

SP  
2ej.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE GRADUACION  
QUIMICA

Extracción y caracterización de oleorresina y aceite esencial de pimienta gorda (*Pimenta officinalis* L.).

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO DE ALIMENTOS PRESENTA : JUAN GUILLERMO PAZOS DELGADO



MEXICO, D. F.

1998.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

2592 162



## **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 está 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.

## **Jurado Asignado:**

**Presidente**      Prof. Federico Galdeano Bienzobas  
**Vocal**            Prof. Hugo Ruben Carreño Ortíz  
**Secretario**      Prof. Marco Antonio León Felix  
**1er. Suplente**   Prof. Rodolfo Cuervo Coss  
**2º. Suplente**    Prof. Luis Orlando Abraham Villaseñor

### **Sitio donde se desarrolló el tema:**

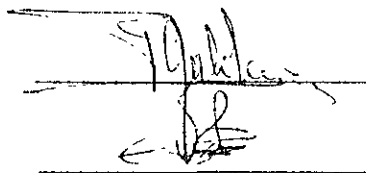
Departamento de Alimentos y Biotecnología

Facultad de Química

U N A M

**Asesor:** Ing. Federico Galdeano Bienzobas

**Sustentante:** Juan Guillermo Pazos Delgado

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Guillermo Pazos Delgado', is written over a horizontal line. Below this line, there is another horizontal line with some scribbled marks underneath it.

*A mi Madre y a mis Hermanos*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A todos aquellos amigos y compañeros  
de quienes recibí ayuda a lo largo  
de la carrera y durante la realización  
de esta tesis.*

*Al Departamento de Alimentos  
y Biotecnología de la Facultad  
de Química.*

*A la Sociedad Cooperativa  
Agropecuaria Regional  
"Tosepan Titataniske".*

*Al Prof. J.M. Méndez Sttalet  
y a Mago de Posgrado de  
Química Orgánica.*

*Al Prof. Santiago Capella  
de Posgrado de Química Analítica.*

*Al Ing. Federico Galdeano  
por compartir sus conocimientos  
para la realización de este trabajo.*



# ÍNDICE

<b>1. Introducción</b>	1
<b>2. Objetivos</b>	3
<b>3. Antecedentes</b>	4
3.1. Pimienta gorda	4
3.2. Aceites esenciales y oleorresinas	13
3.3. Métodos de Extracción	23
3.4. Análisis de Aceites Esenciales	34
<b>4. Material y Métodos</b>	46
<b>5. Resultados y Discusión</b>	50
<b>6. Conclusiones</b>	60
<b>Recomendaciones</b>	61
<b>Bibliografía</b>	62

## 1. INTRODUCCIÓN

La pimienta gorda (*Pimenta officinalis L.*) es una especia muy apreciada que se produce en varios países de centroamérica, las Antillas y México. Su producción reviste cierta importancia, ya que los países que la cultivan son muy pocos, por lo tanto llega a tener gran demanda. Particularmente en México se cosechan cantidades importantes de esta especia, de hecho ocupa el segundo lugar en la producción de pimienta gorda a nivel mundial, sin embargo su explotación no es del todo adecuada, pues la producción se destina en gran medida a la exportación y los países que la importan la adquieren a bajo precio y la transforman en sus extractos (principalmente aceite esencial); finalmente obtienen productos de alto valor agregado, lo cual les permite obtener grandes ganancias.

Una explotación adecuada de dicha especia podría lograr que los productores de pimienta obtengan ingresos más altos, que a largo plazo repercuta en un mayor desarrollo en el sector agroindustrial. Por tal razón es necesario aprovechar en mayor medida la pimienta gorda que se produce en México, lo cual puede conseguirse si se industrializa para obtener sus extractos (como son aceites esenciales y oleoresinas); sin embargo no es un paso fácil de dar, ya que la infraestructura con que se cuenta en México no es la adecuada para competir con las grandes industrias de transformación que se encuentran en el extranjero, y por ello deben hacerse diversos estudios para lograr crear una industria importante de los extractos no solo de pimienta, sino de otras especias.

En el Municipio de Cuetzalan en el Estado de Puebla, la producción de pimienta ha crecido paulatinamente en los últimos años, por lo cual se pretende industrializar la especia producida en esa región. Actualmente se cuenta con equipo para la extracción de aceite esencial como un producto para comercializarlo en el extranjero, sin embargo existen problemas en las características del extracto, pues estas no son adecuadas para conseguir una buena aceptación.

En el presente trabajo se pretende hacer una revisión de los procesos de extracción de aceites esenciales y oleorresinas, así como evaluar las condiciones que influyen en la obtención de los mismos. Posteriormente se hace un análisis fisicoquímico del aceite esencial y un análisis cromatográfico del aceite esencial y de la oleorresina, lo cual tiene como propósito evaluar la calidad de ambos productos al compararlos con los parámetros reportados en la literatura.

Con este estudio se espera obtener información acerca de las características que posee la pimienta que se produce en la zona de Cuetzalan y proponer posibles soluciones o alternativas para su comercialización, opciones que de igual manera podrían contribuir en el desarrollo agroindustrial de otras regiones en donde la pimienta se produce.

## 2. OBJETIVOS

- Aplicar un método de extracción para obtener la oleorresina y el aceite esencial de pimienta gorda.
- Determinar las condiciones óptimas para la extracción del aceite esencial y la oleorresina.
- Evaluar la calidad y el rendimiento de los productos obtenidos

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 PIMIENTA GORDA.

La pimienta gorda es nativa de las Antillas y centroamérica, su nombre se debe a que los españoles al descubrir América creyeron encontrar la muy preciada pimienta negra, sólo que aquella por ser de mayor tamaño se le denominó pimienta gorda. Aunque la pimienta negra y la pimienta gorda son muy similares en su aspecto, son de orígenes distintos: la primera pertenece al género *Piper* mientras que la segunda corresponde al género *Pimenta*. A partir del descubrimiento de la pimienta gorda se inició su exportación a Europa y desde entonces, la isla de Jamaica ha sido el principal abastecedor.

La pimienta gorda es conocida también como pimienta inglesa, pimienta de Jamaica, pimienta de Tabasco, pimenta y allspice (todas las especias). Este último término empleado en los países de habla inglesa se debe a que el aroma y el sabor de la especia sugiere una mezcla de clavo, pimienta negra, canela y nuez moscada.

Los frutos secos de pimienta contienen de 2.5 a 5 % de aceite esencial, un 3 % de almidón, 2.5 a 5 % de cenizas, cerca de un 8 % de ácido quercitánico alrededor de un 25 % de fibra cruda, aceite fijo, una resina ligera con sabor pungente, un alcaloide, proteínas, azúcar incristalizable, materia colorida (principalmente clorofila), ácido málico y gálico.

### 3.1.2 Aspectos botánicos y taxonomía.

El árbol de pimenta pertenece a la familia *Myrtaceae*, y se han encontrado dos nombres botánicos para éste: *Pimenta dioica* (L.) Merr. y *Pimenta officinalis* Lindley. Estas discrepancias se deben a que se han reconocido algunas diferencias entre las plantas según el lugar donde se cultiven, en consecuencia algunos autores las consideran como especies distintas, pero otros las clasifican como una variedad diferente <sup>28,54</sup>

El pimentero es un arbusto perenne que en su madurez alcanza una altura de 7 a 10 metros y su producción comienza a los 5, aunque desde los 3 comienza a dar algunos frutos, su tronco es erguido y la corteza lisa, brillante y de color café pálido. Las hojas son muy aromáticas, de forma puntiaguda y con glándulas translúcidas, son de color verde oscuro y el envés posee un color verde pálido. Las flores del árbol son blanquecinas y aromáticas de un diámetro entre 8 a 10 mm., se presentan como racimos en un tallo ramificado, en cuyo extremo se da la inflorescencia; son hermafroditadas pero funcionalmente dioicas, lo cual da origen a los árboles hembras y machos. El periodo de inflorescencia ocurre en los meses de marzo a junio.

En lo que a los frutos se refiere, éstos son bayas aromáticas con sabor ardiente y picante de forma subglobular, cuyo diámetro es de 4 a 9.5 mm., el tegumento es ligeramente arrugado y de color café rojizo cuando el fruto está seco; en la superficie se encuentran pequeñas glándulas que contienen los principios aromáticos de la baya. En el interior tienen lugar las semillas del fruto, que generalmente se dan en pares y se hayan separadas por una membrana.

### 3.1.3 Requerimientos de cultivo.

El árbol de pimienta crece en clima cálido y húmedo, con lluvias distribuidas a lo largo del año. La temperatura óptima para su cultivo es de 28 °C, con una variación de 17 - 35 °C, mientras que la precipitación pluvial del lugar debe ser de 2000 a 4000 mm anuales

Las características del suelo pueden variar, pues el árbol crece bien en suelos alcalinos o ácidos, con un rango de pH de 4 a 7 en la capa superior y 4 a 8.3 en la capa inferior. La presencia de arcillas es importante en su crecimiento, aunque también se desarrolla en suelos limosos. El árbol crece en zonas cuya altitud varía entre el nivel del mar y los 1000 metros

Los factores más importantes que influyen en el cultivo de la pimienta es el clima y la humedad ambiental del lugar. De hecho, sólo en América se reúnen las condiciones adecuadas para el cultivo de la pimienta, pues a pesar de que el árbol puede crecer en otras regiones tropicales del mundo, los frutos no se dan.<sup>27</sup>

### 3.1.4 Enfermedades y plagas.

El principal depredador de los árboles de pimienta son los pájaros, los cuales se mantienen alejados comúnmente con redes, espantapájaros y espejos. Los insectos tales como pulgones, chinches, arañas, cochinillas pueden afectar al árbol, para lo cual se emplea una mezcla de jabón y aceite hervidos; para evitar el ascenso de insectos se recomienda untar grasa en la base del árbol. Por otra parte el hongo parásito *Puccinia psidii*, puede ser mortal para el árbol.

### 3.1.5 Producción de la pimienta.

Como ya se mencionó, el árbol de pimienta comienza a dar frutos desde los 3 años, sin embargo la etapa productiva es a partir de los 5 años; cuando llega a su madurez, que ocurre durante los 20 - 25 años, alcanzan su producción plena. El rendimiento que se obtiene del árbol varía considerablemente y depende principalmente de la edad, ya que conforme crece aumenta su follaje y la floración es proporcional a ésta. La producción que se obtiene por árbol de acuerdo a su edad, es aproximadamente así:

Árboles de 6 -7 años	1 Kg.
Árboles de 15 años	10 - 15 Kg.
Árboles de 30 años	30 Kg

Aunque en términos absolutos estas cantidades aumentan con la edad, las proporciones disminuyen paulatinamente.

Los frutos de pimienta se cosechan a mano cuando han alcanzado su máximo tamaño y siendo todavía verdes, pues si se permite que maduren pierden sus propiedades aromáticas; en este caso, la pimienta adquiere un color negro púrpura. El inicio de la recolección sucede 3 o 4 meses después de la floración. De esta manera los meses de cosecha son desde agosto a octubre.

Después de la recolección, la pimienta se somete a un proceso de beneficio en el cual desarrolla su sabor y aroma; esta operación consiste básicamente en un tratamiento de secado, ya sea en hornos o se expone a los rayos solares. Este último método es el más usado ya que es más económico y el producto obtenido resulta de mejores características para su venta. Sin embargo



este tipo de secado es más tedioso, pues requiere de unos 12 días durante los cuales el fruto debe ser cuidadosamente protegido de la humedad, los frutos deben ser volteados cada determinado tiempo, debe ser almacenado durante la noche y durante los días lluviosos. Después del secado las bayas adquieren un cambio en su coloración, de verde a café rojizo.

En América hay pocos países que producen la pimienta gorda y sólo dos de ellos son realmente importantes: Jamaica, que es el primer productor a nivel mundial con cerca de 4 000 toneladas anuales <sup>45</sup> y México; los países restantes tienen una producción poco significativa respecto a los dos anteriores. Algunos de estos países son Venezuela, Guatemala, Honduras y Cuba.

