

Estudio del aceite esencial de *Cymbopogon Winterianus* Jowitt (Aceite de Citronela) producido en Cuba

M. SOULARÍ Y E. FANGHÄNEL

Laboratorio de Aceites Esenciales, C.N.I.C., Habana.

Recibido en: Sep. 1970

ABSTRACT. The principal physical and chemical constants of the essential oil produced from citronella oil, on an experimental scale in Cuba were determined. The effect of the drying time of the grass on the oil quality and the composition of the fractions obtained by "steam distillation" during the oil-extraction process were analyzed. A qualitative and quantitative analysis of the oil and its fractions was carried out by gas chromatography to identify its principal compounds as well as its approximate composition. The Cuban oil was classified by comparing experimental and published data and showed to be Java oil, considered to be of high quality.

RESUMEN. Se determinan las constantes físicas y químicas principales del aceite esencial de Citronela producido en escala experimental en Cuba. Se analiza el efecto del tiempo de secado de la hierba con respecto a la calidad del aceite, así como la composición de las fracciones obtenidas por destilación con arrastre por vapor, durante el proceso de obtención del aceite. Por cromatografía gaseosa se realiza un análisis cualitativo y cuantitativo de los aceites y de sus fracciones para identificar los principales compuestos, así como su contenido aproximado. Por comparación de los datos experimentales y los datos reportados en la Literatura se pudo efectuar la clasificación del aceite cubano, el cual resulta ser del tipo Java, que es el considerado como el de mejor calidad.

INTRODUCCION

El aceite esencial de Citronela se produce de dos variedades de hierba que son: *Cymbopogon Winterianus* Jowitt, conocida también como "Maha Pengiri", del cual se obtiene el "aceite de Java" y *Cymbopogon Nardus Randle*, conocida como "Lenabatu", del cual se origina el "aceite de Ceylán".

Estos aceites difieren en sus propiedades y en el contenido de los compuestos principales, lo que determina su calidad, siendo el aceite tipo Java el mejor de los dos.

Por la importancia del mismo surge la necesidad de determinar y analizar el tipo de aceite de Citronela que producimos.

El propósito inmediato de este trabajo consistía en:

1.—Clasificación del aceite cubano.

- 2.—Análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes principales por cromatografía gaseosa.
- 3.—Determinación del contenido de los principales productos durante el fraccionamiento en la obtención del aceite.
- 4.—Determinación de las óptimas condiciones de secado de la hierba.

MATERIALES Y METODOS

El aceite esencial de Citronela se produjo de hierba seca, lo que se realizó manteniéndolas unas pocas horas al sol, cuidando que no se partiera ni se fermentara destilándose posteriormente por arrastre por vapor.

El trabajo se realizó a partir de muestras en las condiciones dadas en la Tabla (I).

Para el análisis cualitativo se utilizó un cromatógrafo gaseoso analítico japonés Hitachi (Tipo F6) con un detector de ionización de llama y utilizando como gas portador N₂.

Las columnas usadas fueron de acero inoxidable de 2 mt de largo y 3 mm de diámetro interno.

Se trabajó en condiciones dadas en la Tabla II.

Se realizaron durante el análisis determinaciones de Índice de Refracción (Refractómetro ABBE, Carl Zeiss, Jena), Rotación Óptica (Polarímetro M-412, Hilger & Watts), Densidad, etc. (*Normas Cubanas de Aceites Esenciales*, 1967), así como el contenido de aldehídos por oximación en valoración potenciométrica (*Guentther*, 1961) y el % de alcoholes por ftalización (*Glichitch*, 1933).

DISCUSION Y RESULTADOS

Se determinaron las constantes físicas y químicas principales del aceite esencial de Citronela y sus fracciones.

Con estos valores ya nos era posible la clasificación del mismo (Tablas III y IV). Comparando nuestros valores con los reportados en la literatura para ambos tipos de aceites podemos afirmar que el aceite de Citronela producido en Cuba corresponde al *Cymbopogon Winterianus*, conocido como aceite de Java.

El análisis cualitativo se efectuó por cromatografía gaseosa (bajo las condiciones I dadas en la Tabla II). Fue realizado primeramente por el método de patrones,

usando dipenteno como standard para el cálculo de los tiempos de retención relativos. Además, se mezcló patrón y aceite para comprobar los siguientes resultados: (Fig. 1).

Para asegurar aún más nuestras deducciones, realizamos una serie de reacciones químicas a los aceites.

