Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio del aceite esencial de Lemongrass (Cimbopogon citratus) aplicando la destilación análitica y un método colorimétrico para la determinación de citral

Zappi, Daniel A.

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Zappi, Daniel A.. (1950). Estudio del aceite esencial de Lemongrass (Cimbopogon citratus) aplicando la destilación análitica y un método colorimétrico para la determinación de citral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0625_Zappi.pdf

Cita tipo Chicago:
Zappi, Daniel A.. "Estudio del aceite esencial de Lemongrass (Cimbopogon citratus) aplicando la destilación análitica y un método colorimétrico para la determinación de citral". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0625_Zappi.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO DEL ACEITE ESENCIAL DE LEMONGRASS (CIMBOPOGON CITRATUS) APLICANDO LA DESTILACION ANALITICA Y UN METODO CALORIMETRICO PARA LA DETERMINACION DE CITRAL.

Tesis: 625

Agradezco desde estas páginas al Dr. Adolfo L. Montes que tuvo la gentileza de acompañarme en la presentación de la presente tesis.-

Mi reconocimiento también a todos aquellos que en alguna forma contribuyeron a hacer posible la realización de este trabajo.

A MIS PADRES

A MI ESPOSA

	Pag.
Resúmen.....	
Historia de la destilación de aceites esenciales.....	1
Destilación analítica.....	3
Bibliografía.....	6
Descripción del aceite esencial del Lemongrass.....	8
Constituyentes del aceite de Lemongrass.....	12
Bibliografía.....	20
Parte Experimental. Detalles constructivos de la columna de destilación analítica.....	21
Bibliografía.....	31
Determinación de las constantes de la columna.....	33
Bibliografía.....	38
Destilación analítica de Aceite de Lemongrass argentino...	39
Representación gráfica.....	41
Interpretación de los resultados.....	42
Conclusiones.....	43
Método rápido para dosaje de citral.....	45

------=oOo=-----

R E S U M E N

Se describe la construcción y determinación de constantes de una columna de destilación para laboratorio.-

Se aplica dicha columna al estudio de la composición de los aceites esenciales.-

Se describe un nuevo método calorimetrico rápido para el dosaje de citral.-

------=oOo=------

Desde épocas muy remotas se ha usado la destilación para obtener las fracciones de más valor de los aceites esenciales.

La primera descripción auténtica de una destilación de aceite esencial se atribuye al médico catalán, Arnald de Villanova (1235-1311).

Se usaban naturalmente, los procesos destilatorios simples, descriptos luego en los libros de Hieronymus Brunschwig: "Liber De Arte Distillandi"; Strasburgo (1500-1507) y de Walter Reiff: "New Gross Distillirbuch"; Frankfort (1556).

En esos libros (Guenther) (1) se describe la preparación y purificación de varios aceites esenciales, por destilación.

A través de la obra de Juan Bautista Della Porta: "De Destillatione Libri IX" - Nápoles (1563), y los trabajos de:

M. Charas (1618-1698)

N. Lemery (1645-1715)

A. J. Geoffroy (1685-1752)

G. Fr. Rouelle (1703-1770)

J. F. Demarchi (1728-1803)

A. Baumé (1728-1804)

J. J. Bindhein (1750-1825), se realizaron practicamente todos los adelantos en la destilación y fraccionamiento de los aceites esenciales, adelantos estos que dieron base a los trabajos de O. Walach (1847-1931).-

El verdadero estudio químico de la composición de aceites esenciales comienza con la obra de J. J. Houton de la Billardiere,(2) que sometió a la esencia de trementina al análisis orgánico elemental y estableció la fórmula bruta $C_5 H_8$, es decir, la relación de los pesos de C e H en la esencia de trementina.

Ese dato se debe naturalmente a que dicha esencia se halla formada en gran parte por terpenos.

Se sucedieron luego los trabajos de Wallach, que echaron luz sobre los terpenos, sus relaciones y sus fórmulas desarrolladas.

Este investigador, con paciencia y dedicación ejemplar, describió y estudió desde el punto de vista químico, alrededor de 500 aceites esenciales.

Fué el fundador de la química de los terpenos.

Todos esos trabajos se realizan aislando de los aceites esenciales sus componentes por destilaciones repetidas y por tratamientos químicos.

De aquella época data el balón de Ladenburg (fig. 1), que hasta la fecha es usado corrientemente para determinar rangos de puntos de ebullición y para obtener un fraccionamiento más o menos rudimentario de los aceites esenciales.

