



CONDICIONES DE DESTILACIÓN QUE INFLUYEN EN EL RENDIMIENTO EXTRACTIVO Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE COMINO

Lic. Evangelina Romero - Grupo Energías Renovables, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Catamarca.

Lic. Viviana Quiroga - Departamento Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca.

Mail de referencia: evange_ro@yahoo.com.ar; vquirogadb@gmail.com

1.- INTRODUCCIÓN

El comino es una especie invierno-primaveral de amplios usos en la industria alimenticia, también en licorería, perfumería y farmacia. La parte útil de la planta es el fruto semilla que contiene el aceite esencial (AE) responsable de su olor y sabor característicos.

En Catamarca, y en general en el Noroeste Argentino, el comino se emplea en el preparado de estofados y guisos, pero su uso más frecuente es en la elaboración del relleno de las empanadas y chorizos criollos, a los que les confiere un particular aroma y sabor. Se produce en los departamentos Santa María, Belén, Pomán, Tinogasta, Andalgalá, Capayán y Valle Viejo, ubicándose, a nivel nacional, entre las primeras provincias productoras.

El consumidor final adquiere normalmente el comino molido en las ferias, almacenes, o mercados, siendo menos común encontrar el producto en grano. Sucede que el producto molido puede implicar cierto nivel de fraude al consumidor, dado que en el proceso de molienda se puede adulterar el grano con cantidades elevadas de otras partes de la planta que carecen de propiedades sápido-aromáticas. Además, tanto el producto en grano como el molido, requieren de ciertos cuidados para su adecuada conservación. En contraste a ello se propone el empleo del aceite esencial (AE) de comino que se puede conservar en la heladera en pequeños frascos color caramelo.

El empleo del AE presenta múltiples ventajas respecto del producto en grano o molido; una de ellas es que ocupa poco espacio, puesto que 30 o 35 ml de AE equivalen a 1 kg de especia en grano y a 1,5 kg, aproximadamente, del producto molido. Otra ventaja es la higiene, puesto que tanto el comino en grano y aún más el molido, contienen cierta cantidad de tierra y/o arena (Martínez S. *et al*, 2004), además de posibles hongos, levaduras o bacterias, que no están presentes en el AE porque es totalmente estéril y limpio. El empleo de AE resolvería problemas relacionados con el espacio para el almacenamiento de grandes volúmenes de especia y su conservación.

La obtención del AE a partir del grano entero o molido requiere de un adecuado manejo de las técnicas extractivas. Los frutos maduros y secos, constituyen la parte útil de la planta de los cuales se

extrae, por hidrodestilación, entre 1,5 y 5 ml% de AE, aunque en la mayoría de los casos, va del 2 al 3,5% (Tainter y Grenis, 1993; Quiroga y Luna, 1999; Pérez y Luna, 1983; Código Alimentario Argentino, 1971–C.A.A.). La calidad del comino está dada por la cantidad de AE que contiene el grano y por la composición química de este aceite, siendo el aldehído cumínico el componente mayoritario y el principal responsable de su sabor y aroma característicos.

Los factores que mayormente influyen en la cantidad de AE presente en el grano son el genotipo, las características del suelo, las técnicas de cultivo, cosecha y secado, las condiciones de almacenamiento, etc. Por otra parte, no todo el AE contenido en el grano se logra extraer, por cuanto la eficiencia de la destilación varía según las condiciones de trabajo. Estas condiciones también generan variaciones en la composición química del AE por lo que es importante conocer ampliamente el proceso para evitar transformaciones indeseables.

La técnica extractiva más eficiente en cuanto al rendimiento y composición química del AE es la hidrodestilación (cohobación sumergida) usando la trampa de Clevenger (Bandoni, 1989). Sin embargo, distintas publicaciones manifiestan la utilización de esta técnica e informan el rendimiento en AE sin detallar las condiciones de trabajo, lo que dificulta la comparación, generando incertidumbre (C.A.A., 1971 op cit; Pérez, 1983; Curioni, 1997; Iacobellis, 2005).