Primeramente tratamos el aceite con Bisulfito de Sodio con el fin de eliminar los aldehídos (*Gildemeister, 1960*). Cromatografiamos el aceite resultante y observamos la desaparición del pico No. 6, correspondiente al citronelal. (Fig. 3).

Otra prueba realizada fue la preparación de los ésteres bóricos de los alcoholes primarios y secundarios (*Gildemeister, 1960*). Al analizar el aceite resultante se

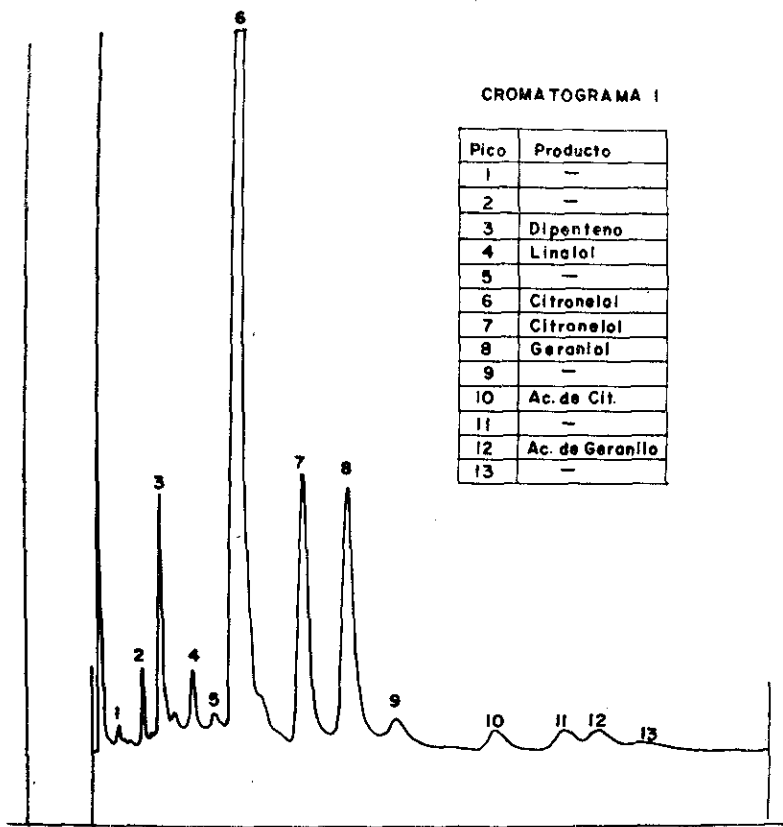


Fig. 1. Picos correspondientes a: 3) Dipenteno, 4) Linalol, 6) Citronelal, 7) Citronelol, 8) Geraniol, 10) Acetato de Citronelilo, 12) Acetato de Geraniol

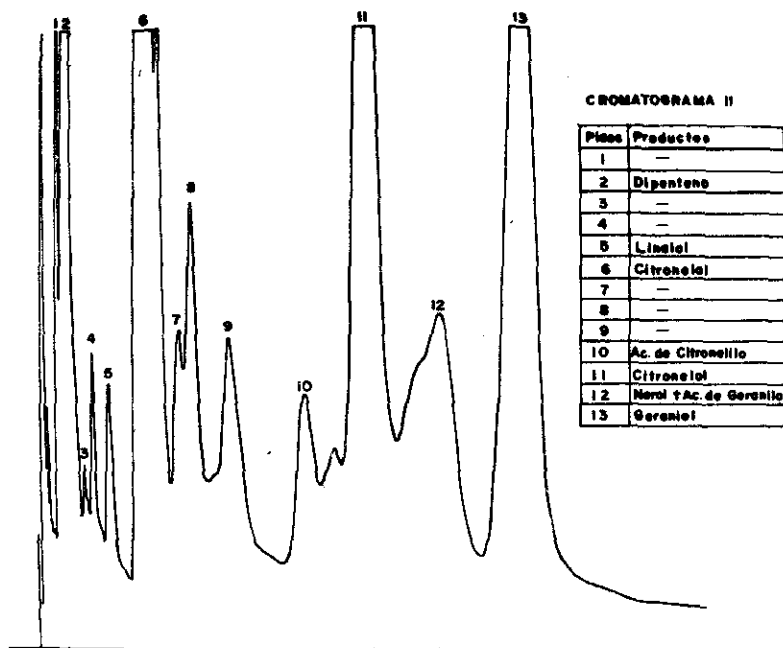


Fig. 2. Picos correspondientes a: 2) Dipenteno, 5) Linalol, 6) Citronelal, 10) Acetato de Citronelilo, 11) Citronelol, 12) Nerol + Acetato de Geraniol, 13) Geraniol.

observó la desaparición o fuerte disminución de los picos correspondientes al geraniol (pico 7) y al citronelol (pico 8). (Fig. 4).