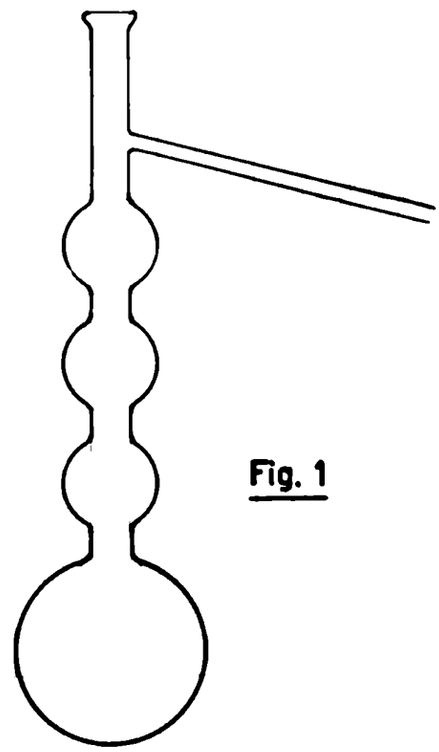


Fig. 1

Hasta ese momento no estaba suficientemente desarrolladas las industrias basadas en la destilación fraccionada.

La destilación fraccionada tuvo su cuna en Francia, con la preparación de licores y cognacs. Fué estudiada teóricamente por Sorel en 1890, (3) cuyos trabajos son clásicos: así como en Alemania, Inglaterra, E.E.U.U., por diversos autores, a saber:

Barbet, 1890 (4)

Hausbrand, 1893 (5)

Kuenen, 1906 (6)

Young, 1903 (7); 1922 (8)

Rechemberg, 1910 (9)

Mariller, 1917 (10)

Robinson C. Gilliland, 1939 (11)

Stage, H. y Schultze, 1944 (12)

Kirschbaum, 1948 (13)

Con sus distintas ediciones los libros de estos autores jalonan el desarrollo de la industria de la destilación fraccionada.

Hoy en día las industrias basadas en la destilación fraccionada cuentan con elementos jamás sospechados hace cincuenta años, gracias al desarrollo alcanzado por el estudio de la teoría de dicha operación.

La historia de la destilación fraccionada en los últimos 100 años hasta 1939 está reunida por G. Du Bois (14) en un completo artículo de veinte páginas; y se complementa con el trabajo de Rose A. y E. (15).

Los ensayos correspondientes para separación en gran escala de los componentes de mezclas muy complejas, como ser los petróleos, originaron la destilación fraccionada de precisión. Esta operación, destilación analítica de precisión, puede ser definida como una destilación fraccionada llevada a cabo en una columna muy eficiente, con elevadas relaciones de reflujo.

Llevados a un gráfico la temperatura de destilación (t) en función del % destilado, se puede determinar el número y la proporción

en que se encuentran los distintos componentes de la mezcla destilada contando y midiendo las mesetas.

Este gráfico se puede combinar con otros, por ej. Indice de Refracción (n_D), como se ve en la fig. 2.

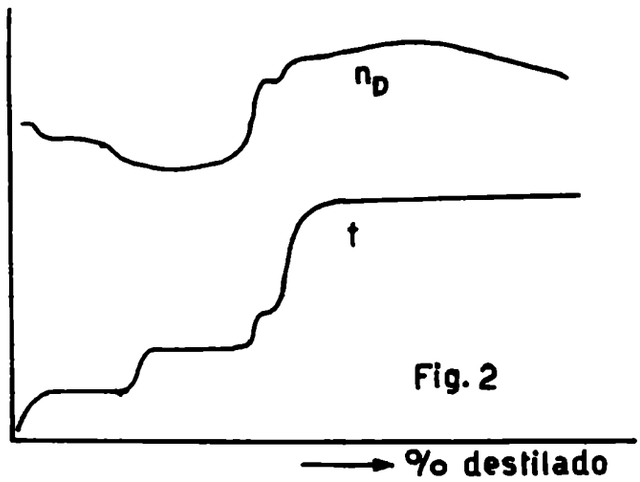


Fig. 2

La coincidencia o no de mesetas de (t) con n_D permite extraer importantes conclusiones respecto a la existencia e identidad de componentes en la mezcla.

Los principales inconvenientes de este método son los que derivan de la proximidad de los puntos de ebullición de los componentes y de la formación de aceotropos y mezclas de puntos de ebullición constantes que pueden dar lugar a mesetas en la curva.

Rossini, (16, 17 y 18), del Bureau of Standard, a lo largo de su investigación para obtener y aislar componentes puros de los petróleos, ha desarrollado y perfeccionado en alto grado la destilación analítica, combinando además este método con determinaciones de otros tipos, por ej: índice de refracción n_D, curvas de absorción, punto de fusión, punto de solidifación y pureza química. Describe

este autor en sus numerosos artículos destilaciones que duraban 840 horas para 8400 ml. de solución con relaciones de reflujo: 125 a 1 y 145 a 1.

Los aparatos, columnas de destilación analíticas, se convirtieron en elementos indispensables de trabajo en los laboratorios de química Orgánica y son ahora fabricados en forma "standard" por algunas compañías americanas como la Todd (19) y la Ace Glass Inc.

El Simposium sobre destilación analítica de alta temperatura (pub. en 1946) (20) y una recopilación sobre destilación analítica publicada en 1949 por A. Rose (21), reúnen y comentan con juicio crítico los últimos adelantos sobre este tema.