A nivel nacional hay nueve Estados que intervienen en la producción de pimienta, Veracruz, Tabasco, Oaxaca, Puebla, Quintana Roo, Campeche, Chiapas, Hidalgo y San Luis Potosí (Fig 3.1 1). Sin embargo sólo los tres primeros son de importancia, pues mantienen un ritmo constante de producción. Después les sigue el Estado de Puebla, aunque presenta variaciones muy marcadas y en algunos años no participa en la producción

La figura 3 1 2 muestra la producción nacional de pimienta gorda en los últimos años. Se observa que después de una buena cosecha las siguientes bajan considerablemente, lo cual se debe a que al recolectar la pimienta los árboles tienen que ser desgajados, razón por la cual quedan muy dañados y su recuperación tarda alrededor de 2 a 3 años. Si se considera este efecto, puede apreciarse que el nivel de producción tiende a incrementar, esto se debe en gran medida a que en el estado de Veracruz se han destinado más áreas para el cultivo de la pimienta (Fig 3 1.4): en el año 1992 abarcaba una superficie de 58 hectáreas, en 1995 creció a 508 ha. y en el año 1996 alcanzó las 4180; este

último aumento ha colocado a Veracruz en el primer lugar de producción a nivel nacional

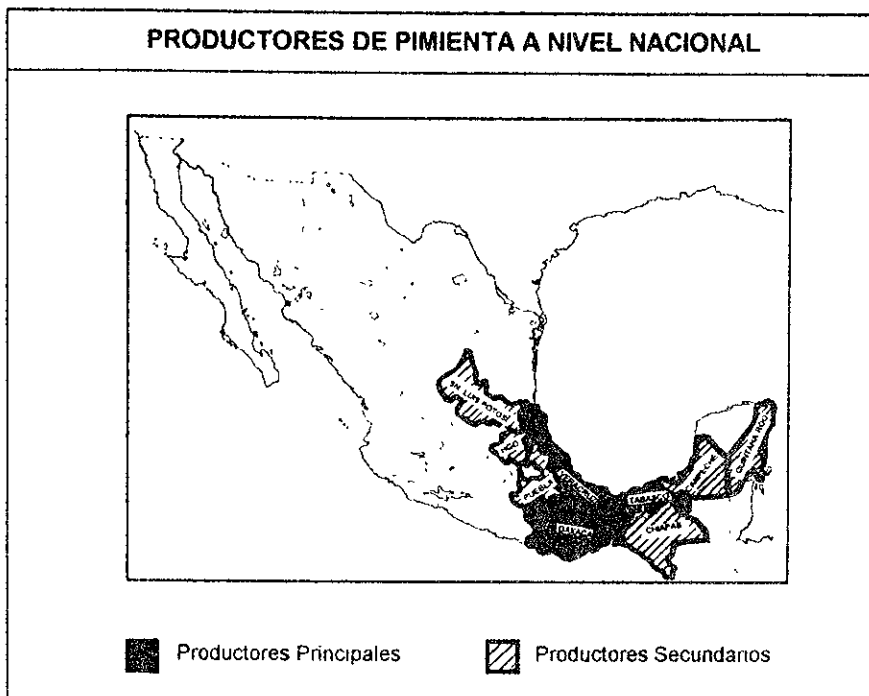


Figura 3 1 1. Estados Productores de Pimienta

\*Fuente. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural.

Ya que los cultivos en estas áreas son recientes, entonces los árboles de dicha región deben ser jóvenes, por lo cual se espera un aumento en la producción para los próximos años, puesto que el rendimiento de la cosecha aumenta con la edad de los árboles.

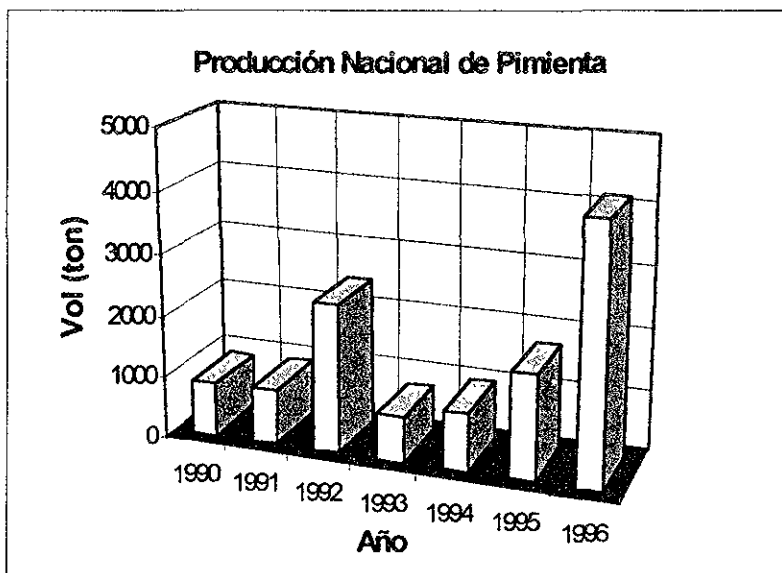


Figura 3.1.2. Producción Nacional Anual de pimienta gorda. \*

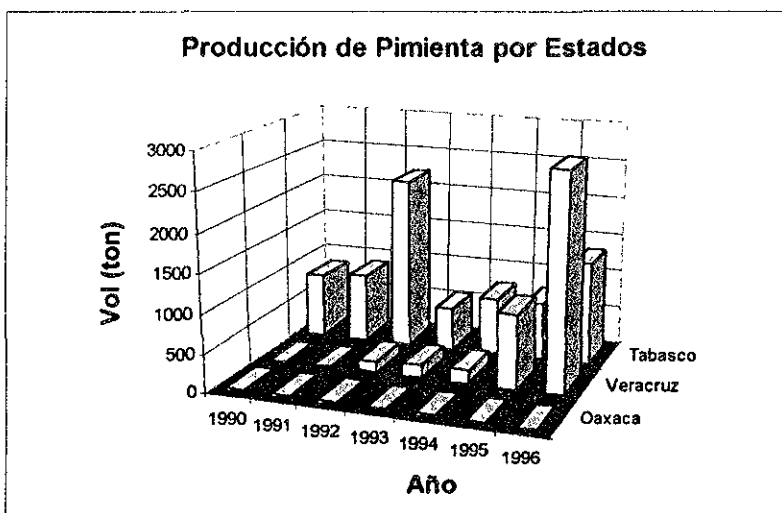


Figura 3.1.3. Producción de pimienta de los principales estados productores. \*

\* Fuente: Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural.

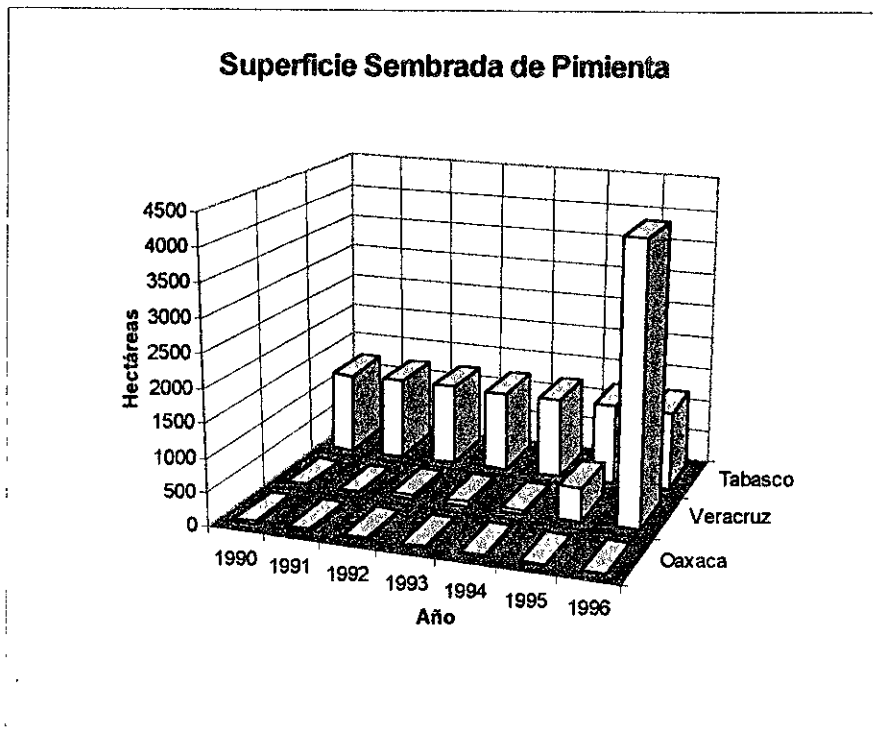


Figura 3.1.4. Superficie sembrada de pimienta por Estados.

\* Fuente: Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural

El destino que tiene la pimienta producida en el país es en su mayor parte el mercado internacional (cerca del 98 %),<sup>45</sup> pues la demanda interna es baja; por el contrario, en el exterior el producto es muy apreciado, sobre todo en Europa.

Debido a que los países abastecedores son pocos, la pimienta gorda suele ser muy codiciada. Por lo general, los países que la adquieren poseen la tecnología necesaria para procesarla, lo cual hace posible la obtención de productos con alto valor agregado, tales como el aceite esencial y la oleoresina.

En México, los productores de pimienta se han organizado en Uniones y Asociaciones, una Unión está formada por los productores de una región determinada, y una Asociación representa el conjunto de Uniones regionales. Gracias a este tipo de organizaciones los productores han logrado un mejor desarrollo, pues los intereses entre ellos son los mismos y se tienen objetivos en común que pueden lograrse trabajando en conjunto.

Con el fin de mejorar y aumentar los canales de comercialización, así como de tener perspectivas de industrialización de la pimienta, en el año de 1993 se creó la Asociación Nacional de Productores de Pimienta; ésta se encuentra integrada por los Estados de Puebla, Oaxaca, Veracruz, Chiapas, Campeche y Tabasco. Por otra parte, el Instituto Nacional Indigenista ha impulsado el crecimiento de los productores de pimienta, quienes han recibido ayuda a través de cotizaciones nacionales e internacionales, así como financiamientos sin cobrar intereses con el fin de desarrollar la industrialización de la especia. La única condición de dicho financiamiento es que los productores deben liquidar la deuda antes de la siguiente cosecha, de este modo los recursos les son otorgados nuevamente

## **3.2 ACEITES ESENCIALES Y OLEORRESINAS.**

### **3.2.1 Introducción.**

Las especias y sus extractos son ingredientes importantes en la preparación de alimentos; en la Industria Alimentaria se usan para impartir aroma y sabor a sopas, guisados, salsas, productos cárnicos, entre otros. Las especias se obtienen de las distintas partes de la planta donde proceden, es decir, pueden ser hojas, frutos, flores, raíces o bulbos. En lo particular, la pimienta la constituyen los frutos inmaduros y secos del árbol.

El uso de especias presenta muchas desventajas, pues su composición es variable de acuerdo al periodo de cosecha o al lugar de procedencia; suelen tener cargas microbianas muy altas que contaminan los alimentos en los que son usadas, lo cual repercute negativamente en la vida de anaquel de los mismos; ocupan mucho espacio durante el almacenamiento y transporte, y como estos factores implican un gasto económico, los costos aumentan; suelen ser adulteradas con materia extraña, en consecuencia la calidad del producto final es afectada, su vida de anaquel es relativamente corta, pues se volatilizan los componentes que imparten el aroma, y no siempre están disponibles.

La obtención de los extractos (aceites esenciales y oleorresinas) permite eliminar las desventajas que implica el uso de especias, ya que presentan uniformidad de aroma y sabor, ocupan mucho menor espacio para su almacenamiento y transporte, son estables, están exentos de microorganismos y

están disponibles en cualquier época del año. Tales características convierten a estos productos en materias primas sumamente versátiles cuando son usadas en la industria de alimentos.

### **3.2.2 Aceites esenciales.**

Los aceites esenciales son productos aromáticos obtenidos a partir de tejidos vegetales (plantas, hojas, tallos, cáscaras, cortezas, frutos, etc.) y son extraídos mediante métodos físicos, generalmente por destilación. El aroma de los aceites esenciales es muy similar al de la materia prima de la que se extraen, razón por la que son usados comúnmente en la Industria de Alimentos como saborizantes, para ser más precisos, este tipo de productos contribuyen principalmente al aroma, gracias a que están constituidos por la fracción volátil, pero suelen tener un sabor incompleto respecto al material de origen. La volatilidad que caracteriza a los constituyentes de los aceites esenciales es la que les permite ser sustancias fragantes; de hecho, la intensidad del aroma de un aceite esencial es función de la volatilidad de sus constituyentes y por supuesto, de la capacidad de éstos para provocar un estímulo en los receptores olfatorios. En términos generales, llegan a tener una potencia como saborizantes 100 veces más alta que la del material de origen, de tal manera que los niveles de uso son de alrededor de 0.01 a 0.1 % en el producto terminado. La mayor parte de ellos son solubles en alcohol, sin embargo tienen una solubilidad muy baja en agua, lo cual debe tomarse en cuenta al ser aplicado en alimentos.

Cuando se trata de un sistema aceite en agua, la dispersión del aceite esencial puede ser difícil de conseguir, pues se forma un sistema de dos fases en donde el aceite esencial no se distribuye uniformemente, en consecuencia la imagen del producto se ve desfavorecida. En estos casos es conveniente usar un

emulsificante para ayudar a que el saborizante se disperse uniformemente y se mantenga así con el paso del tiempo. Otra forma de conseguir que el extracto se solubilice en este tipo de sistemas es mediante la *desterpenización*, que es un proceso (comúnmente destilación fraccionada) aplicado a los aceites esenciales que permite la eliminación de ciertos compuestos indeseables de naturaleza terpénica, los cuales son sustancias insolubles en agua que además pueden conferir malas notas sensoriales. Mediante este proceso se elimina del 5 al 10 % del producto, con lo cual se concentra y los niveles de uso disminuyen.

Los aceites esenciales se encuentran constituidos por complejas mezclas de terpenos y/o sus derivados (p. ej. sesquiterpenos); algunos de ellos pueden ser formados durante el proceso de extracción y en este caso imparten notas sensoriales indeseables;<sup>3,9</sup> también se hayan otros componentes tales como alcoholes, ésteres, fenoles, cetonas, entre otros.

