

EXTRACCIÓN VERDE DE ACEITES ESENCIALES

Barotto, Antonio José

Cátedra de Industrias de Transformación Química, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata.

jose.barotto@agro.unlp.edu.ar

RESUMEN: Los aceites esenciales son metabolitos secundarios de los vegetales con funciones de protección y respuesta al estrés, y el término “esencial” hace referencia a la fragancia de estas secreciones naturales. Generalmente, son líquidos volátiles, incoloros, hidrofóbicos, solubles en grasas, alcoholes y la mayoría de los solventes orgánicos, con un índice de refracción elevado, un óptimo poder rotatorio y una densidad menor a la del agua. Debido a su complejidad, es usual identificar decenas o cientos de compuestos diferentes, de origen terpénico o fenólico, con diversa estructura química. Los métodos de extracción convencionales suelen consumir tiempo y energía, inducen el uso de una gran cantidad de agua o solventes de petróleo dañinos para el medio ambiente y la salud humana, y generan una gran cantidad de desechos. En el presente trabajo se presenta una recopilación y descripción de los principales métodos de obtención desarrollados de acuerdo con los principios de la extracción verde, basados en el diseño de procesos extractivos que reduzcan o eliminen el consumo de energía y de solventes derivados del petróleo, manteniendo la calidad y seguridad de los aceites obtenidos. Además, se hace referencia al uso de aceites esenciales como solventes y sintones en química verde.

PALABRAS CLAVE: química verde, extracción verde, productos naturales, aceites esenciales, solventes verdes.

GREEN EXTRACTION OF ESSENTIAL OILS

ABSTRACT: Essential oils are secondary metabolites of plants with functions of protection and response to stress, and the term “essential” refers to the fragrance of these natural secretions. Generally, they are volatile, colorless, hydrophobic liquids, soluble in fats, alcohols and most organic solvents, with a high refractive index, optimal rotating power and a density lower than that of water. Due to its complexity, it is usual to identify tens or hundreds of different compounds, of terpenic or phenolic origin, with diverse chemical structures. Conventional extraction methods are often time and energy consuming, use a large amount of water or petroleum solvents that are harmful to the environment and human health, and generate a large amount of waste. This paper presents a compilation and description of the main production methods developed in accordance with the principles of green extraction, based on the design of extractive processes that reduce or eliminate the consumption of energy and petroleum-derived solvents, maintaining the quality and safety of the oils obtained. In addition, reference is made to the use of essential oils as solvents and synthons in green chemistry.

KEYWORDS: green chemistry, green extraction, natural products, essential oils, green solvents.

INTRODUCCIÓN

¿Que son los aceites esenciales?

Los aceites esenciales son metabolitos secundarios de los vegetales, producidos por diferentes órganos, almacenados en diversas estructuras y relacionados con funciones de protección y respuesta al estrés [1], para los cuales existen diversas y muy variadas definiciones. La Organización Internacional de Normalización (ISO), en su norma 9235 de 2013, los define como aquellos productos obtenidos a partir de materia prima de origen vegetal, mediante destilación, procesos mecánicos (solo en el caso de cítricos), o por destilación seca en el caso de maderas. A continuación el aceite esencial se separa de la fase acuosa mediante métodos físicos [2]. El término “aceite” denota la naturaleza lipofílica (hidrofóbica) y viscosa de estas sustancias, mientras que “esencial” hace referencia a la fragancia de estas secreciones naturales, debido a la presencia de compuestos aromáticos volátiles [3].

Características físicas y organolépticas

En general, la mayoría de los aceites esenciales son líquidos volátiles a temperatura ambiente (si bien suelen presentarse en forma sólida, como cristales), incoloros (aunque el espectro de colores abarca desde el amarillo al marrón oscuro) y su fragancia depende del órgano, la especie y el origen de la planta. Estos compuestos presentan un índice de refracción elevado y un óptimo poder rotatorio (presencia de compuestos asimétricos) y una densidad menor a la del agua (salvo algunas excepciones). Son compuestos hidrofóbicos, solubles en grasas, alcoholes y la mayoría de los solventes orgánicos. Además, son sensibles a reacciones de oxidación y polimerización [3].

Composición química

Los aceites esenciales están formados por compuestos con diversas estructuras químicas, que se producen a través de dos vías metabólicas principales: la vía del metil-eritritol fosfato y la vía del ácido shikímico. La primera se lleva a cabo en los cloroplastos y genera unidades de isopreno

activado (IPP: isopentenil pirofosfato, 5C) que, por adición de estas unidades, genera productos hidrocarbonados denominados terpenos, principalmente mono- (10C), sesqui- (15C) y diterpenos (20C), y sus derivados oxigenados, denominados terpenoides. La otra vía genera aminoácidos aromáticos que actúan como precursores para la formación de fenilpropano (C6C3), del cual derivan diferentes compuestos alifáticos, cíclicos o aromáticos tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, fenoles, ácidos y ésteres, entre otros [4]. Debido a su complejidad, es usual identificar decenas o cientos de compuestos diferentes en el mismo aceite esencial, lo cual dependerá de parámetros intrínsecos (especie, órgano, madurez, método de cosecha, etc.) y extrínsecos (método y tiempo de extracción, almacenamiento, envasado, etc) [3]. Sin embargo, usualmente se caracterizan por presentar dos o tres componentes en altas concentraciones (20-80%), los cuales determinan sus propiedades biológicas, mientras que el resto se encuentra en cantidades traza, aunque son importantes para la construcción del aroma [4].