Los beneficios de la destilación analítica parecen no haber sido aplicados al estudio de aceites esenciales, o al menos los resultados en tales estudios no se dan a conocer.

Creemos, por otra parte, que las grandes compañías, como Schimmel & Co. y Fritzsche & Bros., realizan estudios de ese tipo.

En el presente trabajo damos a conocer los resultados de la aplicación de la destilación analítica al análisis de una esencia de Lemon Gras.

-----=oOo=-----

(1) - Guenther Ernest - The Essential Oils - Vol 1 - N.York (1948)

(2) - J.J.Houton de la Billardiére - Journal de Pharmacie 4,5 (1818)

(3) - Sorel - La Rectificatión de L'alcohol - París (1893)

(4) - E. Barbet - "Le Rectification et les colonnes rectificatrices en distillerie" - París, 1890 (2º ed. 1895).

(5) - E. Hausbrand, "Der Wirkungsweise de Rectificir und Destillier Apparate" Berlín, 1893 (6º ed. 1926)

(6) - J. P. Kuenen, "Theorie des Verdampfung und Verflussung von Gemischen und der Fraktionierten Destillatión" - Leipzig,1906

(7) - Sidney Young, "Fractional Destillation" - Londres 1903

(8) - "Distillations principles and Practice" - London, 1922

(9) - C.V. Rechemberg, "Theorie der Gewinnung und Trennung der Ätherischer Öle durch Destillatión" - Leipzig, 1910

(10) - Charles Mariller, "La Distillation fractionée et la rectificatión" - París, 1917

(11) - Robinson y Gilliland "The Elements of Fractional Distillatión" N.York, 1939

(12) - Stage, H. und Schultze, G.R. - Theory, Apparatus and Proceses of Distillation and Rectification - V. D. I. Verlag, 1944. Trad. y publ. por Hobart Publ. Co. Washington D. C. (1947) Cubre la bibliografía de 1920-44

(13) - Kirshbaum (Trad.) - "Distillation and Rectificatión" - N. York, 1948

(14) - G. Du Bois, Rev. Gen. Aplic. Ind. - (1939)

(15) - Rose A. y E. "Distillation Literature Index and "Abstracts" (1941-1945). Los autores, Statte College Pa., (1948)

(16) - Glasgow A.R., Willingham C.B. y Rossini F.D. Ind. Eng. Chem. 41, 2292 (1949).

(17) - Rossini, Bur. Standards J. Research 37 , 15, 141-5 (1946)

(18) - Willingham y Rossini - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 18 26 III, 63-71; (1946).

(19) - Todd F. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 17 175-81 (1945).

(20) - Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.) (1946)

(21) - Rose A.: Analytical Chem. 21; 81-84 (1949.

-----oOo-----

ACEITE DE LEMONGRASS

Se llama aceite de Lemongrass a la esencia extraída por arrastre con vapor de las hojas de una planta de la familia de las gramíneas: Cimbopogum citratus o flexuosus, v. Parry (22) y Simonsen (23).

Esta planta crece en estado silvestre en las zonas ecuatoriales tropicales y subtropicales. Preferentemente en regiones donde las precipitaciones pluviales son del orden de los 1000 a 1500 mm. anuales.

En nuestro país crece silvestre y también se la cultiva en Misiones y al Norte de Corrientes, V. Grassia (24).

La esencia que estudiamos fué obtenida en Misiones por la compañía CADYA S.A. (X) y la obtuvimos con la garantía de ser genuina y de haber sido destilada dos semanas antes de llegar a nuestras manos.

Dejamos constancia de nuestro agradecimiento al Sr. Gliozzi, de CADYA S.A. por las atenciones que nos dispensó al procurarnos las muestras de dicha esencia.

COMPONENTES QUIMICOS HABITUALES DE LA ESENCIA DE LEMONGRASS

Existe una cierta confusión en la bibliografía en lo que respecta a la composición cuali y cuantitativa de esta esencia.

Esta confusión proviene de las siguientes causas:

Hay por lo menos dos especies de plantas (Cymbopogum citratus y Cymbopogum flexuosus) de cuyas hojas se extraen aceites esenciales de propiedades físicas muy semejantes.

La diferenciación de dichas plantas es muy difícil pues en los países ligeramente más fríos que los subtropicales no alcanzan a florecer.

Los caracteres que generalmente se toman para diferenciar la esencia de cada una de dichas plantas (contenido de citral y solubilidad en alcohol al 70 %), varían con el añejamiento.

Un hecho parece ser el más observado, el contenido de Citral, y se emplea en ausencia de otros para decidir si se está en presencia de un aceite esencial del Cymbopogon citratus o flexuosus.

Según varios autores (v. Parry) la esencia extraída del Cymbopogon flexuosus es el verdadero aceite de Lemon Grass y tiene un contenido de citral, que oscila en 80 %.

