

Fragancias, sabores y aditivos de alimentos

LA INDUSTRIA DE LOS PERFUMES'

La producción de perfumes, colonias y aguas de colonia, que se conocen conjuntamente como fragancias, ha sufrido cambios drásticos en los últimos 25 años, antes de los cuales los perfumeros se entrenaban al ser aprendices en laboratorios hasta que por medio del trabajo con materiales tradicionales en patrones bien definidos, lograban tener habilidad en hacer mezclas y combinaciones. Sólo de vez en cuando se producía un aroma nuevo y original, como Old Spice, que inmediatamente llamaba la atención de los consumidores. Poca gente se da cuenta de lo complejo que se ha vuelto la creación de una fragancia aceptable; requiere de conocimiento profesional, habilidad y experiencia, junto con una especialización para la resolución de problemas técnicos de la química sintética seguidas por pruebas de campo con consumidores. Este cambio se ha originado de cierto número de factores, por ejemplo: (1) incremento en el número de materias primas naturales y sintéticas; (2) la aparición de nuevos tipos de productos que necesitan fragancias; (3) innovaciones en el empaque, especialmente en aerosoles, cuya existencia era escasa antes de 1950, y en otras nuevas presentaciones como polvos perfumados, sabores de crema, geles, lociones y barras; (4) ampliación de vías y métodos de distribución, que comprenden ventas de puerta; y (5) un crecimiento extraordinario en artículos de tocador para hombre. Esta gran cantidad de descubrimientos contrasta con dos cambios principales que se llevaron a cabo con anterioridad, la introducción de los productos sintéticos y la obtención de aceites verdaderos por métodos mejorados.

El perfume toma su nombre de la palabra latina *perfumare* (llenar con humo), porque en su forma original se quemaba incienso en los templos egipcios. Los inciensos primitivos eran simples mezclas de especias finamente molidas que se mantenían comprimidas por medio de mirra o estoraque. El siguiente avance se llevó a cabo cuando se descubrió que si ciertas especias y flores se maceraban en grasa o aceite, la grasa o aceite podrían retener una parte de su principio odorífero. De esta forma se prepararon los ungüentos y fragancias de fama bíblica. Avicena médico árabe, descubrió la destilación al vapor de aceites volátiles. Durante su búsqueda de pociones medicas, encontró que las flores hervidas en un alambique con agua desprendían algunas de sus esencias al destilado. Los cruzados llevaron a Europa todo el arte y la destreza del Oriente en perfumería, así como la información sobre las fuentes de resinas, aceites y especias. René, perfumero de Catalina de Médicis, inventó muchas nuevas fragancias y en su tiempo libre fue uno de los más astutos y mortíferos envenenadores de los Médicis. Muchos de los más finos perfumes se importan de Francia. Las colonias clásicas tienen por lo menos 200 años de antigüedad y tienen su origen en Colonia, Alemania; tal vez las primeras importaciones fueron de este país. No fue sino hasta 1950 que la industria de Estados Unidos descubrió que la venta de los perfumes diluidos en alcohol era rentable.

USOS Y ECONOMÍA: Los embarques de fragancias eran de 1800 millones de dólares en 1981, y siguió en gran incremento ya que en 1974 fueron 320 millones de dólares. La popularidad de las fragancias masculinas ha tenido una gran contribución a este aumento sin duda alguna.

Las fragancias abarcan gran parte de la industria de los cosméticos y sólo las superan las cantidades empleadas en jabones y detergentes. Las fragancias se utilizan industrialmente para disimular, neutralizar y alterar el olor de varios productos, así como para crear un aroma especial, para objetos inodoros. Los casimires manufacturados en Escocia tienen ahora un toque Hindú por unas gotas de aceite de pachuli que se aplica a ellos. Los aromáticos, llamados a veces *reodorantes*, se agregan a ciertos productos de fábrica para eliminar el olor de cola o caseína, dejando el producto con un fino olor fresco; del mismo modo los productos de piel y papel se aromatizan en forma delicada para eliminar el olor de las materias primas. El olor del queroseno desaparece en los aerosoles para matar moscas; el olor a madera de cedro se logra al cubrir otras maderas con aceite de cedro que se obtiene como desecho en la manufactura de lápicos. Enlatadoras, plantas de terminados de madera, plantas municipales de desecho y sistemas de procesamiento de alimentos, son otras

áreas donde se emplean reodorantes. El olor de la pintura al secar se elimina por aceites esenciales y fijadores agregados al producto a granel en pequeñas cantidades. Los olores se han empleado con éxito para mejorar la apariencia ante el público, aunque no son esenciales para el uso final de los productos a los cuales se añaden. Una pizca de acetato de bornilo evaporado en un sistema de aire acondicionado imparte al aire un agradable aroma campestre.

Compuestos

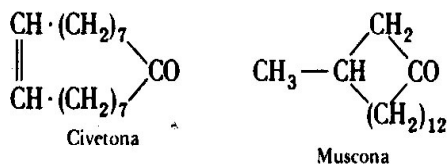
Un perfume se puede definir como cualquier mezcla de sustancias de olor agradable incorporadas en un vehículo adecuado. Al principio prácticamente todos los productos utilizados en perfumería eran de origen natural. Aun cuando el hombre comenzó a sintetizar materiales para este campo, se esforzó en imitar el olor más fino que se encontrara en la naturaleza. Sin embargo, en los últimos años ha existido una marcada tendencia para comercializar perfumes que no corresponden exactamente a algún aroma del reino vegetal, pero han tenido una amplia aceptación. Los perfumes modernos más finos no son sintéticos o naturales por completo. El mejor producto de este arte es una sabia combinación de los dos, para aumentar las propiedades del perfume natural, reducir el precio e introducir fragancias en los variados gustos de la actualidad. Un producto hecho sólo de materias sintéticas tiende a ser corriente y poco natural a causa de las impurezas en cantidades mínimas que definen y redondean el aroma de los olores naturales; sin embargo, es probable que ocurra un desarrollo de este tipo. El químico ha tenido éxito también al crear esencias de flores que no presentan esencias naturales o cuya esencia es demasiado costosa o muy volátil para hacer redituable su extracción. Son ejemplos de ello las lilas, lirios del valle y violetas. Los componentes de los perfumes son el vehículo o disolvente, el fijador y los elementos odoríferos.