Algunas de las variables de la técnica extractiva que influyen en el rendimiento y la composición química del AE son el tiempo de destilación, expresado en horas y la densidad de carga del destilador, la cual se entiende como los gramos de comino molido por cada mililitro de agua que se colocan en el balón de destilación.

2.- ENSAYOS EN EL LABORATORIO

Se trabajó con comino proveniente del departamento Pomán, cosecha 2008. Para conocer la contribución independiente de las variables, tiempo de extracción y densidad de carga del balón de destilación, así como las interacciones entre las mismas, y evaluar su efecto sobre el rendimiento y la composición química del AE, se ideó un diseño factorial 5x3x4 con cuatro repeticiones. Se eligieron tres niveles para la variable densidad de carga y cinco, para la variable tiempo de extracción. Además se realizó una regresión lineal múltiple a fin de obtener una función que permita predecir el rendimiento en función de las variables estudiadas.

El AE de comino se extrajo por hidrodestilación de cohobación sumergida, empleando una trampa tipo Clevenger, un balón de vidrio y un manto calefactor eléctrico, Figura N° 1. A fin de mantener estables las condiciones de destilación se cubrió la columna ascendente de vapor de la trampa, con un paño aislante y se optimizó la refrigeración del sistema adosando, al refrigerante, una bomba eléctrica sumergida en un reservorio de agua a 15 ± 2 °C.



Figura N° 1: Equipo de destilación

Se midió el aceite recogido y se expresó el resultado en ml de aceite por cada 100 g de especia molida Figura N° 2. La molienda del comino se realizó antes de cada destilado, utilizando un molinillo tipo Wiley (Figura N° 3), procurando una molturación rápida para evitar pérdidas de los componentes volátiles. Para cada destilación se colocó un litro de agua en el balón de destilación, variando únicamente la masa de comino molido y el tiempo de destilación efectiva. Los aceites de cada destilado fueron conservados en frascos de vidrio color caramelo.



Figura N° 2: Aceite esencial



Figura N° 3: Molinillo

La composición química del AE se determinó por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CG-EM).

3.- RESULTADOS

Rendimiento en aceite esencial

En la Tabla N° 1 se presentan los rendimientos de AE obtenidos en cada destilación.

Tabla 1: Rendimientos de aceite esencial para diferentes tratamientos con cuatro repeticiones

Tiempo (h)	Densidad de carga (g/ml)					
	0,05		0,1		0,2	
1	2,8	2,6	2,4	2,2	1,6	1,55
	3	3	2,5	2,1	1,55	1,5
2	3,2	3,4	3,1	3,2	2,55	2
	3,2	3,4	3,1	3	2,5	2,25
3	3,6	4,4	2,9	4,2	2,85	3,50
	3,8	4,0	3,3	3,4	3,45	3,40
4	3,8	4,6	3,3	4,1	3,20	3,65
	4,4	4,4	3,8	4,0	3,25	3,25
5	4,0	5,0	3,5	4,7	3,35	3,55
	4,4	4,6	4,2	4,0	3,75	3,25

En la Tabla N° 2 se muestran los rendimientos medios para cada combinación de tratamiento. Se advierte que el mejor rendimiento está dado para cinco horas de destilación con 0,05g/ml de densidad de carga.

Tabla Nº 2: Rendimientos medios de AE según los tratamientos experimentales

Tiempo (h)	Densidad de carga (g/ml)		
	0,05	0,1	0,2
1	2,85	2,30	1,55
2	3,30	3,10	2,34
3	3,95	3,45	3,30
4	4,30	3,80	3,34
5	4,50	4,10	3,48

En general, para un tiempo de destilación dado, a mayor densidad de carga se observa un menor rendimiento del aceite esencial en ml %, mientras que para una densidad de carga dada, a mayor tiempo de extracción, mayor rendimiento del mismo hasta agotar la muestra. La superficie de respuesta que se observa representada en la Figura Nº 4, corrobora la gran variabilidad en los rendimientos según la densidad de carga y el tiempo de destilación (de 1,55ml% a 4,50ml%).