De la extracción convencional a la extracción verde

El desarrollo de métodos de extracción de aceites esenciales responde a diversas demandas (económicas, ecológicas, competitivas, cualitativas, etc.) y la selección de un método en particular dependerá, entre otras cosas, de las características del material a procesar. Los métodos convencionales, generalmente, constan de varias operaciones unitarias, de las cuales la etapa de extracción sólido-líquido es la más crítica de todo el proceso. Esto se debe a que, cuando no está optimizada, suele consumir tiempo y energía, induce el uso de una gran cantidad de agua o solventes de petróleo dañinos para el medio ambiente y la salud humana, y genera una gran cantidad de desechos. Además, este proceso puede traer aparejada la pérdida de algunos componentes y la degradación de otros por efectos térmicos o por hidrólisis [5]. Esta serie de desventajas ha estimulado la investigación para el desarrollo, optimización y mejora de técnicas de extracción novedosas [3].

La extracción verde se basa en el diseño de procesos extractivos que reduzcan o eliminen el consumo de energía y de solventes derivados del petróleo, manteniendo la calidad y seguridad de los aceites obtenidos. Esta se basa en los 12 principios de la química verde y en los 12 principios de la ingeniería verde, y establece propiamente 6 principios de la extracción verde, relacionados con las principales entradas y salidas de un proceso de extracción, y destinados a guiar la investigación y desarrollo de procesos:

- Principio 1: uso de recursos naturales renovables (y selección de variedades).
- Principio 2: uso de solventes alternativos (principalmente agua o agro-solventes).
- Principio 3: reducción del consumo de energía (por recuperación y por uso de nuevas tecnologías).
- Principio 4: producción de co-productos en lugar de residuos (concepto de biorrefinería).
- Principio 5: reducción del número de operaciones unitarias y desarrollo de procesos seguros, robustos y controlados.
- Principio 6: apuntar a un extracto con valores verdes, no desnaturalizado, biodegradable y sin contaminantes [5].

Existe un gran número de publicaciones sobre extracción verde que hacen referencia a la obtención y uso de aceites esenciales, pero, además

de estar escritos en inglés, la mayoría se encuentran en formato libro, publicados por editoriales científicas por fuera del acceso a través de las suscripciones del sistema científico nacional y a un precio considerable; todo lo cual dificulta el acceso a la información. El objetivo de este trabajo es recopilar y caracterizar someramente la creciente variedad de tecnologías innovadoras para la extracción de aceites esenciales y otros compuestos, desarrolladas en base a los principios de la extracción verde. Además, se hará referencia al uso de aceites esenciales como solventes y sintones en química verde.

DISCUSIÓN

Métodos de extracción verde de aceites esenciales

Turbo destilación (TD¹): es similar a la hidrodestilación (método de extracción convencional), pero con el agregado de un agitador mecánico de alta velocidad que rompe los aglomerados y trozos de material vegetal, al mismo tiempo que homogeneiza la suspensión. Fue patentada por Martel en el año 1983 y se ha utilizado a escala industrial para la extracción de aceites esenciales de matrices duras (como madera, corteza, raíces y semillas), las cuales son relativamente difíciles de destilar, debido a que el agua tiene que atravesar una barrera física gruesa para llegar a los depósitos secretores que se encuentran en el interior de la estructura. Este método resulta ventajoso para estos materiales ya al romper el material lograr reducir el tiempo de extracción, evita la degradación térmica del aceite esencial, reduce el número de operaciones unitarias, y el consumo agua y energía. Sin embargo, no es una buena alternativa para matrices blandas (por ejemplo, hojas), ya que la acción mecánica demasiado fuerte puede generar micropartículas, las cuales son críticas durante la operación de filtrado posterior [1, 3, 6-9].

