

## Extracción y caracterización de aceite absoluto de Vainilla

SALAS, Yamilet\*†, CHÁVEZ, Luz, HERNÁNDEZ, Israel y HERNÁNDEZ, Javier

*Universidad Veracruzana. Lomas del estadio s/n, Edificio «A», 3er. Piso, C.P. 91000; Xalapa, Veracruz, México*

Recibido Octubre 20, 2017; Aceptado Noviembre 15, 2017

### Resumen

La orquídea de la vainilla es el único miembro comestible de la familia de las orquídeas. Su olor tan característico es debido al compuesto 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, comúnmente llamado vainillina. El producto de vainilla más comercializado en el mundo es el extracto de vainilla, que se obtiene por percolación con alcohol etílico. Sin embargo, existen otros productos derivados de la vainilla que son altamente solicitados como lo es el aceite de vainilla. Para obtener una oleoresina o un aceite absoluto, una de las principales preocupaciones del proceso de extracción convencional, además de largos períodos de extracción, es la temperatura. El objetivo del trabajo es obtener aceite absoluto de vainilla natural mediante la extracción con disolventes orgánicos, el cual solo se comercializa en pocos lugares del mundo y a un alto costo debido a su delicado proceso de producción, así mismo se describen los resultados obtenidos de la caracterización del aceite por medio de resonancia magnética nuclear (RMN). La producción de aceite de vainilla supone un importante mercado para los productores de vainilla ya que existen pocos productores de aceite de vainilla natural, desplazando en calidad a los aceites de vainilla sintéticos que actualmente son los más comercializados.

**Vainilla, Aceite de vainilla, disolventes orgánicos, extracción sólido-líquido**

### Abstract

Vanilla orchid is the only edible member of the orchid family. Its characteristic odor is due to the compound 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, commonly called vanillin. The most commercialized product in the world is the extract of vanilla which is obtained by percolation with ethyl alcohol. However, there are other vanilla products that are highly sought after such as vanilla oil. To obtain an oleoresin or an absolute oil, one of the main concerns of the conventional extraction process, in addition to long periods of extraction, is the temperature. The objective of the work is to obtain absolute natural vanilla oil by extraction with organic solvents, which is only commercialized in a few places in the world and at a high cost due to its delicate production process, as well as describing the results obtained and the characterization of the Oil by nuclear magnetic resonance (NMR). The production of vanilla oil is a significant market for vanilla producers as there are few producers of natural vanilla oil, displacing in quality the synthetic vanilla oils that are currently the most commercialized.

**Vanilla, vanilla oil, organic solvents, solid-liquid extraction**

**Citación:** SALAS, Yamilet, CHÁVEZ, Luz, HERNÁNDEZ, Israel y HERNÁNDEZ, Javier. Extracción y caracterización de aceite absoluto de Vainilla. Revista de Sistemas Experimentales 2017, 4-13: 1-8

\* Correspondencia al Autor (Correo electrónico: fysb.29@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer Autor.

## Introducción

La orquídea de la vainilla (*Vanilla planifolia*), nativa de América Central y Sudamérica, es el único miembro comestible de la familia de las orquídeas. La vainilla aprovecha la humedad del aire para recibir sus nutrientes, pero las raíces deben estar en contacto con el suelo para que la planta sobreviva. Su flor color verde pálido es de 10 cm de diámetro y los granos de vainilla se encuentran dentro de una vaina suspendida, la cual mide de 10 a 25 cm de largo <sup>[1]</sup>.

Durante mucho tiempo la vainilla fue asociada con los postres, ya que es la segunda especia más cara, justo detrás del azafrán, en su mayoría debido al procesamiento de la misma. Las orquídeas de la vainilla no emiten el aroma dulce asociado comercialmente con la vainilla. Los granos de vainilla deben someterse a un proceso de curado antes de tomar el olor familiar. Los granos verdes de vainilla contienen los precursores aromáticos, los -D-glucósidos, que entran en contacto con -D-glucosidasas durante el proceso de curado. Las glucosidasas rompen los glucósidos para liberar vainillina y crear el aroma de vainilla dulce <sup>[2]</sup>.

