

Estudio del aceite esencial de la cáscara de la naranja dulce (*Citrus sinensis*, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (Norte de Santander, Colombia)

Yáñez Rueda X, Lugo Mancilla L. L, Parada Parada D. Y

Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Biología y Química, Grupo de Investigación en Productos Verdes, Instituto de Investigación en Producción Verde, Universidad de Pamplona
Email:ipv@unipamplona.edu.co

Recibido 30 Agosto 2006

Aceptado 21 Febrero 2007

ABSTRACT

Main components of sweet orange peel oil (*Citrus sinensis*, var. Valenciana) growth in Labateca (Colombia), obtained by microwave-assisted hydrodistillation were investigated and seven compounds were identified by High resolution Gas Chromatography (HRGC). The main constituent was the monoterpene limonene (90.93%).

KEYWORDS

Rutaceae, Essential oil, Sweet orange peel oil, *Citrus sinensis*. Limonene.

RESUMEN

El aceite esencial de la cáscara de la naranja, de la especie cultivada en la región de Labateca, en Norte de Santander Colombia, *Citrus sinensis* variedad valenciana, fue obtenido por hidrodestilación asistida por radiación de microondas (HDMO). Su análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR) permitió identificar como componente volátil mayoritario del aceite esencial al monoterpeno oxigenado limoneno con un 90,93%.

PALABRAS CLAVES

Rutaceae, Cáscara de naranja, *Citrus sinensis*, Aceite esencial, Monoterpenos, Limoneno, Hidrodestilación.

INTRODUCCION

La naranja dulce pertenece a la familia de las Rutáceas, una familia muy amplia que contiene unas 1700 especies de plantas que crecen en países de clima cálido y templado, siendo el continente africano donde más especies se pueden encontrar. De la anterior familia, las plantas más conocidas son los cítricos, especies que están incluidas en el género *Citrus*, al cual pertenecen la naranja común (*Citrus sinensis*), la naranja china (*Citrus japonica*), la naranja amarga (*Citrus aurantium*), la mandarina (*Citrus reticulata*), el limón (*Citrus limon*), el pomelo (*Citrus paradisi*), la lima (*Citrus aurantifolia*) o la toronja (*Citrus medica*) (WEISS, 1997).

Los cítricos se caracterizan fundamentalmente por sus frutos grandes que contienen cantidades abundantes de ácido cítrico, componente con fórmula $C_3H_4OH(COOH)_3$, el cual les proporciona el característico sabor ácido. Además todos los miembros del género *Citrus* contienen otros componentes que les otorgan aromas muy profundos. (GERGENSEN Y LEÓN, 1999).

De la naranja, no solamente se aprovechan los jugos alimenticios, sino que de la cáscara de la naranja se pueden obtener aceites que se utilizan como aromatizantes en diferentes industrias. Su aceite esencial es uno de los ingredientes básicos en las industrias de perfumería, alimentos, agronómica y farmacéutica (DÍAZ, 2002).

Un estudio realizado sobre el aceite esencial de la naranja cajera, recuperado de la piel del fruto, el cual es usado en la industria de saborizantes, agentes de limpieza, cosmética y perfumes reporta un mayor rendimiento de aceite mediante la extracción con vapor de agua, especialmente a medida que se aumenta el flujo y la presión. Además, mediante cromatografía de gases, identificaron como principales componentes de los extractos: benzaldehído, terpineno, limoneno, linalol, canfor, acetato de benzilo, nerol, acetato de

linalilo y acetato de geranilo (GROSSE et al, 2000).

Los aceites esenciales se forman en las partes verdes (con clorofila) del vegetal y al crecer la planta son transportadas a otros tejidos, en concreto a los brotes en flor. Se desconoce la función exacta de un aceite esencial en un vegetal; puede ser para atraer los insectos para la polinización o para repeler a los insectos nocivos, o puede ser simplemente un producto metabólico intermedio (LÓPEZ, 2005).

Los aceites esenciales son líquidos volátiles, en su mayoría insolubles en agua, pero fácilmente solubles en alcohol, éter y aceites vegetales y minerales. Por lo general, no son oleosos al tacto. En un aceite esencial pueden encontrarse hidrocarburos alicíclicos y aromáticos, así como sus derivados oxigenados, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, sustancias azufradas y nitrogenadas. Los compuestos más frecuentes derivan biológicamente del ácido mevalónico y se les cataloga como terpenos, siendo los más abundantes los monoterpenos (C_{10}) y los sesquiterpenos (C_{15}). Son ingredientes básicos en la industria de los perfumes y se utilizan en jabones, desinfectantes y productos similares (CABRA ROJAS, 1988).