Extracción asistida por ultrasonido (EAU): la aplicación de ultrasonido se inició en los años cincuenta, a nivel de laboratorio, y actualmente se utiliza en la intensificación de procesos tradicionales (por ejemplo, hidrodestilación asistida por ultrasonido) para facilitar la extracción de diferentes compuestos, entre ellos los aceites esenciales, de diversas matrices vegetales. Esta técnica se basa en la formación, crecimiento y colapso de microburbujas de aire en el seno de un solvente (proceso de cavitación), producidas por ondas de ultrasonido (20 - 2000 kHz). Cuando estas burbujas colapsan, la alta presión y temperatura liberadas generan microjets y ondas de choque (equivalentes a miles de atmósferas de presión) que rompen las paredes celulares, facilitan la entrada del solvente y aceleran la liberación del contenido de las células vegetales. Este fenómeno depende en gran medida de los parámetros de funcionamiento (frecuencia e intensidad ultrasónica, temperatura, tiempo de tratamiento, etc.), los cuales están estrictamente relacionados con las propiedades físicas de la matriz. En este sentido, las glándulas externas de las plantas suelen tener paredes delgadas que son destruidas fácilmente mediante sonicación, pero las estructuras leñosas necesitan una densidad de potencia mucho mayor para ser efectivas. Esta técnica ha mostrado ser ventajosa ya que permite acortar tiempos, disminuir el volumen de solventes y el consumo de energía, aumentar el rendimiento y la eficiencia de extracción y obtener extractos de alta pureza y menor degradación térmica (debido a una menor temperatura de operación). Sin

¹ Se utilizarán siglas correspondientes a las iniciales del nombre de estos métodos en español, que no necesariamente coinciden con las utilizadas en la bibliografía especializada, generalmente en inglés.

embargo, la elección del sonotrodo debe ser cuidadosa, debido a la posibilidad de contaminación metálica que acelere la degradación de los aceites esenciales. Este proceso puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua (*batch*), y es mayormente utilizado a pequeña escala, si bien puede escalar en dimensiones (mayor complejidad técnica) [3, 5, 8, 10-14].

Extracción asistida por microondas (EAM): consiste en un reactor de microondas, dentro del cual se coloca la matriz vegetal, la cual puede ser de distintos tipos, embebida (o no) en solventes orgánicos o agua. La radiación de microondas (0,3-300 GHz) interactúa con las moléculas de la matriz y el solvente por dos mecanismos, conducción iónica y rotación dipolar, muchas veces simultáneamente, y en mayor grado sobre compuestos polares (como el agua o algunos compuestos de los aceites esenciales), siendo los compuestos no-polares muy poco afectados. Esta interacción, provoca un aumento de la temperatura y la presión, y se produce la vaporización del agua presente en los tejidos, con su consiguiente expansión y la rotura de las paredes de las glándulas, permitiendo la entrada de los solventes y/o la salida de los compuestos celulares. Al igual que en la *extracción asistida por ultrasonido (EAU)*, suele utilizarse en la intensificación de procesos tradicionales, cuando estos no presentan rendimientos aceptables o baja eficiencia. La primera extracción de aceites esenciales con microondas fue realizada mediante *destilación por microondas y aire comprimido (DMAC)*, en el año 1989, basada en la destilación por arrastre con vapor de agua. Las técnicas "verdes" más novedosas incluyen la *hidrodestilación por microondas y vacío (HDMV)*, la *extracción por microondas libre de solventes (EMLS)* y la *hidro-difusión por microondas y gravedad (HDMG)*, las cuales no requieren de solventes. El uso de microondas permite un aumento de la eficiencia y los rendimientos, ya que disminuyen el tiempo de extracción, el consumo de solventes, el tamaño de los equipos y el número de operaciones unitarias. A su vez, los aceites esenciales presentan rendimientos y composición similares a los obtenidos por técnicas tradicionales, con mayor pureza y una menor degradación térmica, debido a la baja temperatura de extracción (calentamiento sin contacto, rápido, efectivo y selectivo). Adicionalmente, en el caso de la extracción sin solventes, se simplifican las labores de manipulación y limpieza, disminuyendo la necesidad de mano de obra y la contaminación. [3, 5, 15-18].

Extracción con fluidos supercríticos (EFS): es un método rápido, eficiente y limpio para la extracción de aceites esenciales de varias matrices, bajo condiciones de alta presión. Un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico, lo que hace que las propiedades de sus fases líquida y gaseosa converjan, dando como resultado una sola fase, cuyas propiedades físicas son intermedias entre ambas: densidad similar a un líquido (alta), viscosidad y tensión superficial similar a un gas (bajas) y difusividad intermedia. Estas propiedades, junto con otras, determinan la selectividad del solvente y pueden ser modificadas con pequeños cambios de presión y temperatura, favoreciendo la extracción de compuestos específicos y su posterior separación. El CO₂ es el solvente más ampliamente utilizado debido a que presenta muchas ventajas: es barato, ambientalmente amigable, inerte, seguro (no tóxico, no inflamable y no explosivo), y en estado supercrítico (por encima de 74 bares y 31 °C) presenta una alta difusividad y alta densidad, lo que le otorga una gran