Al realizar una hidrólisis básica con KOH, se vio la desaparición de los picos correspondientes a los ésteres (picos 10 y 12), así como el citronelal (pico 6), el cual se descompone por acción de este proceso. (Fig. 5).

En la tabla de los tiempos de retención relativos al dipenteno de todos los picos obtenidos bajo las condiciones cromatográficas mencionadas, se reflejan estos resultados. (Tabla V).

Con el fin de observar si existían algunos otros compuestos principales que no aparecían con la fase líquida usada y para una mayor comprobación de los datos antes expuestos, se procedió a realizar la separación cromatográfica usando Polietilenglicol Adipato como fase más polar. (Tabla II, condiciones II).

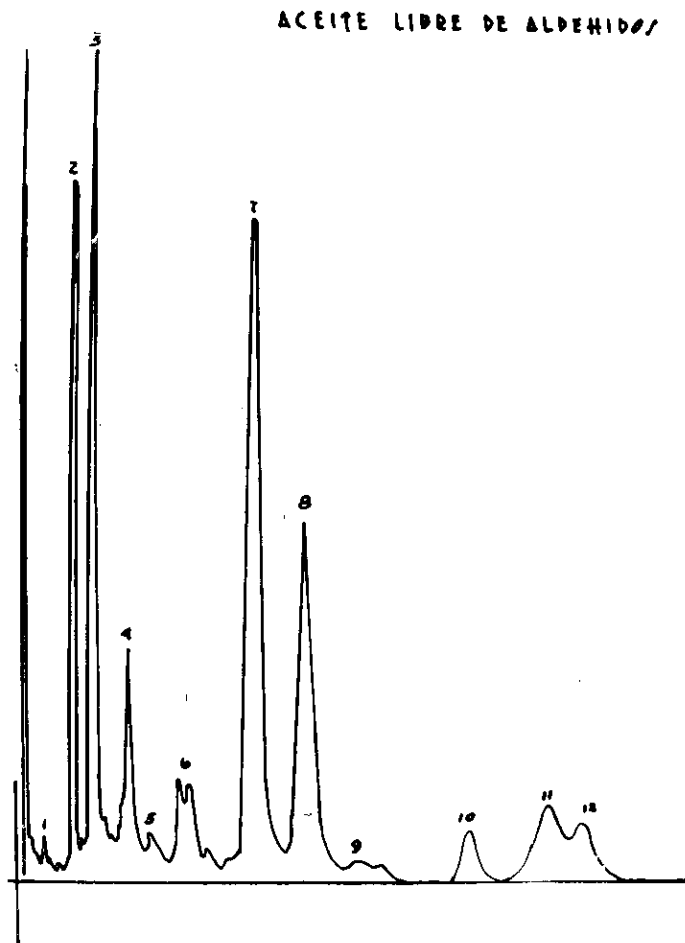


FIG. 3. Aceite libre de Aldehídos.

Al analizar las muestras por los mismos métodos que en el anterior, pudimos asegurar nuestras deducciones, así como comprobar la existencia del nerol, que se separó del citronelol, apareciendo muy cerca del acetato de geranilo. (Fig. 2).

Una vez identificados los compuestos principales se determinó su contenido aproximado en el aceite por el método de planimetría, considerando el área total de todos los picos del cromatograma como un 100%. Los datos obtenidos para el Aceite I se reportan en la Tabla VI.