El aceite esencial de limón y naranja contiene más del 90 % de *d*-limoneno, componente mayoritario en su composición normal y además, en menor proporción poseen una gran cantidad de terpenos (WEISS, 1997).

Los aceites esenciales de cítricos son insolubles en agua, pero se hacen más solubles cuando se emplean en bajas concentraciones usando alcohol como disolvente. En ocasiones, forman soluciones oscuras que se aclaran con dificultad. De aquí que sea deseable eliminar los terpenos y sesquiterpenos. Para ello se pueden aplicar dos métodos, por destilación fraccionada a presión reducida, o la extracción de los compuestos oxigenados más solubles

(principales portadores del olor), con alcohol diluido y otros disolventes (SÁNCHEZ et al, 1994).

Investigaciones previas, han identificado la potencialidad del renglón de los aceites esenciales, entre ellos el aceite de Eucalipto (Myrtaceae) y los aceites de cítricos (BIOCOMERCIO SOSTENIBLE, 2003).

El propósito de este trabajo es la obtención de aceite esencial a partir de la corteza de la naranja dulce *Citrus sinensis* mediante el método de hidrodestilación asistida por radiación de microondas (HDMO) y la identificación de los componentes mayoritarios volátiles del aceite extraído, mediante la técnica de Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR) con detector FID (Flame Ionization Detector).

Actualmente en la región de Labateca se ha conformado una cooperativa de agricultores dedicada al cultivo de la citada especie, pero sólo se aprovecha el jugo resultante del prensado del fruto, para la producción de vino de naranja. La cáscara resultante, que se considera un residuo, se amontona al aire libre, para emplearlo posteriormente como abono. Con este estudio se pretende añadir un valor agregado al fruto, por la aplicación potencial que se puede dar a la cáscara, a partir de la extracción y comercialización de su aceite esencial.

MATERIALES Y METODOS

Recolección del material vegetal

El tipo de naranja escogido como material de trabajo es el fruto de la especie *Citrus sinensis*, variedad Valenciana, familia Rutaceae, obtenida de la región de Labateca, Norte de Santander, Colombia, con latitud 7° 17' N y longitud 72° 29'O. Esta variedad es la que tiene mayor demanda a nivel mundial y es una de las más cultivadas en el país. Da frutos de tamaño mediano, corteza un tanto gruesa, dura y coriácea, de superficie lisa, ligeramente áspera, jugo abundante y menos de seis semillas por fruto. Se mantiene bien en el árbol

después de madurar. Es de madurez tardía y excelente para la industria de jugos. De todas las variedades comerciales, es la que posee el mayor rango de adaptación climática (www.infoagro.com).

Para la recolección se estableció una parcela de 100 m por 100 m en un cultivo de naranja establecido en la Finca Aguadas, de la región de Labateca. Se recolectaron 12 Kg de naranja dulce de la especie vegetal *Citrus sinensis*, variedad Valenciana. Se procedió a retirar el jugo de naranja en un exprimidor marca Whirpool y a continuación se hizo la respectiva limpieza de la corteza. La corteza gruesa del fruto facilitó su manipulación para obtener la cáscara objeto del presente estudio.

Obtención del aceite esencial por HDMO

En un balón de 4 l, se colocó 1 Kg de cáscara fresca y se agregaron 250 ml de agua destilada para realizar la hidrodestilación. Esta operación se realizó por triplicado. El aceite esencial se obtuvo por Hidrodestilación asistida por radiación de Microondas (HDMO) utilizando cuatro ciclos de 15 minutos.

El aceite esencial se separó de la fase acuosa, se secó con sulfato de sodio anhidro y se mantuvo refrigerado a 4 °C, en frasco ámbar, hasta su análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR).

Se determinaron las constantes físicas como el índice de refracción en un Refractómetro ABBE y la densidad en un picnómetro de 2 ml. Además se determinó el rendimiento para cada extracción del aceite esencial.

Determinación de la composición del aceite esencial

30 µl del aceite esencial se disolvieron en 1 ml de diclorometano. Se usó 1 µl de esta solución para el análisis. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases de alta resolución (HP) 6890N, con detector FID a 250°C. Los datos se procesaron con un HP Chem Station 3365-II. Temperatura del inyector 250°C. Se inyectó 1.0 µl, modo de inyección split (relación 10:1).