capacidad de transporte y extracción. Además, la baja temperatura de operación permite la extracción de compuestos termolábiles o fácilmente oxidables, mientras que las sustancias de bajo peso molecular, como alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres son muy solubles en este solvente. Como contra, el CO₂ supercrítico tiene baja polaridad, por lo que su eficiencia de extracción de compuestos polares es limitada, si bien puede incrementarse mediante la adición de pequeñas cantidades de cosolventes polares (metanol, etanol o agua). Este proceso se lleva a cabo en un equipo de alta presión, donde el solvente en estado supercrítico pasa por un extractor que contiene la matriz vegetal, y penetra profundamente en ella, produciéndose la extracción. La separación del solvente y el extracto se produce generalmente por una reducción de la presión, con un consiguiente cambio de fase en el solvente (de líquido a gas). A pesar de emplearse a escala de laboratorio desde los años 70' y a nivel comercial desde los 80', su uso a escala industrial es limitado, principalmente por los altos costos involucrados por el sistema presurizado y la tecnología necesaria. Sin embargo, este proceso puede ser optimizado y ser económicamente competitivo a través del control de los parámetros de funcionamiento (presión, temperatura, composición del solvente, tasa de flujo, tiempo de extracción, preparación del material, etc.). Además puede combinarse con otras técnicas (microondas o ultrasonido) [3, 5, 19-23].

Extracción con agua subcrítica (EAS): también conocida como *extracción con agua supercalentada*, es un caso particular de un conjunto de técnicas denominadas genéricamente como *Extracción con fluidos presurizados (EFP)*, caracterizadas por utilizar pequeñas cantidades de solventes orgánicos, en condiciones de elevada temperatura y presión, con tiempos de extracción muy cortos. Aquí, el solvente utilizado es agua, la cual se mantiene en un estado subcrítico (100-374 °C; 1-221 bar) donde disminuyen su viscosidad y tensión superficial y se incrementa la solubilización de los metabolitos, la tasa de difusión y la transferencia de masa, mientras que la elevada presión mantiene al agua en estado líquido. Las condiciones óptimas de extracción varían en función de la polaridad de los compuestos a extraer, pudiendo modificarse la selectividad y el poder solvente del agua mediante la regulación de la temperatura (compuestos poco polares o no polares se extraen a mayor temperatura, ya que disminuye la constante dieléctrica del agua). Esta técnica comenzó a utilizarse en la década de 1990 y, si bien se utiliza a pequeña escala, ha demostrado ser útil para la extracción de una gran diversidad de compuestos orgánicos (entre ellos los aceites esenciales) presentes en diferentes tipos de matrices, y puede realizarse de dos maneras: en modo estático o dinámico. El primero (*batch*) se utiliza para la extracción de compuestos unidos fuertemente a la matriz, y se realiza dentro de un extractor cerrado donde se pone en contacto el material vegetal y el agua, y se calienta durante un tiempo especificado. El modo dinámico es un proceso semicontinuo donde el agua percola con flujo constante a través de un cartucho que contiene el material vegetal por un lapso de tiempo fijo, y se lo utiliza para compuestos fácilmente extraíbles. Entre los aspectos positivos de esta técnica se pueden mencionar su limpieza, simplicidad, seguridad, rapidez, bajo costo del agua y su selectividad, a la vez que permite su combinación con otras técnicas, como microondas. Entre las desventajas, esta técnica involucra una gran inversión en equipos, un gran consumo de energía y, en caso de utilizarse altas temperaturas, la degradación de compuestos termolábiles [3, 5, 24-27].

Descompresión instantánea controlada (DIC): a diferencia de los métodos tradicionales que se valen del proceso de difusión molecular, esta técnica consiste en un proceso termo-mecánico de separación-extracción directa, sin solventes, y fue desarrollada a finales de los 80'. Se basa en el principio de instantaneidad de la termodinámica y consiste en someter a una matriz vegetal a ciclos cortos (5-60 segundos) de alta temperatura (180 °C) y presión (10 bar), seguidos por una brusca caída de presión y vacío, que provoca la autovaporización de los compuestos volátiles y de la humedad presentes en el vegetal, seguidos por un rápido enfriamiento. Este proceso trae aparejados cambios texturales en la matriz (aumento de la porosidad y la superficie específica) y conduce a un aumento significativo en la transferencia de masa. La eficiencia de extracción es influida por el tiempo de calentamiento y el número de ciclos. El equipamiento necesario generalmente consiste de un recipiente donde se coloca la matriz, un tanque conectado a una bomba de vacío (que a su vez es enfriado para condensar los extractos) y una válvula de acción instantánea entre ambos. Este proceso presenta ventajas en lo que respecta a eficiencia y consumo de energía, y el breve tiempo de calentamiento involucrado en cada ciclo disminuye la degradación térmica. Además, los aceites esenciales obtenidos presentan igual o mayor rendimiento y mejor calidad (mayor cantidad de compuestos oxigenados) que aquellos obtenidos por métodos tradicionales. Por último, esta técnica puede utilizarse como pretratamiento para la extracción con solventes (por ej. extracción con fluidos supercríticos), aumentando la tasa de extracción y disminuyendo el tiempo necesario y la cantidad de solventes necesarios [3, 21, 28-30].

