

## Tesis de Posgrado

# Determinación de citral en aceite esencial de limón

Favre, Roberto

1945

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Favre, Roberto. (1945). Determinación de citral en aceite esencial de limón. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0411\\_Favre.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0411_Favre.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Favre, Roberto. "Determinación de citral en aceite esencial de limón". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0411\\_Favre.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0411_Favre.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE CITRAL EN  
ACRILE ESPECIAL DE LIMON

*Tesis 411*

Tesis presentada para optar al  
título de Doctor en Química  
por  
Roberto Favre

Al presentar este trabajo, para optar al título de Doctor en Química, cumplo en expresar mi profunda gratitud al Dr. Arnaldo Ruspini por haber querido tener a bien dirigir esta tesis. Obligan a mi reconocimiento sus consejos siempre tan amablemente prestados que han significado, para mí, una ayuda muy valiosa.

Asimismo, quiero hacer llegar mi sincero agradecimiento a los Dres. Rogelio A. Trelles, Daniel J. Bengolea, Carlos Abeledo y Alfredo Iacobacci, por las gentiles atenciones y la apreciable colaboración que me han dispensado, las cuales han facilitado la realización de este trabajo.

# FOFNA

## INDICE

### Capítulo I

#### Aceite esencial de limón

- 1) Generalidades - Historia
- 2) Producción nacional - Centros de producción - Comercio
- 3) Extracción, métodos - Calidad de la esencia y su conservación
- 4) Características físicas y químicas
- 5) Composición
- 6) Determinaciones especiales en el análisis del aceite de limón
- 7) Aceites de limón sesqui y diterpenados
- 8) Falsificaciones

### Capítulo II

- 1) Características de los aceites esenciales de limón nacionales y extranjeros
- 2) Procedimientos usados en las medidas realizadas

### Capítulo III

#### Métodos analíticos para la determinación de citral en aceite esencial de limón

- 1) Importancia de la determinación de citral en aceite esencial de limón
- 2) Citral - Purificación
- 3) Métodos para la determinación de citral en aceite esencial de limón
- 4) Titulaciones potenciométricas
- 5) Resultados obtenidos con los métodos de determinación de citral empleados

### Capítulo IV

Conclusiones

Bibliografía

# REFINA

## C A P I T U L O I

### ACEITE ESENCIAL DE LIMON.

#### Generalidades - Historia. (1)

El limonero es el único representante de la familia de los Citrus que fué conocido en la antigua Roma. Se supone que era cultivado en Palestina en la época de José.

Es por las guerras de Alejandro Magno que los pueblos de occidente llegaron a conocer los limoneros y que el cultivo de esta familia de citrus se expandió en Persia. Más tarde, los romanos y árabes propagaron los limoneros en los países marítimos del Mediterraneo, en España y Marruecos y fué durante las guerras de las Cruzadas, que duraron tres siglos, que los limoneros fueron aclimatados en Francia y en Italia. Desde ese momento, se encuentran limoneros en todos los países de clima cálido o templado.

Las diversas denominaciones de los citrus han de haber pasado del sánscrito al idioma de los otros pueblos de la antigüedad. Los griegos y romanos conocían el limón pero ignoraban que existieran naranjas, limas y bergamotas. Designaban los limones con el nombre de *Malum citratum*, *citreaum* o *Malum persicum*.

De los siglos VIII al X, los árabes propagaron el limonero, citrus *Lemonum Rizzo*, desde el golfo de Oman y la Mesopotamia hasta en Siria y en Arabia.

En Sicilia se empezaron a cultivar los limoneros alrededor del año 1002.

Los manuscritos de los siglos XII y XIV mencionan

# LEMONA

a menudo los limoneros y otros citrus. El geógrafo árabe Edrisi, habla de los limoneros que vió sobre las costas mediterráneas de Africa y Jacques de Vitri observó, en el año 1225, varias variedades de limoneros en Palestina.

Los limoneros *Arbores citrosum* eran cultivados en Génova y sobre las costas de Liguria en 1369. Un escrito de 1420 cita los limones como artículo de exportación de Alejandría. En 1486 los limoneros eran cultivados en el valle de la Riviera; se los encuentra igualmente en las Azores en 1494.

En 1516, Barbosa, viajante portugués, señaló que los limones venían de la costa de Malabar o de Ceylán. Fué solamente en los alrededores del siglo XV que los limoneros fueron introducidos en Alemania en donde, de acuerdo a Conrado Gesner, se los cultivaba, a mediados del siglo XV, como plantas de adorno.

Los médicos romanos preconizaban el jugo de limón como remedio precioso en una cantidad de casos; a mediados del siglo VI, Alejandro Trallianus lo recomendaba de manera muy especial.

Fuó el médico árabe Nestlé que introdujo el primero el jarabe de limón en su *Antidotarium*; luego la fórmula fué inscripta en 1543 en el *Dispensatorium Medicum* de Valerius Cordus.

En 1555, Conrado Gesner señaló la esencia de limón extraída de las células de la cáscara de las frutas y Jacques Besson, en 1571 y de Porta, en 1589 describieron la preparación de esencias por destilación, partiendo de trozos de cáscaras frescas. Después de ellos, Gaubius, a mediados del siglo XVIII preconizó también este procedimiento y C.J. Geoffroy describió largamente este método de trabajo.

El limonero parece ser originario de la China meridional, de la Cochinchina y de la India.

El aceite esencial de limón, que es de considerable valor para el perfumista en la fabricación de ciertos tipos de perfumes tales como el agua de Colonia, es obtenido de las frutas del limonero. Dicha planta, *Citrus médica*, L. sub-especie *Limonum* (Risso), Hook (*C. Limonum*, Risso; *C. médica*, L.) es originaria de la India y ha sido introducida en Europa cultivándose ahora en el litoral del Mediterráneo, en Sicilia, Italia del sud, España y Portugal,- Australia, Florida (U.S.A.), California, Jamaica, Argentina, Brasil y Uruguay, en Sud América, también cultivan limones en escala comercial. Si bien el aceite es producido en todos los países citados, hasta el momento la producción principal, desde el punto de vista de la cantidad y calidad, corresponde a Italia. Incluso allí, a parte una pequeña área ubicada en Calabria, está restringida a Sicilia.

El cultivo del limonero, así como el de los citrus en general, es delicado e involucra problemas muy complejos de carácter fito y zootécnico. Con el fin de aumentar la resistencia del limonero a las enfermedades, se injertan los varios pies conocidos, con yemas de limón. Al sexto año, el árbol comienza a rendir en escala comercial produciendo aproximadamente de 200 a 500 frutos de acuerdo a la ubicación de la plantación. Un árbol de 15 a 20 años puede considerarse completamente desarrollado y produce aproximadamente 1500 frutas y más, pudiendo llegar a 1800 y 2000 limones.

En el cultivo del limonero se presentan cuatro épocas de cosecha de las cuales la más importante es la de invierno. Como regla general, la fruta cosechada en esta estación, es la única que se usa para la obtención del aceite. Esta fruta es denominada en Italia, "limoni".

Las otras tres cosechas son relativamente reducidas pues provienen de una floración en épocas poco propicias para ello. En Italia, donde el cultivo del limonero, dada su antigüedad, ha alcanzado el mayor grado de perfeccionamiento, los agri-

cultores, valiéndose de procedimientos tales como el llamado "fog cing", obtienen cosechas de verano relativamente importantes. Estos limones de primavera, verano y otoño no son usados en la fabricación del aceite puesto que su venta al consumo, a precios remuneradores, compensa con creces el precio que se podría obtener extrayéndoles el aceite. Además, dicho aceite es inferior en calidad al del obtenido de los "limoni", así, de los "bianchetti", limones de primavera, se obtiene un aceite pobre en citral y cuyo poder rotatorio es menor que el del aceite de invierno. Los limones de verano son llamados "verdelli", por su color verdoso y los de otoño, "bastardoni".



## PRODUCCION.

Siendo Sicilia el principal centro productor de aceite de limón del mundo, merece una descripción somera a efectos de su mejor conocimiento. El distrito más importante es el del Etna que se extiende desde Catania, al sud, hasta Giardini, al norte. Luego le sigue el distrito de Messina que abarca desde Giardini a Messina. A continuación tenemos el distrito de Palermo cuyo centro principal es la ciudad del mismo nombre y que se extiende desde Ficarazzi, al este, hasta Partinico, al oeste. El cuarto distrito es el de Siracusa en la parte sud-este de la isla y finalmente el quinto distrito es el de Barcellona entre Messina y Palermo. En Calabria, el aceite de limón allí producido, es obtenido a máquina.

En la República Argentina los centros de producción de aceite de limón se distribuyen en todo el país en correspondencia con las diversas zonas citrícolas. El litoral, empezando con el Delta del Paraná y pasando por Entre Ríos, Corrientes y Misiones, posee las más antiguas y numerosas plantaciones. Otra zona citrícola muy importante es la de la Provincia de Tucumán en la cual la producción de aceite es relativamente reciente, así como en las Provincias de Salta y de Jujuy donde en los últimos años se han creado plantas de obtención de aceite.

Es difícil precisar cual es la región productora más importante del país. Sin duda, las plantaciones más antiguas son las del Delta del Paraná en cuya zona, sin embargo, no se produce aceite.

En Entre Ríos, Corrientes y Misiones hay producción variada de aceite. Generalmente la obtención, en estas zonas, es a máquina. De las provincias de Salta y Jujuy provienen esencias obtenidas a la esponja y a máquina; la producción en esa zona es relativamente importante. La de la provincia de Tucumán es

mas bien reducida por el momento puesto que las plantaciones son muy jóvenes todavía.

La producción nacional ha ido aumentando progresivamente hasta llegar, en 1944, a cubrir mas o menos la demanda.

El período de guerra influyó enormemente en el desarrollo de esta industria puesto que, si nos fijamos en los datos de importación que a continuación consignamos, notaremos que por falta de existencia de esencia en el mercado a partir del año 1941, la industria local tuvo que aumentar su producción para satisfacer el consumo.

**Aceite esencial de limón - importación (2)**

Año	Precio \$ por kilo	Kilos
1928	12,70	14,528
1929	17,00	13.809
1930	7,50	22.601
1931	5,90	8.586
1932	7,70	7.250
1933	6,80	9.217
1934	7,50	8.823
1935	8,60	11.859
1936	11,00	8.712
1937	17,00	11.485
1938	17,00	11.746
1939	19,00	13,354
1940	26,00	8.485
1941	30,00	5.518
1942	31,00	4.958
1943	28,50	1.634
1944	30,80	1.430

La importación se caracteriza por presentar dos períodos totalmente diferentes y que abarcan uno, la pre-guerra

hasta el año 1939, y el otro, el período de guerra.

Tomando por ejemplo el año 1938 como representativo del primer período, tenemos :

Italia	5.735	kilos
Reino Unido	3.049	"
Países Bajos	1.103	"
Estados Unidos	798	"
Francia	665	"
Alemania	313	"
Suiza	83	"

y el año 1942 como período de guerra :

Estados Unidos	4.726	kilos
Gran Bretaña	230	"
Francia	1	"
Suiza	1	"

Brasil y Uruguay han comenzado a exportar esencia de limón a nuestro país en estos últimos años.

En la actualidad, el principal competidor es Estados Unidos pero la esencia proveniente de este país goza de menor preferencia que el producto nacional pues parece que es mezclado con esencia sintética y que pierde una gran parte de su poder fijador. (3)

El aceite importado de Inglaterra no es considerado puro tampoco pues su perfume es mucho más débil que el aceite esencial nacional.

La calidad del aceite del Brasil es inferior y su demanda se va reduciendo en forma apreciable. Otro país cuya producción de esencia está adquiriendo importancia es México que parece que obtiene un aceite cuya calidad puede compararse a la de Estados Unidos.

Antes de la guerra, Italia llegó a vender CIF Buenos Aires, esencia de limón a \$ 10.- el kilo pero estos precios fueron aumentando hasta llegar, en 1944, a \$ 22.- el kilo. Sin embargo, la mayoría de las operaciones se realizaron dentro de los \$ 18.- el kilo.

En 1944, el aceite de procedencia norteamericana, se cotizaba en plaza a \$ 30.- el kilo y las calidades inferiores a \$ 18.- y \$ 20.- el kilo. Brasil, al mismo precio, ofrece un producto de calidad similar.

El aforo establecido el año pasado para la esencia de limón fué de \$ 7,27 por kilo y el derecho de aduana de 32 % sobre dicho aforo.

Desde la iniciación de la guerra, y por la consiguiente merma en la importación, fueron creandose varios establecimientos industriales de cierta importancia cuya lista damos a continuación : (4)

Fides S.A.C.I.	Capital
S.A.C.I.C. S.R.L.	"
Quinar S.P.	"
Vasallo, Juan	"
C.A.D.Y.A. S.R.L.	"
C.Y.D.E.A. S.R.L.	"
Duca, Carmelo	"
Citral Correntina	"
Duca & Fezza	San Martín - F.C.C.A.
Cía. Industrial de Frutas	
Cítricas de Tucumán S.A.	Lavalle - Tucumán
Rodríguez López, José	C. de la Sierra - Misiones
Fraydor S.A.	Avellaneda
Pettinato Hnos. & Cía. S.R.L.	Capital
Mónaco, Francisco	Corpus - Misiones

La producción en el año 1943, de acuerdo a lo suministrado por la Dirección General de Censo y Estadística, fué de 6.798 kilos.

La falta de importación competidora y la buena calidad de la esencia, hacen que este producto se coticie, en la actualidad, a muy buenos precios :

- a) Tipo destilación : de \$ 15.- a \$ 25.- el kilo
- b) Tipo máquina : " \$ 28.- " \$ 35.- " "
- c) Tipo esponja : " \$ 36.- " \$ 40.- " "

Dada la diversidad de usos del aceite de limón, su demanda en el mercado local es amplia y, si bien la producción nacional satisface más o menos el consumo, en el año 1944 el movimiento en las ventas fué escaso. Este año, debido a las fuertes heladas que se han registrado en todo el país, la producción de limones se ha visto muy reducida y por ello, en la actualidad, hay escasez de aceite de limón en plaza.

Las perspectivas para esta industria, hasta tanto no se reinicie la importación, son buenas. Como posibles competidores en Sud América tenemos el Brasil el cual, por la inferior calidad de la esencia que produce, parece momentáneamente descartado. Las plantaciones de limones del Paraguay no son importantes y, por el momento, no produce aceite de limón.

## EXTRACCION.

Los métodos de extracción son los siguientes : a mano, a máquina, por presión y separación posterior del aceite del jugo por centrifugación o por destilación a presión reducida y finalmente por extracción con disolventes.

### Extracción a mano.

Hay dos métodos de extracción a mano, son ellos los llamados en Sicilia : "alla scorzetta" y "alla spugna". (5)

De acuerdo al primero de ellos, o método alla scorzetta, la cáscara de la fruta es cortada en dos mitades por medio de un cuchillo especial; el corte puede ser paralelo al eje longitudinal de la fruta o al eje transversal. Si la cáscara quiere ser usada después de habersele extraído el aceite, se efectuará el corte longitudinalmente.

Se separa la pulpa de la corteza por medio de un instrumento similar a una cuchara. Se ponen los hemisferios resultantes de la cáscara en remojo en agua donde se los deja así durante 4 a 5 horas o durante toda la noche. Esta última operación tiene por finalidad aumentar el rendimiento en aceite y facilitar la extracción del mismo.

El operario lleva a cabo la operación sentado a poca altura del nivel del piso y tiene delante suyo un recipiente de barro cocido de 20 a 25 centímetros de diámetro e igual altura. Sobre la boca del cacharro, y atravesado en el medio de este, hay una caña de bambú de 2 a 3 cm de diámetro que soporta tres esponjas : una más bien delgada, otra más gruesa y finalmente una tercera que tiene la forma de una copa. Las cáscaras de limón son apretadas con la mano derecha contra esta última esponja y la mano izquierda del operario aprieta la esponja contra la cer-

teza. Esta, sometida así a dos presiones opuestas, es girada repitiéndose la operación tres a cuatro veces.

Obtenido el aceite, se decanta cuidadosamente del agua y residuos y estos son también, en última instancia, separados por filtración con un lienzo. Finalmente, los residuos de varios días de extracciones, son prensados en una prensa de mano para extraer de ellos los últimos vestigios de aceite. Esta última porción es conocida en Sicilia con el nombre de "fece" y constituye un aceite de menor calidad y que posee un aroma bastante menos agradable que el del primeramente extraído.

Este procedimiento ofrece la ventaja de que las cáscaras conservan su forma original sin ser destruidas y, por lo tanto, son aprovechadas salándolas y vendiéndolas bajo el nombre de "salato". Además, la pulpa se obtiene relativamente intacta lo que facilita su tratamiento para la preparación del ácido cítrico.

El segundo procedimiento o "alla spugna", es tan usado como el primero y difiere de éste en las operaciones preliminares a las cuales se somete la fruta. Se practican tres incisiones en la fruta y la cáscara es entonces separada de aquella. La separación de la corteza no se hace muy bien en este método pues al arrancar la cáscara de la pulpa, se lleva una cierta parte de ésta adherida a la primera y, además, en los extremos de la fruta, queda una pequeña parte de cáscara junto a la pulpa.

Para la extracción del aceite de la cáscara no se usa una esponja en forma de copa, como hemos visto en el método anterior, sino que se emplea una esponja redonda que descansa sobre otras dos iguales y contra las cuales se coloca la cáscara de la fruta que es apretada en esa forma. Dado que algo de pulpa queda adherida a la corteza, el líquido obtenido por expresión de esta es una mezcla de aceite, jugo de limón y residuos, estando estos últimos en mayor proporción que en el método "alla scor-

setta". Sin embargo, este aceite tiene la ventaja de filtrar más rápidamente y de permanecer durante más tiempo límpido que el aceite obtenido por el primer método. Esto se explica por el hecho que el ácido cítrico que se encuentra en el jugo coagula una serie de sustancias disueltas en el aceite y de hecho las elimina; de otra manera, estas sustancias aparecerían más tarde en el aceite volviéndolo turbio.

En ciertas zonas de Sicilia tales como Palermo y Barcellona, el aceite que queda en los residuos no es recuperado por presión sino que por arrastre con vapor. El aceite así obtenido es muy inferior en calidad, tiene olor desagradable y es incoloro. Se lo mezcla con los aceites obtenidos por presión. Con los métodos descritos, se necesitan aproximadamente de 1500 a 3000 limones para obtener 1 kg de aceite. La fruta verde contiene más aceite que la fruta madura.

En general, el rendimiento en esencia con el procedimiento a mano, va del 50 al 75 % de la esencia presente en la fruta. Este dato depende de las condiciones físicas de la corteza de la fruta además de la habilidad del operario y de la temperatura ambiente. (6)

La elaboración a mano es muy costosa y requiere mano de obra muy especializada. La operación de cortar la fruta dura, para 120 kilos de limones, cerca de media hora, la eliminación de la pulpa requiere 75 minutos y el tratamiento con la esponja cerca de 2½ horas a 3 horas de trabajo.

Además del costo excesivo, la extracción de la esencia a mano presenta el inconveniente grave que es prácticamente imposible de controlar el rendimiento. Este varía de uno a otro operario que trabajan una misma partida de frutas puesto que depende de la habilidad del mismo y que, como generalmente son pagados a destajo, los operarios tienen interés en aumentar la velocidad en detrimento del rendimiento.



En Sicilia, centro más importante de elaboración de esencia a mano, se presentan problemas de muy difícil solución. En efecto, requiriéndose para este procedimiento de extracción, mano de obra muy especializada, esta se halla circunscripta a una cantidad relativamente reducida de operarios que aprovechan esta circunstancia para presentar toda clase de trabas al normal desenvolvimiento de la industria.

Durante muchos años, los operarios habían adoptado la costumbre de aprovechar el hecho de que trabajaban con un producto perecedero, para amenazar con la suspensión del trabajo si no se atendía a sus pedidos de mejoramiento de salarios. Por estas razones, la formación de nuevos operarios fué limitada a un pequeño núcleo de gente que trabajaba con cariño y por eso las fábricas sicilianas nunca han podido alcanzar el estado de grandes establecimientos.

La industria de la extracción a la esponja se ha limitado al trabajo a domicilio, ejecutado en familia y con el apoyo de una persona que suministra el capital circulante y que compra él mismo la materia prima.

Con el objeto de solucionar todos estos inconvenientes, se ha tratado desde hace mucho tiempo, de substituir el procedimiento a mano por uno mecánico. En los Estados Unidos de Norteamérica, donde las condiciones de trabajo y los salarios son muy diferentes de los que imperan en Sicilia, nunca pudo aplicarse el procedimiento a mano sino que se han utilizado métodos más modernos que veremos a continuación.