El uso de productos químicos aromáticos en perfumería ha crecido mucho desde que el desarrollo de la química permitió su síntesis y producción comercial. Entre ellos, el propilenglicol acetal <sup>[3]</sup> y el salicilato de isobutilo <sup>[4]</sup>, los cuales son materiales aromatizantes con fragancia de vainilla y de jacinto, respectivamente, que se preparan haciendo reaccionar el correspondiente aldehído aromático con propilenglicol y glicerol, respectivamente <sup>[5]</sup>.

La vainilla es una especia cuyo sabor es el más popular y consumido en todo el mundo.

Se utiliza como agente aromatizante en la industria alimentaria y en la fabricación de cosméticos y productos farmacéuticos. La composición de los granos de vainilla depende de varios factores tales como las especies de plantas, la región en crecimiento, la cosecha y la tecnología de curado.

El extracto natural de la vainilla tiene muchos compuestos que le dan su sabor característico, más de 170 componentes aromáticos volátiles se han identificado en niveles traza. El componente principal del aroma en un extracto de vainilla es la vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído), la cual es aproximadamente 80-90% en peso de los componentes. En vainas de vainilla, la vainillina se encuentra en niveles de 20 g de vainillina / kg de frijoles en una base de peso seco <sup>[6, 7]</sup>.

La vainillina tiene un sabor muy popular, pero la cantidad de este compuesto disponible de fuentes vegetales es muy limitada. Los métodos biotecnológicos tienen un alto potencial para la producción de vainillina como alternativa a la extracción de fuentes vegetales <sup>[8]</sup>. Además de jugar un papel clave en la contribución al aroma y el sabor de la vainilla, la vainillina también se valora por tener otras propiedades beneficiosas tales como los efectos antioxidantes <sup>[9-10]</sup>, anti-inflamatorios <sup>[11,12]</sup>, antimicrobianos <sup>[13-15]</sup> y inhibidores de la corrosión <sup>[16-18]</sup>.

Existen principalmente cuatro productos de vainilla comercializados: el extracto acuoso / etanol, la oleorresina, vainilla absoluta y el azúcar de vainilla. El producto más importante comercializado en el mundo es el extracto de vainilla que se obtiene convencionalmente por percolación de una solución acuosa de etanol al 30-40% en volumen.

Para obtener una oleoresina o un aceite absoluto, una de las principales preocupaciones del proceso de extracción convencional, además de largos períodos de extracción, es la temperatura. Un control deficiente de esta variable podría resultar en la degradación de la vainillina [7, 19].

La extracción de componentes activos de la planta es uno de los enfoques más sostenibles que se pueden emplear. Actualmente existe una gama de métodos que incluyen la extracción con didisolvente, extracción de fluidos supercríticos, etc., para la obtención aceites absoluto u oleoresinas. La selección del método para aislar componentes activos con el mejor rendimiento y la mayor pureza de fuentes naturales depende principalmente de la naturaleza de los compuestos y de la materia prima a procesar [20].

Estas técnicas de extracción son a menudo limitadas por una resistencia a la transferencia de masa debido a la participación de más de una fase en el sistema [20].

En este artículo se describe una metodología detallada para la extracción de aceite absoluto de vainilla, enfatizando el cuidado en las variables de proceso importantes para la obtención exitosa del aceite absoluto de vainilla, el cual solo se comercializa en pocos lugares del mundo y a un alto costo debido a su delicado proceso de producción, asimismo de describen los resultados obtenidos de la cauterización del aceite por medio de resonancia magnética nuclear.

## Metodología

El aceite absoluto de vainilla es comúnmente utilizado para la preparación de fragancias como perfumes, aromatizantes o esencias para aromaterapia, es por eso que el disolvente debe ser compatible con cualquiera de los posibles usos.

La temperatura es una de las variables más importantes en la extracción de aceite absoluto de vainilla debido a que las altas temperaturas desnaturalizan los componentes del aceite, es por eso que una extracción por arrastre de vapor con de agua no resulta eficiente ya que la temperatura de ebullición del agua es 100°C a 1 atm de presión.