Campos eléctricos pulsantes (CEP): esta técnica fue desarrollada en los años 60' como alternativa no-térmica a la pasteurización para la conservación de alimentos y consiste en la aplicación de pulsos cortos (μ s) de alta intensidad (0,5-5 kV/cm) que inducen la formación de microporos en las paredes celulares (electroporación), mejorando la permeabilidad de la matriz vegetal y favoreciendo la extracción. El equipamiento consiste del generador de pulsos y una cámara, con al menos dos electrodos, con una región aislante en el medio, donde se coloca la matriz vegetal. Este tratamiento puede realizarse de manera continua o en lotes (*batch*), con o sin solventes, y existen varios parámetros de funcionamiento que lo controlan, como ser: intensidad del campo eléctrico, forma (pulso de caída exponencial o pulso de onda cuadrada), anchura y energía del pulso, tiempo de tratamiento, forma de la onda, frecuencia y temperatura. En cuanto a la matriz, el principal factor es la conductividad eléctrica (mayor efectividad en alimentos con suficiente cantidad de agua y electrolitos). Entre las ventajas que presenta, puede mencionarse la rapidez de extracción (comparada con los métodos tradicionales), el bajo calentamiento que produce, lo cual lo hace adecuado para la extracción de sustancias termolábiles, y el bajo consumo de energía. Además, también puede utilizarse como pretratamiento, en combinación con otros métodos de extracción (por ej. como pretratamiento previo al prensado, o en combinación con ultrasonido o fluidos supercríticos). Como contrapartida, esta metodología presenta un alto costo de los equipos [3, 28, 30-32].

Microextracción en fase sólida (MFS): es una técnica analítica que se introdujo hace más de 30 años, siendo un método de extracción de muestras rápido, sencillo y sin solventes, ampliamente utilizado para la

J. Barotto / Inv. Jov. 8 (2) (2021) 36-41

cuantificación de compuestos volátiles. Se basa en la extracción de analitos de diferentes tipos de matrices y su partición en una fase estacionaria inmovilizada. La extracción se realiza con una fibra incorporada en una jeringa y recubierta con un líquido (polímero), un sólido (sorbente) o una combinación de ambos, y se expone a la muestra (dentro de un receptáculo) durante un período de tiempo específico. Como lo indica su nombre, no es una técnica de extracción exhaustiva, ya que solo se extrae una fracción del analito, proporcionalmente a su concentración, siempre que se alcance el equilibrio entre el analito en la fibra y la muestra. La selección de la fibra se determina según la volatilidad y polaridad de los analitos. Estos luego se desorben y son analizados a través de cromatografía gaseosa (CG) o cromatografía líquida de alta presión (HPLC). La técnica se puede utilizar para monitorear analitos directamente en muestras líquidas o en el *headspace* (volumen de vapor o gas por encima de la muestra), otorgando resultados para concentraciones de hasta partes por mil millones (ppb). A pesar de las mencionadas ventajas respecto a la variedad de muestras (sólidas, líquidas o gaseosas), no utilización de solventes o capacidad de resolución, esta técnica presenta una limitante en cuanto al volumen de muestra, la cual es muy pequeña ($<0,5 \mu$ L), y no puede utilizarse para una extracción cuantitativa [24, 33-34].

Destilación-Extracción simultáneas (DES): fue desarrollada a mediados de los 60' y es una combinación de la hidrodestilación o la destilación por arrastre con vapor y la extracción con solventes, y se utiliza para el aislamiento de compuestos volátiles durante el análisis de sabores y fragancias. El dispositivo utilizado permite la condensación simultánea del vapor de destilación y el solvente (inmiscible en agua), y la concentración continua de los compuestos volátiles, en un solo procedimiento, a través de un sistema de circuito cerrado. Se suelen utilizar solventes de alta o baja densidad, siendo los primeros los más utilizados para el estudio de aceites esenciales, y dentro de ellos, el diclorometano es el de uso más habitual. Además del solvente, otros parámetros de funcionamiento importantes son el tiempo de destilación-extracción y las temperaturas de la muestra, del solvente y del refrigerante. La versión original, que opera a presión atmosférica, presenta algunas ventajas (en comparación con ambas operaciones por separado): ahorro de tiempo, menor volumen de líquidos tratados (solventes y agua) y evitación de degradación térmica excesiva. Sin embargo, puede producirse la aparición de artefactos debidos a polución, oxidación o reacciones térmicas, y la pérdida de compuestos hidrófilos. Para superar algunas de estas limitaciones, han surgido numerosas variantes, en función de la eficiencia, la escala y la calidad de los productos finales [3, 34-36].