El Cymbopogon citratus da un aceite cuyo contenido de Citral es de alrededor del 70 %.

Este carácter diferencial no es tampoco absoluto, pues la composición cuantitativa de una esencia puede variar con la época de la cosecha y la región geográfica en que se cultivó. Además en una misma zona pueden existir mezclas de las dos especies.

Estudiaron la esencia de lemon grass, especialmente desde el punto de vista de su contenido de citral: Tiemann, (1899) (25);

Semler (1890) (26)

Doebner (1900) (27)

Stiehl (1898) (28)

Kafaku (1917) (29)

Los datos que figuran en Finnemore (30) respecto a los componentes de una especie de la India, son los siguientes:

Citral ($\alpha^*\beta$)	más del 70 %
Terpenos	5 a 6 %
Geraniol	4 a 6 %
Metil heptenona	1 a 2 %
Decilaldehido	trazas
Citronelal	trazas

Los componentes de una esencia del Cáucaso (31):

Citral	55 %
Mirceno	8 %
Geraniol	3 %
Nerol	1,5 %
Decilaldehido	2 %

Otto (32) describe de una esencia de Malabar con los siguientes componentes:

Citral	75 a 84 %
Neral	6 a 7 %
Citronelal	7 a 8 %
Metil Heptenona	trazas
Dipenteno	Trazas

Uno de los más recientes y completos análisis de aceite de Lemon Grass se debe a Y.R. Naves (33).

Se trata de la esencia del Cymbopogon citratus del Congo Francés y de Africa occidental:

Citral 65 a 86 % - Mirceno 12 a 20 % - Diterpenos 2%.

Terpenos Biciclicos 1 % - Metil heptenona 0,2 a 0,3 % - Furfurol.

pequeñas cantidades - Linalol - Geraniol.

Decilaldehido - Citronelal 0,1 % y pequeñas cantidades de:

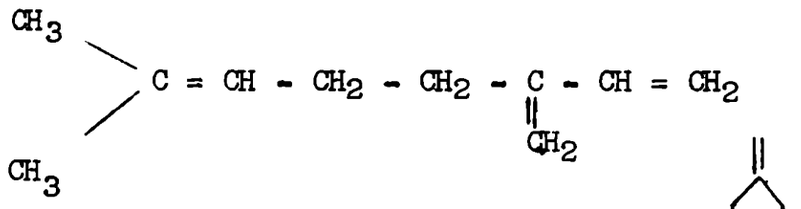
Dipenteno, metil heptenol - Alfa Terpineol, Insopulegol - Nerol - Farnesol - Diacetilo - Eugenol y Farnesal.

-----=oOo=-----

CONSTITUYENTES DEL ACEITE DE LEMON GRASS

Mirceno ($C_{10}H_{16}$)

(Simonsen, t 1, pág. 10; Parry, t. II, pág. 77)



d_{15} 0,8013

n_D^{20} 1,4700

E_{760} 167º E_{30} 74º

es un aceite incoloro de olor agradable. No da facilmente derivados cristalinos. Por reducción con sodio en medio alcohólico produce dihidro mirceno ($C_{10}H_{18}$) probablemente:

Del cual, tratado con bromo se obtiene el tetrabromo dihidro mirceno P.F. 88º (según Y.R. Naves (33) 92º-93º).

Se polimeriza fácilmente dando masas viscosas y amarillentas; por esta propiedad es el responsable de la insolubilización con el tiempo, de los aceites de Lemon Grass no deterpenados.

Fue obtenido primeramente de las hojas de la Myrcia acris D.C., por Power y Kleber (34), más tarde lo obtuvo también del aceite de Lemon Grass, Schimmel y Cía. (35)

En los análisis de aceite de Lemon Grass de Y.R. Naves (33) figura el mierceno en la proporción de 12 al 20%. En nuestras curvas de des-

tilación podemos apreciar que las fracciones correspondientes a este terpeno, $P.E._{30}$ 74º, son un 16% del total en volúmen.
Fué confirmado por un I.R. n_D^{20} 1,4700, P.E. 760 167º y por el P.F. del tetrabromo dihidro mirceno 87º, Según Parry t II pág. 78.

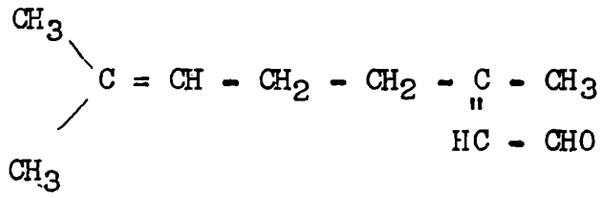
-----oOo-----

C I T R A L

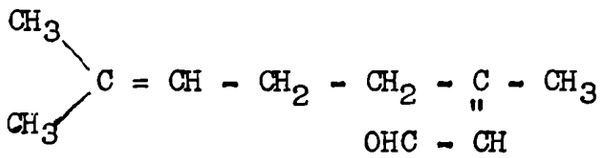
Simonsen t.1 pág. 70; Parry t.11 pág. 182.