### Extracción a máquina. (7)

La historia de las tentativas de la creación de máquinas y de procesos mecánicos para la extracción de las esencias de los citrus en general, es larga. En Sicilia, los ensayos comienzan ya a fines del siglo XIX pero los primeros procedimientos realmente prácticos aparecen alrededor del año 1910.

En el año 1912, en las Indias Orientales, fué construída la primera máquina con resultados prácticos. Esta era, sin embargo, para obtener esencia de la cáscara de lima. Las máquinas anteriores o posteriores a esta, fueron, generalmente, para el tratamiento de una fruta redonda como ser la bergamota o la naranja. Con respecto al limón, el problema era de más difícil solución por cuanto la forma particular de esta fruta, hacía mas complicado su tratamiento.

En el año 1908 fué inventada por Alberto Perroni Paladial la primera máquina construída en Sicilia para obtener esencia de la cáscara del limón. Era una máquina muy primitiva que fué posteriormente mejorada pero que nunca dió buen resultado.

El dispositivo mecánico consistía en un canal de perfil parecido al de un medio limón y provisto de puntas metálicas destinadas a romper las células de la corteza de la fruta.

Sobre este canal circulaba una cinta sin fin provista igualmente de dichas puntas. De este modo, el limón recorría una cierta distancia girando sobre su eje longitudinal y sometido a dos presiones opuestas. Luego de este tratamiento, pasaba la fruta por un dispositivo análogo pero, esta vez, la cinta y el canal estaban provistos de esponjas que separaban la esencia que podía quedar todavía en la corteza de las frutas.

En el año 1914 fué patentada por Lorenzo Lo Verde de Palermo (Sicilia) otra máquina que fué la primera en su género que pasó del campo experimental al industrial. Lo Verde utilizó el mismo principio tecnológico que Perroni pero presentó dos mejoras muy importantes : 1) reemplazó la cinta sin fin por una pelea o rueda provista de puntas, 2) todo el proceso tenía lugar en el seno de agua lo que facilitaba la extracción de esencia y aumentaba el rendimiento. La máquina consistía en un recipiente sólido de hierro de forma cilíndrica. Imaginando horizontal el eje que atraviesa las dos bases y reemplazado por un eje que lleva la

rueda con las puntas, tendremos una idea de como Lo Verde reemplazó la cinta de la máquina anterior por la rueda. La garganta de esta rueda o polea adopta también el perfil de un medio limón y está provista de puntas de bronce.

Frente a esta rueda, y abarcando un semicírculo, se encuentran dos piezas de bronce soportadas por tres resortes. El perfil de estas piezas es también análogo al del perfil longitudinal de un limón y está provisto de puntas metálicas.

La fruta es arrastrada por la polea central que gira y que la hace pasar entre ella y las dos piezas colocadas enfrente.

El inconveniente que presenta esta máquina es que se puede tratar un solo limón por vez puesto que si se tratan simultáneamente dos o mas, dado que las dos piezas exteriores provistas de resortes son rígidas, siendo las frutas de distinto tamaño, diremos diámetro, las piezas no estarán a la distancia adecuada y habrá algunas frutas que no sufrirán la presión necesaria.

El modelo primitivo permitía tratar simultáneamente frutas que no tuviesen una diferencia mayor de 5 mm entre sus diámetros transversales. Este hecho implicaba la clasificación previa de la fruta que podía hacerse a mano o a máquina. Empero, dada la forma del limón, la clasificación de este tipo de fruta no es fácil y es lejos de ser perfecta por lo que la condición requerida por la máquina Lo Verde, y ya citada, es difícil de llegar. Además, la fruta usada en esta clase de operaciones es la fruta llamada de descarte y por lo tanto se adquieren por millar y no clasificadas.

De todo lo dicho se deduce que la manera mas práctica de trabajar con esta máquina sería usando cinco de ellas, cada una destinada a tratar fruta de diferente tamaño. Esta solución es antieconómica dado que, el porcentaje de limones de un determinado tamaño, varía de una partida a otra de fruta de modo

que, en la práctica, solamente una o dos máquinas trabajarían en pleno. A todos estos inconvenientes se oponen la gran simplicidad de construcción, la solidez y el bajo costo de las máquinas Lo Verde que, en su tiempo, fueron muy usadas en Sicilia.

En 1917, José Vinci de Messina (Sicilia) patentó una máquina muy perfeccionada con respecto a la máquina Lo Verde y que, después de la guerra de 1914-1918, fué adoptada en gran número de fábricas de la Sicilia Oriental.

Esta máquina tiene de común con la anterior en el hecho que los limones son llevados por una rueda provista de dispositivos especiales y que el tratamiento de la fruta se realiza en el seno del agua.

El perfeccionamiento principal consiste en la substitución por una pieza flexible de las piezas rígidas de la máquina Lo Verde, lo que permite el tratamiento simultáneo de frutas de todos los tamaños sin previa clasificación. La alimentación de la máquina es automática. El diámetro de la rueda central es mayor que el de la máquina Lo Verde, en consecuencia, las frutas cumplen un recorrido mayor bajo la presión de las puntas y esto permite trabajarlas mas suavemente.

Los dispositivos especiales de la rueda central consisten en pequeños canales y crestas paralelos al eje de la rueda, destinados únicamente a arrastrar los limones y no a la extracción de la esencia. Esta última función está enteramente reservada a los dientes o peines del órgano o pieza flexible. Esta está constituida por láminas dentadas de acero que están unidas por piezas especiales a tres cadenas que son los elementos que dan la flexibilidad necesaria. Las extremidades de las cadenas llevan contrapesos que provocan la presión ejercida por los peines contra la fruta. Además, a ambos lados de las piezas que llevan los peines hay dos resortes que trabajan en oposición y que colaboran al mantenimiento de la presión de los peines. Estos resortes pueden regularse.

De este modo, cada serie de peines, que forma una especie de cadena, cuando no pasan frutas, está tensa y las puntas de los peines se encuentran en una línea recta; al paso de una fruta, la cadena de peines se deforma correspondientemente al perfil del limón, para retornar a su posición primitiva, bajo la acción de los resortes, una vez pasada la fruta.

Al finalizar el recorrido entre la rueda central y los peines, la fruta pasa todavía entre esponjas fijadas a una pieza especial que se encuentra al finalizar el juego de peines y antes del canal de salida de la fruta. Este pasaje por la esponja tiene por finalidad el secado de la fruta lo que equivale a la recuperación de la esencia que hubiese podido quedar adherida a la cáscara de la fruta.

A pesar de haber dado la máquina Vinci muy buenos resultados tenemos siempre el inconveniente, igual que en la máquina Le Verde, de que como los limones que se trabajan para extraer la esencia, son de descarte, hay entre ellos muchos averiados que, durante la operación, pierden el jugo. Este se mezcla con el agua en la cual se lleva a cabo el tratamiento de los limones y el ácido cítrico actúa sobre el aceite desmejorando un poco su calidad.

#### Máquinas peladoras.

Hemos visto que es muy difícil conseguir una máquina que sea capaz de trabajar uniformemente toda la superficie de la cáscara de los limones cuando se trata un limón por vez. Esta dificultad desaparece si se elaboran los limones en masa y de modo que sean continuamente entremezclados; de ese modo las frutas, chocándose entre sí y cayendo, se presentan en infinitas posiciones a las superficies ásperas de que están provistas este tipo de máquinas y terminan por ser uniformemente trabajadas.

El fenómeno descrito ha sido utilizado en máquinas que sirven para pelar papas, zanahorias, peras y otras frutas. Las mismas máquinas con ligeras modificaciones, han sido

aplicadas al tratamiento de las naranjas y limones.

De las máquinas peladoras aplicadas a la extracción de esencia de los limones y naranjas, la mejor es posiblemente la máquina Avena.

En esta máquina, las superficies ásperas están constituidas por placas de vidrio o de metal provistas de puntas en forma de raspa o lima.

Se compone de un cilindro, en el medio del cual, hay un eje vertical que comunica con la polea motriz, unido a dos platos horizontales que están provistos de las superficies raspantes. La alimentación de la máquina se hace por una abertura situada en la parte superior y por donde entran los limones. El plato superior tiene también una gran abertura central por la cual pasan los limones que van a caer en el plato inferior. La pared vertical interna del cilindro está también recubierta por la superficie áspera y las frutas se mueven en el interior de la máquina y la abrasión de su cáscara tiene lugar del mismo modo que en las peladoras comunes.

Por la parte superior cae una lluvia de agua que baña la fruta en elaboración y luego se recoge en el fondo del aparato de donde cae a los vasos florentinos para la separación del agua de la esencia.

Esta máquina Avena ha tenido mucho éxito y es particularmente interesante por la óptima calidad de la esencia que con ella se consigue.

#### Peladoras de baja velocidad.

Estas máquinas están basadas en el mismo principio que las anteriores pero se diferencian de estas en que se mantiene baja la velocidad de las frutas permitiéndole trabajarlas menos bruscamente, pero no menos completamente.

Un ejemplo de estas máquinas es la del Ing<sup>o</sup>. Leo-

nardo Cannavo que por su simplicidad y elevado rendimiento en esencia, se ha difundido mucho. Está compuesta esencialmente de dos medios tambores, provistos internamente de puntas, que giran en sentido contrario alrededor del mismo eje horizontal.

Otra máquina del mismo tipo es la construida por Francesco Speciale que consta de una cámara en donde giran en el mismo sentido dos cilindros paralelos. La superficie de estos cilindros, así como la de las paredes de la cámara, están recubiertas de placas metálicas provistas de puntas. Al girar los cilindros, proyectan los limones contra las paredes de donde vuelven a caer sobre los cilindros y así sucesivamente. La carga y descarga son completamente automáticas.

#### Separación de la esencia del agua en circulación en las máquinas de limones.

Con ningún procedimiento de extracción es posible obtener esencia pura puesto que ésta, ya en las células de la cáscara de la fruta, está mezclada con otras substancias. En el procedimiento a la esponja se obtiene la esencia libre de substancias extrañas por que estas son separadas, en el momento de la extracción, por el órgano mismo que recoge la esencia : la esponja. Con las máquinas, en vez, se obtiene una mezcla de agua, esencia y detritos sólidos de la cual se puede separar la esencia de dos maneras : indirecta o directamente.

a) Separación indirecta : el agua proveniente de la máquina pasa en una serie de vasos florentinos después de haber atravesado una red metálica donde quedan detenidos los detritos mas grandes. Los vasos florentinos son generalmente cinco y, en ellos, se separa el agua de la mezcla de esencia y otras substancias extrañas.

Una vez salida de los vasos florentinos esta mezcla puede ser todavía concentrada y separarle agua por una decantación posterior. Esta concentración no es sin embargo recomendable por que se corre el peligro de que la esencia se deteriore

per estar expuesta al aire durante un tiempo mayor que el razonable.

La separación de las materias sólidas se realiza en presencia de cuerpos absorbentes. La mayoría de los fabricantes usan esponjas que se embiben con la mezcla líquida. Las esponjas, así embebidas, se colocan en bolsas de tela que se ponen en una prensa y se comprimen. De este modo se obtiene la esencia y en las esponjas quedan las substancias extrañas.

b) separación directa : se hace la separación de la esencia y del agua por centrifugación. Es un procedimiento rápido que permite obtener una esencia de muy buena calidad dado que, con este sistema, la esencia tiene muy poco contacto con el agua y el aire.

Es sin embargo digno de notarse que las centrifugas no pueden ser usadas con cualquier esencia puesto que algunas, obtenidas con cierto tipo de máquinas, contienen tantas substancias pécticas que obstruyen las centrifugas e impiden su normal funcionamiento.

Mismo usando el procedimiento por centrifugación, la separación de la esencia del agua no es nunca completa. En efecto, a parte de unos pocos componentes de la esencia algo solubles en agua, una parte de los insolubles quedan emulsionados. El hecho de que, en las máquinas de limones, el agua usada, y liberada de la esencia, vuelve en circulación, disminuye la pérdida de esencia por este concepto, sin embargo, esta disminución de pérdida tiene un límite puesto que el período de tiempo durante el cual se puede hacer circular la misma agua está restringido por el peligro de la fermentación.

La pérdida de la esencia puede reducirse aumentando el peso específico del agua, es decir, disolviendo en ella cualquier sal.

De lo que antecede, deducimos que el procedimiento por medio de las máquinas de limones es mucho mas ventajoso



que la separación centrífuga de la esencia de la mezcla esencia jugo. La razón principal de esta diferencia reside en el hecho que en el primer método la cantidad de agua que se usa es limitada y esta está saturada de esencia, por lo que la pérdida de la misma es reducida. En cambio, en la centrifugación de jugo y esencia, esta se encuentra en presencia de mucho líquido y sobre todo en presencia de ácido cítrico cuya presencia afecta la pureza del aceite.

### Clarificación de la esencia.

La esencia obtenida por todos los procedimientos descriptos, incluyendo los a mano, no posee, recién producida, la transparencia y limpidez requeridas por el comercio. Contiene en suspensión substancias sólidas y también trazas de agua.

Dejándola reposar, las impurezas sedimentan y se la trasvasa cuidadosamente. Esta operación se realiza varias veces y, tratándose de una esencia de calidad, es conveniente dejar la reposar durante un cierto tiempo para proceder después al trasvasamiento. Las impurezas se concentran y de ellas se recupera por destilación una esencia de calidad inferior. Se usa también la filtración común con material filtrante adecuado.

La clarificación por sedimentación es muy lenta y se puede decir que no se llega nunca a completarla puesto que ni<sup>g</sup> la esencia muy clara deja siempre un sedimento.

Más rápida es, sin duda, la clarificación por centrifugación con las mismas máquinas en uso para los aceites. Un inconveniente es que la esencia está en contacto con una gran cantidad de aire durante la operación y esto es siempre nocivo para su calidad.

Un procedimiento que presenta sumo interés para este tipo de filtraciones es la ultrafiltración que se aplica todavía en escala reducida.

Extracción por presión y separación posterior de la esencia por centrifugación.

La extracción del aceite por presión se realiza colocando toda la fruta en una prensa y sometiendo pulpa y cáscara a una cierta presión. Obtenidos el jugo y el aceite, se pueden separar estos por centrifugación. Alexander Bennett fué el primero en patentar en Italia en el año 1914, un proceso que usa la centrifugación para separar la esencia del jugo de limón. Al principio se usaron las centrifugas Alfa-Laval, similares a las desnatadoras pero estas máquinas no producen esencia pura sino que en realidad es una emulsión muy concentrada de esencia y jugo. Para obtener aquella se centrifuga por segunda vez la emulsión obtenida en la primera centrifugación o se absorbe con esponjas que se presasan luego. Las impurezas de la esencia y del jugo obstruían los tambores de las centrifugas por lo que no resultaron prácticas.

Recientemente, se sustituyeron las desnatadoras por centrifugas De Laval que se usan para el aceite. La separación de la esencia es, con estas separadoras, muy superior. Este procedimiento, a pesar de obtenerse con él esencia de casi tan buena calidad como la obtenida a la esponja, no ha tenido aceptación en las fábricas de poca importancia debido a que requiere instalaciones costosas y mano de obra bastante especializada. En efecto, el hecho de estar mezclados el jugo y la esencia y de ser aquel fácilmente fermentescible, obliga a una severa vigilancia de los procesos fermentativos lo que implica un estudio bacteriológico consciente con todas sus complicaciones. Además, las centrifugas, a pesar del perfeccionamiento alcanzado, requieren la presencia de personal más o menos especializado.

Extracción por presión y separación posterior de la esencia por destilación.

Es un proceso patentado por Peratoner y Scarlata(8)

de Palermo y emplea la mezcla de jugo y esencia como en el procedimiento anterior. La destilación es, entonces, simplemente un medio de separar la esencia del jugo y se lleva a cabo a presión reducida con el objeto de no someter la esencia a temperaturas demasiado elevadas. Esta se lleva a 60° y el residuo se usa para la fabricación de ácido cítrico.

En el Instituto Químico Farmacéutico de la Universidad de Palermo, Patane y Carelli obtuvieron con este método rendimientos semejantes a los obtenidos por el procedimiento a la esponja. Schimmel & Co. hicieron nuevos ensayos con ligeras modificaciones y obtuvieron resultados bastante más altos. La capa amarilla de la cáscara del limón era separada del resto de la fruta y reducida a pulpa. Esta se sometía a destilación a 50 - 60 mm hasta que no destilasen más gotas aceitosas. Se inyectaba vapor de agua en la masa a destilarse para evitar el calentamiento indirecto con camisas de vapor.

El aceite así obtenido tenía las siguientes características :  $d_{15}^4 = 0,8551$ ;  $n_D^{20} = + 55^{\circ} 30'$ ; citral : 3,4 %.

Realizando la destilación a temperatura mayor se aumenta el rendimiento pero se obtiene una esencia con olor desagradable.

#### Extracción con disolventes volátiles.

Lo mismo que el procedimiento por centrifugación de Bennett, el de extracción con disolventes ha sido usado en los Estados Unidos de América. Will (9) describe el proceso de la siguiente manera : separada la cáscara de la pulpa del limón se pasa aquella entre rodillos a presión hasta llevarla a la consistencia de una pasta fina que contiene aproximadamente 1,9 % de aceite. La pasta así obtenida es mezclada con las proporciones correctas de disolvente que disuelve una parte del aceite contenido. Esta solución es destilada en aparatos apropiados donde se recupera el disolvente y el aceite queda como residuo. Se hace una

segunda tercera o cuarta extracción del aceite de la pasta de la cáscara; se recupera el disolvente en cada caso hasta que se obtiene un líquido de color verde amarillento obscuro. Este es purificado hasta obtenerse el aceite puro de limón.

Con la finalidad de comparar el aceite producido por este procedimiento con el obtenido a la esponja, deberíamos notar que esencias importadas y obtenidas por este procedimiento, contienen 93,4 % de terpenos, limoneno principalmente; 1,26 % de aldehidos consistiendo en citral, antranilato de metilo y un ester cristalino que funde a 65° y 5,34 % de cuerpos oleoresinosos, sesquiterpenos. El aceite obtenido con el método del disolvente contiene 88,36 % de terpenos, 1,28 % de citral y aldehidos y 10,36 % de oleoresinas. Notamos entonces que el proceso con disolvente da una esencia con 5 % más en peso de cuerpos resinosos que el aceite importado y estos cuerpos son los que, precisamente, dan la diferencia de color entre las dos esencias.

Si la esencia a la esponja se deteriora rápidamente si no se conserva en recipientes al abrigo del aire y de la luz, la esencia obtenida con disolventes y purificada, se ha conservado durante 5 años sin alteración aparente. Este aceite puede ser conservado en frascos de vidrio transparente, en lugares calientes y sin necesidad que el tapón cierre herméticamente.

Cruess (10) cita el caso en que se usaba éter de petróleo como disolvente. El procedimiento tuvo que ser abandonado por ser imposible la separación completa del disolvente y la esencia.

### Calidad de la esencia obtenida con los procedimientos modernos. (11)

Llamemos procedimientos modernos los tres métodos más recientes y que son : por medio de máquinas de limones, por prensado de la fruta entera y separación de la esencia por centrifugación o por destilación a presión reducida.

Estos procedimientos, debido principalmente a factores sociales, de orden local, fueron solamente usados en los últimos años y gozaron de muy poca simpatía entre los industriales sicilianos. La razón principal fué que las esencias obtenidas con estos procedimientos de mas o menos buena calidad, era vendida como esencia obtenida a la esponja y solamente eran presentadas como esencias a máquina, las partidas tan malas que no admitían ser mezcladas con la esencia normal sin peligro de desmejorar su calidad.

Sin embargo, con el tiempo, los procedimientos mecánicos se han impuesto y con estos se obtienen esencias de excelente calidad. A pesar de todo, son inferiores a las esencias obtenidas a la esponja. La diferencia en el perfume es, en ciertos casos, mínima y en otros muy grande. La coloración de la esencia a máquina es, en general, mucho mas pronunciada que la de la esencia a la esponja. La esencia destilada es en cambio casi incolora.

Es muy difícil determinar cual de estos procedimientos produce la mejor esencia, pero podemos indicar que la esencia obtenida con las máquinas de limones y por prensado de la fruta entera y posterior centrifugación es la mejor y que la obtenida por destilación es la peor.

La dificultad en fijar una escala de calidades con respecto a los procedimientos, estriba en que, con un mismo método y usando limones de una misma partida, dos fabricantes diferentes pueden obtener dos esencias de calidades muy diferentes. La manera de llevar a cabo las operaciones es de fundamental importancia en la obtención de una esencia de buena calidad.