VEHÍCULOS: El disolvente moderno para combinar y disolver los materiales del perfume es el alcohol etílico altamente refinado mezclado con cierta cantidad de agua que va de acuerdo con las solubilidades de los aceites empleados. Este disolvente, por su naturaleza volátil, ayuda a proyectar el aroma que transporta, es casi inerte a los solutos y no es demasiado irritante a la piel humana. El ligero olor del alcohol se elimina por la desodorización o por la prefijación del alcohol. Esto se logra al agregar una pequeña cantidad de resina benzoína o algún otro fijador resinoso al alcohol permitiendo que madure por una o dos semanas. El resultado es un alcohol casi inodoro, cuya crudeza natural se neutralizó por medio de las resinas.

FIJADORES: En una solución ordinaria de sustancias del perfume en alcohol, los materiales más volátiles se evaporan primero y el olor del perfume consiste en una serie de impresiones más que en el conjunto deseado; para superar esta dificultad se agrega un fijador. Se puede definir a los fijadores como sustancias de menor volatilidad que los aceites del perfume, que retardan y aun aceleran la velocidad de evaporación de varios componentes odoríferos. Los tipos de fijadores considerados son secreciones animales, productos resinosos, aceites esenciales y productos químicos sintéticos. Cualquiera de estos fijadores puede o no contribuir al olor del producto final, pero si lo hacen deben combinarse con la fragancia principal y complementarla.

Fijadores animales: De todos los productos animales, el que se emplea en mayor cantidad es el *castor* o *castóreo*, un exudado de color naranja pardusco de las glándulas perineales del castor. Entre los componentes odoríferos del aceite volátil de castor se encuentran: alcohol bencílico, acetofenona, 1-borneol y castorina (un componente resinoso volátil de estructura desconocida).

La *civeta* es la secreción suave y grasosa de las glándulas perineales de los gatos de algalia, nativos de muchos países, y que se desarrollaron en Etiopía. Las secreciones se colectan cada cuatro días por cuchareo y se empacan para exportación en cuernos huecos. La civeta cruda es de olor desagradable por el escatol que contiene. Sin embargo, el olor a



escatol desaparece con el paso del tiempo o por medio de una dilución y aparece el olor dulce y un tanto floral de la civetona, una cetona cíclica.

El *almizcle* es la secreción desecada de las glándulas prepuciales del venado del almizcle macho que se encuentra en el Himalaya. Su olor se debe a una cetona cíclica llamada *muscona*, que se encuentra presente en una cantidad de 0.5 a 2%. El almizcle, el más útil de los fijadores animales, imparte cuerpo y suavidad a una com-posición de perfume aun cuando se diluya, por lo que su propio olor es completamente eliminado. El almizcle se emplea por su propio valor en perfumes orientales densos.

El *ámbar gris* es el menos usado pero probablemente el más conocido de los fija-dores animales. Es un cálculo o secreción emitida por algunas ballenas. El gris se ob-tiene al destazar la ballena capturada. o a partir de ballenas varadas en playas. Es de consistencia cerosa, se reblandece al llegar a 600C y puede ser blanco, amarillo, café, negro o veteadado como el mármol. Se compone de 80 a 85% de ambreína (alcohol tricíclico triterpénico), que se asemeja al colesterol y actúa en forma exclusiva como aglutinante, y de 12 a 15% de ámbar gris, que es el ingrediente activo. Se emplea co-mo una tinción, que debe estar madura antes de utilizarse. El olor de la tinción es cla-ramente rancio y tiene un poder de fijación bastante aceptable.

El *almizcle zibata* ese1 fijador animal más reciente, que se deriva de las glándulas de la rata almizclera de Louisiana. No fue sino hasta la Segunda Guerra Mundial que se comercializó. Alrededor del 90% del material más saponificable de las glándulas de la rata almizclera consiste en grandes moléculas de alcoholes cíclicos inodoros, que se convienen en cetonas y aumentan el olor característico del almizcle casi 50 veces; se puede usar en lugar del almizcle asiático o junto con él.

Fijadores resinosos. Los fijadores resinosos son exudados normales o patológicos de ciertas plantas, que son más importantes histórica que comercialmente. Son resinas duras, por ejemplo benzoína y goma; resinas más suaves, como por ejemplo, mirra y labdano; bálsamos moderadamente suaves, por ejemplo, bálsamo de Perú, bálsamo de Tolú, copiaba y stórax; oleorresinas, materiales aceitosos, por ejemplo, terpenos; extractos de resinas, menos viscosos, por ejemplo, ambreína. Todas estas sustancias, al prepararse para formar parte de un perfume, se disuelven y maduran por métodos transmitidos verbalmente. Si la solución se prepara en frío, la mezcla se llama **tintura**; si se requiere calor se llama **infusión**. El disolvente común es alcohol, algunas veces complementado por benzoato de bencilo o ftalato de dietilo. El *labdatto* es la más im-portante de las gomas suaves; las hojas de una planta que crece en el área mediterrá-nea exudan esta sustancia pegajosa. Un extracto de esta goma tiene un olor que re-cuerda al del ámbar gris y se conoce como *ambreína* y tiene una capacidad fijadora bastante buena. De las resinas vegetales más duras empleadas en perfumería, la *benzoína* es la más importante. La historia de la química tuvo una influencia oca-sionada por esta sustancia. La fuente inicial de la benzoina fue Java, donde se llamaba *luban jawi* A través de varias contracciones y modificaciones lingüísticas se volvió banjawi, `benjui, benzoi' `benzoína y benjamín. En los albores de la historia de la química orgánica un ácido aislado de esta goma se conoció después como *ácido benzoico*, a partir del cual se derivan todos los compuestos cuyo nombre comienza con benzo.