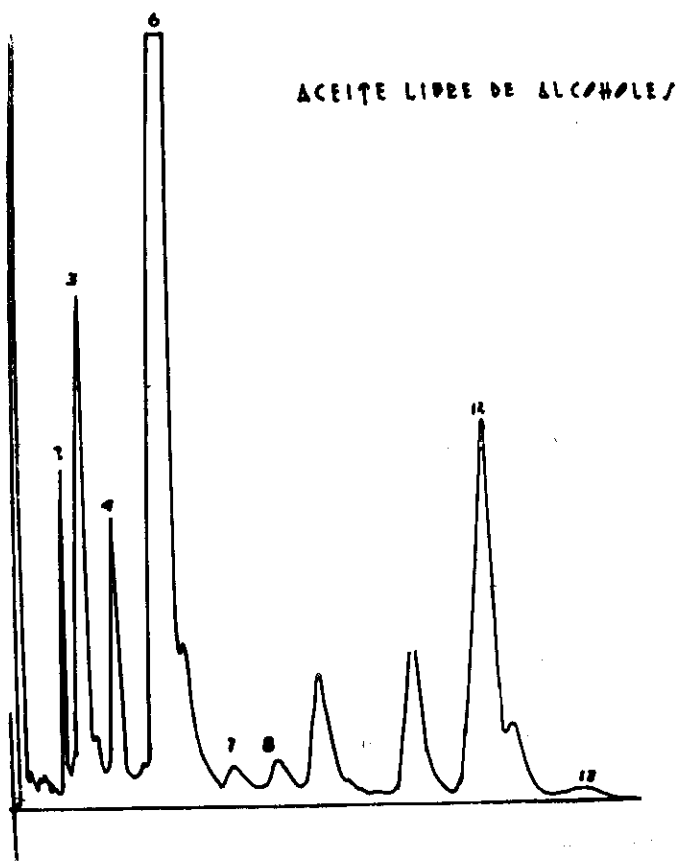


FIG. 4. Aceite libre de Alkoholes.

El análisis de las fracciones se realizó por cromatografía gaseosa. Para comparar las fluctuaciones en el contenido de los compuestos principales entre las mismas, se calculó para cada sustancia una concentración relativa por multiplicación del tiempo de retención absoluto por la altura del pico, considerando la suma total de todos los valores de un cromatograma como un 100%. Los valores numéricos obtenidos no son válidos pero reflejan muy bien las tendencias del contenido de los principales compuestos entre las distintas fracciones de un aceite, así se puede ver en la Tabla VII, para el Aceite I, que las primeras fracciones se encuentran enriquecidas de

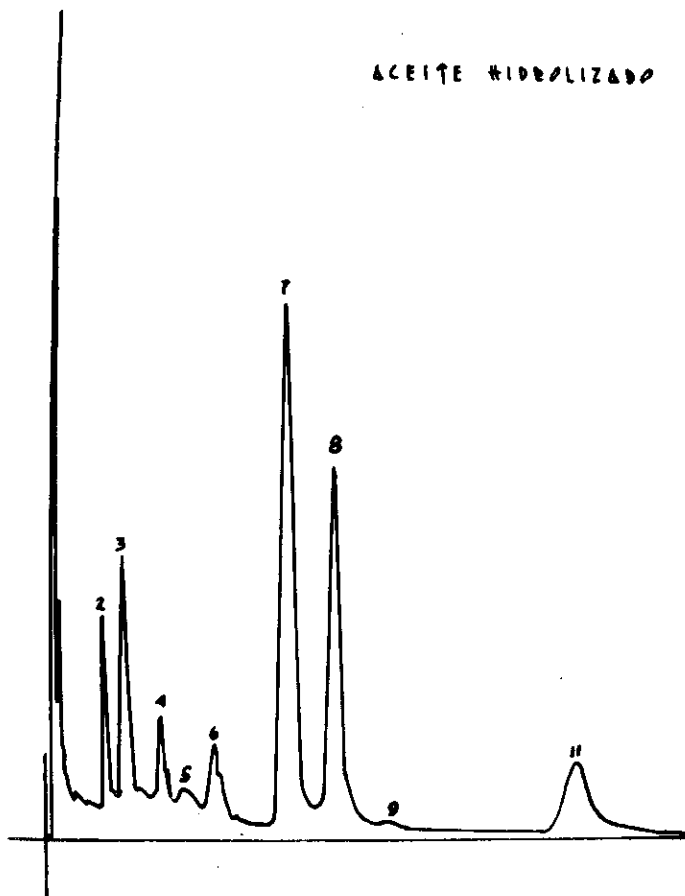


FIG. 5. Aceite Hidrolizado.

sustancias volátiles como hidrocarburos y aldehídos monoterpénicos y en las últimas fracciones los componentes menos volátiles como alcoholes y ésteres. (Lo mismo se cumple para los Aceites II y III).

El valor del fraccionamiento durante la obtención del aceite es limitado, pues en todas las fracciones se encuentran cantidades apreciable de todos los componentes.