La mayor parte de los aceites esenciales son estables, muchos de ellos contienen antioxidantes naturales que prolongan la vida de anaquel de los productos en los que son usados. Algunos ejemplos de aceites con estas características son el de comino, romero, clavo y pimienta gorda.<sup>16,39</sup>

Es importante señalar que los aceites esenciales pueden ser de naturaleza sintética, es decir, pueden estar formados por una mezcla de componentes sintéticos que sean capaces de igualar sensorialmente a un aceite de origen natural o algún sabor en particular.<sup>10</sup> Por lo general, este tipo de productos no tienen la misma calidad que un extracto natural, pues aunque pueden tener un perfil de sabor muy similar, los aceites sintéticos carecen de algunas notas sensoriales que los hace incompletos y por lo tanto, menos aceptados, aunado al hecho de que existe una tendencia al consumo de productos de origen natural por parte de los consumidores, quienes creen que tales productos son más



*saludables* debido a que no contienen *químicos*. En realidad, los aceites sintéticos pueden tener los mismos componentes que uno natural, solo que el origen de cada uno es distinto.

Cabe mencionar que los aceites naturales pueden ser modificados, ya sea con compuestos químicos sintéticos o naturales; la finalidad de ello es reforzar o cambiar el perfil sensorial del saborizante.

### **3.2.2.1 Aceite esencial de pimienta.**

El aceite esencial de pimienta se obtiene de dos diferentes órganos del árbol, de los frutos y de las hojas, ambos se comercializan, sin embargo la calidad del producto obtenido a partir de las hojas es de calidad inferior, por lo que se cotiza a un precio más bajo. Las diferencias en composición pueden verse en la tabla 3.2.1, donde muestra que ambos aceites pueden ser identificados por su contenido de metil eugenol e hidrocarburos sesquiterpénicos. El rendimiento de aceite en los frutos secos suele ser de 2.5 a 5 %, mientras que las hojas contienen cerca de un 0.35 a 1.25 % de su peso fresco. Jamaica es el principal país productor de aceite esencial de pimienta gorda, y éste es considerado como el de mejor calidad.

Como puede verse en la tabla 3.2.1, el aceite esencial de pimienta gorda lo forma principalmente el eugenol, un derivado fenólico que normalmente se encuentra en una proporción de 65 a 89 %; este componente puede hallarse bajo otras formas, ya sea como metil eugenol, isoeugenol y metil isoeugenol. Se encuentran además otros componentes minoritarios que principalmente son terpenos. La proporción en la que se encuentran estos componentes puede variar de acuerdo a las condiciones de cultivo (temperatura y humedad), así como a la

edad del árbol. Aunque la edad del árbol no influye sobre el rendimiento del aceite esencial, sí afecta su composición.<sup>20</sup>

Compuesto	Ac. del Fruto	Ac. de la Hoja
$\alpha$ - Pineno/ $\alpha$ -tujeno	0.1-0.5 %	0.4 %
Mirceno	0.2-0.8 "	0.1-0.2 "
$\alpha$ -Felandreno	1.2 "	0.6 "
1,8-Cineol	0.2-2.3 "	1.1-2.5 "
p-Cimeno	0.2-1.4 "	0.1-0.8 "
$\beta$ -Elemeno/terpinen-4-ol	0.5-0.7 "	0.1-0.7 "
$\beta$ -Cariofileno	4.3-5.4 "	0.1-7.6 "
$\alpha$ - Terpineol/ $\alpha$ -humuleno	1.6-2.7 "	1.0-2.1 "
Metil eugenol	2.9-13.1 "	1.9 "
Eugenol	68.6-80.1 "	66.4-83.5 "
Monoterpenos	0.5-4.0 %	0.2-2.0 %
Sesquiterpenos	5 - 10 "	2 - 4 "
Compuestos oxigenados (excepto fenoles y fenol-éteres)	4 - 8 "	2 - 4 "
Fenoles	69 - 80 "	66 - 84 "

Tabla 3.2.1. Composición química comparativa entre el aceite esencial de pimienta gorda de los frutos y de las hojas, ambos procedentes de Jamaica

\* Fuente: Chi -Tang, H. Flavor Measurement, 1993

El producto obtenido de frutos de árboles maduros (25 - 30 años) es menos aceptado sensorialmente, pues el contenido de algunos componentes tienden a disminuir, tal es el caso del  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -felandreno,  $\gamma$ -terpineno,  $\alpha$ -terpinoleno y  $\beta$ -cariofileno, lo cual se compensa con un aumento de eugenol. El olor del aceite esencial de pimienta gorda se describe como un aroma a clavo, fuertemente especiado, con notas que recuerdan a otras especias, alcanforáceo y pungente. Comparado con el aceite de frutos de árboles maduros, el aceite esencial de frutos de árboles jóvenes (6 - 10 años) se describe como más fresco, refinado, delicado y limpio.

Por otra parte, el clima en el que se cultiva la pimienta influye en las características y rendimiento del aceite esencial, pues su composición varía de forma tal que se refleja en sus propiedades fisicoquímicas.<sup>54</sup> Por un lado el rendimiento, así como la densidad del aceite esencial aumentan en los frutos cultivados en zonas tropicales, por el contrario, se ha observado que la rotación óptica disminuye. De esta forma, los productos más aceptados son aquellos que se obtienen de frutos procedentes de zonas tropicales.

### **3.2.2.2 Usos.**

Los aceites esenciales tienen un amplio campo de aplicación, aquel que se extrae de la pimienta gorda se emplea principalmente en la Industria de Alimentos para impartir sabor en productos cárnicos (principalmente salchichas), aderezos, salsas, productos enlatados, productos de panadería, condimentos, postres, entre otros; en algunos países europeos es empleado como conservador de pescado. También es muy usado en farmacia, perfumería, jabones, cosméticos, por mencionar los más importantes.

### 3.2.3 Oleorresinas.

Las oleorresinas son el producto de la extracción de las especias con disolventes de bajo punto de ebullición y alta pureza, los cuales son eliminados posteriormente hasta niveles permitidos por la legislación mediante destilación

Debido al método de extracción, la oleorresina presenta una composición muy compleja, pues es una mezcla de aceite esencial, resinas solubles (que son mezclas de anhídridos, ésteres y resinas ácidas), gomas y pectinas en combinación con aceites grasos no volátiles que la especia pueda contener y que depende del tipo de disolvente empleado en la extracción.

En general, la fracción formada por compuestos de alto peso molecular presentes en la oleorresina permiten la estabilización del sabor, pues las pérdidas por volatilización, así como la oxidación debido al aire se ven disminuidas; dichos componentes actúan como fijadores de los componentes responsables del sabor, de tal forma que impiden el contacto con el aire y retienen en cierto grado los componentes responsables del aroma.<sup>23</sup>

La oleorresina de pimienta gorda está formada principalmente por aceite esencial en una proporción del 20 al 55 %, dependiendo del origen de la materia prima y del método de extracción;<sup>12</sup> contiene además aceite fijo y resinas que le confieren un sabor pungente.<sup>21</sup> El componente principal de la oleorresina es entonces el eugenol (constituyente mayoritario del aceite esencial) el cual imparte en mayor medida el aroma, mientras que las resinas confieren la pungencia.

Para su comercialización, las oleorresinas son preparadas para obtener un producto con características tales que permiten su fácil manejo así como una calidad uniforme. Para ello son mezcladas con algún vehículo comestible cuya función es disminuir la concentración de la oleorresina para poder manejarla y aplicarla adecuadamente, de lo contrario la distribución en el producto terminado no sería uniforme; si el extracto es muy concentrado tienen que aplicarse cantidades muy pequeñas que son difíciles de pesar y distribuir homogéneamente.

Existen básicamente dos tipos de oleorresinas preparadas para fines comerciales: las dispersadas y las encapsuladas.

- **Oleorresinas dispersadas.** Son productos obtenidos de la mezcla con polvos o líquidos comestibles; dentro de este tipo de oleorresinas se encuentran algunas variantes que se describen a continuación:

- Oleorresinas secas. Se obtienen a partir de la dispersión de la oleorresina en medios sólidos, tales como almidón, maltodextrinas, glucosa, sacarosa, sal, gomas, por mencionar los más comunes. Dependiendo del medio que se emplee pueden presentar algún grado de higroscopicidad, por lo que pueden ser relativamente inestables.

- Oleorresinas líquidas solubles en aceite. En este caso la oleorresina se mezcla con aceite vegetal para ser usado en sistemas agua en aceite; esta mezcla resulta ventajosa en el aspecto de que el aceite fija los componentes de la oleorresina, por lo tanto las pérdidas de sabor durante el almacenamiento o durante la elaboración de un producto determinado se reducen.

- Oleorresinas líquidas dispersadas en agua. Cuando la oleorresina requiere su aplicación en alimentos cuya base es un sistema aceite en agua, difícilmente puede dispersarse, por lo cual se emplean emulsificantes que facilitan la dispersión en medio acuoso. Para ello se utilizan mono, di y triglicéridos, ácido láctico, lecitina, propilén glicol, polisorbato 80, entre otros<sup>12,38</sup>

• **Oleorresinas encapsuladas.** Son oleorresinas que han pasado por un proceso de secado por aspersion con algún agente encapsulante, el cual forma una matriz en donde la oleorresina queda ocluida; comúnmente se emplean gomas o almidones modificados como agentes encapsulantes. De este modo se obtienen polvos muy finos cuyas propiedades los hacen muy versátiles para su uso; gracias al agente encapsulante las oleorresinas pueden dispersarse en agua, especialmente a bajas concentraciones. Por otra parte pueden mezclarse fácilmente con grasas o aceites y sólidos comestibles tales como almidón, sal, azúcar y gomas; la elección de cada uno de ellos como medio de dispersión depende del tipo de producto en el que se aplicará la oleorresina, así como del proceso asociado a la manufactura del mismo.

Una ventaja muy importante que se obtiene con la encapsulación es que los componentes que imparten el sabor a la oleorresina se estabilizan, ya que se encuentran protegidos de la oxidación; además, las pérdidas de los compuestos aromáticos debido a la volatilización disminuyen considerablemente.

Debido al proceso de secado por el que pasan las oleorresinas encapsuladas aumenta su concentración, con lo cual logran una fuerza 250 veces mayor que la especia de la que proceden; los niveles de uso de la oleorresina preparada varían de 0.1 a 5 % en producto terminado, dependiendo de la especia que se trate.

En ocasiones las oleorresinas son reforzadas con aceite esencial de la misma especie, y con ello se obtienen productos estandarizados de una calidad superior que se denominan superresinas. Generalmente éstas se preparan de acuerdo a especificaciones establecidas mediante el proveedor y el comprador.

### **3.3 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN.**

#### **3.3.1 Introducción.**

Existen varios métodos de extracción que podrían ser aplicados para obtener los principios que constituyen el sabor y aroma de las especias, tales como la maceración, enfloración, extracción con fluidos supercríticos, destilación y extracción con disolventes volátiles. A continuación se describen dichos métodos para después evaluar cuál es el más adecuado para los propósitos de este trabajo.

#### **3.3.2. Maceración y enfloración.**

La maceración y enfloración son métodos de extracción muy similares, pues ambos se basan en la capacidad de ciertas grasas para absorber aceites volátiles. Algunos tejidos vegetales (tales como flores) mantienen su actividad fisiológica después de ser cortados, de modo que son emitidas pequeñas cantidades de sustancias aromáticas. En estos procesos de extracción se emplean grasas como un medio para disolver tales sustancias, la diferencia que existe entre ellos es que la maceración se lleva a cabo con grasa caliente (alrededor de 80 °C), en tanto que la enfloración se realiza con grasa fría. Es importante usar el tipo de grasa adecuada para que no transmita sabores ni olores indeseables (rancidez, por ejemplo) al producto; generalmente se emplean grasas de origen animal, ya que son menos susceptibles de sufrir reacciones de oxidación, que son las que producen rancidez.



Estos son métodos de extracción que con el tiempo han caído en desuso, ya que son muy tardados y poco versátiles, además los rendimientos del producto son relativamente bajos.

### **3.3.3. Destilación.**

Al hablar de destilación estamos hablando de un método físico de separación que por tener ciertas variantes, puede clasificarse en varios tipos; los más comúnmente utilizados en la extracción de aceites esenciales son la hidrodestilación y destilación seca.

- **Hidrodestilación.** Este tipo de destilación es ampliamente usado a nivel industrial en el área de sabores. La hidrodestilación es el nombre dado a la destilación con agua a presión atmosférica. El principio en el que se basa dicho método es que a través de vapor de agua son acarreados los componentes volátiles de las especies (o de algún otro material susceptible de ser procesado); finalizada esta etapa los vapores que están constituidos por una mezcla de aceite esencial y vapor de agua se condensan en un refrigerante. Ya que dicha mezcla se encuentra formada por sustancias inmiscibles, es posible separarlas si se mantienen en reposo para que se formen dos fases, y mediante una separación posterior favorecida por la diferencia de densidades se obtiene el aceite esencial. Es importante mencionar que el producto que será sometido a este proceso deberá molerse previamente, lo cual permitirá extraer una mayor cantidad de aceite esencial.

Una variante de este método es el uso de un sistema de vacío, con lo cual se logra una temperatura de destilación más baja y con ello, un menor grado de

deterioro de los constituyentes del aceite esencial. No obstante, el rendimiento del producto suele disminuir, ya que los compuestos volátiles tienden a escapar; por otra parte, el equipo se vuelve más costoso y más complicado en su manejo debido a que requiere un control más cuidadoso en las condiciones de proceso.