### Conservación.

Como todos los aceites esenciales volátiles obtenidos por presión, la esencia de limón deposita, al dejarse un tiempo en reposo, un sedimento mas o menos cristalino. Tanto el aire

como la luz provocan cambios rápidos; el aceite pierde su color y se deposita una masa marrón y viscosa. Al mismo tiempo el peso específico así como la solubilidad en alcohol al 90 % aumentan. Estas alteraciones corresponden a las observadas en esencia de trementina que ha sido mal conservada. En consecuencia, la esencia de liná debe conservarse en frascos bien llenos, de cierre hermético, opacos a la luz y en lugar fresco.

### CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS.

El aceite de limón es un líquido de color amarillo claro dotado de un agradable olor a limones frescos y de un gusto aromático y dulce. Con respecto a sus constantes físicas y químicas es muy difícil establecer valores límites debido a que esencias obtenidas en puntos geográficos no muy distantes, presentan diferencias demasiado considerables para poder fijar valores normales. El momento en que se cosecha la fruta y el grado de madurez de la fruta tienen una decisiva influencia en las características de las esencias. En efecto, limones cosechados al principio de la campaña, revelan poder rotatorio elevado, que disminuye a medida que la fruta va madurando en el curso del invierno. Al mismo tiempo, el peso específico y el contenido de citral aumentan.

Es también interesante notar que las condiciones climatéricas, tales como sequías prolongadas y fríos intensos, tienen gran influencia sobre las características de las esencias.

En términos generales, el peso específico oscila entre 0,856 y 0,861 y, de acuerdo a Gildemeister y Hoffmann (12) el valor 0,854 es el más bajo observado en aceites puros. Sin embargo, en una publicación de H. D. Poore (13) se citan las propiedades de esencias auténticas de Sicilia en las cuales figuran valores tales como 0,8503 y 0,8539 y se da un término medio entre 195 muestras de 0,8522.

Los valores del poder rotatorio se encuentran generalmente entre  $+ 57^{\circ}$  y  $+ 61^{\circ}$ . Sin embargo, en Sicilia mismo, se encuentran esencias con poderes rotatorios completamente dispares que van de  $+ 54^{\circ}$  a  $+ 67^{\circ}$ . Estos valores son generalmente dados a  $20^{\circ}$  pero es interesante consignar que la desviación polarimétrica varía muy poco con el cambio de temperatura.

El residuo de evaporación varía entre 2,1 % y 4,0%. Los aceites obtenidos por procedimientos mecánicos acusan valores más altos llegando hasta el 5 y 6,6 %. La determinación se lleva

a cabo calentando una cantidad pesada de esencia a 100° hasta pesada constante. La operación dura aproximadamente 4 a 5 horas. El índice de refracción expresado a 20° oscila entre 1,474 y 1,476 en esencias normales.

Con respecto a la solubilidad de las esencias en alcohol estas no son completamente solubles debido a la presencia de sustancias de consistencia cerosa que acompañan el citrapteno. Forma una solución clara en 0,5 a 1 volumen de alcohol al 95 % y en todas proporciones con alcohol absoluto, éter, cloroformo, benceno y alcohol anílico. Debido a la pequeña cantidad de agua que la esencia tiene casi siempre, las soluciones en sulfuro de carbono y benceno son generalmente turbias.

El contenido de citral varía entre 3,5 a 4 % y ni gmo hasta 5 % determinándolo con el método de Kleber. Estos datos corresponden a esencias sicilianas cuyo contenido de citral es muy alto. Las esencias americanas contienen bastante menos citral. Parry (14) indica que un aceite australiano de indudable pureza contenía 3,5 % de citral.

El citral es el responsable del olor principal de la esencia de limón y es el que da la intensidad o fuerza a su aroma. La finura y delicadeza del aroma son debidas a los esteres tales como el acetato de geranilo (en esencias de Messina y Palermo) (15), el acetato de linalilo (en esencias de Palermo) y también a los aldehidos octílico y nonílico de modo que el citral mas puro obtenible es un pobre substitute del aroma del aceite de limón.

Ha habido bastante discusión acerca de la cantidad normal de citral (o de aldehidos totales) presente en el aceite de limón genuino y hace algunos años se insistía en que el standard debía ser de 7 %. Es ahora conocido, y esto se debe principalmente a químicos ingleses, que el contenido en citral de aceite puro rara vez excede el 4 % y que es generalmente menor (3 %).

En un momento dado la Farmacopea Británica (16) ha



bía fijado una cantidad mínima standard en la esencia de limón de 4 %. El resultado esperado como consecuencia de esta exigencia, se hizo sentir enseguida con el agregado de citral comercial al aceite de limón para colocarlo dentro de las condiciones exigidas. No hay la menor duda que en muchas épocas el término medio de la cantidad de citral contenida en el aceite producido en Sicilia es de 4,5-5 %. Es igualmente cierto que el 90 % del aceite que llega al mercado contiene 4,5-5 % de citral pero una buena cantidad no contiene mas de 4 %. No hay duda que la mayoría de las muestras de esencia de limón que contienen 4 - 4,2 % de citral, y que son aceptados como aceites puros, son en efecto aceites puros de limón de alto grade que han sido reducidos con terpenos extraídos de la fabricación de aceite de limón deterpenados.

Una comprobación de que el contenido en citral tiene que ser aproximadamente 4 % es el hecho que la cantidad de aceite deterpenado es solamente el 5 - 6 % de la cantidad de aceite original y que este producto contiene mas o menos la mitad de su peso de citral.

La Farmacopea de los Estados Unidos ha adoptado también un standard de no menos de 4 % de citral, realizando la determinación con el método de Kleber.

El ensayo de destilación y la determinación del poder rotatorio de la primera porción serán vistos más adelante en la parte de las falsificaciones.

### COMPOSICION.

A pesar de que la esencia de limón ha sido conocida desde hace mucho tiempo, fué menester un prolongado estudio mismo para adquirir un conocimiento superficial de su complicada composición. El análisis de sus numerosos componentes fué dificultado por el hecho de que la separación de los constituyentes no volátiles, mismo por arrastre con vapor, no podía realizarse sin que tuviese lugar una descomposición de los constituyentes volátiles.

Los primeros trabajos analíticos hechos sobre este tema, revelan que no siempre los operadores conocían la naturaleza del material en estudio; en efecto, los datos suministrados indican que aceites analizados habían sido adulterados con esencia de trementina. Esto no es extraño puesto que solo recién ha sido demostrado que la esencia de limón debe solamente contener trazas de pineno. Los primeros análisis revelaron el bajo contenido de oxígeno del aceite. Algunos químicos llegaron mismo a declarar que estaba libre de oxígeno. Este error fué resultado de la práctica común de usar aceites rectificadas para investigación y es sabido que los compuestos oxigenados forman el residuo al preparar estos aceites.

Ubicados de acuerdo a sus puntos de ebullición, tenemos los siguientes componentes : (17)

#### Octileno.

Examinando los terpenos mas volátiles de una gran cantidad de muestras de aceite de limón, Burgess y Page (18) obtuvieron por repetidos fraccionamientos, una substancia que tiene las siguientes propiedades :

P.E. : 123 - 124° a 768 mm;  $d$  : 0,7275;  $\alpha_D$  -  $\pm$  0;  $n_D$  : 1,4066 a 15°; refracción molecular : 38,54.

El valor de la refracción molecular calculado para  $C_8 H_{18}$  es 38,87 y para  $C_8 H_{16}$  es 38,28. Las determinaciones de la densidad de vapor por el método de Víctor Meyer, dieron valores de 112 y 117 para el peso molecular y los análisis elementales dan valores correspondientes a las fórmulas  $C_8 H_{18}$  y  $C_8 H_{16}$ .

Una bromuración demostró que solamente 1/5 de la molécula de bromo se combinaba con un mol de la substancia. Todos estos hechos parecen indicar que la substancia es un octano. Por otro lado, la oxidación con permanganato de potasio dió ácido butírico, fácil de reconocer por su olor y por el análisis de su sal de plata. Este resultado contradictorio es explicado por el hecho que la última porción no había sido destilada sobre sodio. La otra porción fué tratada de esa manera para eliminar todas las impurezas oxigenadas antes que su naturaleza fuese sospechada y que fuera reducido de octileno a octano.

Con estas evidencias, Burgess y Page deducen que el octileno es un componente normal del aceite de linón.

#### α -Pinoeno.

La existencia de este componente originó, en los primeros estudios del aceite de linón, numerosas controversias. Ya hemos visto que frecuentemente los primeros análisis de esencias fueron realizados con esencias adulteradas con esencia de trementina, por lo que durante mucho tiempo, se consideró el pinoeno como componente normal del aceite. Más tarde se comprobó que, a menudo, el α -pinoeno no se presentaba para nada en algunos aceites y que otras veces, se hallaba en tan pequeñas cantidades que su determinación era difícil de llevar a cabo.

Debido a la importancia que tenía de saber si el α -pinoeno era o no un constituyente normal de la esencia de linón, la compañía Schimmel & Co. trató, en el año 1897, de aislar este hidrocarburo por cuidadosos fraccionamientos en el vacío de

50 kg de aceite de limón. Obtuvieron solamente un 0,016 % de una substancia de punto de ebullición por debajo de  $170^{\circ}$  y cuyas características diferían de las del  $\alpha$ -pineno. Como consecuencia de un segundo ensayo obtenido con resultados análogos, los químicos de esa firma afirmaron que el  $\alpha$ -pineno no era componente normal de la esencia de limón.

En 1901, Burgess y Child (19) obtuvieron de una fracción levógira un producto de adición con ClH que fundía a  $124^{\circ}$ . El terpeno estadiado tenía un punto de ebullición de  $154^{\circ}$  a 752 mm;  $d_{15}^{\circ}$  : 0,859;  $\alpha_D$  :  $-7^{\circ}30'$ ;  $n_D$  : 1,4678 a  $15^{\circ}5$  y su derivado nitroso clorado fundía a  $100^{\circ}$ . A pesar de que el poder rotatorio y el peso específico obtenidos no corresponden a los valores del  $\alpha$ -pineno, debido a la reducida cantidad de material de que disponían los autores, no les fué posible purificar aún más la porción obtenida. Sin embargo, Burgess y Child expresan que el clorhidrato obtenido tiene constantes bien definidas como para poder asegurar que el terpeno es l-pineno. Indican también que la separación del pineno valiéndose de un balón de destilación común es imposible. Ellos usaron un deflegador provisto de 12 bulbos y proyectado por Young. Posiblemente el fracaso obtenido por Schimmel & Co. pueda atribuirse a este detalle de fraccionamiento.

Una investigación hecha más tarde por Schimmel & Co. permitió identificar una pequesísimas porción de pineno por medio de su nítro benzilamida. Posteriormente la misma firma examinó 36 aceites de limón genuinos y encontró trazas de pineno en todos ellos.

De estas investigaciones, puede deducirse (20) que el pineno existe frecuentemente en cantidades mínimas en el aceite de limón normal pero que en ciertas ocasiones, no se lo encuentra para nada. No se ha llegado todavía a determinar bajo que condiciones los limoneros producen aceite conteniendo pineno y bajo que condiciones producen aceite desprovisto de ese terpeno.

### Canfeno.

Habiendo manifestado Schimmel & Co. que el aceite de linón podría contener canfeno, Burgess y Child investigaron su existencia demostrando su presencia por la preparación del isoborneol de la fracción correspondiente al canfeno.

### $\beta$ -Pinoeno.

De una fracción que destilaba a 165-168°, Gildemeister y Müller obtuvieron por oxidación ácido nopínico de punto de fusión 126° y nopinosa (punto de fusión de su semicarbazona 188°) demostrando de esa manera la presencia de  $\beta$ -pinoeno en el aceite.

### $\beta$ -Felandreno.

Los químicos de la firma Schimmel & Co. fueron los primeros en encontrar  $\beta$ -felandreno en la esencia de linón identificándolo por su nitrito que funde a 102°. Esto fué confirmado por Gildemeister y Müller (21) quienes, por oxidación con una solución al 1 % de permanganato potásico, obtuvieron un glicol líquido de punto de ebullición 150° a 10 mm el cual calentado con ácido sulfúrico diluido dió un alcohol dihidrocumínico y un aldehído tetrahidrocumínico de punto de ebullición 220-230°,  $d_{20}^0$  : 0,93;  $n_D$  : 1,4903 a 20°; punto de fusión de la semicarbazona 204-205°.

### Metilheptenona.

Si se separa del aceite la mezcla de aldehídos y cetonas por medio de las combinaciones bisulfúricas, y se fraccionan, se puede separar metilheptenona en la fracción que destila entre 174-179° y caracterizarla por medio del análisis elemental y del punto de fusión de su semicarbazona que es 136-137°.

f-Terpineno.

Oxidando los hidrocarburos que se separan del aceite a temperaturas superiores a  $173^{\circ}$ , Gildemeister y Miller obtuvieron un alcohol polivalente  $C_{10}H_{16}(OH)_4$  proveniente del terpineno que fundía a  $237^{\circ}$ . De esta manera fué demostrada por primera vez la existencia de terpineno en el aceite de limón.

d-Limoneno.

Este terpeno es cuantitativamente el principal constituyente del aceite de limón. Se identifica por su derivado tetrabromado que funde a  $104-105^{\circ}$ .

Tilden observó que el limoneno obtenido del aceite de limón es mucho menos puro que el obtenido del aceite de naranja. Por oxidación de la fracción en la cual destila el limoneno, que Tilden llamó "citrene", obtuvo los ácidos p-toluico y tereftálico, compuestos que no obtuvo por oxidación de la correspondiente fracción del aceite de naranja. El citrene se comporta también diferentemente que el limoneno cuando son tratados con ácido sulfúrico concentrado. Como sucede con el limoneno, se produce una resinificación debida a la formación de productos polimerizados pero, entre los productos formados y arrastrables con vapor de agua, se puede identificar el cineno.

A pesar de las aseveraciones de Bouchardat y Lafont (22) no se puede asegurar que el cineno sea un componente normal de la esencia puesto que su presencia, después de un tratamiento con un reactivo tan enérgico como es el ácido sulfúrico concentrado, puede ser consecuencia de una descomposición del felandreno o del terpineno. Gildemeister y Miller no han encontrado cineno ni pseudo cumol en aceite de limón no tratado previamente con ácido sulfúrico.

### Aldehidos octílico y nonílico.

Los trabajos de Burgess (23) al respecto le condujeron al anuncio del descubrimiento de un nuevo aldehido en el aceite de limón. Burgess separó por destilación los terpenos de la esencia y les agregó solución de bisulfito de sodio. Agitando vigorosamente se formó, en pequeña cantidad, un compuesto cristalino que al análisis se revela como un aldehido y que tiene un fuerte olor a nuez de coco.

Las propiedades de este compuesto encontrado por Burgess son : P.E. : 80-85° a 15 mm;  $\alpha_D$  : + 0°30';  $n_D$  : 1,4314 a 20°. Preparó también una oxima de P.F. = 35°. Poco tiempo después de la aparición del trabajo de Burgess, von Soden y Hojehn (24) indicaron que el aldehido encontrado era en realidad una mezcla de dos aldehidos. Separaron el citral de la esencia por el método dado por Tiemann y del aceite residual separaron las substancias no volátiles por destilación al vacío. Esta porción se vuelve a tratar con bisulfito de sodio y se forman así, en la solución acuosa, compuestos poco solubles los cuales, lavados con éter de petróleo de bajo punto de ebullición y destilados por arrastre con vapor de agua, dan una mezcla de aldehidos.

Se separa de esta mezcla los aldehidos de punto de ebullición más alto por medio de la destilación al vacío y fraccionamiento posterior a presión normal. Así se separa una porción que contiene todavía un poco de citral y también una porción que destila a 185-190° y de cuyo análisis se deduce que se trata de los aldehidos octílico y nonílico. Las semicartazonas funden a 89°5 la del nonílico y a 72° la del octílico. Este último se encuentra en pequeña cantidad comparado con el nonílico.

De acuerdo a Elze, todavía encontramos en el aceite pequeñas cantidades de aldehido decílico y laurico.

### Citronelal.

Doebner (25) habiendo descubierto una nueva determinación de aldehidos por condensación del ácido pirávicó y la -naftilamina, fué el primero en encontrar citronelal en la esencia de limón. El autor dice que su método es muy indicado para el análisis de aldehidos en aceites esenciales en donde aquellos se encuentran generalmente mezclados y cita el caso del aceite de limón en donde obtuvo el ácido citronelal -naftocinámico que funde a  $225^{\circ}$  y el ácido citril -naftocinámico de punto de fusión  $197^{\circ}$  y que corresponde al citral.

Más tarde, von Soden y Rojahn comprobaron la presencia de citronelal partiendo de la fracción aldehídica que destilaba alrededor de los  $200^{\circ}$  y preparando la semicarbazona que funde a  $83-84^{\circ}$ .

Ladell y más tarde Tilden trabajando con esencias terpenadas, obtuvieron un compuesto de punto de ebullición  $200^{\circ}$  y de fórmula  $C_{10}H_{18}O$ . Aparentemente podría ser este citronelal pero como con excepción de su poder rotatorio, sus propiedades son parecidas a las del terpineol, posiblemente se trataría de una mezcla de terpineol y de citronelal. Barbier y Bouveault así como Burgess y Child, niegan la existencia de citronelal en la esencia de limón.

### -Terpineol.

Fuó encontrado en las porciones de mayores puntos de ebullición de las cuales se habían separado los aldehidos. Fuó identificado por su difeniluretano que funde a  $110^{\circ}$ .

### Citral.

En el capítulo III de este trabajo tenemos una detallada reseña de las propiedades del citral y sus relaciones con el estudio de los aceites esenciales. En el mismo capítulo encon



tramos una descripción de los métodos para determinar citral en esencias.

#### Acetatos de linalilo y de geranilo.

De acuerdo a Unney y Swinton, los aceites de liná de Messina y Palermo contienen acetato de geranilo. Los autores partieron de esencias deterpenadas de las cuales separaron los aldehidos por tratamiento con solución bisulfítica caliente y saponificaron los constituyentes no aldehídicos. De la solución alcalina separaron ácido acético y del aceite una fracción que formó un derivado sólido con cloruro de calcio y que, por oxidación, dió citral. Dedujeron entonces la existencia de geraniol que se encuentra en el aceite bajo la forma de acetato. Del aceite de liná de Palermo aislaron, a más del geraniol, una porción que tenía las propiedades del l-linalol.

Unney y Swinton opinan que las diferencias de olor entre los aceites de Palermo y Messina, son debidas no solamente a las diferencias entre las proporciones entre citral y citroneal entre los dos aceites, sino también a la presencia de acetato de linalilo en los aceites de Palermo.

#### Identificación de un aldehido sólido.

En el año 1925, Romeo denunció la formación de un precipitado cristalino cuando se dejaba en reposo una cierta cantidad de aceite deterpenado. Estos cristales obtenidos de una solución acuosa, fundían a  $58^{\circ}$ . El análisis elemental dió la siguiente composición:  $C_{10}H_{18}O_2 \cdot 3 H_2O$ . Dejándolo en un desecador con ácido sulfúrico durante unos días, los cristales fundían a  $69-71^{\circ}$ .

Los resultados de Poore (26) indican que se trata de un aldehido pues da reacción positiva con la fucsina decolorada y reduce la solución amoniacal de nitrito de plata. Es más

soluble en agua caliente que en agua fría, siendo muy poco soluble en esta última. No da color con cloruro férrico pero da un color rojo con ácido sulfúrico concentrado y una solución acuosa decolora el permanganato de potasio y agua de bromo. Pore ensayó en la porción líquida de la fracción que contenía este aldehído sólido si el ensayo del canfene por medio del isoborneol daba positivo, pero no aparecieron cristales.

### Bisaboleno.

La existencia de un sesquiterpeno fué demostrada por primera vez por V. Oliveri y Schimmel & Co. determinaron las constantes de este hidrocarburo e hicieron notar su bajo peso específico. Burgess y Page prepararon el clorhidrato que funde a 79-80° y establecieron su identidad con un compuesto por ellos denominado "limene" y que encontraron en el aceite de lima. Gildemeister y Müller confirmaron más tarde que los dos compuestos encontrados eran idénticos al bisaboleno ya aislado anteriormente de otros aceites esenciales.

### Cadineno.

El bisaboleno va acompañado de un sesquiterpeno de punto de ebullición más elevado y que da un clorhidrato. Su punto de fusión no pudo llevarse más arriba de 110-113° debido a que, la pequeña cantidad de que se disponía, impedía mayores purificaciones por recristalizaciones pero todas las propiedades indicaban cadineno.

### Ácidos.

De acuerdo a von Soden y Rejahn, los ácidos pueden ser separados de la esencia por agitación con una solución de bicarbonato de sodio. Cuando se acidula con ácido sulfúrico la solución de sales de sodio y se agita con éter, se pueden obtener los ácidos que son en parte volátiles y en parte no volátiles.