Fijadores de aceites esenciales. Algunos aceites esenciales se utilizan por sus propiedades fijadoras así como por su olor. Los más importantes son salvia, vetiver, pachuli, orris y sándalo. Estos aceites tienen puntos de ebullición más altos de lo nor-mal (285 a 290°C).

Fijadores sintéticos. Ciertos ésteres de alto punto de ebullición relativamente inodoros se emplean como fijadores para sustituir algunos fijadores animales empleados. Entre ellos se encuentra el diacetato de glicerilo (259°C), ftalato de etilo (295°C) y benzoato de bencilo (323°C). Otros compuestos sintéticos se emplean como fijadores, aunque tienen un olor definido propio que contribuye a la composición en que participan. Algunos son:

Benzoato de amilo Cetona de almizcle Heliotropina
Fenilacetato de fenetilo Ambrette de almizcle Hidroxicitronelal
Ésteres de alcohol cinámico Benzofenona Indol
Ésteres de ácido cinámico Vainillina Escatol
Acetofenona Cumarina

SUSTANCIAS FRAGRANTES. La mayor parte de las sustancias fragantes de uso común en perfumería puede incluirse en uno de los siguientes grupos: (1) aceites esenciales,

(2) aislados y (3) productos químicos sintéticos a semisintéticos.

Aceites esenciales: Los aceites esenciales se pueden definir como aceites volátiles odoríferos de origen vegetal (Tabla 27.1). Sin embargo, se debe hacer una distinción entre aceites naturales de flores obtenidos por enflurage o extracción por disolventes y aceites esenciales que se recuperan por destilación. A los aceites destilados les puede faltar algún componente que no sea lo suficientemente volátil o que se pierda durante la destilación. Dos ejemplos notables de ello son el aceite de rosas, en el cual el alcohol feniletílico se pierde en la porción acuosa del destilado, y el aceite de azahar, en el cual el aceite destilado contiene una cantidad mínima de antranilato de metilo, mientras que el aceite extraído de la flor puede contener tanto como una sexta parte de este componente.

Los aceites esenciales son en su mayor parte insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, aunque una buena parte del aceite se alcanza a disolver en agua para proporcionar un intenso olor a la solución, como en el caso del agua de rosas y del agua de azahar. Estos aceites tienen la volatilidad suficiente para destilarse intactos en la mayor parte de los casos y también son volátiles con vapor. Varían desde color amarillo o café hasta incoloros. Un aceite esencial generalmente es una mezcla de compuestos, aunque el aceite de gaulteria es salicilato de metilo casi puro. Los índices de refracción de los aceites son altos, con un promedio de 1.5. Estos aceites muestran una gran variedad de actividad óptica y rotan en ambas direcciones.

Los compuestos disueltos en aceites esenciales se pueden clasificar como sigue:

- **Ésteres:** Principalmente de ácido benzoico, acético, salicílico y cinámico
- **Alcoholes:** Linalol, geraniol, citronelol, terpinol, mentol, borneol
- **Aldehídos:** Citral, citronelal, benzaldehído, cinamaldehído, aldehído cumínico, vainillina
- **Ácidos:** Benzoico, cinámico, mirístico, isovalérico todos en estado libre
- **Fenoles:** Eugenol, timol, carvacrol
- **Cetonas:** Carvona, mentona, pulegona, irona, fenchona, tujona, alcanfor, metilnonil cetona, metilheptenona
- **Esteres:** Cineol, éter interno (eucaliptol), anetol, safrol
- **Lactonas:** Cumarina
- **Terpenos:** Canfeno, pineno, limoneno, felandreno, cedreno
- **Hidrocarburos:** Cimenol, estireno (feniletileno).

En los sistemas vivos los aceites esenciales probablemente se relacionan con el metabolismo, fertilización o protección de los enemigos. alguna o todas las partes de la planta puede contener alcohol. Los aceites esenciales se encuentran en brotes, flores, corteza, hojas, tallos, frutos, semillas, madera, raíces y rizomas, y en algunos árboles en exudados oleorresinosos.

Los aceites volátiles se pueden obtener de las plantas por varios métodos; (1) por el acto de exprimir, (2) por destilación, (3) por extracción con disolventes volátiles, (4) por enflurage y (5) por maceración. La mayor parte de los aceites se obtiene por destilación, generalmente con vapor, pero ciertos aceites se pueden dañar con altas temperaturas. Los aceites cítricos destilados son de calidad inferior por lo tanto se obtienen al exprimir. Para ciertas flores que no liberan aceite por destilación o lo hacen con deterioración del aceite, se emplean los tres últimos métodos. Sin embargo, la extracción con disolventes volátiles, un proceso relativamente reciente, ha sustituido a la maceración (extracción con grasas calientes) para todos los propósitos prácticos y está reemplazando al enflurage. La extracción por disolventes es el proceso más avanzado en cuanto al aspecto técnico y produce olores verdaderamente característicos, pero es más costoso que la destilación.