Uso de aceites esenciales en química verde

Como solventes

En los procesos de extracción y separación, generalmente se utilizan grandes cantidades de solventes orgánicos derivados del petróleo o hidrocarburos halogenados que, si bien presentan ciertas ventajas (por ejemplo: alta eficiencia, fácil recuperación), resultan muy perjudiciales para el ambiente y la salud humana, y una gran proporción de ellos (compuestos orgánicos volátiles, COV) presentan riesgos de fuego y explosión y contribuyen al calentamiento global. En este sentido, las severas legislaciones de algunos países, ciertos estándares y la presión de los consumidores imponen un límite a su utilización en las industrias

(alimenticias, cosméticas y farmacéuticas, entre las más importantes). Es por ello que existe un creciente interés en el desarrollo de solventes bio-basados, amigables con el medio ambiente, y viables técnica y económicamente. Los terpenos son constituyentes naturales de los aceites esenciales y han demostrado su potencial como alternativas ecológicas para el reemplazo de solventes orgánicos tradicionales en varias aplicaciones, incluso en combinación con técnicas de extracción verde. Estos son solventes lipofílicos, solubles en solventes orgánicos, y los parámetros de solubilidad de Hansen los ubican muy cercanos a los carotenoides y triglicéridos. Entre sus principales ventajas se destaca la reducción de los tiempos de extracción, del consumo de energía y de las emisiones de CO₂. Además, el hecho de presentar un punto de inflamación alto, los hace menos peligrosos.

Se destacan tres solventes terpénicos principales: d-limoneno, α -pineno, p-cimeno, todos ellos monoterpénicos (10C), dentro de los cuales, el primero es el más ampliamente utilizado. Este es el isómero mayoritario del limoneno (90%), terpeno monocíclico y mayor componente de los aceites esenciales de la cáscara de los cítricos (91-97%). Es un producto biodegradable, de baja toxicidad y barato, que puede utilizarse como reemplazo del n-hexano en la extracción de grasas y aceites de matrices vegetales, con resultados cualitativa y cuantitativamente similares, si bien presenta desventajas como un mayor consumo energético en la recuperación del solvente, así como una mayor viscosidad y densidad. También se ha probado como reemplazo del tolueno en la determinación del contenido de humedad de alimentos, hierbas y especias con alto contenido de volátiles (destilación Dean-Stark), con un menor consumo de tiempo. Por último, se ha utilizado como reemplazo del diclorometano para la extracción de carotenoides, especialmente el licopeno (del tomate), presentando una reducción de los compuestos volátiles liberados, pero con un menor rendimiento. El α -pineno y el p-cimeno se encuentran menos estudiados, si bien han mostrado su potencialidad en los usos mencionados anteriormente, con p-cimeno como unos de los solventes con mejores perspectivas para reemplazar al n-hexano y algunos solventes alcohólicos (etanol, butanol, isopropanol) debido a su alto rendimiento y selectividad [1, 5, 37-38].

Como sintónes

Un sintón se define como una unidad estructural dentro de una molécula objetivo que representa un reactivo inicial potencial para la síntesis de esa molécula. Desde los inicios de la síntesis orgánica, en el siglo XIX, hasta nuestros días, estas unidades de partida han sido principalmente sustancias derivadas del petróleo. El surgimiento de la química verde y sus doce principios para una química sustentable ha aumentado el interés en la utilización de componentes naturales renovables. Dentro de estos, los aceites esenciales presentan un gran potencial como bloques de construcción para la síntesis de químicos básicos o de alta complejidad, con diferentes aplicaciones. Esto se debe a la complejidad de sus constituyentes, cuya fracción volátil presenta pequeño peso molecular y diferentes grupos funcionales, los cuales pueden utilizarse para introducir una nueva funcionalidad y luego modificarse. Algunas de las reacciones que pueden utilizarse en la síntesis con terpenos son oxidación, hidroformilación, epoxidación, transposición de Johnson-Claisen, cicloadición, hidredoxigenación e hidrogenación. Por último, dentro de los sintónes más utilizados hasta el momento, encontramos: α -pineno, β -pineno y 3-careno (obtenidos de la trementina de pinos), limoneno (cítricos), citral y citronelol (citronella), valenceno (naranjas de

Valencia), pulegona (menta), nepetalactona (menta de gato), eugenol (clavo), carotol (zanahoria) y linalool (coriandro) [1, 39].