Estos últimos tienen una fluorescencia azul pálida y se disuelven en una solución de carbonato alcalino con formación de una bella coloración azul pálida. Poore (27) en análisis de aceites de California, encontró ácido acético y una mezcla de ácidos caprílico y cáprico, predominando este último. Parry opina que en el aceite de limón hay trazas del ester metílico del ácido antranílico.

Citropteno, citrapteno, alcanfor de limón o limetina.

Dejando en reposo durante un tiempo prolongado, aceite de limón obtenido por presión, se separa una masa cerosa, blanda y más o menos viscosa que se conserva bajo el aspecto de una sustancia amarilla pardusca cuando el aceite se rectifica e evapora.

Concerniendo su composición, Crismer (28) obtuvo una sustancia de punto de fusión  $144^{\circ}$  y que formaba el residuo después de haber destilado al vacío aceite de limón. Esta misma sustancia fue más tarde encontrada por Theulier y por Burgess que notaron que en soluciones alcohólicas tenía una fluorescencia azul.

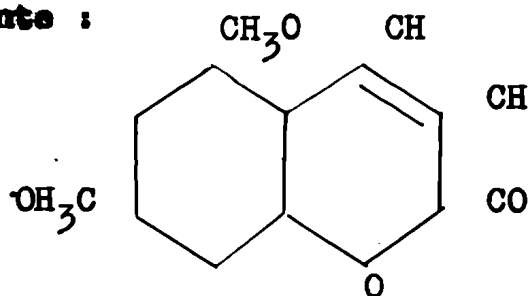
H. Schmidt (29) fue el primero que consiguió descubrir la verdadera constitución de esta sustancia que resultó ser igual a la limetina encontrada por Tilden y Burrows (30) en el aceite de lima.

Tratando el residuo de destilación del aceite de limón con éter, se obtiene el citropteno como una masa granular y cristalina que para ser purificada debe ser repetidamente cristalizada en acetona y alcohol metílico y finalmente en alcohol etílico diluido al cual ha sido agregado carbón animal. Se obtienen así cristales incoloros que funden a  $146-147^{\circ}$ .

Los cristales son solubles en alcohol, revelando una bella fluorescencia azul, solubles en cloroformo, poco solu-

bles en agua caliente, éter, éter de petróleo, ligroina, insolubles en solución diluida fría de HOK.

El análisis elemental de  $C_{11}H_{10}O_4$  y el análisis funcional revela la existencia de dos metoxilos  $C_9H_8O_2(OCH_3)_2$ . Por fusión con potasa se obtiene floroglucina y ácido acético. En el cloroformo el citropteno se combina con bromo para dar un dibromuro  $C_{11}H_{10}Br_2O_4$  que funde a  $250-260^\circ$ . La suposición de que el citropteno es una dihidroxicumarina acetilada fué confirmada por síntesis. Partiendo de la floroglucina, Schmidt obtuvo el aldehído y de este, por la síntesis de Perkin, la dihidroxicumarina que por metilación dió un compuesto de las mismas propiedades que el citropteno. Fundía a  $146-147^\circ$ . La fórmula del citropteno es la siguiente :



A más del citropteno, Schmidt encontró en el residuo del aceite de linón un fenol que funde a  $89^\circ$  que se disuelve en ácido sulfúrico dando un intenso color rojo pero que no reacciona con el cloruro férrico.

DETERMINACIONES ESPECIALES EN EL ANALISIS  
DE ACEITE DE LIMON.

Método de G. Patane para determinar la cantidad de constituyentes solubles en alcohol diluido.

Como ya es bien conocido, el aceite de limón está compuesto en su mayor parte por terpenos y sesquiterpenos que tienen poca importancia en lo que se refiere a su aroma. Estos terpenos y sesquiterpenos son insolubles en alcohol al 80 % pero la porción oxigenada, que son los constituyentes aromáticos de valor, sí lo es. De aquí, Patane estima que la determinación de la solubilidad es importante para juzgar un aceite y ha creado un método al efecto. En realidad son dos métodos. El primero consiste en agitar vigorosamente iguales volúmenes de aceite y de alcohol de concentración exactamente conocida a 20°. La mezcla y agitación se lleva a cabo en un vaso cilíndrico de 10 cc de capacidad, graduado al 0,1 cc. Después de haberse separado las dos capas líquidas, se anota el aumento de volumen en la capa alcohólica.

De acuerdo al otro método, se mezclan en un tubo de ensayo iguales volúmenes de alcohol, de determinada concentración, y aceite de limón y se calienta suavemente hasta que la disolución tenga lugar. Se deja enfriar la solución agitando continuamente con un termómetro graduado al décimo de grado y tan pronto la solución se vuelve turbia, se lee la temperatura. Diferencias de un décimo de grado en la temperatura, producen turbiedad. Como todos los aceites que tienen la misma temperatura de turbiedad tienen la misma solubilidad de acuerdo al primer método, se puede establecer una escala práctica entre temperaturas de turbiedad y solubilidad.

El agregado de 10 % de terpenos aumenta la temperatura de turbiedad en más de un grado, el de 20 %, dos grados pero los aumentos no son proporcionales. El alcohol usado en es-

te ensaye debe tener la concentración exacta asignada por que la temperatura de turbiedad varía muy fácilmente variando la concentración del alcohol. De acuerdo a Patane es casi mejor usar alcohol metílico en lugar de etílico puesto que el aceite es menos soluble en aquel que en este.

### Determinación de viscosidad.

De acuerdo a E. Doward la viscosidad de los aceites esenciales es de importancia en la determinación de la pureza y calidad. Schimmel & Co. (31) hizo ensayos al respecto utilizando el mismo aparato que Doward, es decir el viscosímetro de Reichauer. El tiempo de escurrimiento de 25 cc de agua a 20° es tomado como unidad de viscosidad e indicado con 100. La fórmula usada fué la siguiente :

$$V = \frac{O}{W} \times 100$$

donde O : número de segundos que tardan 25 cc de aceite a 20°  
W : número de segundos que tardan 25 cc de agua a 20°.

Los resultados obtenidos por Schimmel & Co. no fueron alentadores. En efecto, valiéndose de este método es muy difícil determinar si se ha agregado citreneo o no puesto que los valores de viscosidad para la esencia y para el citreneo son muy parecidos.

Además, es casi imposible establecer valores standard puesto que aparatos de la misma fabricación dan resultados diferentes, luego no son comparables. Defectos de fabricación en los aparatos podrían ser la causa de estas diferencias.

Schimmel & Co. obtuvieron valores de 120 de viscosidad para un aceite de Messina, 103,2 para el citreneo y 100,2 para el limoneno puro.

### ACEITES DE LIMON SESQUI Y DETERPENADOS.

Sabemos que el aceite de limón contiene solamente 5-8 % de constituyentes aromáticos, regularmente solubles en alcohol diluido, y cerca de 90 % de terpenos y sesquiterpenos prácticamente inodoros y muy poco solubles en alcohol. La concentración de los compuestos aromáticos por eliminación de los terpenos y sesquiterpenos, permite una gran economía de alcohol en la preparación de las soluciones alcohólicas de extractos y al mismo tiempo elimina los componentes no aromáticos que se oxidan y se resinifican muy fácilmente en detrimento de la calidad de la esencia.

Los terpenos son los constituyentes del aceite de punto de ebullición menor y por eliminación de estos resulta un aceite deterpenado. Pero si los sesquiterpenos, que son los constituyentes de punto de ebullición más elevado, son también eliminados, el aceite resultante, libre de terpenos y sesquiterpenos, se llamará aceite sesquideterpenado.

La obtención de este tipo de aceites se realiza de diferentes maneras y las fábricas generalmente mantiene los procedimientos en secreto. Algunos están basados en el fraccionamiento por destilación al vacío o no, otros en la mayor solubilidad de los compuestos oxigenados en alcohol diluido. De este modo no es extraño que se encuentren muchas y muy variadas clases de aceites concentrados.

Las primeras esencias deterpenadas fueron presentadas al comercio en el año 1878 por la firma Heinrich Haensel en Pirna. Luego Schimmel & Co. y Sachse vendieron sus esencias deterpenadas. Después de algunos años la industria fué implantada en Italia y ya al principio de este siglo estaba bien establecida en Messina. En el año 1930 se podían contar una decena de plantas en funcionamiento en la zona de Messina-Catania. Otras

fábricas fueron también establecidas en el norte de Italia.

El procedimiento mas indicado es el fraccionamiento para el cual se usa una columna de rectificación y se trabaja a 10-15 mm de presión. En esta primera etapa de la operación destilan los hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como el pineno, el canfeno, felandreno y limoneno con los cuales se volatilizan simultáneamente la metilheptenona, una parte de los aldehidos de la serie de grasa, entre ellos el citral. Durante la operación se observa los puntos de ebullición y de las fracciones resultantes se determinan la solubilidad en alcohol diluido y el poder rotatorio.

Cuando estos terpenos han sido ya separados, hay que separar los sesquiterpenos. Se puede proceder de dos maneras: 1º) se sigue destilando a presión todavía mas reducida para eliminar los componentes fácilmente solubles en alcohol o sino se hace pasar una corriente de vapor a través del aceite concentrado. El primer método es más rápido y da mayor rendimiento pero el producto obtenido puede tener olor empíreo. Se obtiene un aceite más fino con el segundo método.

Las fracciones de los terpenos contienen todavía de 0,5-2 % de aldehidos y esterés por lo que generalmente son vueltos a destilar. Lo mismo sucede con la fracción de los sesquiterpenos. La bondad de la esencia resultante depende sin embargo de la habilidad del operador.

Para obtener aceite sesquideterpenado partiendo de aceite deterpenado, se disuelve este en alcohol algo más diluido que el que se necesita para disolver el aceite sesquideterpenado. Por ejemplo, si el aceite sesquideterpenado es soluble en alcohol al 75 % el aceite deterpenado del cual partimos se disolverá en alcohol al 70 %. De este modo, la materia prima que se usa no necesita estar completamente libre de terpenos puesto que el resto que pudiese haber de estos en la esencia, es separado con los sesquiterpenos. De la solución alcohólica se obtiene el aceite ses-



quideterpenado por agregado de agua e de cloruro de sodio e tambien por destilación del alcohol al vacío.

Propiedades de la esencia de lina deterpenada.

Se ha visto ya que estas esencias, por usarse en dietas tan distintas en su obtención, no presentan características similares. Parry (32) da las siguientes características de dos esencias :

	<u>Acite deterpenado</u>	<u>Ac. sesquideterpenado</u>
Peso específico	0,893 - 0,899	0,898 - 0,902
Poder rotatorio	- 5° a - 8°30'	+ 1° a - 3°45'
Indice de refracción	cerca de 1,4810	—
Citral	42 - 48 %	65 % o un poco más

Estos valores no deben ser considerados muy estrictamente pues Boecker ha encontrado pesos específicos de 0,895 a 0,897 y valores de  $\alpha_D$  : -5°40' a -7°10' para aceites sesquideterpenados preparados por él mismo.

Vemos que la esencia deterpenada es levógiro. Entre los componentes de esta esencia tenemos solamente (33) el citronelal, terpineol, acetato de linalilo y los sesquiterpenos que son ópticamente activos ; el citronelal es dextrógiro mientras que el terpineol y el ester son levógiros. Sin embargo el porcentaje de terpineol y de acetato de linalilo es demasiado bajo, ni en la esencia concentrada, para que su desviación polarimétrica no sea ampliamente compensada por la del citronelal, resultando así inactividad óptica o mismo una débil rotación a la derecha si no fuese por la presencia de los sesquiterpenos que dan a esta esencia una desviación a la izquierda.

El comercio de estos aceites concentrados es considerable y el examen de los aceites es de gran importancia. El grado de solubilidad en un alcohol de concentración determinada,

permitirá a un comprador decidir acerca de la muestra que mejor llena sus propósitos, siempre que sea pura. El verdadero mérito de estos aceites reside en su carencia de hidrocarburos, o relativa carencia, y en su contenido en citral. Para determinarse el citral debe usarse el método del sulfito neutro.

Para determinar la cantidad de hidrocarburos en los aceites concentrados, Böcker procede de la siguiente manera (34) : se introducen en una ampolla de decantación de 600 a 700 cc de capacidad, 5 cc del residuo de la determinación del citral. Previamente se había agregado 500 cc de alcohol al 51 % en volumen enfriado a 0°. Se agita bien la mezcla de modo que los constituyentes oxigenados que todavía quedan, son disueltos en el alcohol. Se invierte luego la ampolla de decantación y se la deja en esa posición durante 8 a 10 horas en un baño con hielo. Luego se reinvierte cuidadosamente y se deja reposar hasta que el líquido alcohólico se aclara (requiere a menudo dos días). Entonces se saca todo el líquido dejando solamente 10 cc. Cualquier gota de aceite que quede adherida a las paredes de la ampolla, son lavadas con alcohol frío al 51 % y se deja reposar nuevamente la mezcla hasta que quede bien clara. Luego se escurre completamente la solución alcohólica contenida en la ampolla y los hidrocarburos contenidos en esta se llevan a una probeta y se mide su volumen. Böcker dice que una comparación de los hidrocarburos residuales en el aceite llamado deterpenado, con la cantidad de citral, permite decidir si ha sido agregado citral al aceite y de que fuentes puede haber provenido. Indica además que si se encuentra citral por arriba de los siguientes valores máximos, se trata de citral proveniente de aceite de lemon-grass.

<b>Contenido de hidrocarburos %</b>	<b>Máximo de cistral admisible %</b>	<b>Contenido de hidrocarburos %</b>	<b>Máximo de cistral admisible %</b>
0	66	30	46,2
5	62,7	35	42,9
10	59,4	40	39,6
15	56,1	45	36,3
20	52,8	50	33
25	49,5		

## FALSIFICACIONES.

El aceite de limón es posiblemente el aceite esencial que ha sufrido más falsificaciones en el comercio. Hace 50 años, cuando las constantes del aceite no eran conocidas y que el polarímetro no era utilizado en el análisis del mismo, los adulterantes más comunes eran la esencia de trementina francesa y americana. Usado que fué el polarímetro, los falsificadores usaron mezclas de esencia de trementina con terpenos de aceite de naranja o aceite de limón. Más tarde cuando la fabricación de la esencia deterpenada se impuso, se usó el producto de deshecho resultante, es decir, los terpenos que resultaron, junto con el citral del aceite de lemon grass, dos adulterantes muy difíciles de determinar. Otros adulterantes observados son el aceite de cedro, estearina, aceites minerales, alcohol, aceite de castor y finalmente mezclas de alcohol y acetato de glicerilo.

Frente a todas estas falsificaciones la Farmacopea Británica (35) estableció que el aceite de limón debe tener un peso específico de 0,857 a 0,860 y una rotación óptica de no menos de  $+ 59^{\circ}$ . Además, establecía que la rotación del 10 % destilado en primer término no debe diferir de más de  $2^{\circ}$  del aceite original. Este último requerimiento está basado en un error y es llenado por muy pocos aceites puros. La Farmacopea Americana indica que el aceite debe tener una rotación de no menos de  $+ 60^{\circ}$  a  $25^{\circ}$ . El error en la rotación de los primeros 10 %, dado por la Farmacopea Británica, es repetido en la Farmacopea Americana. El agregado de esencia de trementina y aceite de naranja no altera en mayor grado los valores del peso específico de la esencia. Este no es el caso con el agregado de alcohol que hace variar el peso específico y que puede ser fácilmente reconocido por oxidación con ácido crómico a aldehído y reconocimiento de este. Aceites de 0.853 de densidad pueden ser adulterados con pequeñas cantidades de terpenos de limón.

La rotación óptica de la muestra y de las fracciones obtenidas por destilación son posiblemente las cifras más valiosas. Sin embargo, y como lo hemos visto ya antes, es difícil fijar límites o valores standard de desviación para las esencias puras. La gran mayoría de los aceites tienen desviaciones entre + 59° y + 64° a 20°. Burgess y Child (36) observaron aceites sicilianos obtenidos al principio de la temporada que tenían rotaciones de + 68° pero generalmente estos no se encuentran así en el mercado y son mezclados con aceites de rotación menor.

Schimmel & Co. recomiendan la destilación fraccionada de 50 cc del aceite; los primeros 10 % destilados (5 cc) son examinados con el polarímetro. Esta fracción debería tener un poder rotatorio menor pero no menos de 5° que el del aceite original. Una pequeña cantidad de esencia de trementina (5 %) tiene poca influencia en el poder rotatorio de los 10 % primeramente destilados. Los ensayos hechos por Schimmel & Co. son resumidos en la siguiente tabla (37) :

	Pod. rot. a 20°	Pod. rot. de los 10% destilados	Diferencia
Esencia de limón	+ 61°52'	+ 58°55'	2°17'
90 % esencia de limón 10 % mez- 71% Es. naranja cla A. 29% " trementina	+ 61°45'	+ 54°28'	-7°17'
90% esencia de limón 10 % mez- 60% Es. naranja cla B. 40% " trementina	+ 61°42'	+ 56°52'	-4°50'
80 % esencia de limón 20 % mezcla A.	+ 61°26'	+ 49°50'	-11°36'
80 % esencia de limón 20 % mezcla B.	+ 61°35'	+ 55°14'	-7°21'

Parry es de la opinión que el examen del poder rotatorio de varias fracciones es de valiosa información. El índice de refracción de las fracciones del aceite puede ser de inte-

- 2 -

rés pero el método no es más ventajoso que el examen polarimétrico.

El agregado de esencia de trementina al aceite de limón produce un apreciable descenso en el poder rotatorio, pero si se ha hecho un agregado de esencia de trementina con terpenos de aceite de naranja, el poder rotatorio es muy poco afectado. Destilaciones fraccionadas realizadas cuidadosamente, es el único procedimiento que puede proporcionar datos seguros respecto a estos agregados. Para eso, debe también destilarse una muestra de aceite genuino para obtener, así, resultados standard comparables con los obtenidos con las esencias adulteradas.

Las siguientes tablas de Burgess y Child (38) nos muestran datos de esencias genuinas y adulteradas. En cada caso se destilaron 100 cc.

CONSTANTES DE ACETIL DE LIMON PURO - TABLA Nº 1.-

Aceites	Constantes físicas del aceite original	Nº de cc	Destilación		% de aceite en la 3ª. fracción.
			Poder rotatorio	Leet. Zales 20°*	
I Aceite genuino de buena calidad. Messina.	P. esp. = 0,877	10	+ 52°30'	72,0	42 %
	P. rot. = + 63°12'	80	+ 70°40'	72,4	
	I. ref. = 1,4755	7.5	+ 10°55'	82,5	
II Aceite genuino (Palermo). No típico.	P. esp. = 0,877	10	+ 54°6'	72,2	35 %
	P. rot. = + 61°27'	80	+ 67°45'	72,4	
	I. ref. = 1,4757	7.5	+ 19°15'	81,5	
III Genuino de p. esp. muy elevado.	P. esp. = 0,862	10	+ 50°41'	72,0	64 %
	P. rot. = + 56°30'	80	+ 67°16'	72,7	
	I. ref. = 1,4771	7.0	- 6°0'	90,6	
IV Aceite genuino de p. esp. elg vado.	P. esp. = 0,860	10	+ 50°6'	72,2	64 %
	P. rot. = + 60°36'	80	+ 68°43'	72,6	
	I. ref. = 1,4769	7.0	- 5°20'	89,6	
V Aceite genuino, cosecha 1901.	P. esp. = 0,858	10	+ 51°47'	71,8	40 %
	P. rot. = + 61°28'	80	+ 69°21'	72,3	
	I. ref. = 1,4754	7.0	+ 8°14'	81,9	

\* Las lecturas son obtenidas con el butiro refractómetro y corregidas a 20°.-

TABLA Nº 2 - ACEITES ADULTERADOS CON TERPENOS, TREMENTINA Y CITRAL.-

Aceites	Constantes físicas del aceite original	Destilación			Contenido de citral de la 3a. frac.
		Nº de cc	Rotación en 1 tubo de 180 mm	Lect. Zeiss	
I Aceite de limón 90 % Trementina 10 %	Peso esp. = 0,858 Pod. rot. = + 57,645 Ind.ref. = 1,4752	10 80 8,0	+ 45°48' + 64°56' + 18°25'	69,6 71,6 81,2	34 %
II Aceite de limón 90 % Terpenos de limón 10 %	Peso esp. = 0,856 Pod. rot. = + 64,62 Ind.ref. = —	10 80 7,5	+ 56°21' + 71°37' + 18°19'	71,6 72,1 81,2	34 %
III Aceite de limón 80 % Trementina 20 %	Peso esp. = 0,859 Pod. rot. = + 53,61 Ind.ref. = 1,4741	10 80 8,0	+ 40°09' + 59°05' + 22°41'	68,1 71,1 81,0	32 %
IV Aceite de limón 75 % Terpenos 23 % Citral 2 %	Peso esp. = 0,857 Pod. rot. = + 62,656 Ind.ref. = 1,4753	10 80 7,5	+ 53°50' + 70°30' + 13°03'	71,9 72,4 83,6	52 %
V Aceite de limón 50 % Terpenos 46 % Citral 2 % Aceite de cedro 2 %	Peso esp. = 0,856 Pod. rot. = + 62,65 Ind.ref. = 1,4753	10 80 7,5	+ 53°24' + 70°15' + 5°12'	71,8 72,5 90,5	34 %
VI Aceite destilado	Peso esp. = 0,856 Pod. rot. = + 63,60 Ind.ref. = 1,4751	10 80 9,0	+ 58°16' + 70°10' + 15°05'	72,1 72,6 89,1	9 %



Los aceites N<sup>o</sup> 3 y 4 de la tabla N<sup>o</sup> 1 son genuinos, de muy alta calidad y que se encuentran muy excepcionalmente en el comercio. El aceite N<sup>o</sup> 2 es genuino de Palermo y fué obtenido y envasado en presencia de uno de los autores (Child).