La destilación casi siempre se efectúa con vapor. Las flores y hierbas se cargan normalmente en el alambique sin preparación. Las hojas, raíces jugosas y varas se cortan en trozos pequeños. Los materiales secos se pulverizan. Las maderas y raíces fuertes se cortan en pequeños pedazos o se astillan mecánicamente. Las semillas y bellotas se alimentan a través de rodillos quebradores por un espacio suficiente sólo para romperlas. Las bayas se cargan en su estado natural, ya que el calor de destilación pronto desarrolla suficiente presión para romper su integumento. Los alambiques empleados en las fábricas son de cobre, cobre estañado o acero inoxidable de alrededor de 2300 L de capacidad. Además tienen condensadores de varios tipos, de los cuales los tubulares son lo más eficientes, y un separador para dividir la capa oleosa de la acuosa. Aunque se emplean canastas desprendibles para contener el material por destilarse, parece que el mejor procedimiento es construir el alambique con una sola placa perforada falsa, descansando justamente arriba del fondo. Por debajo de este fondo falso se encuentran espirales de vapor tanto cerradas como perforadas. Al operar estos recipientes, la carga se calienta por vapor en los tubos cerrados y abiertos, realizándose así una destilación de vapor muy económica. La capa acuosa del condensado con frecuencia contiene en solución componentes valiosos como es el caso de los aceites de rosas y de azahar, y por lo tanto se bombea nuevamente hacia el alambique como suministro parcial del agua necesaria. La destilación de vapor generalmente se lleva a cabo a presión atmosférica: si los componentes del aceite pueden sufrir hidrólisis; el proceso se efectúa a presión reducida. Gran parte de la destilación de aceites esenciales se realiza en el sitio de recolección en alambiques muy toscos. Estos alambiques son tambores de aceite o cazuelas de cobre transformados y equipados con tubos condensadores que pasan a través de una tubería de agua. Se cargan los materiales y agua en el alambique y los materiales secos, extraídos en destilaciones anteriores, se queman a fuego directo para proporcionar calor. Su eficiencia es baja, y el aceite se contamina con productos de pirólisis como acroleína, trimetilamida y sustancias derivadas de la creosota. Los aceites crudos obtenidos de alambiques algunas veces se tratan nuevamente antes de su uso por rectificación al vacío, por congelación fraccionaria (por ejemplo, mentol de pimienta japonés), por lavados con hidróxido de potasio para eliminar ácidos libres y compuestos fenólicos, para eliminar aldehídos y cetonas deseados o no deseados a través de la formación de compuestos de adición de sulfito o por formación de productos insolubles específicos, como la reacción de cloruro de calcio con geraniol.

Al exprimir por máquinas puede producirse un aceite casi idéntico al producto exprimido a mano y es el método aplicado en forma comercial. De los procesos de exprimir a mano, el proceso de esponja es el más importante, ya que produce el aceite de mayor calidad. Aquí la fruta se parte, y la piel se monda y se sumerge por varias horas; cada cáscara se prensa contra una esponja y el aceite se absorbe en ella, que se exprime periódicamente. Una persona puede preparar sólo 680 g de aceite de limón por día siguiendo este método, aún se practica, especialmente en Sicilia.

Enflurage. El proceso de enflurage es un proceso de extracción de grasas en frío que se aplica sólo en algunos tipos de flores delicadas (jazmín, tuberosa, violeta, etc.) y que produce aceites que de ninguna forma se podrían obtener por destilación. En el caso de jazmín y tuberosa, las flores cortadas continúan produciendo perfume mientras siguen vivas (cerca de 24 h). La grasa o base consiste en una mezcla altamente purificada de una parte de sebo y dos partes de manteca, con 0.6% de benzoína como conservador. Este método ya no se emplea de modo comercial,

Extracción con disolventes volátiles. El factor más importante para lograr el éxito en este método es la selección del disolvente. El disolvente debe (1) ser selectivo esto es, disolver rápida y totalmente los componentes odoríferos, con sólo una parte mínima de materia inerte, (2) tener un bajo punto de ebullición, (3) ser químicamente inerte al aceite, (4) evaporarse completamente sin dejar cualquier residuo odorífero, (5) ser de bajo precio y, de ser posible, no inflamable. Se han empleado muchos disolventes, pero el mejor es el éter de petróleo altamente purificado y el benceno es el que le sigue. El primero se prepara por rectificación repetida y tiene un punto de ebullición no mayor de 75°C. Cuando se utiliza benceno, se purifica en especial por cristalización repetida. El *equipo de extracción* es complicado y relativamente costoso; consiste en alambiques para fraccionar el disolvente, baterías para extraer las flores y recipientes para concentrar las soluciones de aceites florales. Los dos tipos de extractores usados son el estacionario y el rotatorio.