La hidrodestilación se clasifica en tres tipos de acuerdo a la fuente de vapor que se utilice: destilación con agua, destilación con vapor directo y destilación con agua y vapor.

- Destilación con agua. Este tipo de destilación consiste en poner en contacto directo el material a destilar con agua, la cual se calienta hasta ebullición. Mediante este proceso se pueden conseguir rendimientos relativamente altos, pues se da un contacto más completo del material y el vapor de agua; sin embargo este hecho representa una importante desventaja, pues las reacciones de hidrólisis y oxidación de los componentes del aceite esencial pueden verse favorecidas, lo cual implica un deterioro parcial del producto.
- Destilación con vapor . En este método se emplea una corriente de vapor que se pone en contacto directo con el material a procesar. La principal ventaja en este caso es que el tiempo de contacto entre agua y el material es relativamente corto, lo cual es favorable porque el deterioro de los constituyentes susceptibles a sufrir hidrólisis y oxidación se reduce notablemente en comparación con el método anterior. Sin embargo debe cuidarse que el vapor de agua no sea sobrecalentado, porque entonces se puede favorecer la descomposición del aceite esencial. Por otra parte se presenta la desventaja de que si el material se muele excesivamente puede tener lugar su aglutinación y no permitir que la corriente de vapor se encuentre en contacto directo con todo este, lo cual

repercute en una disminución del rendimiento, así como un mal aprovechamiento de la especia.

- Destilación con agua y vapor. Esta clase de destilación combina los principios de las dos técnicas descritas anteriormente. El material a destilar se coloca en una placa perforada que se encuentra por encima del fondo de un tanque (fig 3.3.1); la parte baja de éste se llena con agua y es calentada a ebullición. Es importante que el nivel del agua se encuentre por debajo de la placa, con lo cual se asegura que sólo el vapor de agua penetre a través de los orificios de la placa y se ponga en contacto con la materia prima.

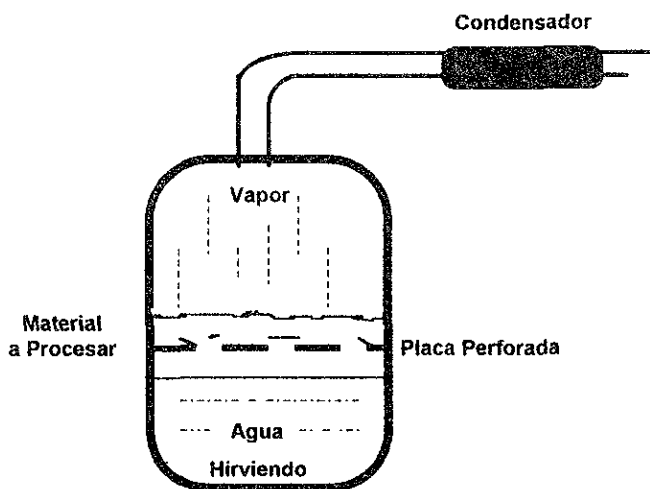


Figura 3.3.1. Destilación con vapor y agua

Durante el proceso de dan ciertas condiciones que hacen a este método más ventajoso respecto a los dos anteriores. En primera, el vapor se encuentra

siempre saturado, húmedo y nunca es sobrecalentado; en segundo lugar, el material no se encuentra en contacto directo con el agua. Gracias a estas condiciones los componentes del aceite esencial son menos propensos a sufrir deterioro, con lo cual se consigue una mejor calidad del producto final.

- **Destilación seca.** Una característica que tienen las sustancias aromáticas es que presentan cierta volatilidad; la destilación aprovecha esta propiedad para la obtención de aceites esenciales. Cabe señalar que se pueden extraer algunos componentes volátiles, pero que por sus características no son aromáticos.

En el caso de las especias, el aceite esencial se extrae después de que estas han pasado por un tratamiento previo, que consiste en la extracción de la oleorresina con un solvente capaz de disolver las sustancias responsables del sabor. La oleorresina obtenida se somete posteriormente a un calentamiento gradual en condiciones de presión reducida, lo cual permite que los constituyentes responsables del aroma alcancen su punto de ebullición a una temperatura más baja respecto a condiciones atmosféricas; gracias a ello se logra un menor grado de descomposición de los volátiles. Posteriormente los vapores que se desprenden de la oleorresina son condensados a través de un refrigerante, que para evitar pérdidas de los volátiles se colocan varias trampas criogénicas, de manera que se alcancen bajas temperaturas que permitan la máxima condensación de los compuestos aromáticos, lo cual repercute en un mayor rendimiento. Para ello suelen usarse sistemas criogénicos tales como mezclas de hielo seco - acetona, hielo seco - metanol o gases licuados como el nitrógeno líquido.

Ya que este método parte de la oleorresina como materia prima, pueden resultar dos productos. Si la oleorresina tiene un exceso de aceite esencial de acuerdo a una especificación comercial, puede extraerse dicho exceso y de esta forma obtener el aceite esencial por una parte, y la oleorresina por la otra.

#### **3.3.4. Extracción con solventes orgánicos.**

El principio de extracción con disolventes volátiles es simple: el disolvente caliente penetra en los tejidos del material molido y disuelve los componentes, luego el disolvente es evaporado mediante un aumento de temperatura bajo presión reducida (para que la temperatura de ebullición del disolvente se reduzca y la alteración de los compuestos extraídos sea mínima por los efectos del calor)

La calidad de la oleorresina obtenida depende en gran medida del tipo de disolvente empleado para la extracción, por lo cual debe seleccionarse adecuadamente considerando la selectividad (capacidad de disolver los componentes de interés), recuperación (que viene dada por la presión de vapor o el punto de ebullición), reactividad (no debe reaccionar con los componentes de la oleorresina o con los materiales del equipo, para no generar compuestos indeseables), inflamabilidad, costo y toxicidad.

Los disolventes comúnmente empleados para la extracción y que están aprobados por la legislación son, entre otros, acetona, etanol, metanol, isopropanol, disolventes clorados, tolueno y hexano. Los niveles máximos permitidos de disolvente en el producto final dependen de su toxicidad, pero en general son de alrededor de 30 ppm.

El proceso de extracción de oleorresinas involucra varias etapas, la primera de ellas consiste en fraccionar el material hasta un tamaño lo suficientemente fino como para lograr un buen rendimiento. Luego de esto, la especia se coloca en el recipiente en donde el solvente, mediante calentamiento, extraerá la oleorresina. El proceso puede ser continuo o por lotes; en el continuo, el extracto obtenido en una primera extracción pasa a un segundo tanque en donde el solvente se destila, y después de condensado pasa nuevamente al primer tanque para realizar una segunda extracción; de esta forma se completa un ciclo que se repite hasta obtener el máximo provecho de la especia. Por otra parte, el proceso por lotes es más simple, pues el solvente se introduce con la materia prima en un solo tanque, entonces se calienta hasta alcanzar la saturación del mismo; después de ocurrido esto, se separa el bagazo de la solución formada por la oleorresina y el solvente; el proceso puede repetirse cuando la especia no se ha agotado por completo. Posterior a esta etapa en ambos casos, la solución se concentra paulatinamente bajo presión reducida hasta lograr la eliminación del solvente.

En el proceso de extracción de oleorresina intervienen varios factores que influyen en el rendimiento del producto; principalmente afectan la temperatura de extracción (que esta limitada por el punto de ebullición del disolvente), la proporción solvente - soluto empleada en el proceso, el tamaño de partícula así como el tiempo de extracción. El control de estas variables pueden manejarse para obtener las condiciones óptimas de extracción, pues éstas influyen de manera significativa en el rendimiento y calidad del producto.

### **3.3.5. Extracción con Dióxido de Carbono líquido**

El dióxido de carbono líquido es un solvente no polar altamente selectivo que por sus propiedades puede ser aplicado en la obtención de extractos de

tejidos vegetales. A continuación se mencionan las ventajas que presenta al ser usados para tal fin:

- **No deja residuos.** Gracias a su alta volatilidad, el dióxido de carbono líquido puede ser eliminado fácilmente, a diferencia de los solventes orgánicos, que deben ser eliminados hasta alcanzar ciertos niveles permisibles, y al hacerlo se pierden en cierta proporción los componentes volátiles, además de que pueden tener lugar reacciones que generan componentes indeseables en el producto
- **No es tóxico.** Los productos obtenidos con dióxido de carbono usado como solvente, no crean problemas a la salud del consumidor; por otra parte, el daño ambiental que puede originar es mucho menor que aquel que pudieran causar los solventes orgánicos.
- **No es flamable** Esta característica hace al dióxido de carbono relativamente seguro para trabajar, pues los solventes orgánicos comúnmente usados son muy inflamables, razón por la que deben tenerse ciertas precauciones para utilizarlos; por el contrario, con el dióxido de carbono tales cuidados no son necesarios, por lo tanto es más confiable trabajar con este.
- **Se obtienen productos de mejores características,** pues las temperaturas de trabajo no exceden los 13 °C, de esta forma los compuestos responsables del aroma prácticamente no son alterados, además de que la temperatura de eliminación del solvente es muy baja como para permitir pérdidas significativas de los compuestos volátiles. Así mismo, las bajas temperaturas de trabajo impiden que se formen compuestos que disminuyen la solubilidad del producto en agua, como es el caso de los monoterpenos; lo anterior no sería favorable cuando el producto se utilice en sistemas a base de agua.

Como ya se había mencionado, el dióxido de carbono líquido es un solvente extremadamente selectivo, de manera que solo extrae componentes no polares de bajo peso molecular (cerca de 200 g/mol). Así, al ser utilizado en la obtención de extractos de especias, lo que se obtiene como producto es el aceite esencial, es decir, la fracción aromática.

### 3.3.6. Extracción con fluidos en estado supercrítico.

Cuando hablamos de un fluido supercrítico nos referimos a un gas que se encuentra sometido a condiciones de presión y temperatura más altas que su punto crítico. Existe un punto al que se le asocia una presión y temperatura (específicas para cada sustancia) a partir de las cuales ya no es posible licuar un gas. Dicho punto se denomina *punto crítico* (fig. 3.3.2).

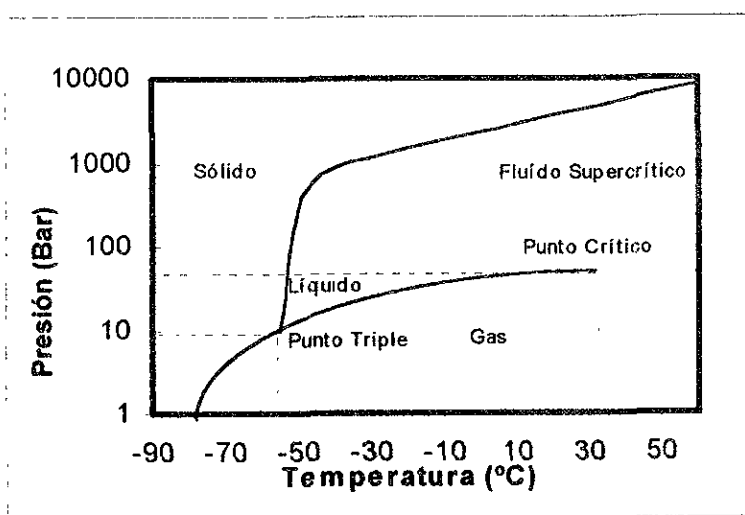


Figura 3.3.2. Diagrama de fase del Dióxido de Carbono donde se muestran los diferentes estados físicos según las condiciones de presión y temperatura.



Un fluido en estado supercrítico continúa comportándose como un gas, sin embargo su densidad llega a ser tan alta que sus propiedades físicas se encuentran entre las de un gas y un líquido. Bajo condiciones de presión y temperatura controladas, los fluidos supercríticos pueden ser empleados en la obtención de extractos de especias, ya que poseen características similares a las de los solventes orgánicos, con la gran ventaja de que pueden ser evaporados sin dejar residuos; esto elimina los riesgos toxicológicos asociados a tales solventes.

El freón y el dióxido de carbono son los gases que se han usado para tales propósitos, pero el segundo ha sido más estudiado, pues ha tenido más aceptación en la Industria de Sabores porque posee muchas ventajas: es económico, no es flamable, no es tóxico y no deja residuos, como ya se había citado. Las condiciones críticas (72.9 atmósferas de presión y 31.05 °C) pueden alcanzarse sin un alto gasto de energía, así mismo, sus condiciones críticas permiten llevar a cabo las extracciones a temperaturas bajas (40 - 50 °C, bajo 300 - 400 bar de presión), lo cual tiene mucha importancia cuando las sustancias a extraer son termolábiles.

El dióxido de carbono en estado supercrítico se caracteriza por su selectividad hacia compuestos no polares, de manera que al emplearlo como disolvente, lo que se obtiene es una oleorresina, es decir, una mezcla de compuestos aromáticos (de bajo peso molecular) así como aquellos responsables de ciertas notas de sabor, que en general, son de alto peso molecular. La selectividad del dióxido de carbono varía de acuerdo a las condiciones de presión y temperatura, ello lo convierte en un proceso versátil para aplicarlo según las características del producto que se desea obtener.