La tabla N<sup>o</sup> 2 muestra el efecto del agregado de terpenos, trementina y citral. El aceite usado para estas mezclas es el N<sup>o</sup> 1 de la tabla N<sup>o</sup> 1.

El aceite n<sup>o</sup> 1 muestra aumento en la densidad que es siempre el caso con aceites adulterados con trementina. La diferencia entre la rotación de la muestra y la del 10 % primeramente destilado es de 12° mientras que en los aceites puros es generalmente entre 7° y 8°. El contenido de la tercera fracción en citral es de 34 % en vez de 42 %.

Acetite N<sup>o</sup> 3.- Se notan diferencias similares al anterior pero mas marcadas. El acetite N<sup>o</sup> 2 muestra una desviación alta y la tercera fracción indica enseguida el agregado de terpenos puesto que la rotación es alta y el índice de refracción es bajo, El contenido en citral es también más bajo que el de un acetite puro.

Acetite N<sup>o</sup> 5.- Las constantes de este acetite son muy similares a las de un acetite natural pero la tercera fracción, que tiene una rotación de + 5°12', muestra por comparación con acetite genuino, que mientras el valor Zeiss debería ser 82,5 es 90,5 y que de esa manera la rotación debería ser - 5° y no + 5°.

Con el fin de determinar la presencia de esencia de trementina en el acetite de limón, Chace propuso un método para determinar cantidades mínimas de  $\alpha$ -pineno por la identificación microscópica de cristales de nitroso cloruro de pineno. Unney y Parry han hecho objeciones a la utilidad y aplicabilidad de este método basándose en el hecho que el acetite de limón contiene siempre trazas de pineno y que, por lo tanto, el método de Chace no prueba nada.

## C A P I T U L O    I I

### CARACTERISTICAS DE LOS ACEITES ESSENCIALES DE LIMON NACIONALES Y EXTRANJEROS.

Una de las finalidades del presente trabajo es, como lo hemos ya consignado, el estudio de las principales características físicas de las esencias de limón nacionales y la determinación de su contenido en citral, dato este último, muy importante para la clasificación comercial de las esencias.

El cuadro de valores, que presentamos a continuación, tiene interés por el hecho de que fué posible examinar esencias obtenidas por procedimientos distintos : a la esponja y a máquina y que, perteneciendo a zonas distintas del país, permite una comparación y cotejo que no deja de tener valor.

La posibilidad que se tuvo de examinar esencias de cuya autenticidad podemos dar fé, permite conocer los valores exactos que corresponden a esencias genuinas y garantizar los resultados obtenidos. Las esencias que llenan esta condición están marcadas con (x) en el cuadro de valores, las demás fueron obtenidas en el comercio.

Finalmente presentamos los datos obtenidos del examen de esencias provenientes de Sicilia (Italia). De estas, la marcada con (x) proviene con toda certeza del lugar indicado puesto que ha sido obtenida en Bagheria (Sicilia) directamente del fabricante; las otras dos, fueron adquiridas en Buenos Aires como esencias de procedencia italiana.

Procedencia	Densidad $\frac{25^{\circ}}{25^{\circ}}$	Poder rot. a 20°	Ind.ref. 20°	Citrin %	
				Kleber	Bennett
<b><u>España</u></b>					
(x) Misiones-San José f.verde	0,8626	+ 67°21'	1,4749	3,7	2,60
(x) Misiones-San José F.madurera	0,8542	+ 65°37'	1,4745	2,3	2,82
(x) Misiones-Lig.boa.San José	0,8555	+ 89°51'	1,4754	1,9	1,44
(x) Jujuy	0,8514	+ 70°51'	1,4738	2,7	2,76
(x) Tigre-Prev. Bs. Aires	0,8527	+ 67°09'	1,4741	2,7	2,81
(x) Concordia-Prev.N.Ríos	0,8554	+ 57°45'	1,4745	2,6	3,09
<b><u>Argentina</u></b>					
Tucumán	0,8569	+ 64°39'	1,4749	3,1	1,92
Misiones-Corpus	0,8516	+ 64°37'	1,4788	1,7	2,01
Concordia	0,8776	+ 70°25'	1,4742	4,2	2,26
(x) Misiones-San José	0,8542	+ 64°49'	1,4749	1,5	1,86
Salta	0,8501		1,4730		2,46
(x) Italia-Bagheria, Sicilia	0,8542	+ 61°21'	1,4739	4,2	3,37
Italia	0,8552	+ 60°35'	1,4748	3,4	2,80
Italia	0,8557	+ 60°01'	1,4750	4,9	3,68

Los valores del peso específico están, en general, dentro de los límites establecidos como standard. La esencia de San José (Misiones), fruta verde, llega a 0,8626 que está en los límites superiores pero que es todavía perfectamente normal. La esencia de Concordia obtenida a máquina acusa una densidad de 0,8776 demasiado elevada. Este dato y el del citral, llevarían a pensar que no se trata de una esencia genuina.

Al poder rotatorio de todas las esencias es elevado; el de las italianas está dentro de los límites normales vistos. Valores como  $+ 67^{\circ}$  y  $+ 70^{\circ}$  podrían obedecer al hecho de que la esencia fué obtenida de fruta temprana, es decir al iniciarse la temporada o cosecha. Hemos visto que Burgess y Child observaron la misma anomalía en esencias sicilianas. En un cuadro de valores dado por Poore (36) de esencias de limón de California (U.S.A.), figuran también desviaciones de  $+ 67^{\circ}$  y de  $+ 70^{\circ}$ . Podría deducirse que, en general, las esencias de limón americanas tienen rotación óptica mayor que las italianas.

Llamará sin duda la atención la desviación acusada por la esencia San José, Lisboa de Misiones. Se explica por el hecho de que se trata de un limón obtenido por hibridación entre una planta de limón y una de naranja. El aspecto de la fruta es muy parecido al de una naranja siendo el color, sin embargo, más amarillento. El gusto y acidez del jugo son también valores medios entre los jugos de naranja y de limón. El aceite de naranja puro tiene un poder rotatorio de  $+ 95^{\circ}$  a  $+ 98^{\circ}$  y no tiene citral. El bajo porcentaje de citral encontrado en esta esencia está también de acuerdo con la naturaleza de la misma.

Los índices de refracción encontrados están comprendidos dentro de los valores aceptados como normales.

La determinación del citral fué realizada por los dos métodos, el de Bennett-Salomon y el de Kleber. De acuerdo a lo que se consignará más adelante, el método de Bennett-Salomon

parece dar mejores resultados que el de Kleber. Con este último, los datos encontrados son muy elevados con respecto a los hallados por el método anterior. Lo que llama la atención es que las diferencias en los resultados no son proporcionadas y que no parecen tener mayor relación entre sí. Los resultados obtenidos en el estudio comparativo de los métodos para dosar citral, permitirían prever esta diferencia al aplicar los dos procedimientos citados pero, en algunos casos, aquellas son muy superiores a lo previsto. Diferencias análogas ha obtenido en su estudio H. D. Fogre de cuya publicación, ya citada, extraemos un cuadro con el examen de esencias de limón de California. (39)

Origen de la fruta (departamentos)	C i t r a l	
	Kleber	Hiltner
<u>Ventura</u> (14 muestras)		
mínimum	2,7%	2,0%
máximum	3,7	3,7
promedio	3,2	2,8
<u>San Bernardino</u> (2 muestras)		
mínimum	2,1	1,6
máximum	2,8	2,5
promedio	2,4	2,0
<u>Los Angeles</u> (19 muestras)		
mínimum	2,3	1,8
máximum	3,2	2,9
promedio	2,6	2,2
<u>Riverside</u> (10 muestras)		
mínimum	2,0	1,4
máximum	2,6	2,6
promedio	2,3	2,0
<u>San Diego</u> (12 muestras)		
mínimum	2,5	1,6
máximum	3,2	2,9
promedio	2,8	2,2
<u>Santa Bárbara</u> (2 muestras)		
mínimum	3,0	2,4
máximum	3,1	2,7
promedio	3,0	2,6
<u>Orango</u> (14 muestras)		
mínimum	2,2	1,9
máximum	3,3	3,1
promedio	2,9	2,4

Como vemos, las diferencias entre los resultados obtenidos con el método de Kleber y el de Hiltner son también grandes y el primer método dá también valores más elevados que el segundo.

Las conclusiones que pueden deducirse de este estudio con respecto al porcentaje de citral, dato más importante

para la valoración comercial de las esencias, es que las esencias nacionales son pobres en citral.

Comparando las esencias de diversos lugares del país, veremos que el porcentaje de citral es más o menos igual en todas ellas, no encontrándose ninguna que aense porcentajes mucho más elevados que las demás. Era interesante cotejar resultados de esencias obtenidas en el litoral del país y en las provincias de Tucumán, Salta y Jujuy. Las diferencias climáticas podrían haberse revelado factores importantes en las diferencias que las distintas esencias podrían haber presentado pero, si nos atenemos a lo que se puede deducir de este estudio, las segundas no estarían en relación con las primeras.

PROCEDIMIENTOS USADOS EN LAS MEDIDAS REALIZADAS.

Determinación de la densidad.

Fue determinada valiéndose de un picnómetro de Sprengel. Son los mas convenientes para esta clase de trabajo puesto que con ellos se requiere muy poca cantidad de líquido. La capacidad del picnómetro usado era de 5 cc aproximadamente.

Se usó un termostato con agua a 25° en el cual se sumergió el picnómetro con agua y después lleno con las distintas esencias.

Todos los pesos fueron determinados por doble pasada aplicando la siguiente fórmula de reducción al vacío :

$$d = \frac{m + 0,00105 m_0}{m_0 + 0,00105 m_0} \quad (40)$$

en la cual :

$m_0$  : masa del agua a la temperatura deseada, en aire

$m$  : masa de la muestra a la temperatura deseada, en el aire

Determinación del poder rotatorio.

Las determinaciones fueron hechas con un polarímetro Landolt - Lippich usando luz de sodio y un tubo de 50 mm de largo. Siendo la expresión del poder rotatorio universalmente considerado como el obtenido con un tubo de 100 mm, se multiplicaron los valores obtenidos por dos.

Las diferencias de temperatura producen pequeñas variaciones en los valores de la rotación óptica pero se usó la siguiente corrección para llevar los datos a 20° (41) : si la observación se hace a una temperatura menor de 20°, para cada grado de diferencia se restarán 9 minutos al valor hallado y para temperaturas superiores a 20°, se agregarán 8,2 minutos por cada



grado de diferencia.

Determinación del índice de refracción.

El refractómetro usado es del tipo Zeiss-Abbe y las determinaciones fueron hechas a 20°.

Determinación del citral.

Se usaron dos métodos diferentes : el de Bennett-Salamon y el de Kleber. La descripción de estos métodos se hará en el próximo capítulo.

C A P I T U L O      III

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACION  
DE CITRAL EN ACEITE ESSENCIAL DE LIMON.

Importancia de la determinación de citral en el aceite de limón.

La valoración comercial de las esencias de limón está basada, hasta el presente, en la cantidad de citral que estas contengan. Es por lo tanto la determinación más importante del análisis de aceite de limón y, dadas sus características muy particulares, ha habido nutrida discusión al respecto.

El dosaje de citral no es tarea fácil puesto que su determinación se complica por el hecho de que este aldehído se encuentra en muy pequeña cantidad en la esencia. Esto, de por sí, no sería un obstáculo insalvable pero el inconveniente principal reside en el hecho que el medio no es para nada favorable a la determinación exacta del aldehído. De los varios métodos propuestos para la determinación de citral en aceite de limón, ninguno llena las condiciones de precisión y exactitud requeridas por un buen método cuantitativo.

En el año 1929 Fernández y Moscardó llevaron a cabo un estudio comparativo de los métodos objeto de este trabajo y llegaron a la conclusión que el mas adecuado era el de Kleber, propiciado por la Farmacopea Americana. (42). Los autores utilizaron también el método de Bennett-Salamon aparecido en 1927 (43) pero que, de acuerdo a ellos, no probó ser superior al de Kleber.

La Farmacopea Británica, después de haber indicado en 1914 el método del sulfito de sodio neutro como el más adecuado, recomendó más tarde el de Walther-Bennett (44).

En el año 1930 aparece en la publicación inglesa *The Analyst*, un método presentado por el Sub Comité de Aceites

Esenciales de Londres que es, en realidad el método de Bennett-Salamon ligeramente modificado. (45)

El objeto del presente capítulo de este trabajo es el de comparar este nuevo método con el de Kleber y deducir las conclusiones correspondientes.

### CITRAL.

El citral es el único aldenido alifático de fórmula  $C_{10}H_{16}O$  que haya sido obtenido, hasta ahora, de los aceites esenciales. Debido a su semejanza de constitución con el geraniol, ya que es el primer producto de oxidación de este, se lo ha llamado también geranial. Se lo encuentra a menudo en la naturaleza y fué descubierto por J. Bertram en el año 1888 en los laboratorios de la casa Schimmel & Co. de Leipzig, formando parte del aceite esencial de *Backhousia citriodora*, Myrtacea de origen australiano.

En la época de Bertram se lo tenía por principal constituyente de aceites de eucaliptus pero luego se lo encontró en numerosos otros aceites tales como el de Lemon grass (*Andropogon citratus*), aceite de limón de Java, aceite de Ingwer, aceite de Kobuschia, aceite de saasafrás, aceite de canela del Japón, aceite de la fruta, corteza y de las hojas del *Tetranthera citrata*, aceite de rosa de Alemania, aceite de limetta de América, aceite de mandarina, aceite de naranja, aceite de menta del Japón, aceite de las hojas y gajos del naranjo dulce y del limonero, aceite de cedro, aceite de *Eucaliptus patentinervis*, *E. Stajgeriana*, *E. vitrea*, *Leptosperma flavescens* var. *citratum*, etc.

Su nombre proviene de su intenso olor a limón y es, en efecto, el principal componente aromático del aceite de limón. En él se encuentra en pequeña cantidad (3 a 6 %) y las principales fuentes de citral para el comercio son los aceites de *Backhousia citriodora* con 95 % de citral, de Lemon-grass con 70 - 85 % y de citronela. El citral que se encuentra en estos aceites y los anteriores es una mezcla de dos variedades estereoisómeras llamadas a y b respectivamente. Generalmente el citral a constituye casi siempre la mayor proporción en estos aceites.

De todos los aceites arriba mencionados se puede separar el citral por medio de su combinación bisulfítica que se

obtiene cristalizada y que se purifica por lavado con alcohol y éter y que, por tratamiento con un carbonato alcalino, regenera el citral. Se separa la metil heptenoasa que siempre lleva consigo por destilaciones fraccionadas.

Sintéticamente se obtiene el citral oxidando el geraniol con mezcla crómica; también el alcohol terciario el linalol y el nerol producen este mismo cuerpo por oxidación pues el agente de oxidación, en medio ácido, isomeriza fácilmente el linalol a geraniol y este a citral. El rendimiento es del 30 - 40 %. Se puede también obtener el citral en estado puro por destilación de la sal cálcica del ácido geránico con formiato de calcio, de acuerdo al bien conocido método de preparación de aldehidos.

El citral es un líquido fluido de color amarillo claro, ópticamente inactivo, con penetrante olor a limón, poco soluble en agua y mucho más en alcohol, éter y cloroformo. A presión ordinaria hierve a 228 - 229° descomponiéndose ligeramente. Sus características principales son, de acuerdo a Tiemann y Semmler : (46)

P.E. : 110 - 112° (12 mm); 117 - 119° (20 mm); 120 - 122° (23 mm)  
 $d_{15}^{\circ}$  : 0,8972 ;  $n_D$  : 1,486116 ;  $D_{22}^{\circ}$  : 0,8844

Muestras de citral cuidadosamente purificadas por obtención de los derivados bisulfíticos o hidrosulfónicos, han dado los siguientes valores (Schimmel & Co.)

Citral de aceite de Lemon-grass

P.E. : 110 - 111° (12 mm);  $d_{15}^{\circ}$  : 0,893;  $n_D$  17° : 1,49015

Citral de aceite de limón

P.E. : 92 - 93° (5 mm);  $d_{15}^{\circ}$  : 0,8926;  $n_D$  20° : 1,48853

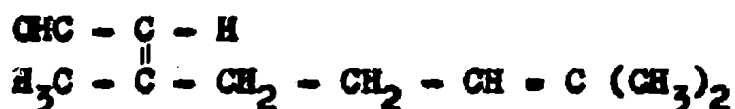
Citral de los frutos de Tetraanthera citrata

$d_{15}^{\circ}$  : 0,8941;  $n_D$  20° : 1,48767

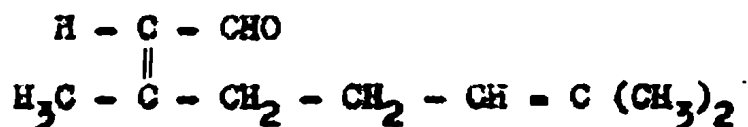
En una muestra preparada por la casa Schimmel & Co., se dan las siguientes características :

$n_{D150}$  : 0,892 a 0,895;  $n_D 20^\circ$  : 1,488 a 1,489; solubilidad :  
1 parte en 7 volúmenes de alcohol al 60 %

Se conocen dos formas geométricas que Fiemana denominó a y b respectivamente :



a



b

El mismo autor dió las siguientes características del a y b citral, pero estas fueron determinadas antes que las relaciones entre el geraniol, el nerol y los respectivos aldehídos fueran exactamente conocidas, por lo cual, deben ser aceptadas con reserva. (47)

a citral

Punto de ebullición a 20 mm	118 a 119°
Peso específico a 20°	0,8898
Índice de refracción	1,4891

b citral

Punto de ebullición a 20 mm	117 a 118°
Peso específico a 20°	0,8888
Índice de refracción	1,49001

El citral obtenido en su forma más pura de los varios aceites esenciales naturales, es una mezcla de citral a y b

que no posee, como es de esperarse, un punto de ebullición fijo y que, con clorhidrato de semicarbasida da, en presencia de acetato de sodio, una semicarbazona de punto de fusión muy variable (130 - 171°). Este hecho fué el que llevó a Tiemann a la conclusión de la existencia de dos formas del citral que después fueron comprobadas al conocer mejor su estructura.

Se obtiene en efecto, una semicarbazona de punto de fusión 164° cuando se agrega a una solución de citral bruto en ácido acético glacial, clorhidrato de semicarbasida sin el agregado, esta vez, del acetato de sodio. De las aguas madres de esta semicarbazona puede obtenerse, en pequeña cantidad, una semicarbazona cuyo punto de fusión es 171°.

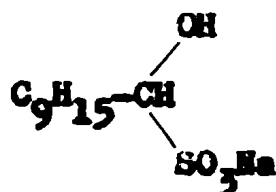
Ambos citrales pueden también obtenerse basándose en la propiedad de que el citral b se condensa menos rápidamente que el a con el ácido cianacético para formar el ácido citrili-des-cianacético. El citral a da un ácido que funde a 122° mientras que el b da uno que funde a 80° pero que es impuro. El compuesto puro obtenido posteriormente funde a 94° - 95°. De este modo se puede separar el citral a del b. El aceite de lemon-grass contiene 73 % de citral a y 8 % solamente de citral b.