En el proceso rotatorio el aceite se extrae a *contracorriente*. Los tambores de 1325 L con chaquetas para vapor giran en un eje horizontal y se dividen en compartimientos por placas perforadas situadas en ángulo recto al eje. Se cargan alrededor de 135 kg de flores al primer tambor junto con 575 L de éter de petróleo que ya ha sido pasado por los otros dos tambores. El tambor y su contenido se rotan en filo por una hora y por media hora adicional con vapor en el enchaquetado. El disolvente saturado se bombea a la marmita de recuperación y las flores del tambor se tratan dos veces más, la segunda vez con el disolvente una vez usado y la última con disolvente fresco de la marmita de recuperación. Las flores extraídas se secan con vapor para recuperar el disolvente de impregnación. Cerca del 90% del disolvente se evapora a presión atmosférica y el resto se elimina con vacío. Después de que el disolvente se elimina en cualquier proceso, el residuo semisólido contiene el aceite esencial, junto con una variedad de ceras, resinas y material colorante de los brotes. Esta masa pastosa se conoce con el nombre de *concreto*. A su vez, se trata con alcohol frío en el cual la mayor parte de las ceras y resinas son insolubles. La pequeña cantidad de material indeseable disuelto se elimina al enfriar la solución a -20°C y con una filtración posterior. El líquido final contiene el aceite esencial y algunos colores de las flores solubles en éter y se conoce como un *extracto*. Cuando el alcohol se ha eliminado, permanece un *absoluto*.

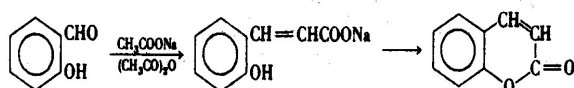
En algunos aceites existe una gran cantidad de *terpenos*. Esto sucede especialmente con los aceites de limón y naranja, que contienen hasta 90% de d-limoneno en su composición normal. No sólo son de poco valor los terpenos y sesquiterpenos para la fuerza y carácter de los aceites, sino que también se oxidan y polimerizan rápidamente en reposo para formar compuestos de un sabor fuerte semejante a la trementina. Además, los terpenos son insolubles con la baja intensidad del alcohol empleado como disolvente, por lo que forman soluciones oscuras que se aclaran con dificultad. De aquí que sea deseable eliminar los terpenos y sesquiterpenos de muchos aceites. Este tipo de aceites, por ejemplo el de naranja, es 40 veces más fuerte que el original y produce una solución transparente en el alcohol diluido. El aceite tiene ahora una muy pequeña tendencia a enranciarse, aunque no tiene la frescura del original. Estos aceites tratados se etiquetan lts (libre de terpenos y sesquiterpenos). Debido a que cada aceite tiene una composición diferente, la *desterpenación* requiere un proceso especial. Se pueden aplicar dos métodos, ya sea la eliminación de terpenos, sesquiterpenos y parafinas por destilación fraccionada a presión reducida, o la extracción de los compuestos oxigenados más solubles (principales portadores del olor), con alcohol diluido u otros disolventes.

Es muy común la práctica de adulteración o falsificación en este campo, a causa de la naturaleza compleja y los altos precios que tienen muchos aceites esenciales. Estos productos de adulteración al principio fueron muy difíciles de detectar en la mayoría de los casos ya que, hasta lo posible, se emplea una mezcla de adulterantes que no cambie las propiedades físicas del aceite. Los agentes comúnmente más utilizados son alcohol, aceite de cedro, trementina, terpenos, sesquiterpenos y petróleos líquidos de baja gravedad específica. Con la aparición en el mercado de muchos ésteres de glicol y glicerol se ha incrementado la dificultad de detección, ya que estos compuestos son incoloros y prácticamente inodoros y se puede hacer una combinación adecuada para simular cualquier especificación de gravedad específica e índice de refracción del aceite que se trata de adulterar. La moderna aplicación de la cromatografía de gases (CG) ha hecho detectar fácilmente aun pequeñas cantidades de agentes adulterantes. El aceite de rosas se puede falsificar con geraniol o una mezcla de geraniol y citronelol; algarroba y aceite de abedul dulce se mezclan con grandes

cantidades de salicilato de metilo sintético, y el aceite de limón se adelgaza considerablemente con citral que proviene del aceite de hierba de limón.

Aislados. Los aislados son compuestos químicos puros cuya fuente es un aceite esencial u otro material perfumante natural. Algunos ejemplos importantes son euge-nol de aceites de clavo, pineno de la trementina, anetol del aceite de anís y linalol del aceite de linaloa (*bois de rose*).

COMPUESTOS SINTÉTICOS Y SEMISINTÉTICOS EMPLEADOS EN PERFUMES Y SABORES. Cada vez más los componentes de perfumes y sabores se preparan mediante procedimientos de síntesis química. Las composiciones en las que predominan compuestos sintéticos ahora participan con más del 50% de las fragancias empleadas en perfumes. Algunos componentes son sintetizados químicamente a partir de un aislado o algún otro material inicial y se clasifican como semisintéticos. Algunos ejemplos son vainilli-na, preparada a partir de eugenol del aceite de clavo; ionona de citral de aceite de hierba de limón y terpineol, de trementina y aceite de pino. Algunos de los compuestos sintéticos más importantes se analizan más adelante. Los ejemplos presentados son agrupados según la conversión química más importante.



Procesos de condensación.6 (Fig. 27.1). La *cumarina* se encuentra en la haba tonca y otras 65 plantas, pero la fuente comercial es por vía sintética. Se emplea como agente fijador y de realzado para aceites esenciales y productos de tabaco, es un agente que disimula los olores desagradables de productos industriales. El producto sintético se puede preparar⁷ de varias formas. Un método emplea la reacción de Perkin:

Salicilaldehído, anhídrido acético y acetato de sodio se ponen a reflujo de 135 a 155°C. La mezcla de reacción se enfría y lava. La *cumarina* se recupera por extracción de disolventes o destilación. Otros métodos importantes para la obtención de *cumari-na* requieren de *o-cresol* como material inicial o la síntesis de *Hassmann-Reimer*, donde se produce ácido *cumarin-3-carboxílico* como intermediario. Más de 450 000 kg se producen por año.