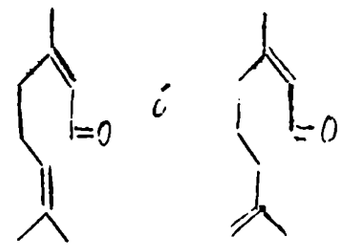
Nos referimos a la mezcla Citral a y b que se hallan presentes en la proporción de 9 a 1 en el "Citral" del aceite de Lemon Grass.

Citral a (Geranial).



Citral b (Neral).





d_{15} 0,8972

n_D^{20} 1,4921

E_{760} 229º E_{30} 122 E_{20} 118

Es un líquido aceitoso incoloro, de olor a limón muy agradable, y que amarillea al poco tiempo de destilado, aún conservándolo al abrigo del aire y de la luz. Da muchos compuestos cristalinos:

Semicarbazona Citral a F. 164º Citra b F. 171º.

Dinitro fenil hidrazona F. 116º (36)

Se encuentra el Citral en numerosos aceites esenciales (v. Gildemeister y Hoffman 3a. edición) y fué aislado por primera vez por Bertram (37) del aceite esencial de Backhousia citriodora.

Más tarde Semmler (38) lo identificó con el aldehido obtenido por oxidación del geraniol.

Calentado largo tiempo el citral en medio acuoso ligeramente alcalino, produce metil heptenona y acetaldehido.

Con el bisulfito de sodio produce el derivado correspondiente y un derivado anormal que fija dos grupos SO_2; es un derivado sulfonado ya descripto por Tiemann (39).

Se encuentra el citral en los aceites de Lemon Grass en proporciones que varían del 65 a 88 %.

Se lo dosó con el método de bisulfito (en presencia de otros aldehidos) y su proporción alcanzaba al 70 %.

Se lo caracterizó por P.E. 760 : 225º;

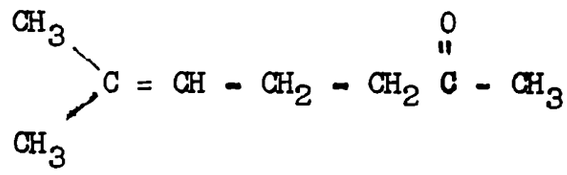
2,4 dinitro fenilhidrazona P.F. : 115º

n_D^{20} : 1.4880.

-------oOo-------

METILHEPTENONA $C_8 H_{14} O$

Parry + II p 214



d_{15} 0,855

$n_D 20$ 1,4378

E_{760} 173º E_{30} 80º

Forma una semicarbazona, F.136-380 (Parry pág. 214)

2-4 dinitro fenilhidrazona F 81º (40)

Tribromo $C_8 H_{12} Br_3 O O H$ F. 98-99 (Parry pág. 214)

Es un líquido incoloro de fuerte olor que recuerda algo al acetato de amilo.

Reducida con sodio en medio alcohólico produce metil heptenol.

Forma también un derivado bisulfítico y se extrae en esa forma con los aldehidos y cetonas de aceite de Lemon Grass en el que figura en una proporción del 1,2 al 3% según Tiemann (41).

En los análisis de Naves (33) figura en proporción de 0,2 a 0,3%.

En nuestro análisis no alcanza el contenido de Metilheptenona al 1% y lo apreciamos en 0,6-0,8%; la caracterizamos por su índice de refracción, P.E.$_{760}$, P.F. de su derivado tribromado y 2-4 dinitro fenil-hidrazona. 97° y 81°

-----=oOo=-----

DIPENTENO (d n l- Limoneno) $C_{10}H_{16}$

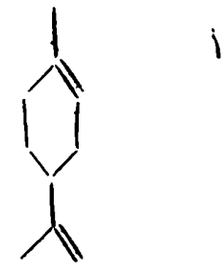
Simonsen TI; p. 117; Parry t. II; p. 59.

d_{15} 0.8422

n_D^{20} 1,4743

E_{760} 176º E_{30}

d_D 0



Uno de los terpenos más distribuidos en el reino vegetal es la mezcla racémica de los d. y l. limonenos y forma la mayor fracción de las esencias de limón, naranja y bergamota.

Entre sus numerosos derivados cristalinos los más característicos son:

Tetrabromuro F. 124-25º

Nitrosocloruro $C_{10}H_{16}NOCl$ F 106º

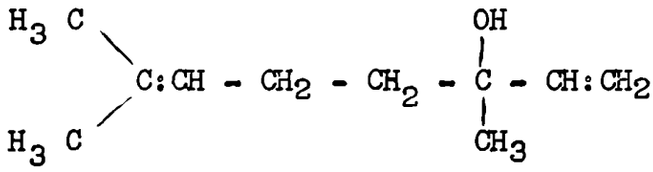
Diclorhidrato $C_{10}H_{16} - 2\,ClH$ F 48-50º

En la esencia de Lemon Grass argentina que estudiamos, este componente se encuentra en la proporción de 0,8 a 1,3 % y fué caracterizado por su P.E. $_{760}$; n_D ; P.F. de tetrabromuro.- 120°

-----oOo------

LINALOL ($C_{10}H_{18}O$)

Parry t.II, p. 114 ; Simonsen tI p. 46



d_{15} 0,8725

n_D^{20} 1,4668

E_{760} 198 E_{30} 105

Se lo encuentra generalmente bajo la forma de ésteres; se lo conoce en sus dos forma ópticamente activas y como racémico.