Esta diferente afinidad de los dos citrales para con el ácido cianacético explica y confirma las diferentes estructuras que se han dado al citral a y al b respectivamente. Partiendo siempre del geraniol y nerol como compuestos bases para explicar la estructura del citral y, recordando las fórmulas que fueron asignadas a ambos isómeros del citral, podemos explicar la menor reactividad del citral b con el ácido cianacético. En efecto, en la fórmula del citral b el grupo aldehídico se encuentra en posición cis con un radical de estructura relativamente compleja y que ocupa proporcionalmente un lugar considerable. La presencia de este radical constituye un gran impedimento estérico para el intercambio del grupo -CO por el resto del ácido cianacético, mientras que en la fórmula del citral a el grupo alde-

hídrico se encuentra en posición cis con el grupo metilo que no representa un obstáculo mayor. (48)

Las combinaciones bisulfíticas y sulfíticas son de gran importancia por que permiten la obtención del citral de los aceites esenciales y su posterior purificación. El bisulfite de sodio da con el citral tres compuestos distintos, dependiendo de la temperatura y de las condiciones de reacción.

La combinación bisulfítica normal se forma por acción del bisulfite de sodio que contiene un poco de ácido sulfuroso libre obtenido por el agregado de un poco de ácido acético a la solución bisulfítica. La reacción tiene lugar a baja temperatura y el derivado cristalino que se obtiene es difícilmente soluble y no se descompone cuantitativamente por acción del carbonato de sodio o del hidróxido de sodio. La fórmula del compuesto normal es :



Si se deja el compuesto cristalino en presencia de solución bisulfítica en exceso y a temperatura moderada, se disuelve por formación de un compuesto nuevo llamado derivado dihidrodisulfónico inestable o labil :



Si la temperatura se eleva demasiado como consecuencia de la disolución del compuesto cristalino, no se podrá tampoco regenerar citral por acción del HONa pues se habrá formado un derivado dihidrodisulfonado estable :



que se forma por acoplamiento del bisulfite a las dobles ligadu



ras del citral y provocando, al mismo tiempo, separación de una molécula de citral.

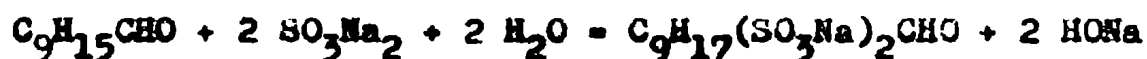
Se obtiene el derivado estable cuando, desleído el compuesto bisulfítico normal en agua, se lo destila en corriente de vapor hasta que se disuelve y se produce el derivado estable. La notable elevación de temperatura provocada por la redisolución de la combinación bisulfítica en contacto con las aguas madres, y la formación del derivado estable no descomponible ni por álcalis, es una reacción característica de las cetonas y aldehidos que tienen el grupo  $-CO$  vecino a una doble ligadura.

Se puede también obtener un derivado monosulfonado del citral si se agita con citral el derivado dihidrodissulfonado



que es fácilmente descompuesto por los álcalis.

El compuesto inestable dihidrodissulfonado puede también originarse por tratamiento del citral con sulfito de sodio en solución acuosa :

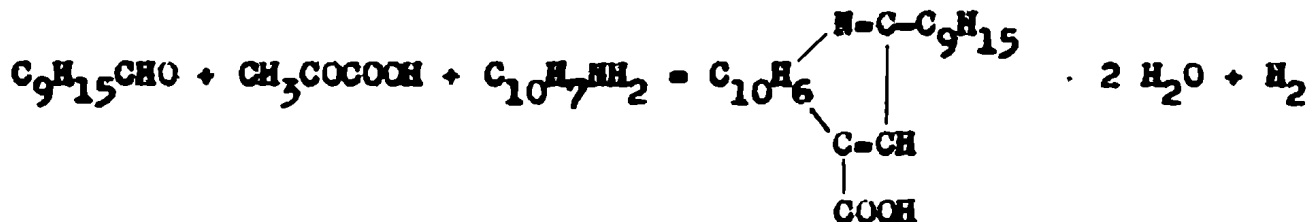


En esta reacción se libera  $HONa$  que, actuando sobre el compuesto disulfonado, genera otra vez citral, es decir, se trata de una reacción reversible. Para evitar la acción del  $HONa$ , se lo suprime por agregado de ácido acético diluido, ácido sulfúrico o una sal ácida tal como bisulfito de sodio o bicarbonato de sodio.

Las combinaciones del citral con hidroxilamina, fenilhidracina y amoníaco, son completamente líquidas de modo que no son de ninguna utilidad en la caracterización del citral; la oxima se transforma, por descomposición del agua por anhídrido acético, en el nitrilo del ácido geránico.

La combinación más importante, desde el punto de vista técnico, y para la cual está destinada la mayor parte del citral que se obtiene en el comercio, es la condensación con la acetona para preparar una cetona, la pseudoionona de fórmula bruta :  $C_{15}H_{20}O$ . Esta se transforma a su vez, por calentamiento con ácido sulfúrico diluido, en la ionona, compuesto isómero de la irona que se encuentra en el aceite de iris y que constituye el principal componente aromático de la esencia de violetas.

La presencia de citral en los aceites esenciales es determinada principalmente por su aroma penetrante. Su determinación es llevada a cabo, principalmente, por medio de las combinaciones bisulfíticas y el citral, de estas regenerado, por condensación con ácido pirúvico y  $\beta$ -naftilamina, forma el ácido  $\alpha$ -citril- $\beta$ -naftocincoínico de acuerdo a Joebner. (49) Este ácido se obtiene en cristales amarillos que funden, de acuerdo a Joebner, a  $197^{\circ}$ . La reacción es la siguiente :



Es necesario hacer notar, sin embargo, que, en presencia de poca cantidad de citral, la descomposición de una parte del ácido pirúvico en acetaldehído, provoca la formación del ácido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -naftocincoínico. Este funde a  $310^{\circ}$  y es menos soluble en alcohol que el ácido visto anteriormente por lo que se lo separa disolviendo el ácido  $\alpha$ -citril- $\beta$ -naftocincoínico en alcohol caliente y recristalizándolo.

Además del citral, otros aldehídos reaccionan de acuerdo a Joebner, dando el compuesto citado. Así, Joebner analizando aceite de limón, encontró junto con el compuesto del citral, el ácido citronelil- $\beta$ -naftocincoínico que funde a  $225^{\circ}$ .

A mas de la combinación anteriormente citada y de

la semicarbazona y ácido citriliden cianacético ya vistos, tenemos las tiosemicarbazonas que funden de 107 a 108° y las semioxamazonas que funden de 190 a 191°.

Otro producto de condensación del citral es el formado con la acetyl acetona dando un compuesto que funde a 46-48°.

Para el reconocimiento del citral, Tiemann recomendó su transformación a pseudo ionona por condensación con acetona y la identificación de la cetona por la semicarbazona; este procedimiento siendo mucho más dificultoso y largo que la obtención del ácido citrilnaftocincoónico, no es por esta razón recomendable. Con relación a estos dos derivados del citral, encontramos también un método de separación del citral, citronelal y metil heptenona.

El citral no puede acetilarse cuantitativamente, mismo disuelto en xilol (1 en 4).

### PURIFICACION DEL CITRAL. (50)

Se utilizó el procedimiento de H. Hibbert y L. Cannon que indica :

Se agita una mezcla de 1750 g de  $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  cristalizado con 625 g de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  y 5 litros de agua a temperatura ambiente durante dos horas o hasta que el carbonato sólido haya desaparecido. Se enfría luego la mezcla sobre hielo a una temperatura de  $5 - 10^\circ$  y se agregan 500 g de citral comercial. Se agita vigorosamente y se deja durante 3 - 4 horas agitando de vez en cuando para que el contacto entre el aceite y la solución sea bien íntimo. Se trata en lo posible de eliminar el aire. Bajo esas condiciones solamente se solubiliza el citral bajo la forma de derivado ácido dihidrodisulfónico. Se agita bien la solución con cerca de 500 cc de éter, se separa el éter y se repite el proceso con el fin de eliminar todas las impurezas no disueltas.

#### Recuperación del citral de la solución.

El citral es muy inestable con respecto a los álcalis puesto que se polimeriza fácilmente. Atento a esto, no es conveniente de tratar toda la solución en una operación si no se tiene equipo adecuado para la inmediata extracción del citral.

Se procede como sigue : a 400 cc de la solución de ácido citriliden dihidrodisulfónico se agregan cerca de 150 cc de éter seguido de un agregado de una solución al 10 % de  $\text{HONa}$  (se agita fuertemente durante este agregado) hasta que la precipitación del aceite es casi completa. Esta operación se lleva a cabo mejor agregando cada vez pequeñas porciones de álcali y agitando la mezcla después de cada agregado hasta que un nuevo agregado produce solamente una débil emulsión aceitosa blanca. La operación debe ser completada en el menor tiempo posible.

La mezcla resultante es agitada vigorosamente en

rante medio minuto, se separa el éter y cualquier traza de álcali es inmediatamente neutralizada por lavado del líquido con unos cc de solución diluida de ácido tartárico y eliminando este último por agitación del líquido con un poco de agua.

Se precipita el citral que todavía queda en la misma muestra de las aguas madres por agregado de éter, luego álcali hasta que la precipitación es completa. Se agita la mezcla, se neutraliza, se lava como antes y los dos extractos etéreos se juntan.

Se repite el proceso con otros 400 cc de solución de ácido citriliden dihidrodissulfónico hasta que el total de la solución ha sido tratada. Se seca la solución etérea con sulfato de sodio, se extrae el éter y el residuo se destila a presión reducida. Con un citral de buena calidad el rendimiento es cerca del 80 %.

Punto de ebullición a 11 mm : 110 - 111°.

Las constantes determinadas del citral así obtenido fueron las siguientes :

densidad a 15° = 0,8937

$n_D$  : 1,4891 a 17°

$\alpha_D$  :  $\pm$  0° a 20°

Punto de ebullición : 94 - 96° a 6 mm

MÉTODOS PARA LA DETERMINACION DE CITRAL  
EN ACEITE ESENCIAL DE LIMON.

Los métodos para la determinación de citral en aceite de limón son los corrientes de determinación de aldehidos adaptados a las circunstancias especiales en que se encuentra el citral en el aceite de referencia.

La primera tentativa para determinar cuantitativamente citral en aceite de limón fué realizada por H. Garnett que reducía los aldehidos a alcoholes con sodio y trataba de dosar estos últimos por acetilación. La reacción no es cuantitativa por lo que el método no sirve.

En 1899 J. Walther presentó un método basado en la formación de oximas y usaba clorhidrato de hidroxilamina. Debido a lo poco exacto del método fué modificado en 1909 por A.H. Bennett y es el método que damos bajo el nombre de Walther-Bennett y recomendado por la Farmacopea Británica.

En 1899 Soldaini y Berte propusieron un método en el cual se utilizaba solución neutra de sulfito de potasio. El método, por varias razones, ha probado ser poco práctico y es mas bien indicado para los aceites de alto contenido de citral.

E. Parry, en 1900 presentó un método basado en la formación del ácido citriliden cianacético descubierto por Tiemann. Este método tampoco demostró ser muy adecuado.

En el año 1904 S. Sadtler propuso un método basado en la reacción del sulfito de sodio neutro con citral. Los resultados no fueron tampoco alentadores. En 1905 Romeo lo modificó pero sin llegar a mejorarlo mucho.

En 1907 P. Rother anunció un método basado en la formación de hidrazona. Usaba fenilhidracina y titulaba esta por retorno con iodo. Los resultados obtenidos no eran mejores que con los demás métodos.

En el mismo año, Bruylants presentó otra técnica que probó, en la práctica, ser demasiado complicada para ser de interés en el laboratorio.

En 1906 Chace publicó un método colorimétrico basado en la formación de soluciones coloreadas por reacción de la fucsina decolorada con los aldehidos.

Hiltner, en 1909, propuso otro método colorimétrico y usaba una solución alcohólica de clorhidrato de  $\alpha$ -fenilendiamina que, con citral, da una coloración amarilla.

En 1912 Kleber publicó su método basado en la formación de hidrazona. Esta técnica fué usada durante mucho tiempo por la firma Schimmel & Co. y luego fué recomendada por la Farmacopea de los Estados Unidos.

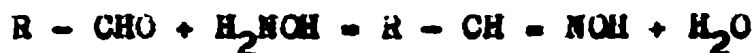
Finalmente en 1927 y 1930 encontramos el método de Bennett-Salamon que usa clorhidrato de hidroxilamina.

En este capítulo damos una descripción de los métodos que han parecido ser los mas indicados para usarse, ya con esencias naturales, ya con esencias concentradas.

Los ensayos fueron realizados con los dos métodos recomendados por las Farmacopeas Americana y Británica y con el método de Bennett-Salamon presentado como fué por el Sub Comité de Aceites Esenciales de Londres en el año 1930.

METODO DE WALTHER - BENNETT (51)

El método se basa en la reacción siguiente :



El procedimiento es originario de Walther y fué ligeramente modificado por Bennett siendo aprobado por la Farmacopea Británica como método oficial para la determinación de citral en aceite de limón. Se procede de la siguiente manera :

En un balón de 400 cc se mezclan 20 cc de aceite de limón con 20 cc de solución N/2 alcohólica de clorhidrato de hidroxilamina (en alcohol al 80 %), 8 cc de solución N de potasa alcohólica y se agregan 20 cc de alcohol absoluto libre de aldehydos. Se calienta suavemente la mezcla con un refrigerante a reflujo durante  $\frac{1}{2}$  hora, se deja enfriar y se lava cuidadosamente el refrigerante con agua destilada que va a caer en el balón. Después de lavado el refrigerante, se separa el balón de aquel y se le agrega agua destilada hasta llevar el volumen a 250 cc. Se neutraliza el ClH aún presente, que pertenece al ClH.NH<sub>2</sub>OH no descompuesto, con potasa alcohólica N/2 usando fenolftaleína como indicador. La hidroxilamina en exceso, que no se ha combinado con el aldehido, se titula con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/2 usando unas gotas de solución muy diluida de metil-orange. Como el punto final de esta titulación no es muy neta, se puede colocar unas gotas de la solución de metil-orange sobre una superficie blanca (una baldosa) y, mezclándolas con gotas de la solución que se titula, se apreciará mejor el viraje.

Paralelamente se efectúa un ensayo en blanco, realizando exactamente las mismas operaciones pero omitiendo de poner el aceite de limón. La diferencia de cc de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/2 usados en los dos ensayos, representa el número de cc de ácido N/2 que neutralizaron la hidroxilamina absorbida por el aldehido y estos cc, multiplicados por 0,076 dan el citral en gramos en 20 cc del aceite. Conociendo el peso específico del aceite, se puede calcu-



lar el porcentaje en peso.

El procedimiento da resultados un poco bajos, hasta 5 y 10 % más bajos que el verdadero contenido de aldehído. Pero en el caso de aceites que solo contienen una pequeña cantidad de citral, como en el caso del aceite de limón, no es de gran importancia y Bennett examinó aceites de procedencia diversa en los cuales el contenido en citral oscilaba entre 4,3 a 5,2 %, lo que es muy satisfactorio.

Schimmel & Co. (52) hicieron ensayos para verificar la bondad del método de Bennett. Dosaron citral puro preparado por ellos a partir de aceite de limón y que, dosado con el método del sulfito neutro daba 99 %. Por el método de Bennett se obtuvo 88 % a 93 % lo que da un valor de más o menos 10 % más bajo. Dosaron también el citral que quedaba en terpenos extraídos de aceite de limón, así como de esencias comunes de limón y agregaron a ambos, cantidades conocidas de citral puro. En ambos casos, el título obtenido acusa una disminución de 10 % sobre las cifras calculadas.

#### Terpenos de esencia de limón

porcentaje de citral 0,25 % + 5 % de citral, da 4,85 % = 4,6 %  
en vez de 5 %

porcentaje de citral 0,6 % + 5 % de citral, da 5,2 % = 4,6 %  
en vez de 5 %

porcentaje de citral 1,2 % + 5 % de citral, da 5,5 % = 4,3 %  
en vez de 5 %

#### Aceite de limón

porcentaje de citral 3,9 % + 3 % de citral, da 6,5 % = 2,6 %  
en vez de 3 %

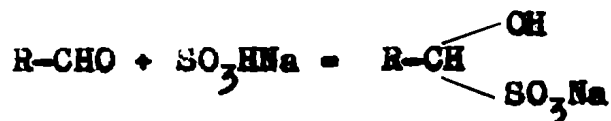
porcentaje de citral 4 % + 4,4 % de citral, da 7,8 % = 3,8 %  
en vez de 4,4 %

De acuerdo a Bennett y Donovan (53) el punto fi-

nal de la titulación con fenolftaleína es poco neto debido a que la hidroxilamina del comercio contiene, a menudo, impurezas. Se puede mejorar la observación del punto final volviendo a cristalizar la hidroxilamina en agua. Durante la neutralización con  $\text{HONa}$  hay que agregar el álcali con cuidado, so pena de producir un gran exceso local del mismo. También, mismo si hay pequeño exceso de álcali, debe evitarse la agitación vigorosa pues se producen pérdidas de hidroxilamina.

METODO DEL BISULFITO. (54)

Es indicado y exacto para dosar citral en aceites concentrados o destilados. Está basado en la reacción general :



En un frasco de 150 a 200 cc de capacidad que tiene un largo tubo graduado en décimas de cc, se vierten 5 a 10 cc del aceite exactamente medidos. Se agrega un volumen aproximadamente igual de solución caliente al 35 % de  $\text{SO}_3\text{HNa}$ , agitando el todo durante unos minutos y luego se pone sobre un baño de maría hirviendo. Se agregan pequeñas cantidades de solución de bisulfito y se agita vigorosamente sobre el baño de maría hasta que el compuesto sólido primeramente formado, es disuelto completamente y que la capa aceitosa del residuo no absorbido, sube a la superficie. Se agrega más solución bisulfitica hasta que el aceite no absorbido sube por el tubo graduado. Se deja enfriar y se lee el volumen. La temperatura a la cual el aceite se mide, y a la cual se mide también el residuo, debe ser la misma. Con el fin de hacer subir en el tubo todas las gotas de aceite que puedan quedar adheridas a las paredes del balón, se puede insuflar aire por el tubo lateral, que llevará consigo las gotas de aceite hasta colocarlas en el tubo graduado. Se deja en reposo para que la capa de aceite sea clara y se pueda efectuar la lectura con exactitud. Estas lecturas dan solamente porcentajes en volumen luego, para determinar el porcentaje en peso es necesario conocer el peso específico del aceite y del residuo no absorbido. Para esto se toma como término medio 0,859 como peso específico del aceite de limón. Es aconsejable de emplear más o menos una hora en el agregado de bisulfito; cuando el aceite contiene mucha sustancia resinosa, se calienta al baño

de maría durante varias horas.

Este método dá buenos resultados cuando se trata de aceites con elevado porcentaje de citral, como ser el aceite de lemon-grass pero con el aceite de limón, los datos obtenidos no son seguros. Entre otros inconvenientes, este método tiene la desventaja de que no hay indicación definida acerca de cuando el aldehído ha sido completamente absorbido por la solución bisulfúrica y que además en el límite entre la capa aceitosa y la solución acuosa, en el tubo graduado, se forma generalmente una zona turbia que hace la lectura dificultosa.

METODO DEL ACIDO CIANACETICO. (55)

Para determinar el citral por este método es necesario concentrar primero el aceite de limón destilando cerca del 85 % de los terpenos a una presión de 12 - 13 mm. El destilado contiene todavía solo meras trazas de citral. De 200 cc de aceite se obtienen así 25 cc de residuo concentrado determinándose su peso específico. La medición del peso específico de esta porción y del volumen (10 cc) a utilizar, deben ser hechos anotándose la temperatura. Se agita luego 10 cc de este líquido con una solución de aproximadamente 5 g de ácido cianacético en 30 g de solución de  $\text{NaOH}$  al 15 %. Se realiza esta operación en un pequeño frasco de absorción con un cuello largo y graduado. La porción aldehídica del aceite se disuelve en el líquido acuoso alcalino, mientras que la parte no aldehídica, que es más liviana, queda en la parte superior. Se mide la porción no absorbida del aceite (la parte no aldehídica) que se ha hecho pasar al cuello graduado cuidando de hacerlo a la misma temperatura que al medir los 10 cc del residuo de la destilación. La lectura se resta de los 10 cc y esta diferencia se relaciona con los 200 cc usados y luego, conociendo el peso específico del citral (0,897) se determina su contenido en por ciento. El peso específico del citral es tan próximo al del aceite concentrado que pueden ser tomados como idénticos. El ácido cianacético debe ser siempre bien fresco pues varía por estacionamiento y dá entonces resultados falsos.

Parry dice que ha obtenido buenos resultados con este método trabajando con mezclas de contenido conocido de citral y esto ha sido confirmado por Schimmel & Co., pero hay cierta dificultad en efectuar la lectura pues la superficie de separación entre la parte no absorbida y la absorbida no es neta. Parry dice que se puede evitar completamente esta dificultad arrastrando el citral del residuo de destilación con vapor y operando

con el resto del destilado e con el producto de arrastre.