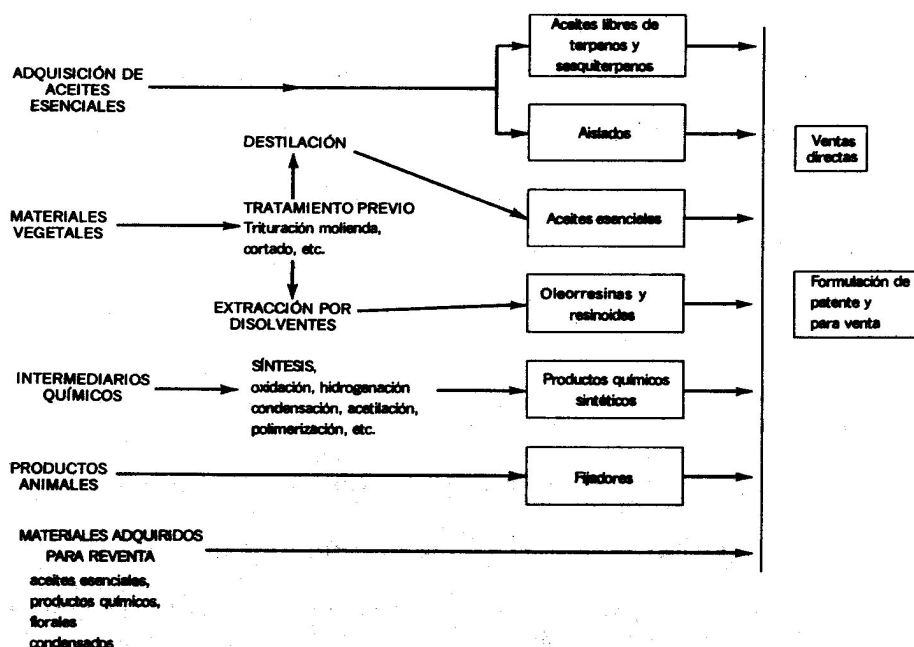


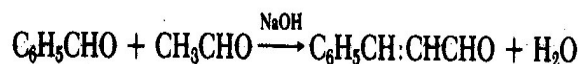
Fig. 27.1. Diagrama de flujo para la manufactura de materiales para perfumes y sabores [Ind. Eng. Chem. 53 (6) 422 (1961); courtesy of Fritzsche Bros.]

El *oído de difentlo* o *éter* se emplea bastante en las industrias del jabón y del per-fume por su gran estabilidad y fuerte olor a geranio. El óxido de difenilo se obtiene co-mo subproducto de la manufactura de fenol a partir de clorobenceno y sosa cáustica.



La *ionona* y sus homólogos poseen un olor a violeta, por lo que constituye la base de los perfumes de violeta. Sin embargo, estos compuestos son indispensables para los perfumes finos, y sólo unos cuantos no contienen una pequeña cantidad de iononas por lo menos. Se producen cerca de 225 000 kg de iononas al año. A causa del alto precio del aceite natural de violeta, este fue uno de los principales aceites esenciales sintetizados, aunque se ha encontrado en algunas plantas de sombra. Las propiedades odoríferas de la ionona se deben a la presencia de dl- δ -ionona y δ -ionona- Su producción comprende dos pasos: primero la pseudo-ionona se prepara por la condensación de citral que proviene de aceite de hierbas de limón; por la adición de un ácido se cierra el anillo y la ionona comercial se purifica por destilación. Las iononas comerciales ge-neralmente son mezclas en las cuales una mezcla predomina sobre otra, aunque algu-nas veces se hacen separaciones por medio de bisulfitos.

El *aldehído cinámico* tiene un olor a canela, Se debe proteger del aire ya que se ox'-da fácilmente a ácido cinámico. A pesar de que este aldehído se obtiene de aceites de casia chinos, se sintetiza por acción de un álcali en una mezcla de benzaldehído y acetaldehído (flg. 27.2). Se producen aproximadamente 365 000 kg por año.



Este y la mayor parte de los productos para fragancias se debe purificar, por ejemplo, por fraccionación al vacío (Fig. 27.3).

Procesos de esterificación. El *benzoato de bencilo* tiene un ligero olor aromáti-co, hierve entre 323 y 324°C y es un fijador y saborizante. Se prepara naturalmente en bálsamos (Perú, Tolú) pero se fabrica de manera comercial por esterificación de ácido benzoico con alcohol bencílico o por la reacción de Cannizzaro con benzaldehído.

Dos ésteres del *ácido salicílico* (ácido o-hidroxibenzoico) tienen gran importancia comercial en las industrias del perfume y del sabor. Alrededor de 160 000kg de *salici-lato de amilo* se emplean por año en gran cantidad de perfumes, por su calidad perdu-rable y bajo precio, y cerca de 1.8×10^6 kg de *salicilato de metilo* (aceite de gaulteria sintético) se consumen al año como agentes saborizantes. Estos ésteres se preparan co-mo sigue: se hacen reaccionar dióxido de carbono y fenato de sodio bajo presión para obtener la sal del ácido fenilcarbónico; por medio de un calentamiento entre 120 y 140°C, Esta sal se isomeriza para formar salicilato de-sodio. Los ésteres se preparan a partir del ácido y del alcohol adecuados.

El *acetato de bencilo* ($C_6H_5CH_2OCOCH_3$) es otro éster de extenso uso por su bajo costo y olor floral. Las industrias del jabón y del perfume compran cada 450 000 kg. Se prepara por la esterificación de alcohol bencílico, o por calentamiento con anhídri-do acético o ácido acético y ácidos minerales. El producto se purifica por medio de un tratamiento con ácido bórico y se destila, resultando con una pureza de 98%. Se emplean grandes cantidades de *alcohol bencílico* en productos farmacéuticos, laquea-dos, etc. ($1.8 > 10^6$ kg al año). Este alcohol tiene un olor más débil que sus ésteres, Se prepara por la hidrólisis de cloruro de bencilo.

