférica; también se encuentra en el residuo de evaporación. La colofonia consiste principalmente de ácidos complejos y, por lo tanto, incrementara el número ácido de un aceite o del residuo de la evaporación si tal residuo normalmente consiste de ésteres sólidos o parafinas; es específicamente de importancia en el caso de los aceites de naranja.

c) Detección de acetato de terpenyl

La adición de ésteres como el acetato de terpenyl es saponificable (tal como el acetato de linalyl). Bajo condiciones estándares el acetato de linalyl es completamente saponificable en un período de 30 minutos; el acetato de terpenyl requiere cerca de 2 horas. De aquí que, una

diferencia apreciable entre las cantidades del éster determinadas después del calentamiento por 30 minutos y por 1 hora (o 2 horas) indica la presencia de ciertos ésteres extraños, tal como el acetato de terpenyl en los aceites que contienen solo ésteres saponificables. (2)

d) Detección del aceite de trementina

La adición del aceite de trementina como adulterante generalmente reduce la gravedad específica y afecta la solubilidad y rotación óptica de los aceites esenciales. Su presencia se puede demostrar en los aceites los cuales no contienen pineno como un constituyente natural por la separación e identificación de α -pineno, el principal constituyente de los aceites de trementina.

El punto de ebullición del α -pineno es mas bajo que muchos de los terpenos y constituyentes oxigenados encontrados en los aceites esenciales. Por consiguiente, en la prueba para la presencia de pineno es habitual fraccionar el aceite, recolectando el primer 10%, o mejor la destilación que viene por debajo de los 160° a presión atmosférica.

e) Detección de ésteres de alta ebullición

Los ésteres relativamente inoloros frecuentemente se añaden a los aceites esenciales para incrementar el contenido aparente del éster. Afortunadamente, muchos ésteres tienen alta ebullición y permiten la fácil separación. El mejor método general para la detección de tales ésteres añadidos es separar los ácidos e identificarlos

f) Detección de acetinos

Los esterios de ácido acético de glicerina son ocasionalmente empleados como adulterantes para incrementar el aparente contenido del éster.

g) Detección de alcohol etílico

El alcohol ha sido usado frecuentemente como un adulterante, puesto que este es un diluyente barato y disponible para los aceites esenciales.

La presencia de alcohol etílico materialmente disminuye el punto de inflamación de muchos aceites esenciales.

8. ALMACENAMIENTO DEL ACEITE DE NARANJA

Se conoce poco acerca de los procesos actuales los cuales causan el deterioro de un aceite esencial. Usualmente se atribuyen a las reacciones de oxidación, resinificación, polimerización, hidrólisis de ésteres y la interacción con grupos funcionales. Estos procesos parecen ser activados por el calor, por la presencia de aire "oxígeno", de humedad, y catalizados por la exposición a la luz en algunos casos, posiblemente por los metales.

Los aceites esenciales contienen un alto porcentaje de ésteres, se vuelven ácidos después del almacenaje inapropiado, debido a la hidrólisis parcial de los ésteres. El contenido de aldehído de ciertos aceites disminuye gradualmente, aun mucho más lentamente que si se almacenaran tal como aldehído aislado. Muy probablemente el aceite esencial contiene también algunos antioxidantes naturales, aun desconocidos, los cuales a cierta magnitud protegen al aldehído mientras que esta contenido en el aceite. Los aceites esenciales son muy propensos a la oxidación, pero tal deterioro se puede retardar o evitar completamente por la adición de antioxidantes convenientes, tal como la hidroquinona o su éter monometílico

Como regla general, cualquier aceite esencial debe ser tratado para eliminar las impurezas metálicas, liberarlo de humedad y aclararlo, y entonces se debe almacenar en contenedores herméticamente cerrados, bien-llenos, a baja temperatura, protegidos de la luz.

Las botellas de vidrio duro y de color oscuro son eminentemente esenciales para las pequeñas cantidades de aceite, pero las cantidades más grandes se tendrán que almacenar en tambos de metal, si es posible de línea muy delgada. Una capa de dióxido de carbono o de gas nitrógeno en el contenedor antes de que se selle reemplazara la capa de aire arriba del aceite y por lo tanto asegurara una mayor protección contra la oxidación. (2)

9. DISCUSION

La seguridad de la pureza del aceite esencial de naranja es de importancia primordial en una investigación de sus constituyentes químicos. Si hay la más ligera duda acerca de sí o no el aceite pudo haber sido contaminado o adulterado, entonces el aceite es inservible para el examen, porque los resultados obtenidos después de mucho trabajo estarán abiertos a la duda.