La ventaja principal que se atribuye al uso de dióxido de carbono supercrítico, es que el producto que se extrae se encuentra libre de residuos tóxicos, lo cual constituye un factor importante, ya que los riesgos a la salud del consumidor se reducen considerablemente; además el producto gana una mejor imagen hablando desde el punto de vista de la mercadotecnia. Por otro lado, al emplear este método de extracción disminuyen las pérdidas de los volátiles gracias a que tanto la extracción como la eliminación del solvente se realiza a temperaturas que no exceden los 50 °C. Esto también da lugar a que reacciones donde se generan compuestos con notas de aroma y/o sabor indeseables debido a las altas temperaturas de extracción, sean reducidas significativamente.

Por otra parte, la desventaja que presenta este método y que de hecho es la razón principal de que su uso no se haya extendido rápidamente, es que el costo del equipo requerido es muy alto. En realidad son pocas las industrias que utilizan esta tecnología, a pesar de que se conoce desde la década de los sesenta.

### **3.4 ANÁLISIS DE ACEITES ESENCIALES.**

#### **3.4.1. Introducción.**

Los aceites esenciales por ser mezclas muy complejas de compuestos orgánicos, presentan cierta dificultad para su análisis, ya sea que estos se realicen para llevar un control de calidad o para hacer una caracterización. Pero a pesar de ello los métodos modernos de análisis han logrado facilitar esta tarea, y esto ha permitido hacer una evaluación más eficiente y confiable de estos productos

El análisis de un aceite esencial se hace por dos principales razones: evaluar la calidad del mismo o para conocer la composición, información con la que se puede igualar o imitar su perfil sensorial. Los aceites esenciales son susceptibles de ser adulterados con otras sustancias de calidad inferior (más baratas), ello hace necesario practicar análisis que nos permitan identificar la naturaleza del producto. Por otra parte, la preparación de aromas y sabores sintéticos, que se ha vuelto una práctica común, requiere saber la composición de un aceite esencial en particular, lo cual hace posible conocer el perfil de este y con ello hacer la mezcla de los componentes principales que le imparten las notas sensoriales características.

Son tres los principales métodos que son útiles para realizar la evaluación de los aceites esenciales: análisis fisicoquímico, cromatográfico y sensorial. Para los propósitos de este trabajo, sólo los dos primeros son de interés por lo cual se describen a continuación.

### 3.4.2. Análisis fisicoquímico.

El análisis fisicoquímico consiste en una serie de pruebas que nos dan una idea de la calidad y la composición del aceite esencial; estas pruebas pueden variar de un aceite a otro, ya que algunas de ellas se fundamentan en la composición en particular, como es la cuantificación de los componentes mayoritarios. Estas pruebas suelen ser sencillas, rápidas y económicas, y aunque algunas de ellas no son muy exactas, sí son confiables por ser precisas

Las pruebas que se describen a continuación son aplicadas comúnmente al análisis del aceite esencial de pimienta gorda.<sup>15,36</sup>

- Gravedad específica. Ya que cada aceite esencial tiene un valor característico de gravedad específica, esta propiedad fisicoquímica es útil como un criterio de calidad y pureza; la gravedad específica de un aceite esencial puede definirse como la relación en peso de un volumen dado de aceite y la de un volumen igual de agua a la misma temperatura.
- Solubilidad en etanol. La mayoría de los aceites esenciales son muy poco solubles en agua, pero miscibles en alcohol absoluto; esta propiedad es comúnmente usada para evaluar la calidad de un aceite, pues en general los aceites ricos en compuestos oxigenados son más solubles en alcohol diluido con agua que los aceites ricos en terpenos.<sup>21</sup> Para evaluar la miscibilidad en alcohol se emplean soluciones de etanol a diferentes concentraciones; cada aceite se caracteriza por tener un valor de solubilidad particular para una dilución dada de alcohol

- **Índice de refracción.** Cuando un haz de luz monocromático pasa de un medio de baja densidad a otro de más alta sufre una desviación, dando lugar a lo que se conoce como refracción. El ángulo de desviación que presenta dicho haz al pasar a través de una sustancia dada es específico, de modo que puede utilizarse como una característica intrínseca de cada aceite esencial y obtener así, información acerca de la naturaleza del aceite. Si éste ha sido adulterado, el valor de índice de refracción cambia, con lo que se habrá podido identificar una posible adición de sustancias de diferente naturaleza.

- **Rotación óptica.** La mayoría de los aceites esenciales presentan actividad óptica <sup>21</sup>, es decir, son capaces de girar el plano de la luz polarizada. Ya que el valor (ángulo de rotación) y la dirección de giro (levorrotatorio o dextrorrotatorio) dependen del tipo de aceite del que se trate, esta propiedad fisicoquímica es usada para identificar posibles adulteraciones. La rotación óptica se determina con ayuda de un polarímetro y es medida en grados de rotación acompañado de un signo (+) para las sustancias dextrorrotatorias y un signo (-) para las levorrotatorias.

- **Contenido de fenoles.** Esta determinación se aplica especialmente en aceites esenciales con un contenido alto de componentes fenólicos, tales como el de pimienta gorda<sup>15</sup> y el de clavo, que están constituidos principalmente por eugenol. Esta prueba se fundamenta en el hecho de que los hidróxidos alcalinos reaccionan con los fenoles para dar fenolatos, que son compuestos solubles en agua (fig. 3.4.1); la diferencia entre el volumen inicial de aceite y la fracción insoluble nos da el contenido de fenoles.

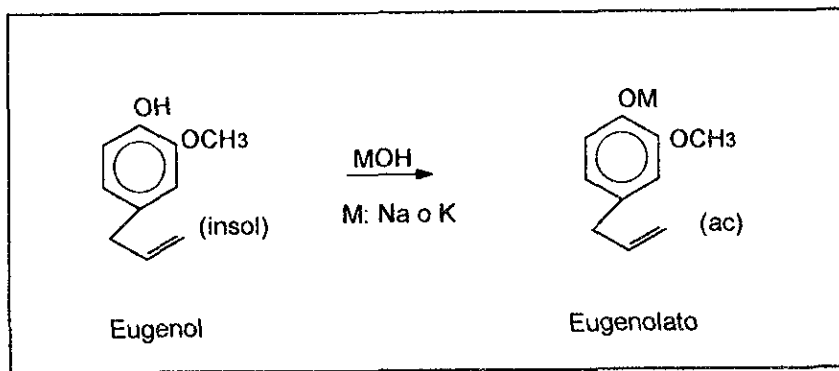


Figura 3.4.1. Reacción del eugenol con un hidróxido alcalino. El eugenol se solubiliza en medio acuoso al formarse el eugenolato del metal correspondiente

En el caso del aceite esencial de pimienta gorda este valor suele expresarse como contenido de eugenol,<sup>2</sup> sin embargo tal compuesto puede presentarse bajo otras formas, tales como el metil eugenol y el metil isoeugenol. Estos son constituyentes del aceite en cantidades significativas, pero no pueden ser cuantificados con este método<sup>9</sup> (fig. 3.4.2), razón por la que el contenido total de eugenol (eugenol más sus derivados) puede no coincidir con el contenido de fenoles.

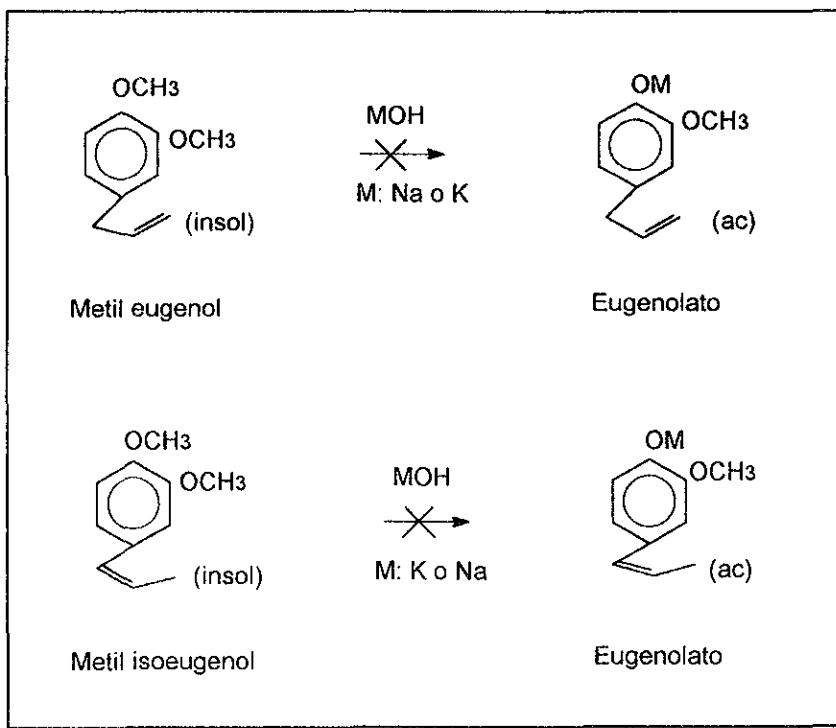


Figura 3.4.2. El metil eugenol y el metil isoeugenol no reaccionan con un hidróxido alcalino, por lo tanto no se solubilizan en medio acuoso.

### 3.4.3. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases (CG) es un método instrumental de análisis que permite separar los componentes de una mezcla, y es capaz de producir información cualitativa y especialmente cuantitativa. Mediante la cromatografía de gases pueden ser analizadas mezclas sumamente complejas (tales como los aceites esenciales) y para ello se requieren cantidades muy pequeñas de muestra, además la información que se obtiene es muy precisa y exacta, lo cual hace ser a este método muy superior respecto a otros. Una de las limitantes que presenta la cromatografía de gases es que sólo los componentes volátiles pueden ser analizados.

El fundamento en el que se basan las separaciones cromatográficas es que se establece un equilibrio entre dos fases, una gaseosa (fase móvil) que está constituida por la muestra y un gas acarreador, y otra que puede ser líquida o sólida (fase estacionaria). En realidad el gas acarreador no interviene en dicho equilibrio, ya que su función es solamente la de transportar los componentes a separar a través de la fase estacionaria, que esta soportada en la superficie de un sólido que se halla en el interior de un tubo largo, el cual constituye la columna cromatográfica. El gas acarreador debe ser inerte y no ser retenido por la fase estacionaria; para tal fin el helio, nitrógeno e hidrógeno son los más comúnmente usados.

El equilibrio de fases que tiene lugar en la cromatografía es dinámico y continuo; los componentes de la muestra se disuelven o adsorben temporalmente en la fase estacionaria, y el tiempo que se encuentren retenidos depende de su polaridad. Precisamente esta característica determina en gran medida la separación; si la naturaleza de la fase estacionaria es polar, los componentes



más polares serán retenidos por más tiempo, ya que se establecen interacciones más fuertes respecto a los componentes menos polares.

De esta manera, la muestra a analizar es transportada por el gas acarreador y los componentes se van separando a través de la fase estacionaria de acuerdo a su polaridad, y al completar el trayecto de la columna cromatográfica, la fase móvil llega a un dispositivo capaz de detectar los componentes que van saliendo; después estas señales se traducen a registros gráficos llamados cromatogramas.

La información que presentan los cromatogramas es mediante una serie de picos, cada uno de los cuales representa un componente de la mezcla (si la separación cromatográfica se llevó a cabo eficientemente). Ya que cada componente es retenido en la columna por tiempos diferentes, los cromatogramas se presentan como gráficas en función del tiempo; el tiempo que un componente

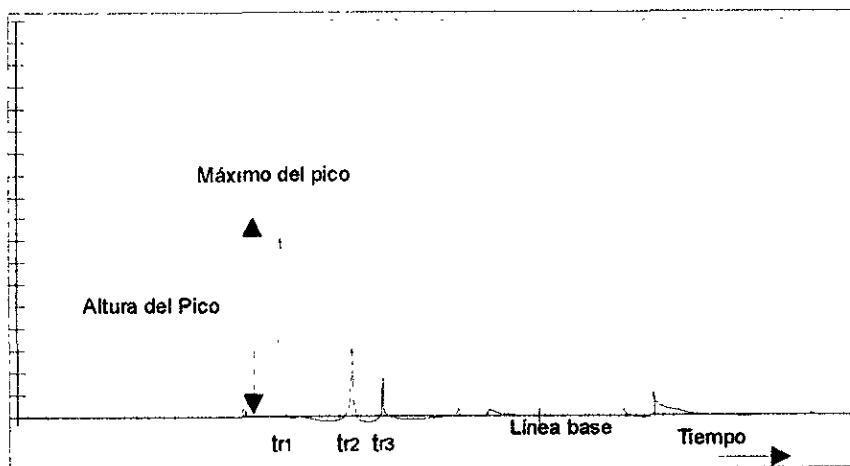


Figura 3.4.3. Cromatograma de gases. Cada pico representa un componente de una mezcla que ha sido separada cromatográficamente.

es retenido en la columna se le denomina tiempo de retención ( $t_r$ ) y corresponde al máximo del pico registrado. El tamaño del área que se encuentra bajo cada pico nos da información cuantitativa, pues su valor es proporcional a la cantidad del componente que se trate; aunque la altura del pico es también proporcional a la cantidad de masa, el área es comúnmente usada como dato para hacer la cuantificación de los componentes ya que es un valor más exacto.