METODO DEL SULFITO NEUTRO. (56)

METODO DE SADLER.

Está basado en una observación de Tiemann el cual ha demostrado que el citral, agitado con una solución neutra de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ , da lugar al ácido citraldihidrodisulfónico con separación de  $\text{HONa}$



Se dosa el  $\text{HONa}$  que se libera con  $\text{ClH N/2}$  y conocido ese, se puede calcular la cantidad de citral contenida en la esencia.

Se toman 5 a 10 g de aceite de limón del cual se han neutralizado los ácidos libres con solución de  $\text{HONa N/2}$ . Se agrega al aceite 5 veces su peso de solución de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  al 20 % que ha sido neutralizado previamente con  $\text{ClH N/2}$  sobre baño de maría y habiende usado unas gotas de fenolftaleína como indicador. La mezcla es calentada sobre un baño de maría hirviendo agitando de cuando en cuando y se neutraliza el  $\text{HONa}$  que se forma con  $\text{ClH N/2}$ . La reacción estará terminada en cuanto la solución permanece neutra, lo cual exige cerca de media hora. De la cantidad de  $\text{ClH N/2}$  usada se calcula la cantidad de  $\text{HONa}$  que se ha formado en la reacción y de allí se deduce la cantidad de citral mediante la siguiente fórmula :

$$\frac{3.6 \times a}{g}$$

en donde  $a$  es el número de cc de  $\text{ClH N/2}$  usados y  $g$  el peso en gramos de la esencia que se analiza.

El punto final de la reacción es tan poco nsto, que no se llega, generalmente, a resultados concordantes. Al neutralizar el  $\text{HONa}$  con  $\text{ClH}$  usando fenolftaleína, el color rojo que

aparece por formación de  $\text{HONa}$ , pasa gradualmente a un rosa pálido y es muy difícil de determinar que tono debe adoptarse como fin de reacción. No se debe, sin embargo, titular hasta decoloración completa de la solución pues sino se obtendrían resultados demasiado altos en varias unidades de por ciento.

Además (57) se encontró que el álcali formado debe ser neutralizado inmediatamente pues a la temperatura del agua hirviendo ataca el compuesto sulfítico regenerando citral. El punto final es incierto debido a la disociación del sulfito en solución. Por eso la neutralización final debe ser hecha en frío y se puede aumentar la sensibilidad del punto final de la titulación por agregado de  $\text{ClNa}$  a la solución.

Sin embargo este método no es indicado para aceites que contengan poco citral como por ejemplo el aceite de limón. Burgess y Child (58) propusieron efectuar previamente una concentración de los aldehídos por destilación fraccionada a presión reducida separando, así, los hidrocarburos (terpenos). Se ponen en un balón de destilación con tres bolas en el cuello, 100 cc del aceite a analizar, se cierra con un corcho y un termómetro. Se conecta a un refrigerante y a continuación se puede colocar un aparato de Brühl para destilar a baja presión. Se recibe el destilado en dos frascos, uno graduado a 10 cc y el otro a 80 cc. Se hace el vacío y se debe obtener una presión de no más de 15 mm. Se calienta ligeramente el balón de destilación en un baño de aceite y se destilan 10 cc en el primer receptáculo. Se cambian luego los recipientes y se recibe lo que sigue destilando en el otro vaso hasta los 80 cc. Se restablece la presión atmosférica y el aceite residual en el balón se arrastra con vapor obteniéndose así el aceite deterpenado es decir que se obtienen por este arrastre, los aldehídos y otros compuestos oxigenados. Se mide cuidadosamente el volumen de esta fracción y se determinan los poderes rotatorios y los índices de refracción de las 3 porciones, después de lo cual, se dosan los aldehídos en una porción alícuota de la tercera fracción por el método del sulfito neutro



e del bisulfito.

Por ejemplo, suponiendo que se hubiesen obtenido 7 cc de la tercera fracción de una muestra de aceite de limón y, que de 5 cc, 2,1 cc hubiesen sido absorbidos en la determinación del aldehído, el porcentaje de citral en el aceite de limón sería :

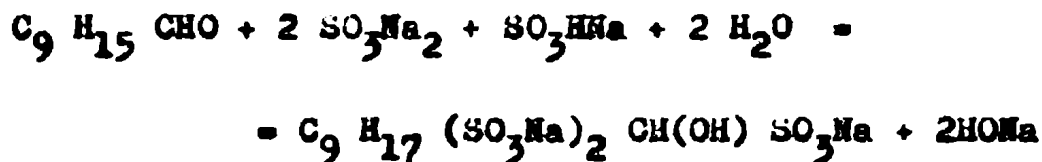
$$\frac{2.1 \times 20 \times 7}{100} = 2.9 \%$$

Los resultados obtenidos por este método son un poco bajos debido probablemente a que los aldehídos destilan en parte con los terpenos.

METODO DE ROMEO. (59)

Este método es muy parecido al de Sadtler pero adolece del mismo defecto y es que no se puede llevar a cabo una titulación exacta. Realizando el ensayo de acuerdo a las indicaciones del autor, no ha sido posible, hasta ahora, de determinar el título exacto de la solución.

El método se basa en el hecho, observado por el mismo autor, que cuando el citral se pone en contacto con una solución conteniendo sulfito neutro y bisulfito de sodio o de potasio, se forma un derivado trisulfónico del citral según la siguiente ecuación :



Las dos moléculas de HONa puestas en libertad neutralizan otras dos moléculas de bisulfito según la ecuación



Así con una molécula de citral vienen neutralizadas 3 moléculas de bisulfito correspondientes a 3 equivalentes ácidos, luego, titulando la acidez de un mismo volumen de solución de sulfito y bisulfito, antes y después de la reacción con el citral, se puede calcular exactamente la cantidad de citral que ha reaccionado.

En un balón de 1.500 cc se disuelven 400 g de  $SO_3Na_2$  cristalizado en 1.000 cc de agua y se agregan 160 cc de solución saturada de  $SO_3HNa$ . Se guarda el balón un par de horas sobre un baño de maría hirviendo y luego se deja enfriar. Se titulan 25 cc de la solución así preparada con solución N/2 de HOK usando como indicador fenolftaleína en solución alcohólica al 3 %.

Se anota el número de cc de HOK N/2 usados.

En un matraz de 250 cc de capacidad se pesan exactamente 5 cc de esencia, se agregan algunas gotas de fenolftaleína y se neutraliza la acidez del aceite (ácidos libres) con HOK N/2 (basta una o dos gotas), se agregan entonces 25 cc de la solución de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{SO}_3\text{HNa}$ , se pone el matraz destapado sobre el baño de maría hirviente y después de haberse dejado enfriar, se cierra y se continúa a calentar moderadamente durante 45 minutos, agitando continuamente. Después de enfriado, se titula la acidez excedente con solución N/2 de HOK. De la disminución  $d$  de acidez observada, o sea de la diferencia entre el número de cc de potasa N/2 usados en la primera titulación y el de la segunda, se calcula el porcentaje de citral en la esencia mediante la fórmula

$$\text{citral } \% = \frac{d \times 2.533}{p}$$

en donde  $p$  representa el peso de la esencia empleada.

Se han hecho ensayos con este método con citral puro, mezclas de citral y xilol y aceites esenciales (comunes y deterpenados) de contenido conocido de citral. Los resultados obtenidos por el autor del método concuerdan bien entre sí. R.O. Brooks emplea, en lugar de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ , una solución neutra de  $\text{SO}_3\text{HK}$  pero, mismo con este artificio, el defecto del método siempre subsiste.

METODO DE BRUYLANTS. (60)

Se aplica especialmente al aceite de limón pues como la reacción es sensible a todos los aldehidos, si en el aceite de limón hubiese mucha cantidad de aldehidos otros que el citral, la experiencia no sería posible.

Se basa en el hecho que, después de agregar  $S(NH_4)_2$  a sangre desfibrinada, en presencia de una pequeña cantidad de aldehido, las dos líneas de absorción de la oxihemoglobina, disminuyen en intensidad hasta que aparece una tercera línea entre ellas que se vuelve cada vez más distinta y que, finalmente, es tan intensa como las otras líneas.

Para la ejecución del método son necesarios los siguientes instrumentos y reactivos :

- 1) Un espectrofotómetro de d'Arsonval, cuyo campo de observación está dividido en dos partes iguales, una arriba de la otra, a los efectos de hacer observaciones comparativas. Los correspondientes recipientes como ser buretas, pipetas y tubos de ensayos.
- 2) Una solución, recién preparada, de sangre desfibrinada al 3 %, obtenida de sangre de cerdo que muestre las dos rayas características de la oxihemoglobina en el espectroscopio.
- 3) Una solución de  $S(NH_4)_2$  que debe ser preparada de manera especial para obtener el efecto deseado. (Se satura un cierto volumen de  $NH_3$  con  $SH_2$  gaseoso, se mezcla con un volumen ligeramente mayor de  $NH_3$  y el sulfuro así obtenido se expone a la luz durante unos días).
- 4) Soluciones comparativas con cierto contenido de citral. Están constituidas por aceites libres de citral a los cuales se ha agregado 3 - 4 y 5 % de citral puro.
- 5) Alcohol de 94 % libre de aldehidos por ebullición con HOK y clorhidrato de *m*-fenilendiamina.

Antes de efectuar la determinación definitiva se hacen ensayos para establecer el contenido aproximado de citral en las muestras. Se mezclan, en exactamente las mismas condiciones de observación, muestras de 9 cc de la solución de sangre con 1 cc de la solución de  $S(NH_4)_2$  y luego, sin agitar, se agrega simultáneamente y con cuidado, la solución del aceite que se examina y la solución del citral al 5 % de comparación. Ambas soluciones son preparadas de tal manera que, para 1 cc del aceite que contiene el aldehído se usan 5 cc de alcohol. Al principio se agrega 0,15 cc de cada solución, luego se agitan los frascos durante medio minuto. Después de separarse las porciones insolubles, se saca la capa inferior mediante una pipeta y se llena con su contenido el recipiente del espectroscopio. Si la operación ha sido realizada con celeridad suficiente, se pueden observar las líneas de absorción de la oxihemoglobina en ambos campos; luego aparece la línea central como primera fase de la reacción y, la aparición será simultánea en ambos campos, si las cantidades de aldehído son iguales en ambas soluciones. Si este no es el caso, se aumenta o disminuye la cantidad de solución alcohólica del aceite en 1/100 de cc, mientras que la cantidad de la solución, cuyo contenido de citral quiere conocerse, queda invariable.

Después de 5 a 6 ensayos, se puede determinar aproximadamente el contenido en aldehído de la muestra. En la determinación exacta que se hace a continuación, la operación se efectúa con una solución de comparación cuyo contenido de aldehído se aproxima lo más posible al del aceite en examen. Si este contiene menos de 5 %, de aldehídos, se empleará la solución de comparación con 3 - 4 % de citral. Si contiene más de 5 %, se usará la solución con 5 % de citral y se dará por terminada la operación, como en casos anteriores, cuando las líneas centrales aparecen simultáneamente. Los resultados son muy exactos y el método es muy interesante desde el punto de vista teórico pero es demasiado complicado para operaciones de rutina.

METODO DE KLEBER. (61)

Se basa en la reacción de la fenilhidrazina con el aldehído para dar la hidrazona.



La fenilhidrazina puede ser titulada exactamente con ácidos minerales usando etilorange como indicador.

La solución de fenilhidrazina se deteriora muy pronto y es mejor prepararla fresca cada vez que se quiere usar; no debe emplearse nunca una solución preparada con una anticipación mayor de 24 horas. Se puede, si esto fuera necesario, destilar antes la fenilhidrazina al vacío.

De acuerdo a las modificaciones hechas por Schimmel & Co., el método es el siguiente : Se pesan exactamente cerca de 2 g del aceite y se pone en un recipiente de 50 cc que tenga un tapón de vidrio. Se mezclan con 10 cc de una solución alcohólica recién preparada de fenilhidrazina al 2 % y se deja en reposo durante una hora. Se agregan 20 cc de  $ClH$  N/10 y se mezclan los líquidos por suave agitación rotatoria. Después del agregado de 10 cc de benceno, se agita vigorosamente y se transfiere a una ampolla de decantación. Después de un cierto tiempo de reposo se separa una capa ácida de aproximadamente 30 cc que queda en la parte inferior. Se separan estos 30 cc y se filtran, y se titulan 20 cc de estos con  $HOK$  N/10 usando 10 gotas de solución de etilorange ( 1 en 2000) y agregando álcali hasta aparición de un color amarillo bien marcado. Se calcula la cantidad de cc de  $HOK$  N/10 que hubieran sido necesarios para los 30 cc del filtrado. Para controlar el título de la solución de fenilhidrazina, se hace un ensayo en blanco en las mismas condiciones pero sin la esencia.

Si para 30 cc de filtrado se usaron  $a$  cc de  $HOK$  N/10 y en el ensayo en blanco se usaron  $b$  cc, la cantidad de ci-

tral contenida en el aceite pesado (g gramos), es equivalente a a-b cc de solución N/10 de HOK. Ya que 1 cc de solución N/10 HOK corresponde a 0,0152 g de citral, el porcentaje de citral estará dado por la siguiente fórmula :

$$\frac{(a - b) \times 1.52}{g}$$

La agitación con benceno tiene por finalidad aclarar la solución que se enturbia por el agregado del ClH. Así se puede reconocer mejor la decoloración de la solución en el momento de la titulación.

En el cuadro siguiente están reunidos los resultados obtenidos en mezclas de contenido conocido de citral y permiten apreciar la exactitud del método :

	contenido de la solución			
	2 %	4 %	6 %	7,3 %
Mallado	2,4	4,1	6,2	6,9
"	2,0	4,0	5,9	7,0
"	-	3,9	6,0	7,1

Los ensayos fueron llevados a cabo siguiendo la recomendación del "Methods of Analysis of Ass. Off. Agric. Chem. Ed. 1935, pag. 313" que indica de lavar el aceite que queda en la ampolla de decantación con agua y agregar estos lavados a la solución alcohólica.

**METODO FUNDADO EN LA ACCION DE LA HIDROXILAMINA (BENNETT-SALAMON)**  
**PRESENTADO POR EL SUB COMITE DE ACEITES**  
**ESENCIALES DE LONDRES. (62)**

El Sub Comité de Aceites Esenciales ha encontrado que el método oficial de la Farmacopea Británica de 1914 para la determinación de citral en aceite de limón es objetable debido a las grandes variaciones obtenidas en los resultados.

Como consecuencia de los numerosos experimentos llevados a cabo, el Sub Comité recomienda, por unanimidad, el método descrito a continuación. Para obtener un punto final en la titulación razonablemente exacto, hay que cuidar muy especialmente las proporciones relativas de las sustancias reaccionantes.

Se requieren las siguientes soluciones :

Solución indicadora : una solución al 0,2 % de metil orange puro en alcohol al 60 %.

Potasa alcohólica N/2 : se prepara con alcohol puro al 60 % (en volumen) y se controla con solución N/2 de ClH usando metil orange como indicador y vertiendo el álcali en el ácido hasta completo viraje.

Clorhidrato de hidroxilamina N/2 : se disuelven 3,475 g de clorhidrato de hidroxilamina pura en 95 cc de alcohol puro de 60 % en volumen; se agregan 10 gotas de la solución indicadora y se lleva a completa coloración amarilla por agregado de la solución de potasa alcohólica N/2 y se lleva a 100 cc con alcohol al 60 % en volumen.

**Procedimiento.**

En un tubo de cerca de 150 mm de largo por 25 mm de diámetro, con tapón, se pesan exactamente cerca de 10 g de aceite; se agregan 7 cc de la solución N/2 de clorhidrato de hi-



droxilamina y 1 gota del indicador, se agita y se titula con la solución de potasa alcohólica hasta que el color rojo cambia a amarillo. Se continúa la agitación y la titulación hasta que el color amarillo bien marcado del indicador sea permanente en la capa inferior después de haber agitado vigorosamente durante 2 minutos y luego de haberlo dejado en reposo para que se separen las dos capas. La reacción es mas bien lenta hacia su terminación pero generalmente debe estar completada en 15 minutos. El líquido así titulado, mas un ligero exceso de potasa alcohólica ( 1 a 2 gotas ), puede ser usado como testigo para una determinación posterior. El número de cc de potasa alcohólica N/2 usados, multiplicados por el factor de corrección 1,008, por el factor 0,076 para citral y por 100 y dividido por el peso del aceite usado, dará el porcentaje de aldehidos, calculados en citral.

El factor de corrección es necesario debido al hecho que el punto final de la titulación, realizada en la forma indicada mas arriba, tiene lugar a un pH diferente del que tiene el clorhidrato de hidroxilamina neutro.

El volumen de la solución de clorhidrato de hidroxilamina N/2 usado varía de acuerdo a la cantidad de citral contenido en el aceite; el exceso de solución de clorhidrato de hidroxilamina sobre la potasa alcohólica necesaria para la titulación debe ser de 1 a 2 cc en todos los casos.

Los tres métodos usados presentan un inconveniente serio que era interesante salvar. Las soluciones que se obtienen y que deben ser tituladas son generalmente coloreadas teniendo todas ellas una tonalidad amarilla que es mas o menos pronunciada dependiendo de la coloración de la esencia que se analiza. Este hecho dificulta en grado sumo la apreciación exacta del viraje del indicador en el punto final y representa un factor personal que puede ser mas o menos suprimido una vez que el operador se ha familiarizado con las distintas coloraciones que adopta el indicador en la titulación.

Esto implica pérdida de tiempo y una cierta incertidumbre en los resultados que pueden obtenerse con errores grandes cuyo ámbito depende de la habilidad de la persona que realiza el análisis a reconocer el punto final.

Analizadas estas circunstancias, se intentó hacer uso del electrodo de vidrio para remediar este inconveniente y los resultados prueban que el procedimiento es útil y que se adapta al medio en el cual deben realizarse los análisis.

## TITULACIONES POTENCIOMETRICAS.

### Descripción del electrodo y aparato usados.

Al alcanzar el punto final, en el transcurso de una titulación, algunas propiedades físico-químicas de la solución que se titula, cambian mas o menos bruscamente. La potenciometría se vale justamente de estos cambios que, en el caso particular que nos interesa, están representados por una variación brusca del potencial de la solución.

Es evidente que, para la medición de esta variación de potencial, usemos un electrodo que responde al cambio de concentración iónica de la solución durante la titulación y que mide el potencial después de adiciones sucesivas de reactivo.

La medición de esta variación de potencial se hace determinando el potencial o fuerza electro motriz de una pila constituida por dos medios elementos, uno de ellos de potencial conocido denominado electrodo de referencia y el otro formado por el líquido cuyo pH queremos establecer o que deseamos titular, puesto en contacto con un cuerpo o substancia sensible a los iones hidrógeno, de modo que se produzca un potencial dependiente de la concentración de aquellos.

En este caso fué usado el electrodo de vidrio por prestarse especialmente bien a los fines perseguidos. En efecto, las soluciones a titular eran alcohólicas o constituidas por mezclas de terpenos, sesquiterpenos, alcohol y agua y la mayoría de las veces constituyendo emulsiones.

Entre todas las ventajas presentadas por el electrodo de vidrio podemos citar el hecho de que puede ser usado en soluciones turbias, coloreadas, coloidales, emulsiones y otros tipos de sistemas heterogéneos. Funciona exactamente entre pH 0 a 10 en soluciones acuosas y alcanza el equilibrio inmediatamente

lo que permite hacer mediciones de pH con gran rapidez. (63)

En 1930 Mac Innes y Dole encontraron el mejor vidrio para determinaciones de pH. Este vidrio fué llamado Corning 015 y es el empleado en la confección de los electrodos usados en las experiencias. La forma de estos electrodos es la de una ampolla, cuya esfera, de 2 a 3 cm de diámetro, es la parte activa construída con el vidrio especial, mientras que el cuello es de vidrio común. El interior del electrodo está lleno con un buffer y además tiene un electrodo auxiliar que puede ser de ClAg o de quinhidrona que mide el potencial producido en la pared interna del vidrio. El electrodo de referencia usado, que constituye la otra media pila, es de calomel. En una pila así constituída la resistencia interna es del orden de 0 - 100 mega Ohms y de allí surge la necesidad de emplear galvanómetros de gran sensibilidad, si se opera con un potenciómetro de tipo corriente. Además, si se produce pasaje de corriente a través de la pila, el electrodo de vidrio se polariza.

Con el voltímetro utilizado se salvan estos dos inconvenientes. El aparato usado ha sido construído por R. Vanossi y D. Bengolea (65) con las modificaciones necesarias para emplear la válvula doble triodo 53 alimentada con la corriente alterna de la red. (66)

El aparato permite trabajar con una aproximación de 0,5 mV (aproximadamente 0,01 de pH) operando por oposición.