Se utilizó una columna capilar HP-5 (60 m x 0.25 mm diámetro interno x espesor 0.25 μm). Se utilizó Helio como gas portador, a flujo constante de 1 ml/min, presión de 139 KPa y velocidad lineal de 19 cm/s. La temperatura inicial fue 50°C durante 5 min, con una rampa de 3°/min hasta 100°, 5 °C/min hasta 250°C (10 minutos). Tiempo de corrida 68 minutos. Flujos de aire y de hidrógeno para el detector FID de 400 y 40 ml/min. El flujo de nitrógeno como gas auxiliar de 30ml/min. Se calcularon los índices de Kovats (IK) relativos a los patrones de alcanos C_8 - C_{32} y la identidad de los componentes se asignó por comparación con los reportados por las bases de datos (ADAMS, 1995). Los datos se obtuvieron según el criterio cromatográfico (YÁÑEZ X, 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al realizar la hidrodestilación se obtuvo un aceite blanco translúcido, con un rendimiento promedio del 0.2 %, producto de tres extracciones sucesivas (Tabla 1). El índice de refracción del aceite esencial fue 1.477 y la densidad promedio fue de 0.8450 g/ml.

El análisis por CGAR produjo el cromatograma que se observa en la Figura 1, en el cual se registran los componentes volátiles mayoritarios.

En la Tabla 2 se ordenan por tiempo de retención (t_R) los siete (7) componentes volátiles mayoritarios, que fueron identificados por CGAR y cuyas concentraciones relativas fueron superiores al 0.40%. Los componentes restantes, encontrados en menor proporción se consideran trazas.

Como se puede observar, el aceite esencial de la cáscara de naranja dulce, objeto del presente estudio, presenta un elevado contenido (90.93 %) de un hidrocarburo monoterpénico, identificado como limoneno, de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Este componente normalmente se considera mayoritario en la composición del aceite esencial de las cáscaras de cítricos como el limón y la naranja, y frecuentemente se reporta en valores superiores al 90 % (CAIRO, 2003). La segunda concentración más alta correspondió al monoterpeno oxigenado *trans*-dihidrocarvona (1.78%) de fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Además se observan otros componentes en concentraciones menores, tales como el *trans*-*p*-mentano (1.66%), el canfeno (1.62%), el *p*-menta-1,8-dieno (0.69%), el dihidromircenol (0.45%) y el isocitroneleno (0.43%), junto con algunos componentes en concentraciones muy bajas que no fueron identificados y que se consideran como compuestos trazas.

TABLA 1. Extracciones del aceite esencial de la cáscara de naranja dulce obtenido por HDMO.

N° de Hidrodestilaciones	Cantidad de Tiempo		Rendimiento de aceite esencial	Rendimiento %
	Ciclos	Minutos		
1	4	15 min.	2.0 ml	0.20
2	4	15 min.	2.1 ml	0.21
3	4	15 min.	1.8 ml	0.18