La información que se obtiene de un cromatograma es básicamente cuantitativo, sin embargo pueden realizarse análisis cualitativos que pueden ser muy limitados especialmente si se trata de mezclas complejas. En los casos en los que la cromatografía se utiliza para propósitos de identificación de compuestos el tiempo de retención es un parámetro que puede ser útil para tales fines, pues es un valor constante para un compuesto dado si las condiciones de operación son las mismas. De este modo un componente puede ser identificado si se compara con un *estándar*, que es el mismo componente en estado relativamente puro. Así, al introducir el estándar al cromatógrafo tendrá el mismo tiempo de retención que el componente a identificar, sin embargo es posible que se den errores en la identificación ya que pueden existir dos o más compuestos con el mismo tiempo de retención, lo cual se debe a que sus afinidades por la fase estacionaria son prácticamente iguales.

#### **3.4.3.1. El cromatógrafo de gases.**

El equipo para realizar la cromatografía de gases consiste de varias partes y básicamente son: inyector, columna, horno, detector y registrador (Fig. 3.4 4). A continuación se explica la función de cada uno de ellos.

El inyector es un dispositivo en el que se introduce la muestra con ayuda de una jeringa, y posteriormente es vaporizada al aumentar la temperatura; de este modo los componentes de la mezcla son introducidos a la columna cromatográfica en forma gaseosa. La columna se encuentra dentro de un horno, el cual mantiene la temperatura de operación o la varía de acuerdo a un programa determinado. La temperatura del horno debe permitir que la muestra se mantenga en estado gaseoso, sin embargo cuando se trata de una mezcla de muchos componentes es muy común que existan puntos de ebullición distintos entre sí, abarcando un amplio rango de temperaturas. En este caso es conveniente trabajar con un aumento gradual en la temperatura del horno, con lo cual los componentes más volátiles son evaporados en primer término y los que tienen puntos de ebullición más altos lo hacen al final. De esta forma la separación cromatográfica se lleva a cabo con más eficiencia.

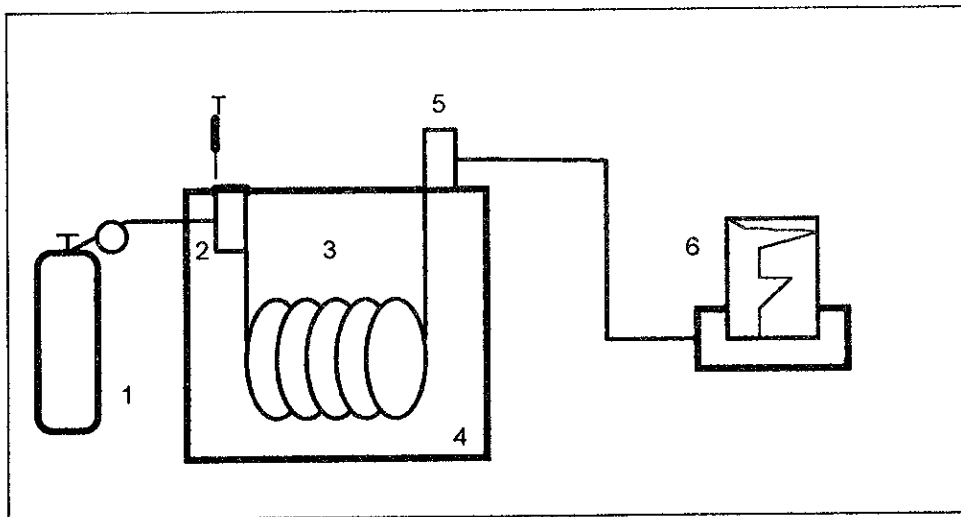


Figura 3.4.4. Cromatógrafo de gases. 1. Gas portador; 2. Inyector; 3. Columna; 4. Horno; 5. Detector; 6. Registrador.

Posteriormente la muestra ya separada es enviada al detector y los componentes que pasan a través de él provocan un impulso eléctrico que es transmitido al registrador, que puede ser un sistema de cómputo o una sistema de impresión. Las señales que son transmitidas a dichos sistemas son registradas en forma de picos, y cuando ningún compuesto se detecta el registro es una línea horizontal, con lo cual se obtiene finalmente el cromatograma.

#### **3.4.3.2. Sistemas acoplados CG/EM.**

Como ya se mencionó, la cromatografía de gases es un sistema que nos permite analizar muestras muy complejas, sin embargo tiene una gran limitación: no proporciona información de la estructura de un compuesto, si no es a través de los tiempos de retención y de compuestos conocidos. La forma en que la cromatografía de gases ha logrado convertirse en una de las herramientas más poderosas de análisis, es gracias a que ha sido posible combinarla con la espectrometría de masas, que es un método instrumental de análisis que proporciona información de la estructura química de un compuesto. Ello ha dado lugar a lo que se conoce como sistemas acoplados de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM).

Aunque los sistemas CG/EM son capaces de realizar análisis químicos sumamente complejos en un tiempo razonablemente corto, en los últimos años han logrado aumentar su rapidez, pues han sido adaptados a sistemas de cómputo con los cuales la identificación de compuestos puede realizarse en cuestión de minutos. La manera en que tales sistemas son capaces de hacer la identificación es a través de una librería de espectros de masas con la que cuentan (que pueden ser más de 70,000), que provienen de análisis de

estándares que son comparados con los espectros de los componentes de la muestra analizada.

Un sistema CG/EM está formado por tres componentes principales: un cromatógrafo de gases, un espectrómetro de masas y un sistema de cómputo. Su funcionamiento consiste en que el cromatógrafo realiza una separación de los componentes de la mezcla, operación que se lleva a cabo en una columna de alta eficiencia (columna capilar), que es un tubo de diámetro muy pequeño en donde se halla la fase estacionaria. Posteriormente la fase móvil es llevada a un detector

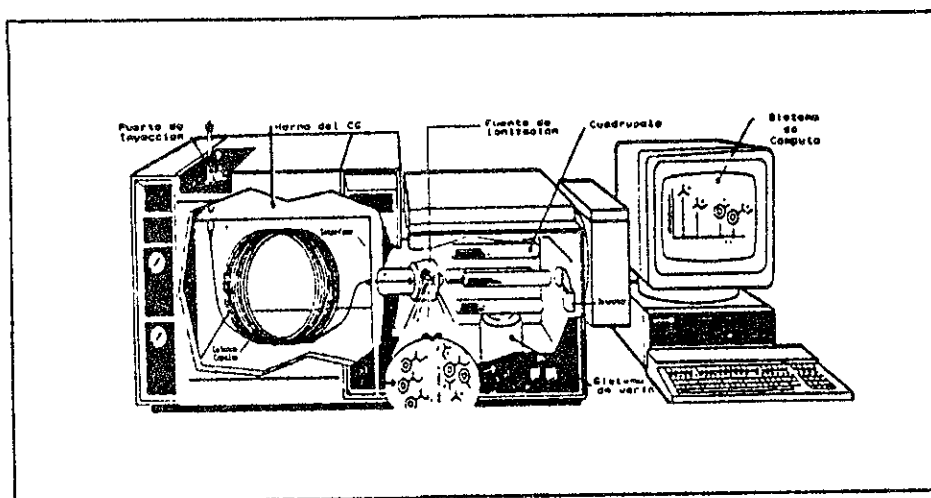
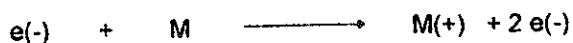


Figura 3.4.5. Sistema CG/EM

que lo constituye un espectrómetro de masas el cual ioniza las moléculas en un alto vacío, una parte de ellas es fraccionada y se generan especies químicas con masas distintas entre sí; entonces el espectrómetro registra la abundancia de los iones de cada una de las masas y genera un espectro de masas que es una

gráfica, donde las masas están representadas en el eje de las abscisas, mientras que la abundancia (número relativo de iones) corresponden al eje de las ordenadas. El método de ionización más común es por impacto electrónico, en el cual una molécula es bombardeada por un electrón, provocando la eliminación de un electrón de la molécula y por consiguiente la ionización.



Cada compuesto en particular produce un espectro característico, pues el tipo de iones que se forman no son al azar, sino que siguen un patrón determinado de acuerdo a la estructura del compuesto. Gracias a ello, la estructura de las moléculas puede dilucidarse, sin embargo la interpretación de los espectrogramas pueden ser complicado si no se cuenta con la experiencia suficiente. Los sistemas de cómputo permiten identificar rápidamente la estructura de los componentes, lo cual ha sido de gran ayuda para este tipo de análisis, pero cabe señalar que no es una identificación infalible, ya que pueden existir espectros muy parecidos pero que corresponden a compuestos diferentes; así mismo, debido a errores experimentales o a condiciones de operación puede no hallarse relación alguna con los espectros almacenados en el sistema.

## 4. MATERIAL Y MÉTODOS.

### 4.1. Selección del método de extracción.

De los métodos de extracción discutidos en la sección 3.3 se escogió el de extracción con solventes orgánicos para obtener la oleorresina, y destilación seca (al vacío) para el aceite esencial. El método de extracción con solventes se eligió principalmente por las limitantes del equipo con que se contaban, además es comúnmente usado a nivel industrial. En lo que respecta al método de obtención del aceite, se consideró principalmente el rendimiento del producto; algunos ensayos con el método de hidrodestilación mostraron bajos rendimientos de aceite esencial, además resultó de mala calidad, ya que sufría descomposición. Por otra parte, el método de destilación seca es más rápido y se obtienen buenos rendimientos.

Para este estudio se ha decidido trabajar con hexano como medio de extracción, pues presenta ventajas sobre los demás disolventes, ya que no es higroscópico (como el etanol y metanol), lo cual permite que en el producto no queden residuos de agua que podrían provocar reacciones de oxidación. El hexano es un solvente no polar, razón por la cual los rendimientos suelen ser altos, ya que los componentes a extraer son de la misma naturaleza. Por otra parte, el hexano representa un menor riesgo toxicológico respecto a los disolventes clorados y es comúnmente usado en la industria.

## 4.2. Diseño experimental.

La figura 4.2.1 muestra en forma general el esquema de trabajo para alcanzar los objetivos propuestos. Se emplearon semillas enteras de pimienta gorda provenientes de la zona de Cuetzalan, Puebla cosechadas en el ciclo 96 - 97.

En primer lugar se determinó humedad de las bayas de acuerdo a la NOM FF-63 1987. Posteriormente se hizo un estudio de la cinética de extracción de la oleorresina empleando hexano como disolvente y mediante un equipo Soxhlet para extracción de grasa; para las experiencias de extracción se tomaron como variables independientes el grado de molienda, la relación solvente-soluto y el tiempo, y como variable de respuesta el rendimiento de oleorresina. Este se calculó como la relación porcentual entre el peso de la oleorresina obtenida y la cantidad de especia utilizada. Las determinaciones se hicieron por duplicado.

Para el estudio de la cinética de extracción se manejaron dos condiciones diferentes en las variables grado de molienda y relación solvente - soluto. Se empleó un molino para reducir el tamaño de partícula de la especia, los tamaños de partícula que se estudiaron fueron  $> 2$  mm (grueso) y  $< 0.71$  mm (fino). Por otra parte, las dos condiciones de relación solvente - soluto que se manejaron fueron 20:1 y 8:1. Los tiempos de extracción evaluados fueron 1, 3, 5, 7 y 9 horas.

Después de determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la extracción de oleorresina, se procedió a obtenerla a escala más grande. Estas se realizaron en el equipo Soxhlet a partir de varios lotes, en cada uno de los cuales se juntaron los extractos y el solvente se evaporó en un rotavapor. La oleorresina se guardó en frascos de vidrio color ámbar y se almacenaron en refrigeración



El aceite esencial de pimienta se obtuvo a partir de la oleoresina mediante una destilación con un equipo Kugelrohr y un sistema de vacío integrado por una bomba y una mezcla criogénica formada por hielo seco y acetona. La presión de vacío alcanzada fue de cerca de 4 mm Hg y la temperatura de destilación comprendió un rango entre 79 a 110 °C.

El aceite esencial se analizó a través de una serie de pruebas fisicoquímicas con el fin de formar un primer criterio de la calidad del aceite al compararlo con la información que se reporta en la bibliografía. Este análisis consistió en la determinación de la gravedad específica (NF T 75 - 111), miscibilidad en alcohol (NF 75 T - 101), índice de refracción (NF 75 T - 112), rotación óptica (NF 75 T - 113) y contenido de fenoles (AOAC 30.024).

Tanto al aceite esencial como la oleoresina fueron analizados en un Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas; de esta manera se hizo la caracterización de los extractos cualitativa y cuantitativamente. La identificación de los componentes se hizo por comparación de los espectros de masa generados durante el análisis con una librería de espectros integrados a un sistema de cómputo; la cuantificación de los componentes se realizó mediante el método de normalización de área de los cromatogramas respectivos. El equipo empleado fue un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5890 con columna capilar con fase estacionaria de fenil metilsilicona 5 %. La cromatografía se llevó a cabo con un programa de temperatura inicial de horno de 40 °C durante 2 minutos, un aumento posterior de 24 °C/min y 280 °C como temperatura final por 10 minutos.