La extracción sólido-líquido con disolventes orgánicos resulta más eficiente ya que se pueden seleccionar didisolventes que tengan un punto de ebullición menor que el agua. Se realizó extracción con alcohol etílico, el cual tiene un punto de ebullición de 78.15 C [21]. Debido al uso que generalmente se le da al aceite absoluto de vainilla se descartaron otros disolventes, los cuales a pesar de tener un punto de ebullición menor, no pueden ser destinarse al uso humano.

## Preparación de la materia prima

La vainilla utilizada para este proyecto fue recolectada de la zona de Papantla, Ver., zona la cual es conocida mundialmente por su cosecha de vainilla de alta calidad. Las vainas de vainilla deben estar maduras, es decir deben ser color café. Una vez obtenida la materia prima se procedió a secar en un horno de convección natural marca Binder 53-UL, a 60°C por 4 horas.

Una vez secas las vainas, éstas deben ser abiertas a lo largo para lograr mayor contacto y que el disolvente penetre en el interior de la vaina donde se encuentran las semillas. Además, cada vaina se corta en trozos de 4 cm aproximadamente (Figura 1). Se tomaron 4 muestras de 100 g de vainas para realizar la extracción, las cuales perdieron el 35.8% de peso debido al secado.



**Figura 1** Vainas de vainilla secas y cortadas

### Extracción

Se realizó una extracción en serie con la finalidad de aumentar el volumen final del aceite, ya que los rendimientos generalmente son bajos. Se colocó cada muestra en un cartucho de celulosa en la cámara los extractores extractor tipo soxhlet, cada matraz contenía 125 mL de alcohol etílico al 99.5%. En el condensador se recirculó una solución de agua desionizada y etilenglicol al 50% en volumen, los 4 condensadores fueron conectados en serie.

Cada equipo se colocó sobre una mantilla de calentamiento con control de temperatura para realizar la extracción a temperatura constante de 80°C. La extracción se realizó durante 6 horas.

### Destilación

Una vez terminado el tiempo de extracción se procedió a recuperar el disolvente mediante destilación a presión reducida en un equipo de evaporación rotatorio marca Yamato mod. RE300. Se colocaron las 4 mezclas de aceite y disolvente en un matraz pera de 500 mL, el cual se conectó al evaporador rotatorio y fue sumergido en un baño maría marca Yamato mod. BO400 a 55°C. Se recirculó una solución de agua desionizada y etilenglicol al 50% en volumen en el condensador de doble serpentín del evaporador.

Se conectó al evaporador rotatorio una bomba de vacío marca Siems a una presión de 200 mmHg. Mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, se calculó el punto de ebullición aproximado de la mezcla a la presión utilizada.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (1)$$

Para el cálculo del punto de ebullición es necesario conocer la entalpia de vaporización del etanol, la cual es de 38.56 kJ/mol [22]. La temperatura de ebullición a la presión reducida utilizada fue de 46.2°C.

Una vez concluida la destilación, se calculó el rendimiento y se procedió a caracterizar la muestra por medio de resonancia magnética nuclear. La resonancia magnética nuclear fue realizada en la Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica (SARA) de la Universidad Veracruzana.

### Resultados

El aceite absoluto de vainilla obtenido puro es un aceite viscoso, de olor agradable (Figura 2). Generalmente se comercializa con un 20% de etanol. El rendimiento de la materia prima es de aproximadamente 4% a nivel laboratorio.

El rendimiento se calculó mediante la ecuación:

$$\text{Rendimiento} = \frac{M_1}{M_2} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde:

$M_1$  = Masa de la vainilla seca

$M_2$  = Masa total del aceite absoluto

100 = Factor matemático de porcentaje%

Al igual que la mayoría de los aceites esenciales, aceites absolutos u oleorresinas, el rendimiento es bajo; Sin embargo, cuando los procesos son escalados a nivel piloto o industrial, los rendimientos suelen aumentar.