Con el fin de evitar errores debidos a las asimetrías del electrodo de vidrio, de la válvula y del condensador, se calibró siempre el voltímetro, antes de las determinaciones, por medio de una serie de soluciones buffer de pH exactamente conocidos.

Obtenidas las variaciones de pH en el curso de las titulaciones, y con el objeto de determinar con mayor exactitud el punto final de las mismas, se determinaron las relaciones

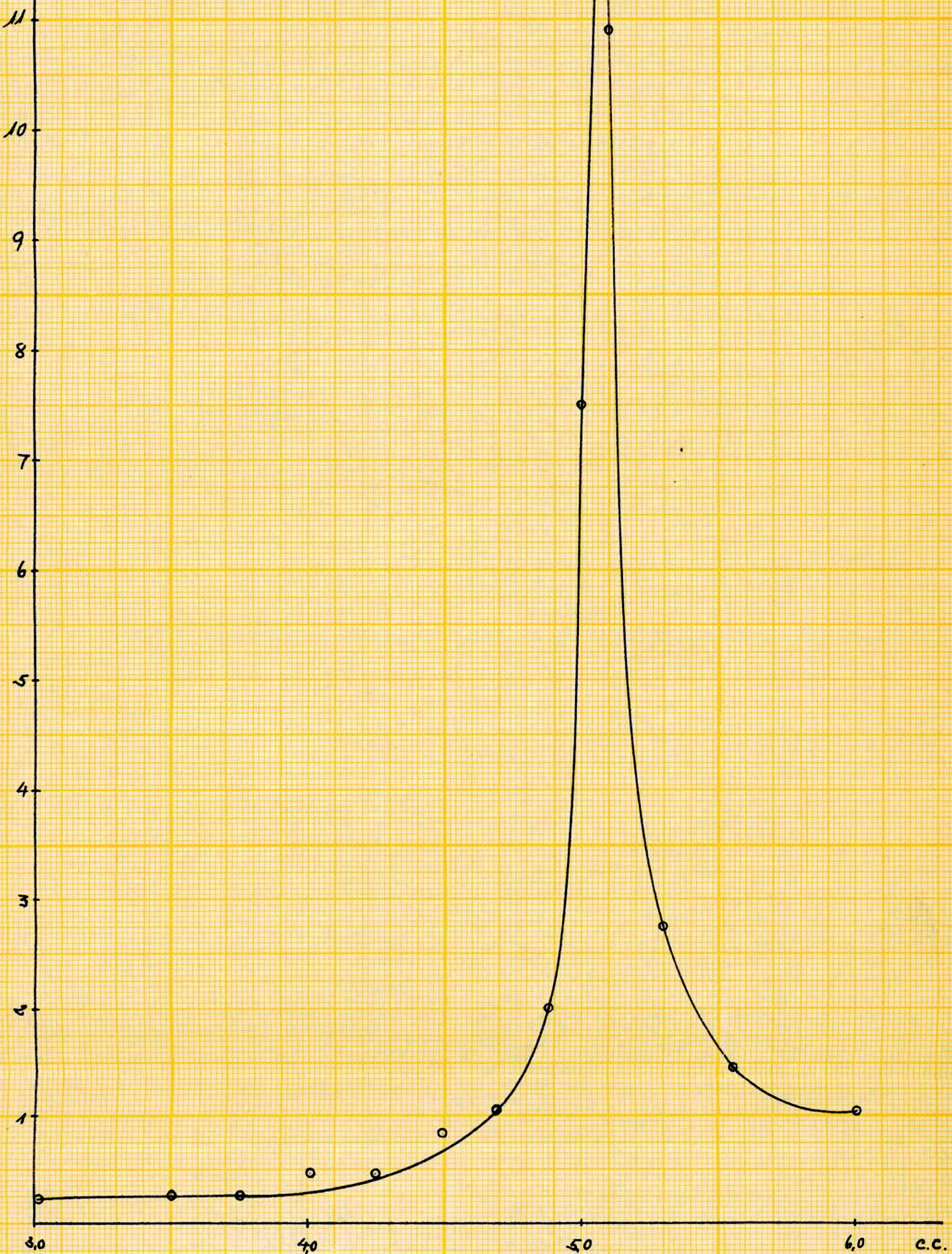
$\Delta \text{pH} / \Delta v$  que, con los volúmenes de reactivo usados, consignados en las abscisas, nos dieron un gráfico en el cual hemos determinado el punto de equilibrio de las titulaciones.

A pesar de trabajar con soluciones alcohólicas (67), los resultados han sido satisfactorios como puede comprobarse en los gráficos obtenidos que muestran curvas perfectamente normales.



Método de Bennett-Selamon

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} \mu$$



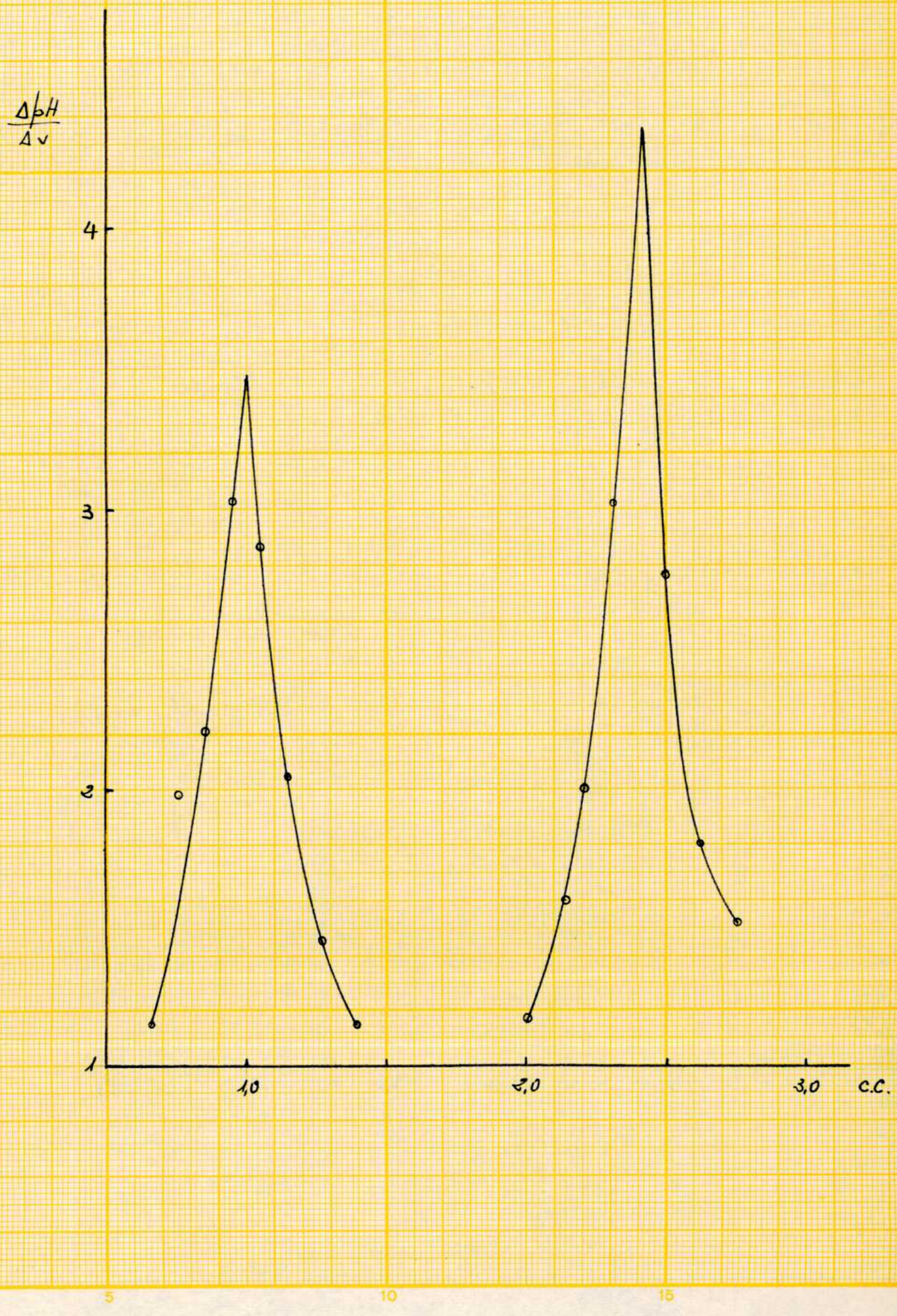
5

10

15



Método de Kleber





RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS DE DETERMINACION DE  
CITRAL EMPLEADOS.

Hemos visto anteriormente que nos hemos limitado a la comparación de los métodos recomendados por las Farmacopeas de los Estados Unidos y Británica y al método de Bennett-Salamon indicado por el Sub Comité de Aceites Esenciales de Londres.

Con los métodos de la Farmacopea de Estados Unidos y de Bennett-Salamon los ensayos fueron practicados con soluciones alcohólicas de citral, soluciones de citral en xilol y soluciones de citral en terpenos de limón en los cuales se había previamente determinado el contenido de aldehidos.

Con el método de la Farmacopea Británica se hicieron ensayos con soluciones alcohólicas de citral pero los resultados fueron tan poco satisfactorios, que se optó por abandonar este método.

El citral utilizado fué obtenido en el comercio y purificado de acuerdo al método ya descripto. Provenía de aceite de lemon-grass y las constantes del citral puro así obtenido han sido ya consignadas.

Los resultados son los siguientes :



METODO DE KLEBER.

	% citral	resultados obtenidos		error relativo	
		Con indicador	Potenciometría	Indicador	Potenciometría
Soluciones alcohólicas de citral.	3,8	3,2	3,5	15,7%	7,9%
	4,1	2,9	4,0	29,3	2,5
	3,9	3,8	4,2	2,6	7,7
Soluciones de citral en xilol.	4,4	3,5	3,3	20,5	25,0
	4,1	3,1	3,1	24,4	24,4
	4,1	3,2	2,9	22,0	29,3

	% citral	resultados obtenidos	
		Con indicador	Potenciometría
Determinación de citral en terpenos.		1,7 1,3 1,2 promedio: 1,4	1,0 1,2 1,1 promedio: 1,1
Soluciones de citral en terpenos.	4,1 3,8 3,9	5,4 5,0 5,4	5,1 5,1 5,1

Tomando como valor más probable 1,1 % el contenido de citral ya existente en los terpenos usados, y agregando esta cantidad al citral agregado, podemos comparar los resultados :

	result. obt.	error relativo %
Ind. $4,1 + 1,1 = 5,2$ Pot. $4,1 + 1,1 = 5,2$	5,4 5,1	3,8 2,0
Ind. $3,8 + 1,1 = 4,9$ Pot. $3,8 + 1,1 = 4,9$	5,0 5,1	2,0 4,0
Ind. $3,9 + 1,1 = 5,0$ Pot. $3,9 + 1,1 = 5,0$	5,4 5,1	8,0 2,0

METODO DE BRUNETT-SALAMON.

	% citrai	resultado	error relativo
Soluciones alcohólicas de citrai.	3,84	3,85	0,26 %
	3,91	3,83	2,05
	3,84	3,80	1,05
Soluciones de citrai en xilel.	.		
	3,92	3,81	2,81
	3,91	3,82	2,31
	3,86	3,75	2,85

	% citrál	resultado %
Determinación de citral en terpenos.		0,99 1,02 0,94 promedio : 0,98 %
Soluciones de citral en terpenos.	3,04 3,18 3,27	3,96 4,04 4,20

Tomando el valor promedio 0,98 % como cantidad de citral ya existente en los terpenos usados y agregando esta cantidad al citral agregado, comparamos los resultados :

	result. obt.	error relativo %
$3,04 + 0,98 = 4,02$	3,96	1,50
$3,18 + 0,98 = 4,16$	4,04	2,89
$3,27 + 0,98 = 4,25$	4,20	1,18

METODO DE WALTHER BENNETT.

	% citral	resultados obtenidos		error	relativo
		Con indicador	Potenciometría	Indicador	Potenciometría
Soluciones alcohólicas de citral.	5,9	4,6	4,2	22,0%	28,8 %
	3,9	2,8	2,6	28,2	33,4
	4,0	2,9	3,1	27,5	22,5
	4,0	3,2	2,9	20,0	27,5
	4,2	3,1	2,9	26,2	31,0
	4,1	3,1	2,9	25,0	30,0
	4,2	3,2	3,2	24,0	24,0

## C A P I T U L O    I V

### Conclusiones.

Referente al estudio realizado con las esencias de limón, las conclusiones a que llevan el presente trabajo, han sido ya anunciadas en el capítulo correspondiente. (Pág. 58).

Nos limitaremos aquí a hacer la crítica del estudio comparativo realizado sobre los métodos para la determinación de citral en esencia de limón.

De los tres métodos cotejados, y en base a los datos obtenidos, hemos abandonado el método de Walther - Bennett o sea el recomendado por la Farmacopea Británica. Este criterio es cog firmado por lo enunciado por el Sub Comité de Aceites Esenciales de Londres.

Tras del estudio precedente consideramos que el método más aconsejable es el de Bennett-Salamon. Podríamos invocar dos tipos de razones para corroborar esta decisión. De orden técnico y de orden práctico.

Entre las primeras mencionaremos los resultados obtenidos que pueden considerarse muy satisfactorios por su uniformidad. El error relativo que afecta los resultados obtenidos, que oscila entre el 1 y 2 %, no puede considerarse excesivo si se toma en cuenta el tipo de reacción en el cual se basa el método.

En cuanto al método de Kleber vemos que el empleo del indicador proporciona resultados completamente erráticos ni que trabajando en un medio tan favorable como lo es el medio alcohólico. Eliminando el factor personal por empleo del potenciómetro, notamos que la reacción en la cual se basa el método no nos proporciona tampoco resultados concordantes. El xilol se ha mostrado medio poco apto para la determinación de citral por este método.

Los datos obtenidos en el análisis de citral de tejidos de esencia de limón demuestran que el método de Kleber tiene tendencia a dar resultados altos y esta presunción se ve confirmada al agregarse una cantidad conocida de citral a estos tejidos y en los análisis realizados en las esencias de limón donde los datos obtenidos con el método de Kleber son mucho más altos que los obtenidos con el método de Bennett-Salamon.

Las razones de orden práctico son también de importancia y enunciaremos las siguientes: el método de Bennett-Salamon es rápido y sencillo en su ejecución; en aproximadamente una hora puede ser llevado a cabo un análisis de esencia necesitando se muy poco material de laboratorio. Además, la solución de cloruro de hidrato de hidroxilamina puede prepararse por anticipado, en las cantidades que indica el método, sin temor a que se descomponga.

La única dificultad sería del método es la poca nitidez del viraje del indicador cuando se analizan esencias fuertemente coloreadas pero, el uso del electrodo de vidrio suprime completamente este inconveniente y hace de este un método rápido, sencillo y exacto para la determinación de citral en aceite de limón.

El método de Kleber, por el contrario, es bastante largo; lleva fácilmente 3 a 4 horas de trabajo si se ejecuta con la modificación propuesta por la Association of Official Agricultural Chemists de Estados Unidos y, si además se efectúa la titulación por potenciometría, el tiempo total de trabajo llega a 5 o 6 horas.

Un inconveniente serio del método de Kleber es la facilidad con la cual se descompone al aire la solución alcohólica de fenilhidracina. En 15 minutos de exposición al aire adquiere ya una coloración marrón por lo que no se puede preparar nada más que la cantidad necesaria para cada determinación. Asimismo, la fenilhidracina para fue conservada en pequeñas ampollas de vidrio color caramelo de 2 cc de capacidad abriéndose una de ellas

cada vez que se preparaba la solución. Es la manera mas práctica de conservar la droga sin que se altere y de evitar la necesidad de purificarla destilándola al vacío.



BIBLIOGRAFIA.

- (1) P. Habert - "Plantes a parfums" Ed. 1909, pag. 439.-
- (2) Anuario del Comercio Exterior Argentino - Ministerio de Hacienda.-
- (3) Mercado Argentino de algunas Drogas, Esencias e Insecticidas - Corporación para la Promoción del Intercambio S.A. pág. 23, 1944.-
- (4) Guía Especializada de Fabricantes y Exportadores de la República Argentina 1945.-
- (5) E. Gildemeister y F. Hoffmann - "Die Aetherischen Oele" Ed. 1931, Vol. III, pag. 14.-
- (6) C. Rodano - "L'industria dei derivati agrumari" Ed. 1930, pag. 62.-
- (7) C. Rodano - Loc. cit. pag. 69.-
- (8) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 26.-
- (9) R.T. Will - J. Ind. Eng. Chem. (1916) pag. 78.-
- (10) W. Cruess - "Commercial Fruits and Vegetable Products" Ed. 1938, pag. 611.-
- (11) C. Rodano - Loc. cit. pag. 114.-
- (12) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 34.-
- (13) H.D. Poore - U.S. Dept. Agric. Tech. Bull. Nº 241, (1932) pag. 8.-
- (14) E. Parry - "Cyclopaedia of Perfumery".-
- (15) Allen - "Commercial Organic Analysis" 4<sup>o</sup> Ed. Vol. IV, pag. 352.-
- (16) E. Parry - Loc. cit.-
- (17) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 42.-
- (18) H.B. Burgess y T.H. Page - J. Chem. Soc. (1904) II Vol. 85, pag. 1328.-

- (19) H.E. Burgess y J.K. Child - J. Soc. Chem. Ind. (1901) pag. 1177.-
- (20) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 44.-
- (21) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. I, pag. 341.-
- (22) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 45.-
- (23) H.E. Burgess - Chem. Zentr. (1901), II, pag. 419.-
- (24) H. von Soden y W. Rejahn - Ber. (1901), pag. 2809.-
- (25) O. Doebner - Ber. (1894), pag. 352.-
- (26/27) H.D. Peere - Loc. cit. pag. 14 y 18.-
- (28) Crismer - Bull. Soc. Chim. de Paris 6, pag. 30.-
- (29) E. Schmidt - Chem. Zentr. (1901), II, pag. 809.-
- (30) W. Tilden y H. Burrows - J. Chem. Soc. (1902), I Vol. 81, pag. 508.-
- (31) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 69.-
- (32) E. Parry - Loc. cit.-
- (33) Bulletin de Schimmel & Co. Avril 1903, pag. 33.-
- (34) E. Parry - Loc. cit.-
- (35) Allen - Loc. cit. pag. 353.-
- (36) H. Burgess y J. Child - Loc. cit. pag. 1178.-
- (37) H. Otto - "L'industrie des parfums" Ed. 1924, pag. 385.-
- (38) H. Burgess y J. Child - Loc. cit. pag. 1180.-
- (39) H.D. Peere - Loc. cit. pag. 5.-
- (40) Methods of Analysis of the Ass. Off. Agric. Chem. Ed. 1935, pag. 148.-
- (41) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 34.-
- (42) O. Fernández y A. Mescardó - Anales de la Soc. Española de Física y Química (1929) pag. 63, Sec. Técnica.-
- (43) A. Bennett y M. Salamon - The Analyst (1927) pag. 693.-
- (44) E. Parry - "The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes" Ed. 1922, Vol. II, pag. 336 y 341.-
- (45) The Analyst, (1930) pag. 109.-

- (46) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. I, pag. 510.-
- (47) E. Parry - The Chem. of Ess. Oils and Artif. Perf. pag. 183.-
- (48) Meyer y Jacobson - Lehrbuch der Organischen Chemie Ed. 1922, Vol. I, pag. 1010.-
- (49) O. Doebner - Ber. (1894), pag. 352.-
- (50) H. Hibbert y L. Cannon - J. Am. Chem. Soc. (1924) pag. 119.-
- (51) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 51.-
- (52) Bulletin de Schimmel & Co. Oct. 1909, pag. 154.-
- (53) A. Bennett y Donovan - Chem. Zentr. (1922), IV, pag. 110.-
- (54) E. Parry - Loc. cit. pag. 336.-
- (55/56) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 54.-
- (57) E.M. Chace - Chem. Abstracts (1907), pag. 2728.-
- (58) E. Parry - Loc. cit. pag. 339.-
- (59/60) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. III, pag. 55 y 57.-
- (61) E. Gildemeister y F. Hoffmann - Loc. cit. Vol. I, pag. 747.-
- (62) The Analyst - (1930) pag. 109.-
- (63) M. Dole - "The Glass Electrode" Ed. 1941, pag. 30.-
- (64) R. Vanossi y D. Bengolea - Anales de la Soc. Cientifica Argentina (1940) pag. 49.-
- (65) D. Bengolea y A. González Peccard - Bol. A.N.D.A. (1940) N<sup>o</sup> 36, pag. 605.-
- (66) M. Dole - Loc. cit. pag. 141.-

*John F. ...*