Es particularmente difícil de purificar y da pocos derivados cristalinos que permitan su identificación.-

Su fenil uretano $C_6H_5NH.COOC_{10}H_{17}$ F. 65º

Naftil uretano F 53 (Parry)

Cloruro de linalilo E_6 94-98

Se isomeriza fácilmente en medio ácido pasando a geraniel el cual por oxidación suave se convierte en citral.

En el aceite analizado por nosotros encontramos Linalol en la proporción de 0,8% y su rotación específica era de 0,2º

Lo identificamos por su

P.E.$_{30}$; P.E$_{760}$; n_D^{20} y P.F. de su feniluretano. 69°

-----oOo-----

DECIL ALDEHIDO NORMAL

$CH_3 \quad (CH_2)_8 \quad CHO$

Parry t.II p. 181

d 0,828

n_D^{20} 1,4297

E_{760} 209º E_{30} 111º

F 5º

Oxima F 69º; semicarbonazona F 102; 2-4 dinitro fenilhidrazona F 104. Es un aceite incoloro de olor suave; acompaña como "bouquet" de muchas esencias cítricas.

En la esencia estudiada este aldehido figura en la proporción del 1 al 1,5%. Lo caracterizamos por su P.E.$_{760}$; n_D^{20}; y P.F. de 2-4 dinitro fenilhidrazona. 104°

------oOo------

BIBLIOGRAFIA

(22) Parry E.:"The Chemistry of Essential Oils"-Vol.1;4ºed.1921;p.71.

(23) Simonsen J.L.:"The Terpenes"-Vol 1; 1931; p.70.

(24) Grassia D.F.: Tesis; Fac.Ciencias Exactas; Bs.Aires (1949).

(25) Tiemann: Ber. 32; 117 (1899).

(26) Semmler: Ber. 23; 2965, 3556 (1890).

(27) Doebner: Ber. 27; 354, 2026.

(28) Stiehl: Jour. Prakt. Chem. 1898; 51

(29) Kafaku: Jour. Chem. Ind. Tokyo 20; 825 (1917).

(30) Finnemore H.: "The Essential Oils" (1926); p. 121.

(31) B.N. Rutowski y I.W.Winogradowa.: Riechstoffind; 5; 15-17 (1930)

(32) Otto: "L'industrie des Parfums" 381. (1924).

(33) Naves Y.R.: "Parfums de France"; 9; 60-72; (1931).

(34) Power y Kleber: Pharm. Rundschau; 13; 60; (1895).

(35) Schimmel y Co.: Report.; 1911; 129.

(36) Campbell: Analyst; 61; 391; (1936).

(37) Bertram; Schimel Record; 1888; 17.

(38) Semmler: Ber.; 23; 2665; 3556; (1890).

(39) Tiemann: Ber.; 31; 3297; 3336; (1898).

(40) Campbell: Analyst; 61; 392; (1936).

(41) Tiemann: Ber.; 32; 830-35; (1899).

------oOo------

PARTE EXPERIMENTAL

DESCRIPCION Y DATOS CONSTRUCTIVOS DE LA COLUMNA DE DESTILACION ANALITICA

La columna que fué construída para funcionar como contínua en el deterpenado de aceites esenciales, no posee los refinamientos de las mejores columnas analíticas descriptas últimamente por: Hepp H.J.(42), Todd (19), Fenske (43), Galstaun L.S. (44), Grinwold (45), Glasgow, Streiff, Willingham y Rossini (46) y (17). Pero puede servir para el trabajo de análisis, más aún si tenemos en cuenta las palabras de Morton (47): "Cualquier columna construída con la debida atención al relleno y a la aislación puede ser una columna analítica cuya capacidad para separar mezclas se halla limitada solamente por su altura y por la habilidad del operador.

El cuerpo de la columna: Ver fig. 3.

Lo constituye un tubo de vidrio pyrex de 51 mm. de diámetro exterior y 120 cm. de altura. Se halla soldado al balón.

En la parte más baja posee tres indentaciones que mediante una espiral de varilla de vidrio mantienen el relleno.

En el extremo superior va soldada una boca esmerilada normal 34/45.

El balón, que se halla soldado a la parte inferior de la columna, es un pyrex de 3,1., de cuello corto. El reborde, que no le fué quitado, sirve para mantener la columna en el soporte inferior, que está construído con anillos de madera, amianto y chapas de fibrocemento.