Con la finalidad de obtener los productos principales (citronelal, citronelol y geraniol) sería suficiente, como se ha podido ver en el caso del Aceite III, la obtención

de dos fracciones, cuyos porcentos en pesos están en relaciones aproximadas de 80/20, donde encontramos en la primera de ellas aproximadamente 47% de aldehídos y 20% de alcoholes y en la segunda existe aproximadamente 20% de aldehídos y un 30% de alcoholes.

TABLA I

Muestras	% en peso	Tiempo de recogida de las fracciones
1	11.30	5 minutos
2	32.83	15 „
3	17.87	25 „
4	12.80	35 „
5	5.97	45 „
6	19.23	1 hora 15 minutos
Aceite I	100.00	
1	46.70	20 minutos
2	26.80	40 „
3	14.00	1 hora
4	8.60	1 hora 25 minutos
5	3.90	1 hora 45 minutos
Aceite II	100.00	
1	78.00	1 hora 20 minutos
2	22.00	2 horas 5 minutos
Aceite III	100.00	

Aceite I Producido con hierba recién cortada

Aceite II Producido con hierba 2 días de cortada

Aceite III Producido con hierba 3 días de cortada y picada en el momento de la destilación

TABLA II

	<i>Condición I</i>	<i>Condición II</i>
Soporte:	Celita 60-80 Mesh	Celita 60-80 Mesh
Fase líquida:	Fenil Silicón Oil	Polietilenglicol Adipato
Soporte/Fase líquida:	100/25	100/10
Temperatura columna:	130°	110°
Temperatura inyector:	225°	220°
Temperatura detector:	230°	240°
Velocidad del papel:	5 mm/min	5 mm/min
Velocidad del flujo:	40 mls/min	40 mls/min
Presión de N ₂ :	1.15 atm.	1.1 atm.
Presión de H ₂ :	0.8 atm.	0.8 atm.
Presión de O ₂ :	1.1 atm.	1.1 atm.

TABLA III

Datos Reportados	Java	Ceylán	
d_{15}°	0.885-0.901	0.900-0.920	
Rotación Óptica	hasta -4°	-7° hasta -22°	
I. R. (20°)	1.463-1.475	1.479-1.494	
Contenido de Geraniol	26.6-45%	26-38.8%	
Contenido de Citronelal	25-54%	5.4-15%	
Solubilidad	1-2 Vol EtOH al 80%	1-2 Vol. ETOH al 80%	
Color	ligeramente amarillo	amarillo marrón	
Datos Experimentales	AI	AII	AIII
d_{20}°	0.8947	0.8997	0.8998
Rotación Óptica	$+1^{\circ}$	$+0.57^{\circ}$	-1.75°
IR (20°)	1.4662	1.4694	1.4732
% Geraniol	24.86	33.57	24.00
% Citronelal	41	32	40
Solubilidad	1-2 Vol.EtOH al 80%	1-2 Vol.EtOH al 80%	1-2 Vol.EtOH al 80%
Color	ligeramente amarillo	ligeramente amarillo	ligeramente amarillo

Corresponde a:

Java

,,

,,

,,

,,

,,

TABLA IV

<i>Muestras</i>	$n_D^{30^\circ}$	<i>Solubilidad en etanol al 80%</i>	<i>Contenido de aldehidos(%)</i>	<i>Contenido de alcoholes (%)</i>
Aceite I				
I	1.4560	1.6	58.75	22.1
2	1.4575	1.3	55.78	23.8
3	1.4614	1.1	49.47	25.0
4	1.4649	1.2	45.49	28.4
5	1.4674	1.3	35.34	30.4
6	1.4715	1.4	27.15	34.0
Aceite II				
1	1.4589	1.4	46.75	21.85
2	1.4675	1.2	30.27	41.51
3	1.4735	1.1	24.09	40.55
4	1.4772	1.4	12.53	38.07
5	1.4810	1.2	9.47	31.30
Aceite III				
1	1.4660	1.6	47.23	22.21
2	1.4730	1.4	19.34	31.6

TABLA V

TIEMPO DE RETENCION RELATIVOS AL DIPENTENO
DE TODOS LOS COMPUESTOS ENCONTRADOS.
COLUMNA: FENILSILICON OIL

<i>Pico</i>	<i>Aceite I</i>	<i>Aceite libre de ésteres</i>	<i>Aceite libre de aldehidos</i>	<i>Aceite libre de alcoholes</i>	<i>Compuesto</i>
1	0.42	0.37	0.38	—	
2	0.43	—	0.48	0.45	
3	0.57	0.57	0.53	0.55	
4	0.74	0.75	0.72	0.73	
5	0.89	0.84	0.85	0.85	
6	1	1	1	1	Dipenteno
7	1.21	1.20	1.20	1.21	
8	1.43	1.50	1.40	1.45	Linalol
9	1.75	1.75	1.75	1.75	
10	1.92	1.80	D	1.85	