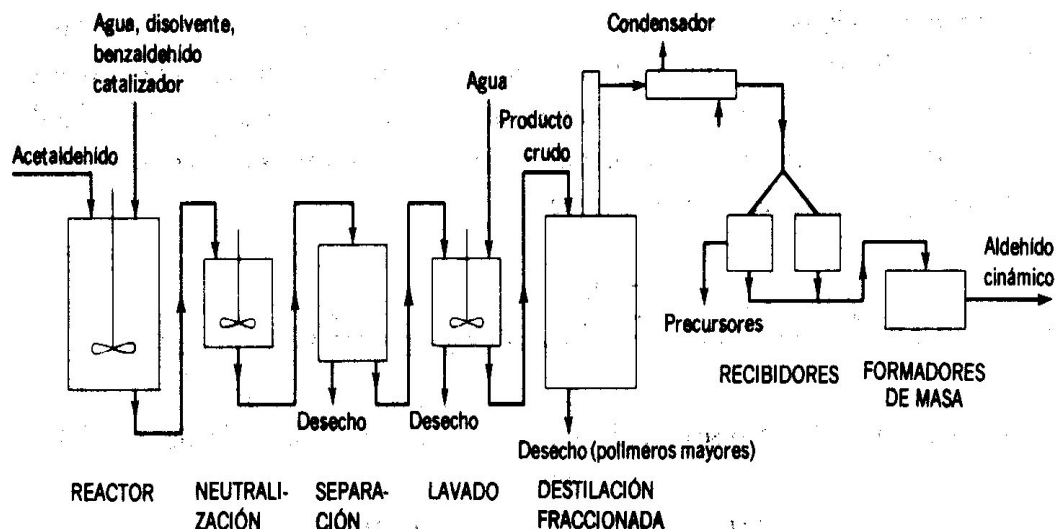


Fig. 27.2. Diagrama de flujo para la producción de aldehído cinámico por condensación aldólica. (Fritz-sche Bros., inc.)

Procesos de Grignard: El alcohol feniletílico tiene un olor a rosas y se encuentra en el aceite volátil de rosas, flores de naranja y otros. Es un líquido aceitoso que se emplea bastante en formulación de perfumes; se venden al año más de 450.000 kg. De éste. El alcohol feniletílico se puede preparar por medio de vario procedimientos; se emplea por lo general la reacción de Grignard:

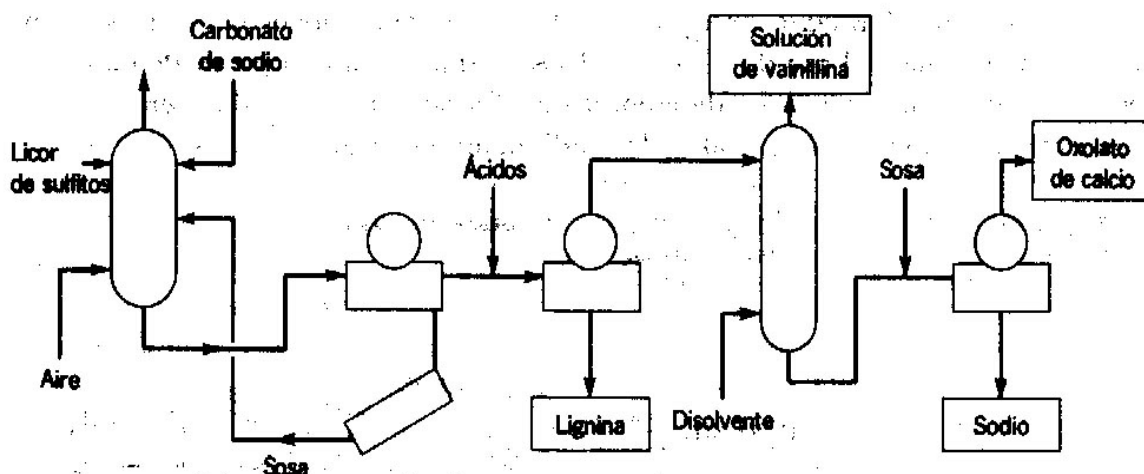


Fig. 27.6. Obtención de vainillina a partir de lignina. [Chem. Week 89 (37) 103 (1961).]

El *benzaldehído* se emplea como agente saborizante, como ingrediente en productos farmacéuticos y como un intermediario en síntesis químicas. En forma comercial se produce por varios métodos y de dos grados, técnico y refinado. El grado técnico se emplea como un intermediario en la síntesis de otros productos químicos, como ben-zoato de bencilo, aldehído cinámico y colorantes. La mayor parte de este producto de grado técnico se prepara por una oxidación en fase de vapor directa de tolueno, pero también se prepara por dotación de tolueno para dar cloruro de benzal, y con una hidrólisis alcalina o ácido adicional. El producto refinado se emplea para uso en perfumería y como saborizante, porque se necesita un grado libre de cloro, que normalmente se fabrica por la oxidación en fase de vapor directa de tolueno. Esta oxidación algunas veces se efectúa en fase líquida.