En el polo inferior el balón tiene soldada una salida con un pico esmerilado standard 12/30 y sobre un punto lateral superior lleva un tubo de 10 mm. de diámetro exterior por 10 cm. de longitud que sirve de soporte para el termómetro.

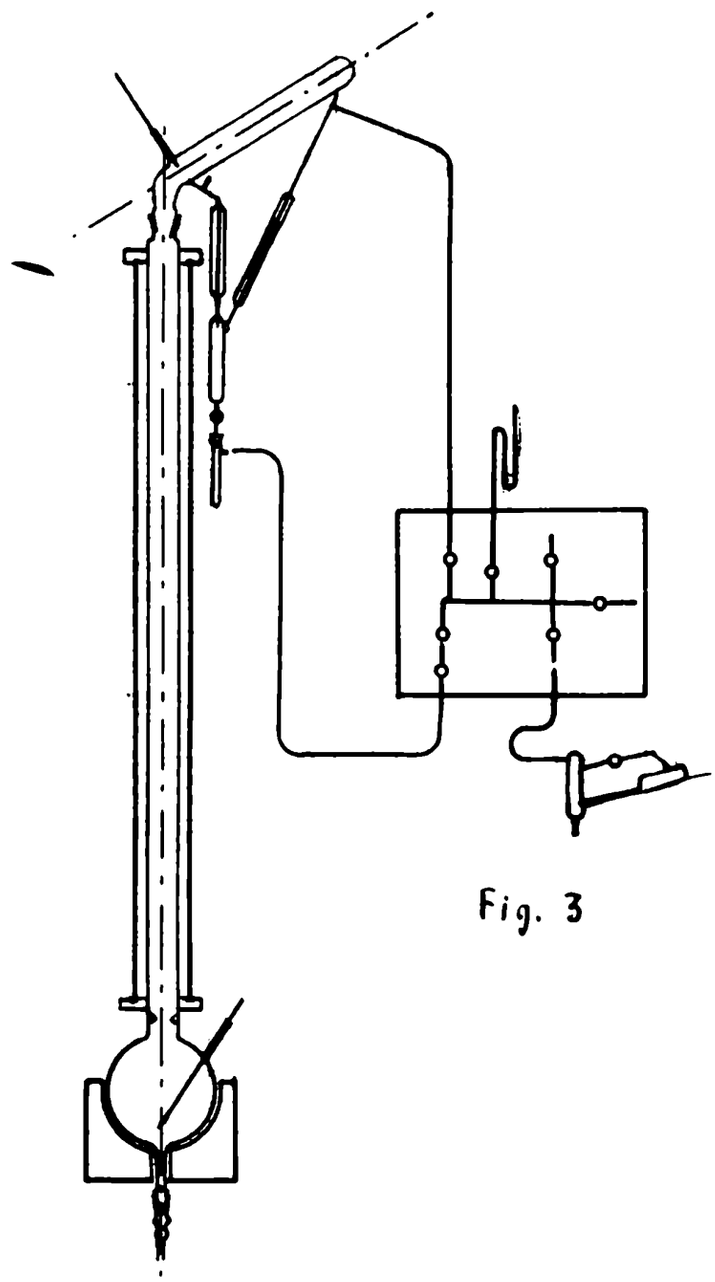


Fig. 3

El relleno:

Está constituído por anillos de tubo de vidrio común de 7 mm. de diámetro exterior por 8 a 10 mm. de longitud. Esta longitud se adopto a fin de facilitar el corte. D.F.Stedman (48); Bragg L.B. (49); Price R y Mc.Dermott (50); Lecky H. (51).

Holdup agua 50 g.

Los termómetros de la columna se fijaron mediante un trozo de goma transparente a un tubo soporte de 10 mm. de diámetro por 10 cm. longitud. De esta manera no se obstruye la visión de la columna mercurial, se obtiene una unión hermética, y se ha probado que después de muchas horas de destilación de sustancias que son enérgicos disolventes de la goma, ésta no aparece prácticamente afectada.

La cabeza de la columna: Ver, Fig. 4.

Es de reflujo total y su cuerpo de 51 mm. de diámetro por 35 cm. de longitud.

El refrigerante es un serpentín (RR) de una longitud total de 170 cm. y con una superficie exterior de 400 cm^2.; mediante un esmeril 34/45 se une a la columna.

En la parte superior lleva una conexión al sistema de vacío (V), y la entrada y salida de agua.(A).

La relación de reflujo se regula mediante una llave a aguja de vidrio (LI), que se mueve mediante un tornillo de paso fino. Se calcula dicha relación contando el número de gotas que caen del extremo del refrigerante y del pico de goteo (P).