<i>Pico</i>	<i>Aceite I</i>	<i>Aceite libre de ésteres</i>	<i>Aceite libre de aldehídos</i>	<i>Aceite libre de alcoholes</i>	<i>Compuesto</i>
11	2.08	2.10	D*	2.08	Citronelal
12	2.50	2.40	2.40	2.40	
13	2.60	2.70	2.70	2.65	
14	3.06	3.00	2.90	D	Citronelol /Nerol
15	3.55	3.60	3.54	D	Geraniol
16	4.32	D	4.30	4.20	
17	4.60	D	4.60	4.60	
18	5.70	D	5.50	5.50	Acetato de Citronelilo
19	6.70	6.70	6.75	6.70	
20	7.20	D	7.30	7.20	Acetato de Geraniol
21	8.40	8.30	8.30	8.35	
22	9.70	9.70	9.70	9.70	
23	10.80	10.80	10.75	10.80	
24	12.30	12.20	12.30	12.25	
25	14.00	13.90	13.95	14.05	
26	15.20	15.10	15.10	15.15	
27	17.65	17.70	17.60	D	

D: desaparición del pico

* Aparecen dos picos pequeños con tiempos de retención relativos al dipenteno 2.1 y 2.22; el primero representa seguramente un resto de citronelol y el segundo es una traza que está enmascarada normalmente por el pico de citronelal.

TABLA VI

<i>Pico</i>	<i>Compuesto</i>	<i>%</i>
2	—	1.8
3	Dipenteno	5.5
5	Linalol	3.1
6	Citronelal	41.7
7	Citronelol	12.7
8	Geraniol	12.2
9	—	2.5
10	Acetato de Citronelilo	1.6
11	—	2.6
12	Acetato de Geraniol	2.1

TABLA VII

COMPARACION DE LAS FRACCIONES DEL ACEITE I
POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

Pico	<i>Fracciones del Aceite I (% en peso)</i>					
	1 (11.3)	2 (32.83)	3 (17.87)	4 (12.80)	5 (5.97)	6 19.23)
1	1.01	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	1.61	2.70	4.50	3.71	3.40	3.32
5	—	—	—	—	—	—
6	7.25	6.14	6.04	4.81	3.44	4.00
7	—	—	4.47	3.47	3.66	3.54
8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—
10	1.37	1.10	1.28	1.40	1.41	2.07
11	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—
13	65.47	62.32	57.58	44.41	32.28	34.12
14	1.78	1.62	2.04	1.34	1.08	1.56
15	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—
17	7.71	10.01	10.11	13.08	14.88	16.00
18	—	—	—	—	—	—
19	8.18	9.98	6.26	13.14	17.70	19.50
20	—	1.03	—	1.70	—	—
21	2.30	1.49	1.40	1.84	1.66	2.10
22	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—
24	—	—	1.89	2.06	1.80	2.85
25	—	1.16	1.93	4.30	5.82	7.69
26	—	—	—	2.04	2.44	2.42

CONCLUSIONES

- 1.—El aceite de Citronela producido en Cuba es del tipo Java y, según los análisis realizados, podemos afirmar que es de buena calidad.
- 2.—En el fraccionamiento, durante la obtención del aceite por arrastre por vapor, se observa un enriquecimiento de los componentes volátiles (hidrocarburos y aldehídos) en las primeras fracciones y un aumento de los componentes menos volátiles (alcoholes, ésteres y sesquiterpenos) en las últimas fracciones.
- 3.—El aceite producido con hierba recién cortada es el que mejores rendimientos proporciona.

RECONOCIMIENTOS

Queremos agradecer a los compañeros de la Empresa de Jabonería y Perfumería por la colaboración prestada para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- GILDEMEISTER-HOFFMANN. Die Ätherischen Öle. Vol. II, p. 219. Akademie Verlag, Berlín, 1960.
- GLICHITCH L. S. Y NAVES Y. R. *Chimia S. Industrial Special*, No. 1024-8, 1933. C.A. 28, 575, 1934.
- GUENTHER E. The essential oils. Vols. I y II. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey, 1963.
- Normas Cubanas de Aceites Esenciales. Empresa Consolidada de Frutas y Vegetales, Cuba, 1967.