REFERENCIAS

- [1] M. Touaibia, C. Boutekedjiret, S. Perino, F. Chemat, "Natural terpenes as building blocks for green chemistry," en *Plant Based "Green Chemistry 2.0": Moving from Evolutionary to Revolutionary*, Y. Li, F. Chemat, Eds. Singapur: Springer. **2019**. DOI: 10.1007/978-981-13-3810-6
- [2] ISO International Standard 9235. Aromatic natural raw materials—vocabulary. Organización Internacional de Normalización. Ginebra, Suiza. **2013**. Disponible en: www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0053351
- [3] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, "Essential oils: From conventional to green extraction," en *Essential oils as reagents in green chemistry*, Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, Eds. Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-319-08449-7
- [4] R.N. Cavalcanti, T. Forster-Carneiro, M.T.M.S. Gomes, M.A. Rostagno, J.M. Prado, M.A.A. Meireles, "Uses and applications of extracts from natural sources," en *Natural product extraction: principles and applications*, M.A. Rostagno, J.M. Prado, Eds. Londres: Royal Society of Chemistry. **2013**. ISBN: 978-1-84973-606-0
- [5] F. Chemat, M. Abert Vian, A.S. Fabiano-Tixier, J. Strube, L. Uhlenbrock, V. Gunjevic, G. Cravotto, "Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges," *TrAC*, **118**, **2019**, 248-263. DOI: 10.1016/j.trac.2019.05.037
- [6] J.P. Martel, "Device for high speed production of aromatic essential oils from perfume-generating plants or parts thereof," U.S. Patent 4 406 745, Septiembre **1983**. Disponible en: patentimages.storage.googleapis.com/e0/94/09/261f90a5193f6b/US4406745.pdf
- [7] E. Schmidt. "Production of Essential Oils," en *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*, H. Can Baser, G. Buchbauer, Eds. Florida: CRC Press. **2010**. ISBN: 978-1-4200-6315-8
- [8] S. Both, J. Strube, G. Cravotto, "Mass transfer enhancement for solid-liquid extractions," en *Green extraction of natural products: Theory and practice*, F. Chemat, J.Strube, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2015**. ISBN: 978-3-527-67681-1
- [9] S. Périno, Z. Chemat-Djenni, E. Petitcolas, C. Giniès, F. Chemat, "Downscaling of industrial turbo-distillation to laboratory turbo-clevenger for extraction of essential oils. Application of concepts of green analytical chemistry," *Molecules*, **24**, **2019**, 2734. DOI: 10.3390/molecules24152734
- [10] A. Pfennig, D. Delinski, W. Johannsbauer, H. Josten, "Extraction technology," en *Industrial scale natural products extraction*, H.J. Bart, S. Pilz, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2011**. ISBN: 978-3-527-32504-7
- [11] D. Pingret, A.S. Fabiano-Tixier F. Chemat "Ultrasound-assisted extraction," en *Natural product extraction: principles and applications*, M.A. Rostagno, J.M. Prado, Eds. Londres: Royal Society of Chemistry. **2013**. ISBN: 978-1-84973-606-0
- [12] F. Chemat, N. Rombaut, A.G. Sicaire, A. Meullemiestre, A.S. Fabiano-Tixier, M. Abert Vian, "Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review," *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, **2017**, 540-560, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035
- [13] G.K. Silori, N. Kushwaha, V. Kumar, "Essential oils from pines: Chemistry and applications," en *Essential oil research: Trends in*

biosynthesis, analytics, industrial applications and biotechnological production, S. Malik, Ed. Springer. **2019**. DOI: 10.1007/978-3-030-16546-8

[14] J. Zorga, A. Kunicka-Styczyńska, R. Gruska, K. Śmigielski, "Ultrasound-assisted hydrodistillation of essential oil from celery seeds (*Apium graveolens* L.) and its biological and aroma profiles," *Molecules*, **25**, **2020**, 5322. DOI: 10.3390/molecules25225322

[15] A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel, "Microwave oven extraction of an essential oil," *Flavour Fragr J*, **4**, **1989**, 43–44

[16] F. Chemat, M.E. Lucchesi, "Microwave-assisted Extraction of Essential Oils," en *Microwaves in organic synthesis*, A. Loupy, Ed. Weinheim: Wiley-VCH. **2006**. DOI: 10.1002/9783527619559.ch22

[17] E. Destandau,* T. Michel, C. Elfakir, "Microwave-assisted extraction," en *Natural product extraction: principles and applications*, M.A. Rostagno, J.M. Prado, Eds. Londres: Royal Society of Chemistry. **2013**. ISBN: 978-1-84973-606-0

[18] M.K. Khan, L. Paniwnyk, S. Hassan, "Polyphenols as natural antioxidants: Sources, extraction and applications in food, cosmetics and drugs," en *Plant Based "Green Chemistry 2.0": Moving from Evolutionary to Revolutionary*, Y. Li, F. Chemat, Eds. Singapur: Springer. **2019**. DOI: 10.1007/978-981-13-3810-6

[19] R. Eggers, S. Pilz, "High pressure processing," en *Industrial scale natural products extraction*, H.J. Bart, S. Pilz, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2011**. ISBN: 978-3-527-32504-7

[20] J.A. Mendiola, M. Herrero, M. Castro-Puyana, E. Ibáñez, "Supercritical fluid extraction," en *Natural product extraction: principles and applications*, M.A. Rostagno, J.M. Prado, Eds. Londres: Royal Society of Chemistry. **2013**. ISBN: 978-1-84973-606-0

[21] M.E.M. Braga, I.J. Seabra, A.M.A. Dias, H.C. De Sousa, "Recent trends and perspectives for the extraction of natural products," en *Natural product extraction: principles and applications*, M.A. Rostagno, J.M. Prado, Eds. Londres: Royal Society of Chemistry. **2013**. ISBN: 978-1-84973-606-0