## Diagrama de Trabajo

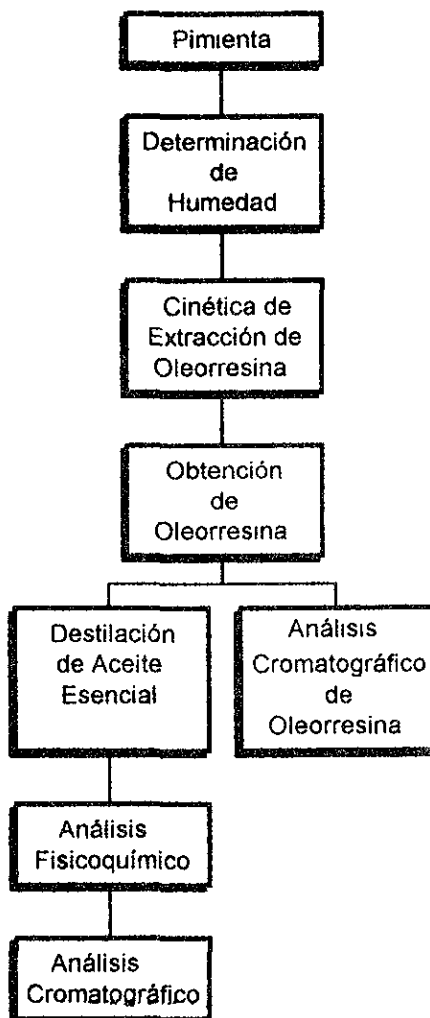


Figura 4.2.1. Metodología del trabajo experimental.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Cinética de extracción.

En la determinación de humedad de la especia se obtuvo un valor de 11.4 %, el cual resultó un porcentaje aceptable para trabajar con la pimienta.

La gráfica 5.1.1 muestra las curvas correspondientes a la cinética de extracción de oleorresina, en donde se varió el grado de molienda y la relación solvente - soluto. Como se puede apreciar, la cantidad de oleorresina que se obtiene aumenta conforme transcurre el tiempo del proceso; sin embargo la velocidad de extracción disminuye paulatinamente, de tal forma que después de 5 horas de mantener la operación, el porcentaje de oleorresina obtenido se mantiene a un ritmo prácticamente constante. Podemos decir entonces que un tiempo de 5 horas es suficiente para extraer la mayor parte de la oleorresina contenida en la especia, ya que después de este tiempo no se da un aumento significativo en el rendimiento.

Por otra parte puede notarse cómo existe una gran influencia del tamaño de partícula en la variable de respuesta; al aumentar el grado de molienda el rendimiento se incrementa notablemente, debido a que el solvente tiene un mayor contacto con el material. Por lo tanto la eficiencia de la extracción es mayor si el tamaño de partícula es más fino, de lo contrario el solvente no puede penetrar en

### Cinética de Extracción de Oleorresina

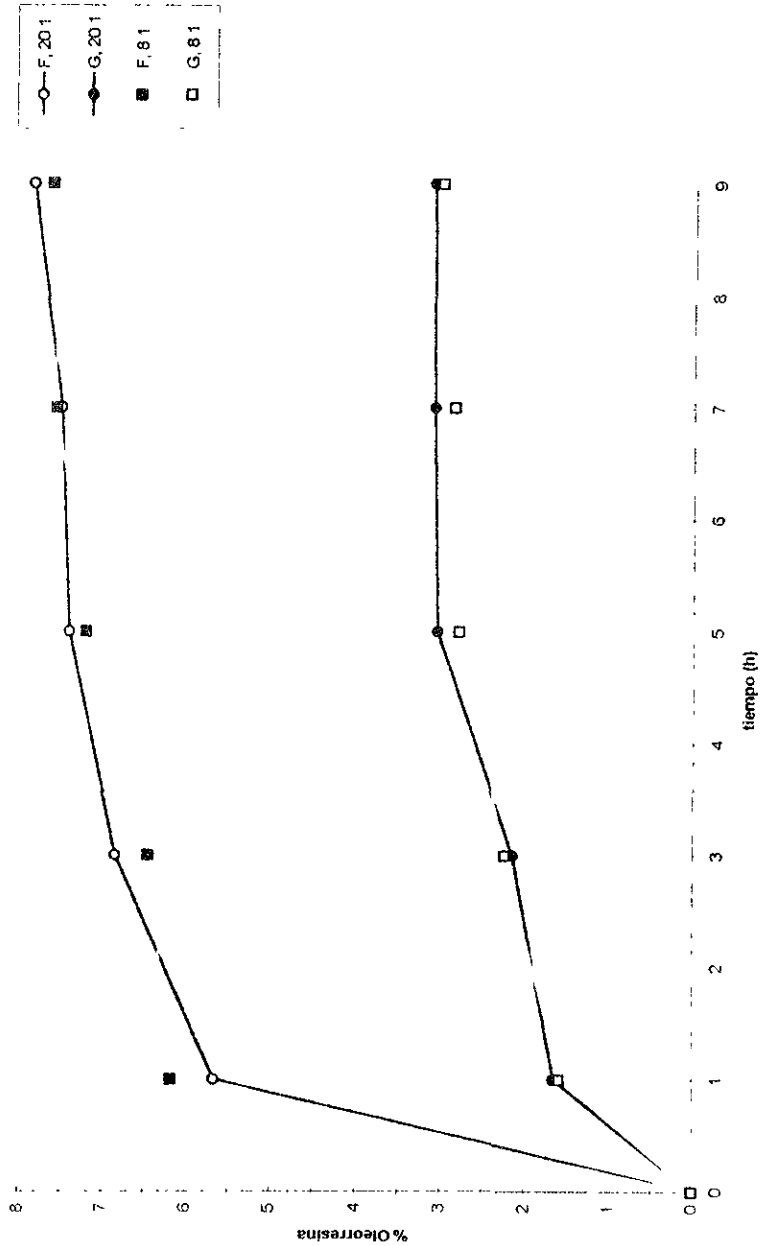


Gráfico 5.1.1. Rendimiento de oleorresina respecto al tiempo. Se varió el tamaño de partícula ( F: Fino; G: Grueso ) y la relación solvente - soluto ( 8 : 1 y 20 : 1 ).

los tejidos y disolver los constituyentes del extracto, lo cual repercute negativamente en el rendimiento

Finalmente, los resultados no indican una influencia significativa de la variable relación solvente - soluto sobre el grado de extracción de la oleoresina al emplear un equipo Soxhlet. Esto puede ser justificado si partimos del hecho de que el solvente utilizado en la extracción es constantemente reciclado, de modo que si en un momento dado se satura con la oleoresina, el solvente se destila para completar un nuevo ciclo de extracción. El uso de otro tipo de sistemas en los que el solvente no sea reciclado podría ser afectado por esta variable, ya que el solvente se satura (disminuyendo su capacidad de extracción) y la eficiencia del proceso disminuye.

Acerca del rendimiento de oleoresina obtenido bajo condiciones óptimas, resultó ser relativamente alto al compararlo con otros estudios,<sup>54</sup> lo cual puede atribuirse al origen de la materia prima o al tipo de solvente usado.

## **5.2. Análisis fisicoquímico del aceite esencial.**

El aceite obtenido de la destilación de la oleoresina resultó ser un líquido, color amarillo claro, de consistencia aceitosa y muy aromático; el rendimiento de aceite esencial fue de 33.2 %, que es un valor que cae dentro del rango de contenido de aceite volátil típico para la especia (30 - 55 %)<sup>12</sup>. Aunque el rendimiento no es alto, sí es aceptable. Los resultados del análisis fisicoquímico del producto obtenido se muestran en la tabla 5.2.1.

	<b>Aceite Esencial</b>	<b>Referencias</b> <sup>15,21</sup>
<b>Gravedad específica</b>	1.002	1.021 - 1.047
<b>Miscibilidad en etanol</b>	Inmisc. en EtOH 70 % 1 : 1 EtOH 80 %	1 : 2 EtOH 70%
<b>Índice de refracción</b>	1.524	1.525 - 1.536
<b>Rotación Óptica</b>	-0.005	-4° a 0°
<b>Contenido de Fenoles</b>	20%	65 - 89 %

Tabla 5.2.1. Análisis fisicoquímico de aceite esencial.

Al comparar los resultados de las pruebas fisicoquímicas hechas al aceite, se observa que todos los valores, excepto la rotación óptica, se encuentran fuera de los rangos característicos del aceite esencial de pimienta gorda según la bibliografía. En primer lugar se aprecia que la densidad que presenta el aceite está por debajo de los valores reportados, lo cual haría sospechar de la existencia de compuestos de baja densidad, tales como los terpenos o sus derivados. Por otra parte, se ve que la miscibilidad en etanol se da sólo cuando éste se encuentra a una concentración del 80 %, y sólo en una proporción 1:1 lo cual se considera un valor relativamente bajo; esto es un índice de que el aceite es pobre en compuestos oxigenados y en cambio existe una proporción relativamente alta de compuestos terpénicos. El contenido de fenoles corrobora lo antes mencionado, ya que este valor resultó ser francamente bajo, lo cual hace pensar que el aceite es pobre en eugenol. Finalmente el índice de refracción sólo confirma que la composición del aceite es muy distinta a la que se maneja en la literatura.

Como discusión global de los resultados obtenidos, puede decirse que el principal problema que presenta el aceite analizado es su bajo contenido de eugenol, lo cual altera sus características fisicoquímicas en general. Esto puede ser atribuido a la materia prima empleada, que debido a la zona y a las condiciones de cultivo (temperatura y humedad) que son factores que influyen notablemente en su composición, generan las características encontradas en el producto.

### **5.3. Análisis Cromatográfico.**

En la tabla 5.3.1 puede apreciarse la composición del aceite esencial encontrada por cromatografía de gases.

El principal constituyente del aceite esencial de pimienta es el metil eugenol, que comparado con el eugenol se encuentra en una proporción 4 veces más alta; esto explica los resultados obtenidos mediante el análisis fisicoquímico, en donde el contenido de eugenol es drásticamente bajo, en cambio el metil eugenol viene a formar una proporción bastante alta respecto al otro. Al comparar esta información con la composición del aceite esencial reportada en la bibliografía, la relación eugenol - metil eugenol (85:15) se invierte en este caso, pues resulta ser de 20:80. Ya que el metil eugenol no puede ser cuantificado por el método de Contenido de Fenoles, tal análisis podría hacer pensar que el aceite esencial obtenido es de mala calidad, sin embargo el contenido total de eugenol es realmente 78.97 %, que resulta de la suma del eugenol bajo sus diferentes formas; este es un valor que entra dentro del rango establecido para evaluar la calidad del aceite (65 - 89 %)<sup>21</sup>.

Componente	%	tr (min)
$\alpha$ -Pino	0.14	7.15
$\beta$ -Mirreno	4.80	7.52
1,8 Cineol	1.13	8.21
4 - Careno	0.54	8.52
3 - Careno	0.13	9.23
Linatol	0.41	9.53
Terpineol	0.28	10.82
Estragol	0.82	11.10
Eugenol	15.82	13.65
Elemeno	0.81	14.04
Metil - eugenol	63.15	14.40
$\beta$ - Cariofileno	7.65	14.54
$\alpha$ - Cariofileno	1.46	14.98
Derivado del Cadineno	1.18	15.33
$\alpha$ - Farneseno	0.58	15.53
Germacreno A	0.23	15.66
1,2,3 - Trimetoxi - 5 -(2-propenil) benceno	0.11	16.16
Otros componentes minoritarios *	0.76	-

Tabla 5.3.1 Composición del aceite esencial de pimienta gorda; se muestra el porcentaje de cada constituyente así como el tiempo de retención (tr) que resultó de la cromatografía.

\* Incluye componentes que no fueron bien identificados.





Las características del metil eugenol dan lugar a ciertas ventajas y desventajas respecto al eugenol. El metil eugenol resulta ser más estable químicamente frente al eugenol, lo cual puede ser favorable en procesos en donde el aceite se emplee a temperaturas altas, confiriéndole además conservación al producto en el que se usa.<sup>9</sup> Por otra parte el metil eugenol es más suave, pero posee prácticamente las mismas propiedades sensoriales que el eugenol; sin embargo la intensidad de su aroma es ligeramente más débil, lo cual podríamos considerar como una desventaja.

En lo que concierne a otros constituyentes, es notorio que el contenido de mirceno y cariofileno son ligeramente altos si se comparan con la literatura; el mirceno es un compuesto que puede dar lugar a compuestos de degradación que originan algunas notas indeseables. No obstante, el porcentaje en el que se encuentra está muy por debajo de aquellos aceites considerados de mala calidad los cuales llegan a tener 20 %.<sup>9</sup> Ya que la proporción de los dos componentes antes mencionados (sobre todo la de cariofileno) es considerable, puede esto explicar en parte, la disminución de las constantes fisicoquímicas encontradas en el aceite, que son densidad, miscibilidad en etanol e índice de refracción, cuyos valores correspondientes son más bajos respecto al eugenol y metil eugenol,<sup>30</sup> que son los que determinan en gran medida las propiedades del aceite por ser los constituyentes principales.