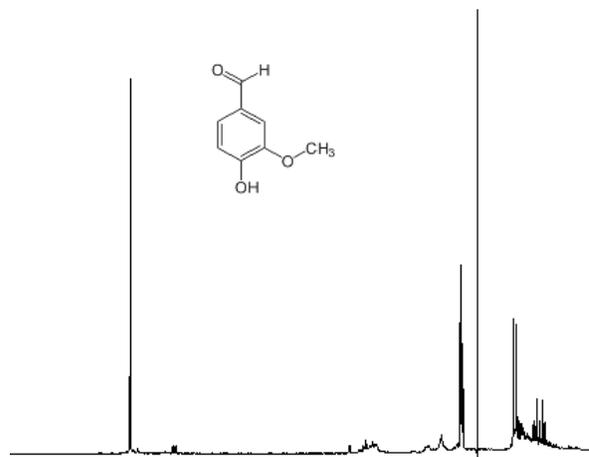
**Figura 2** Aceite absoluto de vainilla

Los aceites esenciales son producidos principalmente mediante destilación con vapor, de agua pero algunas flores (lirio, loto, jazmín, tubérculo, clavel, gardenia, jonquil, violeta, narciso, mimosa y vainilla) son demasiado delicadas para la destilación con vapor de agua, debido a la elevada temperatura y se extraen utilizando didisolventes en su lugar.

Un aceite absoluto es una esencia, con una concentración extremadamente alta de fragancia muy cercana al olor natural del material vegetal.

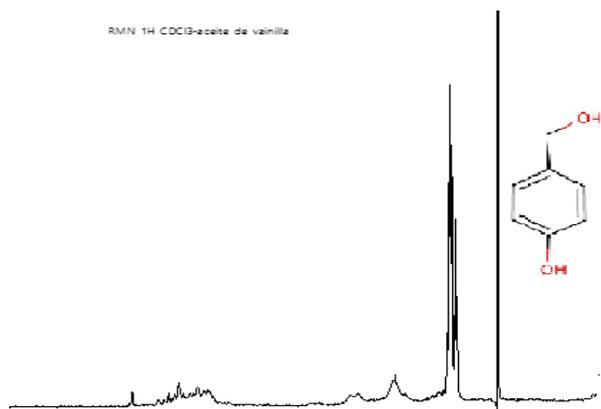
La extracción con didisolventes es el uso de sustancias, tales como éter de petróleo, alcohol metílico, alcohol etílico o hexano, para extraer el material lipofílico odorífero de la planta. El didisolvente también extraerá la clorofila y otros tejidos vegetales, dando como resultado un extracto altamente coloreado o espeso / viscoso, llamado absoluto.

El aceite absoluto de vainilla obtenido se caracterizó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) en un equipo marca Varian, Modelo MR-400 de 400 MHz. La RMN es la técnica que mayor información estructural proporciona. Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos como es el caso del aceite absoluto de vainilla, son el hidrógeno (H) y carbono (C), es por eso que se obtuvieron espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .



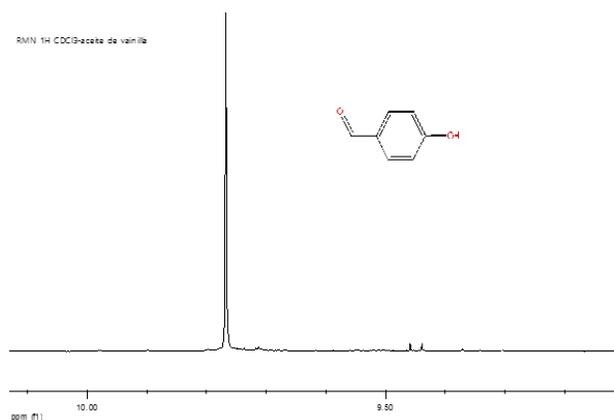
**Figura 3** Vainillina  $^1\text{H}$  RMN

El principal componente del aceite fue la vainillina, o 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (Figura 3), es un compuesto orgánico con la fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ . Sus grupos funcionales incluyen el aldehído, éter y el fenol. Es el compuesto primario de la vaina de la vainilla. Es una de las sustancias olorosas más apreciadas para crear aromas artificiales.