[22] S.P. Jesus, M.A.A. Meireles, "Supercritical fluid extraction: a global perspective of the fundamental concepts of this eco-friendly extraction technique," en *Alternative solvents for natural products extraction*, F. Chemat, M. Abert Vian, Eds. Berlin: Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8

[23] H. Ben Salah, N. Allouche, "Plant-based chemicals extraction and isolation," en *Plant Based "Green Chemistry 2.0": Moving from Evolutionary to Revolutionary*, Y. Li, F. Chemat, Eds. Singapur: Springer. **2019**. DOI: 10.1007/978-981-13-3810-6

[24] P. Christen, S. Bieri, S. Berkov "Methods of analysis: Tropane alkaloids from plant origin," en *Natural products: Phytochemistry, botany and metabolism of alkaloids, phenolics and terpenes*, K.G. Ramawat, J.M. Mérillon, Eds. Berlin: Springer. **2013**. DOI: 10.1007/978-3-642-22144-6

[25] M.Z. Özel, F. Göğüş, "Subcritical water as a green solvent for plant extraction," en *Alternative solvents for natural products extraction*, F. Chemat, M. Abert Vian, Eds. Berlin: Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8

[26] L. Petigny, M.Z. Özel, S. Périno, J. Wajsman, F. Chemat, "Water as green solvent for extraction of natural products," en *Green extraction of natural products: Theory and practice*, F. Chemat, J.Strube, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2015**. ISBN: 978-3-527-67681-1

[27] A.G. Sicaire, F. Fine, A. Quinsac, M. Boukroufa, N. Rakotomanomana, F. Chemat, "Innovative techniques and alternative solvents for green extraction of proteins from pulses and oleaginous meals as industrial sources for food and feed," en *Plant Based "Green Chemistry 2.0": Moving from Evolutionary to Revolutionary*, Y. Li, F. Chemat, Eds. Singapur: Springer. **2019**. DOI: 10.1007/978-981-13-3810-6

[28] M. Abert Vian, T. Allaf, E. Vorobiev, F. Chemat, "Solvent-free extraction: Myth or reality?," en *Alternative solvents for natural products extraction*, F. Chemat, M. Abert Vian, Eds. Berlin: Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8

[29] T. Allaf, K. Allaf, "Fundamentals of process-intensification strategy for green extraction operations," en *Green extraction of natural products: Theory and practice*, F. Chemat, J.Strube, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2015**. ISBN: 978-3-527-67681-1

[30] F. Chemat, A.S. Fabiano-Tixier, M. Abert Vian, T. Allaf, E. Vorobiev, "Solvent-free extraction of food and natural products," *TrAC*, **71**, **2015**, 157-168. DOI: 10.1016/j.trac.2015.02.021

[31] E. Vorobiev, N. Lebovka, "Selective extraction from food plants and residues by pulsed electric field," en *Green extraction of natural products: Theory and practice*, F. Chemat, J.Strube, Eds. Weinheim: Wiley-VCH. **2015**. ISBN: 978-3-527-67681-1

[32] S. Serrano García, "Aplicación de campos eléctricos moderados (MEF) y pulsos eléctricos de alta intensidad (PEF) en la deshidratación de alimentos," Trabajo de fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural, Universitat Politècnica De València, Valencia (España), **2020**. Disponible en: <https://riunet.upv.es/handle/10251/148964>

[33] F. Chemat, M. Sawamura, "Techniques for Oil Extraction," en *Citrus essential oils: Flavor and fragrance*, M. Sawamura, Ed. New Jersey: Wiley. **2010**. ISBN: 978-0-470-37218-0

[34] K.H. Kubeczka, "History and sources of essential oil research" en *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*, H. Can Baser, G. Buchbauer, Eds. Florida: CRC Press. **2010**. ISBN: 978-1-4200-6315-8

[35] S.T. Likens, G.B. Nickerson, "Detection of certain hop oil constituents in brewing products", *Proceedings. Annual meeting - American Society of Brewing Chemists*, **22**, **1964**, 5-13, DOI: 10.1080/00960845.1964.12006730

[36] A. Chaintreau, "Simultaneous distillation–extraction: from birth to maturity — review," *Flavour Fragr. J.*, **16**, **2001**, 136–148. DOI: 10.1002/ffj.967

[37] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, "Essential oils as green solvents," en *Essential oils as reagents in green chemistry*, Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, Eds. Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-319-08449-7

[38] C. Boutekedjiret, M. Abert Vian, F. Chemat, "Terpenes as green solvents for natural products extraction," en *Alternative solvents for natural products extraction*, F. Chemat, M. Abert Vian, Eds. Berlin: Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8

[39] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, "Essential oils as synthons for green chemistry," en *Essential oils as reagents in green chemistry*, Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, Eds. Springer. **2014**. DOI: 10.1007/978-3-319-08449-7