Por otra parte, en el análisis de la oleorresina cuyos componentes principales de la fracción volátil se muestran en la tabla 5.3.2, se observa que los compuestos minoritarios no se aprecian debido a las resinas del extracto, los cuales provocan una disminución en la proporción de tales constituyentes

Componente	%	tr (min)
$\beta$ - Mirceno	0.93	7.49
Eugenol	9.60	13.60
Metil eugenol	83.22	14.18
$\beta$ - Cariofileno	4.60	14.46
$\alpha$ - Cariofileno	0.78	14.93
Otros componentes *	0.87	-

Tabla 5.3.2. Composición de la fracción aromática de la oleoresina de pimienta gorda; se muestra el porcentaje de cada constituyente así como el tiempo de retención (tr) obtenido en la cromatografía.

\* Incluye componentes minoritarios que no fueron bien identificados.

Es evidente que la relación entre el metil eugenol y la de eugenol es mayor en el caso de la oleoresina comparado con el aceite esencial; en el primer caso, la relación es 90 : 10. Así mismo, la relación que existe entre los demás componentes cambia. Esto puede atribuirse al método de extracción del aceite, en el cual la composición pudo haber cambiado durante la destilación, en la cual algunos componentes suelen escapar.

Cabe decir por último que debido a la composición de la oleoresina, que está formada en gran parte por aceite esencial, la calidad de aquella puede evaluarse de acuerdo a la discusión presentada para el aceite esencial.

File: C:\CHEMPC\DATA\BSB\OLEOFIM.D  
 Operador: [BSB] sc  
 Date Acquired: 10 Sep 97 1:23 pm  
 Sample Name: oleoresina de pimienta  
 MS Infor: 4010,10,200:10, sp1, CHEC12  
 351117

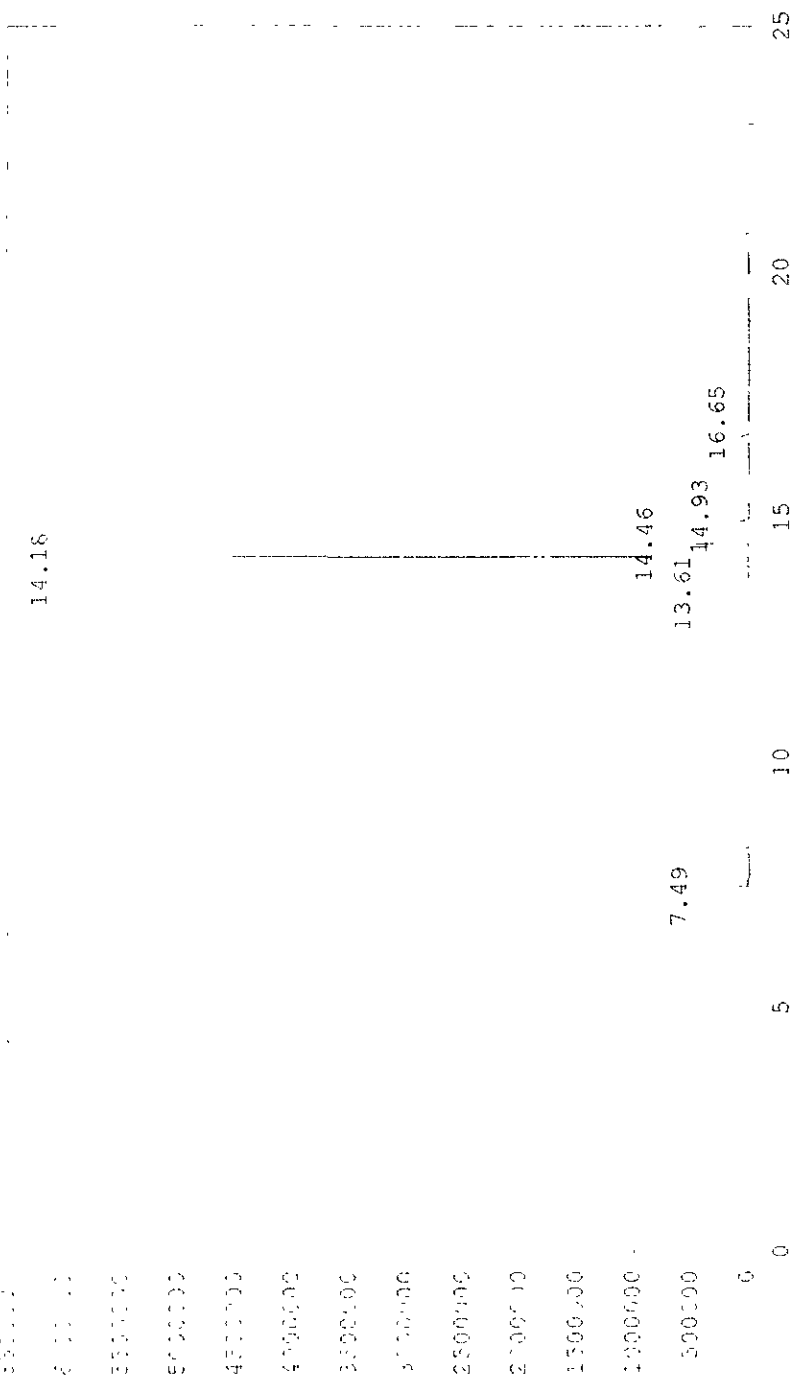


Figura 5.3.2 Cromatograma de la oleoresina de pimienta; el eje de las ordenadas representa la Abundancia y el eje de las abscisas el tiempo de retención (minutos)

NO DEBE  
 ESTA TESIS  
 SALIR DE LA  
 BIBLIOTECA

## 6. CONCLUSIONES

Con base al estudio realizado se tienen las siguientes conclusiones:

- Las variables que influyen en el rendimiento de extracción de oleorresina son el tamaño de partícula así como el tiempo de extracción, no mostrando influencia significativa la relación solvente - soluto en un equipo de extracción continua.
- El rendimiento de oleorresina aumenta de una forma proporcional con el grado de molienda y con el tiempo; el tiempo de extracción óptimo encontrado fue de 5 horas.
- La oleorresina y el aceite esencial extraídos presentan diferencias en composición respecto a los productos comerciales, lo cual se refleja principalmente en el alto contenido de metil eugenol y cariofileno.
- México es un importante productor de pimienta gorda que debe aprovecharla mediante su industrialización, y obtener con ello, productos de alto valor agregado.

## RECOMENDACIONES

- Se tendrá que buscar una metodología nueva para evaluar el contenido de eugenol total, para que su cuantificación sea más representativa de la calidad del aceite esencial de pimienta
- Se recomienda que el aceite esencial, así como la oleorresina de pimienta gorda se empleen para obtener productos tales como condimentos y esencias, para que de esta forma se diversifique su comercialización.
- Para un mejor aprovechamiento del árbol de pimienta, se recomienda hacer un estudio del aceite esencial de sus hojas con el fin de comercializarlo
- Ya que la composición del aceite esencial proveniente de los frutos cosechados en la zona de Cuetzalan es distinto al que se comercializa (cuyo origen es Jamaica), convendría hacer un análisis de su perfil sensorial. Con ello sería posible encontrar las notas sensoriales débiles que pudiera tener el aceite y reforzarlas posteriormente, obteniendo así, un producto que puede competir con los que se encuentran en el mercado.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Alzaga M., R. Empleo de sistemas acoplados CG/EM para la caracterización de aceite esencial de pimienta negra. Tesis de Licenciatura Facultad de Química, UNAM, 1991.
2. AOAC: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. 14th Edition. William Byrd Press Inc. Virginia, USA, 1984
3. Birch, G.C., Lindey, M.G. Development in Food Flavours. ELSEVIER, Great Britain, 1986.
4. Borges, P., Pino, J. Obtención de oleoresina de nuez moscada (*Mystica fragans* H.). Rev. Esp. Cienc. Tecnol. Aliment., 33 (2), 1993, pp 209 - 215.
5. Borges, P., Pino, J. Preparation of black pepper oleoresin by alcohol extraction. FSTA, Nahrung, 37 (2), pp. 127-130.
6. Borges, P., Pino, J. Preparation of nutmeg oleoresin by alcohol extraction. FSTA, Nahrung, 37 (3), pp. 280-282
7. Branen, A.L, Davidson, P.M., Salminen, P.M. Food Additives. Marcel Dekker Inc. USA 1990.
8. Brumblay, R. Análisis Cuantitativo. Harper & Row Publishers, New York 1992
9. Charalambous, G. Developments in Food Science : Flavours and Off-Flavours. ELSEVIER, Amsterdam, Holanda, 1989.
10. Chi - Tang, H., Manley, Ch. Flavor Measurement. Marcel Dekker, New York, USA, 1993

11. Diccionario de Especialidades para la Industria Alimentaria. Sexta Edición Ediciones PLM, 1996.
12. Deline, G.D. Modern spice alternative. Cereal Foods World. Oct 1985; 30 (10), 697-699.
13. Duxburg, D.D. Instant flavor heat, aroma, enhanced with customized oleoresin black pepper. Food Process, 50 (5), 1989, pp 70-71.
14. Estañol, E. La integración de la agricultura, la industria y el comercio. Un estudio de caso: la pimienta gorda en el Estado de Tabasco. Tesis de Licenciatura. Facultad de Economía, UNAM, 1994.
15. Food Chemical Codex. National Academy Press. Washington D.C., USA, 1981.
16. Furia, Th E. CRC Handbook of Food Additives. 2th ed. Vol. I Florida, USA, 1981.
17. Gerhard, S. Gas Chromatography. Winheim: VCH, Federal Republic of Germany, 1990.
18. Gerhardt, U. Espicias y condimentos Ed. Acribia, Zaragoza (España) 1975.
19. Glazer, H., Watts, B. Herbs, spices and extracts. A tradition and a new begining? FSTA, Food Trade Review, 64(6), pp. 375-376
20. González, A., Pino, J.A. Efecto del envejecimiento del árbol de *Pimenta dioica* L. sobre el rendimiento y composición del aceite de la fruta. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 30 (2), 1990, pp. 277-281.
21. Guenther, E. The essentials oils. Tomos I-V. D. Van Nostrand, London 1977.
22. Hill, H., McMin, D. Detectors for Capillary Chromatography John Wiley and Sons Inc. USA, 1992.
23. Jardón U., L. L. Importancia de las oleorresinas en la industria alimentaria. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1986



24. Körner, J.P. Super-Critical Gas Extraction. Food Engin. Intl., 9 (9), 1984, pp 40 - 42.
25. Lafraga, M. Espicias y sabores Alimentos Procesados. Vol. 7, núm. 8, 1988, pp. 63-64.
26. Mateos, A , Carbonell, E. Análisis de la fracción aromática de alimentos. Técnicas de extracción y concentración Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment , 30 (4), 1990, pp. 431- 444
27. Martínez, M.A. Contribuciones Iberoamericanas al Mundo. Ediciones Anaya, Madrid, España, 1988.
28. McVaugh, R. Tropical American Myrtaceae II. Chicago Natural History Museum, 1983.
- 29 Los mercados de algunos aceites esenciales y oleorresinas. Centro de Comercio Internacional, Ginebra 1974.
30. The Merck Index 20th ed. New Jersey, USA, 1996.
31. New Uses for Carbon Dioxide. Food Manuf. 61 (11), 1986, pp. 66- 67.
32. NF T-75 101 JUN 1982.
33. NF T-75 111 JUN 1982
34. NF T-75 112 JUN 1982.
35. NF T-75 116 MAI 1974.
36. NF T-75 240 JUN 1975.
37. NOM - FF- 63 1987.
38. Oviedo V., A. Oleorresinas Transformadas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1987.
39. Palic, A et al. Antioxidative propertis of spices in raw ripped sausages. FSTA, Fleischwirtschaft, 73 (6), pp. 684-687.

40. Pino, J. et al. Analysis of essential oil of pimento berry (*Pimenta dioica* L.) FSTA, Nahrung 33(8), pp. 717-720.
41. Plants and Plants Science in Latin América. Frans Verdoorn, Massachusets, USA, 1945.
42. Preza, C. Anteproyecto para el diseño de una planta de extracción de oleorresinas de especias en México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1972.
43. Rodríguez, E.C. El aprovechamiento del mercado internacional para la exportación de la pimienta. Tesis de Licenciatura. Facultad de Economía, UNAM, 1983.
44. SARH/SAGAR. Anuario Estadístico de la producción agrícola de los Estados Unidos Mexicanos. 1992-1996.
45. SARH. El desarrollo agroindustrial y los sistemas alimentarios. Especies 28.
46. SARH Programa de siembra - exportación de pimienta gorda. Temporada 1982 - 1983.
47. Sci. Res. Council. A near aproach to spice processing. FSTA, Tropical Products Intitute Conference Papers; 209-214.
48. Spice Process get close to source. Food Engineering, july 1974, 76-78.
49. Strobel, H. A. Instrumentación Química. Editorial Limusa, México 1979.
50. Thomas, P.P. et al. Selective grinding as a basis for separating white pepper. FSTA, Journal of Food Science and Technology. 24 (6),306-308.
51. Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, 7th Edition. Van Nostrand, New York. USA, 1989.
52. Villaseñor, A. Anteproyecto para el establecimiento de una planta extractora de aceite esencial de pimienta. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1972.

53. Wade, L.G. Química Orgánica Segunda Edición. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 1993
- 54 Zamora, Y. Aprovechamiento de la pimienta gorda mexicana para la obtención y comercialización de su aceite esencial. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1986.