**Figura 4** 4-Hydroxybenzyl alcohol  $^1\text{H}$  RMN

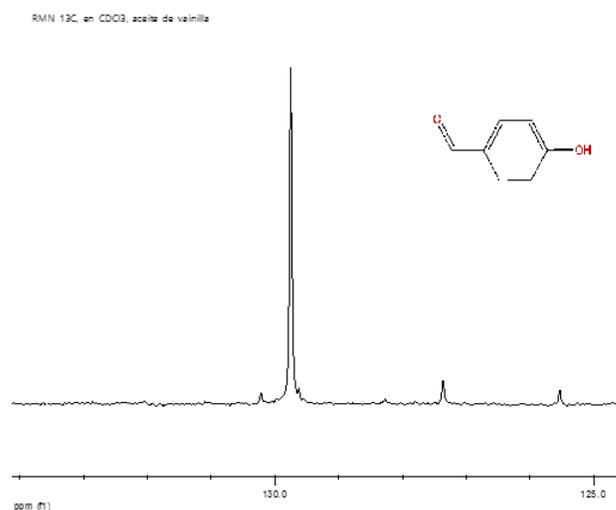
El 4-Hydroxybenzyl alcohol mejor conocido como Gastrodigenina es un compuesto fenólico encontrado en el rizoma de la planta *Gastrodia elata*, la cual es una especie de orquídea mejor conocida como tubérculo de Gastrodia, se distribuye principalmente en países orientales pero hay referencias de que ha sido encontrada en vainas de *Vanilla planifolia*. La gastrodigenina fue uno de los compuestos encontrados (Figura 4).



**Figura 5** 4-Hidroxibenzaldehído  $^1\text{H}$  RMN

Otra de las sustancias identificadas es el: 4-Hidroxibenzaldehído, el cual es usado principalmente para síntesis química de otros compuestos (figura 5 y 6).

Los aceites absolutos generalmente son una mezcla de una gran cantidad de compuestos orgánicos, los cuales son arrastrados debido a método de extracción utilizado, la mezcla del aceite de vainilla obtenido es completa, presenta diversos compuestos en diferentes proporciones, siendo la vainillina el compuesto de mayor importancia, también es posible observar la presencia de esterés, aldehídos y otros compuestos alifáticos.



**Figura 6** 4-Hidroxibenzaldehído  $^{13}\text{C}$  RMN

Es posible que algunos compuestos orgánicos hayan podido desnaturalizarse durante el proceso de extracción. Los compuestos y sus concentraciones pueden variar dependiendo de la materia prima utilizada, las vainas de vainilla pueden cambiar la concentración de compuestos y su composición química como resultado de cambios de temperatura durante el cultivo, cantidad de nutrientes en el suelo, época de producción, localización geográfica del cultivo, entre otras variables.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana Región Poza Rica – Tuxpan por las facilidades otorgadas para el desarrollo de esta investigación.

Un especial agradecimiento al Laboratorio de Química Productos Naturales de la Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica (SARA) de la Universidad Veracruzana.

Se agradece a Productores de Vainilla Cachikin por la vainilla aportada para la realización de la investigación.

## Conclusiones

La producción de aceite de vainilla es un proceso en el cual se deben controlar muy cuidadosamente las variables de proceso, sin embargo, es un producto natural altamente valuado en diferentes industrias como la farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Los costos de producción suelen ser altos debido a los bajos rendimientos, pero puede suponer un importante mercado para los productores de vainilla debido a la escasez de aceite de vainilla natural, desplazando en calidad a los aceites de vainilla sintéticos que actualmente son los más comercializados.

La resonancia magnética nuclear que se realizó aportó importante información sobre la composición química del aceite. No obstante, sería de gran utilidad realizar una cromatografía de gases con acoplamiento a masas para verificar la información y obtener datos específicos de las concentraciones de cada uno de los componentes del aceite.

## Referencias

Bythrow, J.D. (2005). Vanilla as a Medicinal Plant, *Seminars in Integrative Medicine*, Volume 3, Issue 4, pp. 129-131, ISSN 1543-1150.

Walton, N.J., Mayer, M.J., Narbad, A. (2003). Vanillin, *Phytochemistry*, Volume 63, Issue 5, Pages 505-515, ISSN 0031-9422.

R. Suffis, M.L. Barr, K. Ishida, K. Sawano, A.G. Van Loveren, T. Nakatsu, C.B. Green, G.A. Reitz, R.K.L. Karg, T. Sato. (1997.). Composition containing body activated fragrance for contacting the skin and method of use. U.S. Patent 5,626,852.