Una muestra representativa de aceite de naranja que sea investigada se debe analizar cuidadosamente. Se deben determinar todas las propiedades físicas y químicas, incluyendo la gravedad específica, rotación óptica, índice de refracción, solubilidad y los porcentajes de ésteres, aldehídos, cetonas, fenoles, ácidos y alcoholes. Estas propiedades fisicoquímicas se deben comparar con los valores dados en la literatura para los aceites normales puros.

Lo anterior se menciona ya que al comparar los compuestos químicos presentes en la esencia de naranja con los estudios realizados en cromatografía-masas se identifican la mayoría de los compuestos reportados aunque algunos en diferente proporción y esto es debido principalmente a la condiciones de cosecha y tratamiento de la naranja.

Se debe procurar un mayor examen si estas propiedades muestran alguna desviación sospechosa de los valores normales, tal desviación puede indicar la contaminación accidental, adulteración, o la producción de un aceite anormal.

Aunque un aceite pudo haber sido destilado desde el apropiado fruto botánico, no puede representar el artículo normal de comercio. Tales factores como el grado de madurez botánico frecuentemente ejercen una importante influencia sobre la composición del aceite.

La localización geográfica de la sección de crecimiento puede ejercer un efecto sobre la composición y calidad del aceite. Esto

probablemente resulta de la naturaleza de la tierra, la altitud en la cual crece la planta, tan bien como los factores tales como la intensidad de la luz solar, la lluvia y la temperatura.

Se debe considerar a los métodos de destilación y producción del aceite comercial y el manejo de la fruta antes de la destilación. Todos los factores anteriores deben ser cuidadosamente considerados, y se deben incluir en el reporte sobre los constituyentes químicos del aceite, tanta información como sea posible involucrando al fruto, fuente geográfica, madurez, tratamiento preliminar del material de la planta y el método de producción del aceite.

La cantidad de aceite usada para un examen es un factor limitante. La disponibilidad y el costo del aceite se registran en muchas investigaciones comerciales y académicas.

Al comparar los compuestos químicos presentes en la esencia de naranja con los estudios realizados en cromatografía-masas se identifican la mayoría de los compuestos reportados aunque algunos en diferente proporción y esto es debido principalmente a la condiciones de cosecha y tratamiento de la naranja.

10. CONCLUSIONES

1. La composición química así como las propiedades sensoriales de la naranja difieren de acuerdo al lugar de origen, etapa de cosecha, clima y métodos de extracción.
2. Es importante determinar que método de extracción disponible es el adecuado para obtener un aceite de naranja puro y de bajo costo.
3. El químico responsable de analizar el aceite esencial de naranja debe contar con suficiente antecedente químico y experiencia para ser capaz de interpretar los resultados.
4. Comparando los resultados obtenidos acerca de la composición del aceite de naranja con resultados de análisis previos y con datos publicados en la literatura, se obtiene una indicación de la pureza y calidad del aceite.
5. El aceite esencial de naranja se utiliza principalmente para impartir sabor a los alimentos a concentraciones muy bajas y como referencia de esto la FDA en la CFR capítulo 21 hace referencia a los aceites esenciales de naranja como "generalmente reconocidos como seguros para consumo humano"

11. BIBLIOGRAFIA

1. Comisión Nacional de Fruticultura (1983)
El empaque de la naranja, Folleto No 11
2. Guenther, E. (1492-1952): The Essential Oils.
Volumen 1 y 3. Van Nostrand Co. Inc. Princeton
3. The Journal of Essential Oil Research
Volume II, Number 4 July/August 1999 Allured Publishing
4. Instituto Mexicano de Comercio Exterior
Perfil Mundial de la naranja
5. Martínez, A. (2003): Aceites Esenciales
Facultad de Química Farmacéutica, Universidad de Antioquia
6. Norman N. Potter (1993): La Ciencia de los Alimentos
Edutex, México, pag. 35
7. Pino, J, Tapanes, R. (1980): Revista Cubana de Farmacia
"Utilización de los aceites esenciales de cítricos en la
Industria alimentaria y farmacéutica"
14, ene.-abr., 51-55
8. Vora, J. (1983): Preparation and chemical composition of oranges
oils concentrates, J. Food Sci. 48, 1197