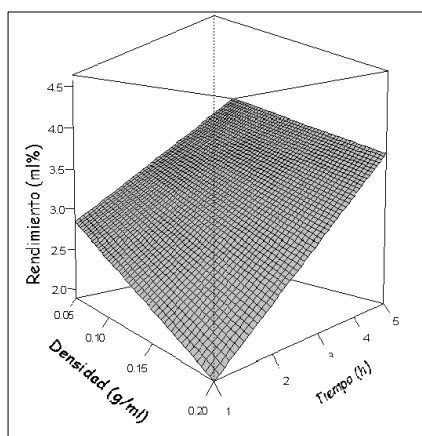


Figura 4: Superficie de respuesta para el rendimiento en función de la densidad de carga y del tiempo de extracción.

Del análisis de regresión múltiple se obtuvo una función matemática que describe el rendimiento del aceite esencial en función del tiempo de extracción y de la densidad de carga, en donde x_1 es el valor de la densidad y x_2 el valor del tiempo.

Luego se estimaron los parámetros y se logró la siguiente función o modelo de predicción:

$$Y = 2,71 - 6,40X_1 + 0,45X_2$$

Esta expresión es válida en los intervalos de tiempo y densidad de carga del experimento.

Composición química

En la Tabla Nº 3 se muestran las composiciones químicas de los AE de comino según los tiempos de destilación efectiva y se resaltan los componentes mayoritarios. Se observa poca variación en las abundancias relativas de los compuestos de la fracción hidrocarburo a excepción del o-cimeno que alcanza la máxima abundancia relativa (24,01%) en la primera hora de destilación para disminuir a 15,93% en la segunda hora y aumentar a valores aproximados al 20 % y mantenerse en estos valores hasta las 5 horas de destilación. En cuanto a los compuestos oxigenados la mayor variabilidad se advierte en la fracción aldehídica, particularmente en el cuminal y en el α -Terpinen-7-al.

Tabla Nº 3: Composición química del aceite esencial de comino según el tiempo de destilación

Componente	Abundancia relativa según las horas de destilación efectiva			
	1 hora	2 horas	3 horas	5 horas
α-Thujene	0.21	0.20	0.23	0.22
α-Pinene	0.57	0.54	0.63	0.58
Campheno	---	0.01	0.01	---
Sabinene	0.61	0.54	0.64	0.57
β-Pinene	10.62	9.66	10.51	10.07
Myrceno	0.46	0.45	0.48	0.43
β-Phellandrene	0.12	0.23	0.18	0.16
β-Terpinene	0.02	0.12	0.06	0.05
O-Cymene	24.01	15.93	20.18	20.36
Limonene	0.27	0.25	0.27	0.28
β-Phellandrene	0.16	0.25	0.18	0.18
1,8-Cineole	0.16	0.08	0.15	0.16
β-Terpinene	16.35	19.36	17.22	16.98
cis-Sabinene	0.02	0.02	0.01	0.01
Terpinoleno	0.02	0.04	0.03	0.03
Linalool	0.02	0.02	---	0.01
trans-Sabinene	0.07	0.04	0.04	0.03
n-nonanal	----	----	----	0.01
Trans-Pinocarveol	0.08	0.05	0.09	0.05
Terpinen-4-ol	0.09	0.11	0.12	0.11
p-cymen-8-ol	0.03	0.01	0.05	0.31
(4-Isopropyl-1,3-cyclohexadien-1-yl) methanol	1.23	1.24	0.01	1.08
m-cumenol	0.03	---	0.02	0.02
Cuminal	27.89	15.23	19.13	25.92
Phellandral	0.12	0.13	6.25	0.14
β-Terpinen-7-al	4.98	9.23	7.70	11.24
β-Terpinen-7-al	9.63	13.19	10.28	8.72
Carvacrol	0.07	0.05	2.39	0.12
β-Caryophyllene	0.05	0.10	0.11	0.07
Caryophyllene Oxide	0.05	0.02	0.02	0.01
Carotol	0.12	0.13	0.11	0.05