Opdyke, D.L.J. (1976). Diethyl maleate, *Food and Cosmetics Toxicology*, Volume 14, Issue 5, pp. 443-444, ISSN 0015-6264

Climent, M. J., Corma, A., Velty, A. (2004). Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Volume 263, Issue 2, 10, pp. 155-161, ISSN 0926-860X.

Azeez, S. (2008). Vanilla, in: V.A. Parthasarathy, B. Chempakam, T.J. Zachariah (Eds.), *Chemistry of Spices*, CAB International, Pondicherry, India, pp. 287–289.[2] S.R. Rao, G.A.

Rao, S. R., Ravishankar, G.A. (2000). Review: Vanilla flavor: production by conventional and biotechnological routes, *J. Sci. Food Agric.* 289–304.

Tai, T. Sawano, F. Yazama, H. Ito, Evaluation of Antioxidant Activity of Vanillin by Using Multiple Antioxidant Assays, *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* 1810 (2011) 170–177.

J.F. Arteaga, M. Ruiz-Montoya, A. Palma, G. Alonso-Garrido, S. Pintado, J.M. Rodríguez-Mellado, Comparison of the Simple Cyclic Voltammetry (CV) and DPPH Assays for the Determination of Antioxidant Capacity of Active Principles, *Molecules* 17 (2012) 5126–5138.

M. Makni, Y. Chtourou, H. Fetoui, E.M. Garoui, M. Barkallah, C. Marouani, C. Kallel, N. Zeghal, Erythrocyte Oxidative Damage in Rat Treated with CCl<sub>4</sub>: Protective Role of Vanillin, *Toxicol. Ind. Health* 28 (2012) 908–916.

D. Srikanth, H.M. Vishma, S. Nischal, U. Rathnakar, P.G. Shiv, D.A. Sahana, S.K. Ashok, A. Udupa, Evaluation of Anti-Inflammatory Property of Vanillin in Carrageenan Induced Paw Edema Model in Rats, *Int. J. Bioassays* 2 (2013) 269–271.

J. Niazi, N. Kaur, R.K. Sachdeva, Y. Bansal, V. Gupta, Anti-Inflammatory and Antinociceptive Activity of Vanillin, *Drug Dev Ther.* 5 (2014) 145–147.

D.J. Fitzgerald, M. Stratford, A. Narbad, Analysis of the Inhibition of Food Spoilage Yeasts by Vanillin, *Int. J. Food Microbiol.* 86 (2003) 113–122.

R.M. Cava-Roda, A. Taboada-Rodríguez, M.T. Valverde-Franco, F. Marín-Iniesta, Antimicrobial Activity of Vanillin and Mixtures with Cinnamon and Clove Essential Oils in Controlling *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* O157: H7 in Milk, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 2120–2131.

A.C. Silveira, G.C. Moreira, F. Artés, E. Aguayo, Vanillin and Cinnamic Acid in Aqueous Solutions or in Active Modified Packaging Preserve the Quality of Fresh-Cut.

N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Gravimetric and Electrochemical Evaluation of Environmentally Friendly Nonionic Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94–103.

S.M. Shaban, I. Aiad, M.M. El-Sukkary, E.A. Soliman, M.Y. El-Awady, Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Medium by Vanillin Cationic Surfactants, *J. Mol. Liq.* 203 (2015) 20–28.

S.M. Tawfik, N.A. Negm, Vanillin-Derived Non-Ionic Surfactants as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Environments, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 3579–3607.

Rodríguez-Jimenes, G.C., Vargas-García, A., Espinoza-Pérez, D.J., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V.J., García-Alvarado, M.A. (2013). Mass transfer during vanilla pods solid liquid extraction: effect of extraction method, *Food Bioprocess Technol.* 10, 2640–2650.

Nyaneshwar J., Rekha B.N., Parag R. Gogate, Virendra K. Rathod. (2009) Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional Soxhlet and ultrasound assisted extraction, *Journal of Food Engineering*, Volume 93, Issue 4, Pages 421–426, ISSN 0260-8774.

[The Merck Index. (2006). Royal Society of Chemistry.

Haynes, W. M. (2009). CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton: CRC Press.