La *sacarina* USP (*o*-benzosulfimida) es unas 500 veces más dulce que el azúcar. Se emplea comúnmente para diabéticos y en bebidas y alimentos dietéticos. Sin embargo, en 1972 la FDA eliminó la sacarina de la lista de productos Generalmente Reconocidos Como Seguros (GRAS, por sus siglas en inglés) y exigió que todos los alimentos y bebidas con sacarina tuvieran una etiqueta de advertencia. Se llevó a cabo un estudio por la Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos con el fin de determinar su seguridad

Para consumo humano, pero no se obtuvieron conclusiones definitivas. En 1977 la FDA restringió el uso de sacarina, decisión que se tornó a partir de datos de prueba limitados, sobre animales de laboratorio. La sacarina se produce empleando las siguientes reacciones, con un 90% de rendimiento en el último paso.

Procesos diversos. El *aspartame*, 1-aspartil-1-fenilalanina, es 200 veces más dulce que el azúcar. Recientemente obtuvo aprobación de la FDA para su uso en algunos alimentos y bebidas gaseosas. Ahora compete en el mercado de los endulzantes no nutritivos contra la sacarina, que ha estado en este mercado por varios años. La reglamentación que exige una etiqueta de advertencia en los alimentos con sacarina expiró en 1983 y a menos de que se haya ampliado, el aspartame será el único endulzante no nutritivo aceptado en el mercado. El consumo anual de sacarina es de cerca de 7 g per cápita, y la producción es de 3 a 4 x 10³ t/año por lo que se puede observar que el mercado es extenso. Una combinación de sacarina y aspartame es más dulce que cualquiera de los dos compuestos solos y el aspartame no tiene un gusto obje-table como la sacarina. Sin embargo el aspartame no es muy estable al calor y líquidos, pero retiene su sabor dulce en bebidas gaseosas por unos seis meses.

Los *terpineoles* se encuentran entre los compuestos sintéticos más económicos y se utilizan a gran escala en jabón por sus olores a maderas y a flores. Antes todos los terpineoles se fabricaban de aceite de trementina, que se compone de δ -pineno en su mayor parte, pero últimamente el aceite de pino ha sido una fuente importante. Los terpineoles se pueden obtener de manera directa en un proceso de un solo paso a partir de una reacción de pineno con ácido sulfúrico y acetona, durante 6 h entre 35 y 40°C. El producto se purifica por destilación fraccionada. El método de dos pasos presenta una ventaja, en que la purificación del producto intermedio, hidrato de terpina, es más fácil que la del terpineol. El hidrato de terpina se forma al hacer reaccionar pineno con ácido sulfúrico diluido y un agente emulsificante. El hidrato purificado se deshidrata para convertirlo en terpineol con ácidos carboxílicos oxigenados. Los terpineoles se separan del aceite de pino por destilación fraccionada.

El *mentol* se ha extraído por mucho tiempo en la forma de *levo* a partir de aceite de menta japonesa y se ha utilizado en cigarrillos y muchos otros productos como un sabor refrescante antiséptico. La Glidden Co. sintetiza la forma pura ópticamente activa a partir de δ -pineno (que se obtiene de trementina). Este compuesto se hidrogena e isomeriza y deshidrogena para formar δ -citronelal. Una conversión catalítica produce isopulegol, y una hidrogenación, 1-mentol, después de una destilación fraccionada y cristalización.

Los *acetales de aldehídos* tienen un olor que difiere muy poco de los aldehídos, pero tienen una gran resistencia a los álcalis. De aquí que estos acetales se empleen en jabones que sean muy difíciles de perfumar.

Formulación de perfumes

Un ejemplo real de un perfume compuesto similar a un producto conocido (Tabla 27.2) indica los componentes que se han expuesto y muestra su uso en un producto combinado. Los olores primarios se forman de eugenoles, metil ionona y aceite bergamota. A pesar de que la formulación dada en la tabla tiene pocos componentes, una sola fragancia puede contener entre 50 y 100 compuestos y subcompuestos diferentes; de hecho, no es extraño que se usen 300 ingredientes. Para la producción de perfumes se pueden encontrar aproximadamente 500 aceites naturales y 3000 sintéticos.

CALIDAD DE LA FRAGANCIA. Gran parte de las compañías de perfumes de Estados Unidos no manufacturan sus propios aromas; por lo general importan aceites florales naturales y tienen sus fragancias

sintéticas desarrolladas por casas de productos aro-máticos. Al aumentar la habilidad y recursos de los formuladores de perfumes con base en la investigación y experiencia, se desarrollan nuevos equipos para identificar los componentes de fragancias, aun en pequeñísimas cantidades, como espectrógrafos de infrarrojo y ultravioleta y cromatógrafos. Con el tiempo, este tipo de instrumentación se perfeccionará para acelerar la producción, pero en la actualidad se sabe que el olfato del formulador es el mejor recurso para elegir una combinación creativa de ingredientes exóticos. Aun él o ella no saben precisamente la causa de que una formulación tenga éxito mientras que varios cientos de otras puedan fallar. Además, después de varios meses de prueba para lograr un objetivo, a un grupo de consumidores podría no gustarles el producto. Por medio de pruebas como gravedad específica, rotación óptica, índice de refracción, número ácido y número éster, se asegura una alta calidad de lote a lote. Para tener éxito total, el nombre, empaque y publicidad deben estar acordes' con el producto.

El efecto psicológico del olor se usa al principio para aumentar la atracción del cliente. Más tarde, disminuye permaneciendo sólo la parte inodora en buena cantidad. Una compañía de seguros aumentó sus ventas de seguros contra incendios de la noche a la mañana al distribuir papeletas de publicidad tratadas para simular el olor de un edificio incendiado con gente. Ahora se perfuman todos los tipos de papel para aumentar las ventas. La tabla 27.3 lista los principales tipos de perfume.