En la Tabla Nº 4 se puede ver cómo cambia la abundancia relativa de los aldehídos según las horas de destilación, encontrándose que a las 5 horas, si bien el porcentaje relativo de cuminal es menor respecto de la primera hora de destilación, es mayor que si se destilara durante 2 o 3 horas. Al cabo de 5 horas de destilación se obtiene la mayor abundancia relativa de fracción aldehídica

Tabla N° 4: Variación de la fracción aldehídica del AE de comino según el tiempo de destilación

Componente	Abundancia relativa de la fracción aldehídica según las horas de destilación efectiva (%)			
Cuminal	27.89	15.23	19.13	25.92
Phellandral	0.12	0.13	6.25	0.14
α -Terpinen-7-al	4.98	9.23	7.70	11.24
γ -Terpinen-7-al	9.63	13.19	10.28	8.72
n-nonanal	----	----	----	0.01
Total aldehídos	42.62	37.78	43.36	46.03

4.- CONCLUSIONES

La ecuación obtenida que relaciona el rendimiento en AE con la densidad de carga del destilador y el tiempo de destilación, es útil para visualizar la significación de la relación entre estas variables.

A los fines analíticos y para informar en trabajos científicos y técnicos el rendimiento en AE, se aconseja 5 horas de destilación efectiva con una densidad de carga del balón de 0,05g/ml. Dado que tanto el tiempo de destilación como la densidad de carga influyen significativamente en el rendimiento del AE de comino, es que consideramos que la omisión de información sobre las condiciones de destilación impide la comparación de los mismos.

El tiempo de destilación influye en la composición química del AE extraído, observándose variaciones en los porcentajes de las fracciones hidrocarburo y aldehídicas.

5.- REFERENCIAS

Bandoni A., M. Juárez, & I. Mizrahi, Contribución al estudio de las esencias de comino (*Cuminum cyminum* L.), *Anuales de SAIPA*, 32-49, 1989.

Código Alimentario Argentino Actualizado - C.A.A., 1971- Capítulo XVI, correctivos y coadyuvantes, art. 1217, art. 1300 apartado 16. Página web: http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_16.htm, consultada el 11 de julio de 2012.

Curioni, A. y O. Arizio, *Plantas Aromáticas Medicinales Umbelíferas*, Hemisferio Sur S.A, Buenos Aires Argentina, 1997.

Hart F. L. & H. J. Fisher, *Análisis Moderno de los Alimentos*, Acribia, Zaragoza España, 1971.

Iacobellis N. S., P. Lo Cantore, F. Capasso & F. Senatore, Antibacterial Activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. Essential Oils, *J. Agric. Food Chem*, 53, 57-61, 2005.

Martínez de Montiel S., Quiroga V., Luna G., De la Quintana L., Vergara A., Fiad S., Estudio comparativo de valores físico químicos en *Cuminum cyminum* L. que produce la provincia de Catamarca. *Revista Ciencia y Tecnología de la UNCa.* N° 11, Vol IX, Año 9-2004.

Pérez, A. & C. Luna, Composición del aceite esencial de comino de Pomán (Provincia de Catamarca). *Anuales de SAIPA,* Vol. VIII, 115 -120,1983.

Quiroga, V. & G. Luna, Parámetros físico-químicos en comino molido que produce Catamarca, Trabajo Final de Licenciatura inédito, FCEyN UNCa., 1999.

Quiroga, V., G. Luna, L. de la Quintana, A. Vergara, S. Fiad, S. Amaya, S. Altamirano & S. Martínez, Valor Condimenticio de Semillas de Comino Procedentes de Pomán, ennegrecidas por la lluvia Previa a la Cosecha. *Revista Ciencia,* Vol. 1, 283-300, 2003.

Tainter D. & R. Grenis. *Espicias y Aromatizantes Alimentarios,* Acribia S.A., Zaragoza España, 1993



Secretaría de Investigación y Vinculación Tecnológica

Av. Belgrano y Mtro. Quiroga s/n - Campus Universitario
San Fernando del V. de Catamarca - Argentina
TE: 03834 – 430504 /03834 – 435955- int 101
Editor responsable: Ing. Juan Ramón SEQUI
Email: sivitecfca@gmail.com