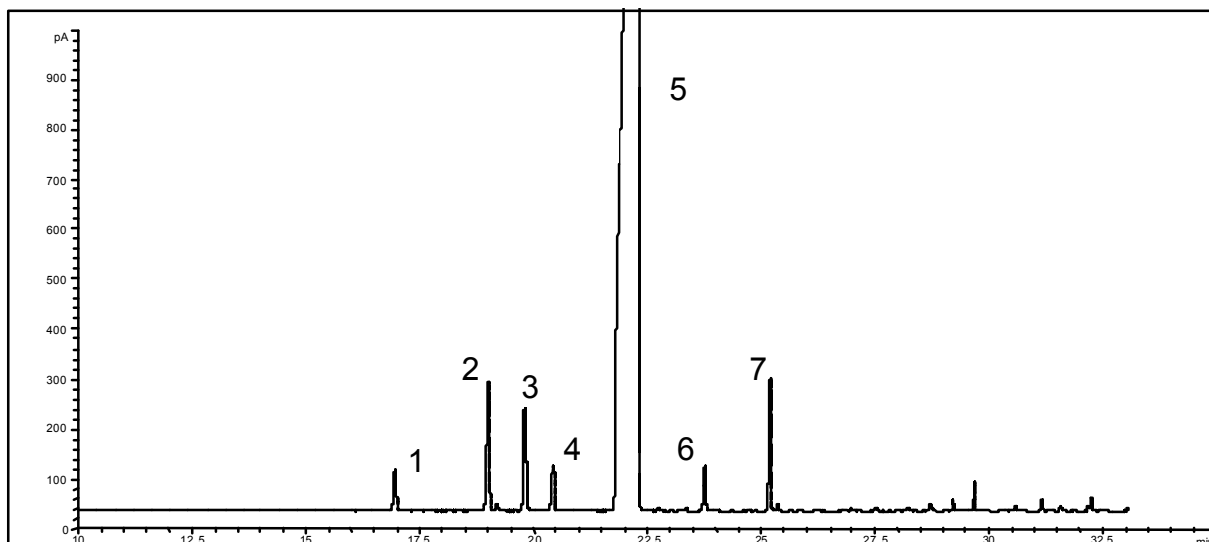


FIGURA 1. Perfil Cromatográfico del Aceite Esencial de Cáscara de Naranja Dulce *Citrus sinensis*, variedad Valenciana, cultivada en Labateca (Colombia). La identificación de cada pico se da en la Tabla 2.

N°	t _R min	Concentración		IK _{lit.} ¹	IK _{exp.} ²	IDENTIFICACIÓN
		relativa (%)				
1	16.962	0.43%		921	922	Isocitroneleno
2	19.009	1.62%		953	952	Canfeno
3	19.820	1.66%		978	979	<i>trans-p</i> -Mentano
4	20.426	0.69%		1004	1003	<i>p</i> -Menta-1(7),8-dieno
5	21.957	90.93%		1031	1034	Limoneno
6	23.747	0.45%		1072	1071	Dihidromircenol
7	25.210	1.78%		1200	1202	<i>trans</i> -Dihidrocarvona

¹Índices de Kovats determinados experimentalmente, calculados en columna no polar HP-5.

²Índices de Kovats reportados por la literatura en columna DB-5 (Adams, 1995).

TABLA 2. Concentración relativa (%) e identificación por CGAR-FID de los principales componentes del aceite esencial de la cáscara de la naranja *Citrus sinensis*, var. Valenciana.

CONCLUSIONES

Del aceite esencial obtenido por hidrodestilación asistida por radiación de microondas (HDMO), a partir de la cáscara de naranja dulce *Citrus sinensis*, variedad valenciana, especie cultivada en la región de Labateca, Norte de Santander, Colombia, se identificó como principal constituyente volátil el monoterpeno conocido como limoneno, con una concentración relativa del 90.93%. El presente estudio, realizado por primera vez, para una especie perteneciente al renglón de

los cítricos cultivados en nuestro departamento, pretende dar un valor agregado al residuo cáscara de naranja dulce producido en la región de Labateca, diferente al uso actual de ser aprovechado únicamente como abono, dada la potencial aplicación de su aceite esencial.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio de Control de Calidad, Universidad de Pamplona.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Adams R P (2002). Identification of essential Oil Components by Gas Chromatography/ Mass Spectroscopy. Allured Publishing Corporation: Carol Stream Illinois, USA.
- Biocomercio sostenible (2003). Estudio del Mercado Colombiano de Aceites esenciales. Instituto de Investigaciones de Recursos Biológicos Alexander Von Humboldt, Bogotá, Colombia. 109p.
- Cabra Rojas E (1988). Los Aceites Esenciales, Panorama Internacional y del Mercado Colombiano. *Tecnología*, **175** (5): 55-60.
- Díaz J A (2002). Análisis del mercado internacional de aceites esenciales y aceites vegetales. Instituto Alexander Von Humboldt-Biocomercio Sostenible. Bogotá.
- Gergensen P M, León Yáñez S (1999). Catalogue of the Vascular Plants of Ecuador: Missouri Botanical Garden Press, 1181p.
- Grosse R et al (2000). Extracción del Aceite Esencial de Naranja Cajera citrus. *Acta Científica Venezolana* **51**(2), 200-208.
- Lopez J B, Jean F, Gagnon H, Collin G, Gameau F, Pichette A (2005). *J. Essent. Oil Res.* **17**: 1-7.
- Sánchez R, Pino J, Chang L, Roncal E, Rogert E (1994). Desterpenación de aceite esencial de naranja por extracción con etanol diluido. *Alimentaria* **249**: 59-61.
- Yáñez X (2005). Monoterpenos y sesquiterpenos del aceite esencial foliar de *Myrcianthes rhopaloides* (Kunth) Mc Vaugh, obtenido por hidrodestilación asistida por microondas. *CLON* **3** (2) : 24-30.
- Weiss E A (1997). Essential Oil Crops. Cab International: New York, USA, pp. 417-511.