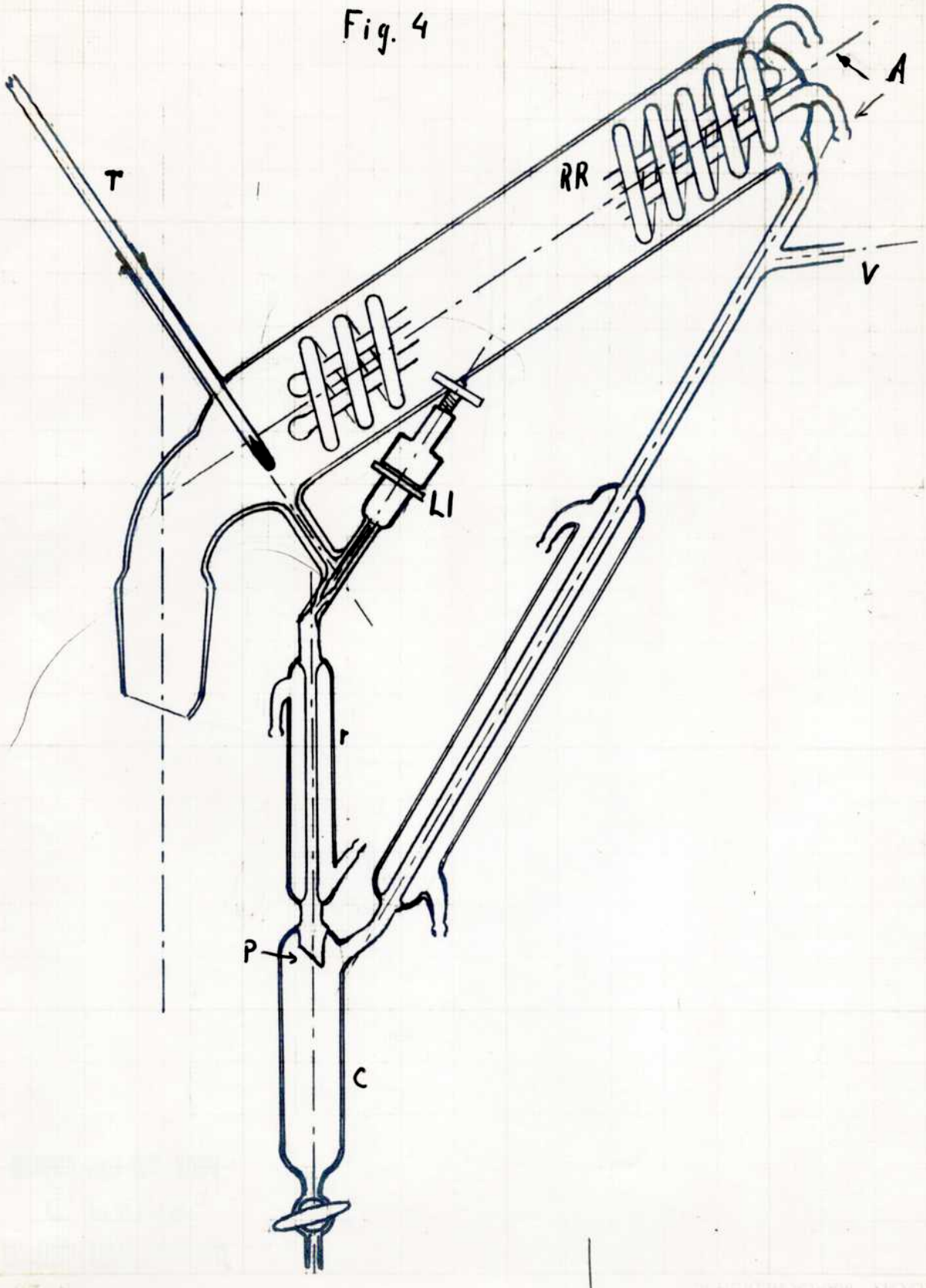
A continuación de la llave hay un pequeño refrigerante recto (r) para enfriar el líquido ya condensado que cae en el sistema colector, y disminuir así su tensión de vapor.

El colector: (C)

Está formado por un tubo de 20 mm. de diámetro con un pico de goteo y un tubo de conexión al sistema de vacío en la parte superior y una llave de dos milímetros de paso abajo. Se conecta, mediante un tapón de goma a los tubos sacamuestras que tienen una capacidad de 30 ml. y una tubuladura lateral.

-----oOo-----

Fig. 4



EL MANOSTATO: (Ver Fig.5)

Durante toda la operación de la destilación analítica a presión reducida es de suma importancia mantener la presión estable dentro de límites muy estrechos (del orden de 0,01 a 0,1 mm Hg.) pués cualquier alteración en dicha constancia introduce errores importantes en el método. Se han descripto en los últimos años muchos reguladores de presión (52 a 65) de ellos hemos realizado algunos y seleccionado el que describimos:

Sus características son:

posee buena sensibilidad 0,05 a 0,1 mm Hg., es simple en la construcción y operación y en ausencia de pérdidas de vacío este tipo de manostato mantiene la bomba en reposo, lo cual es importante cuando la destilación es de muchas horas de duración.

Consiste (ver figura) en un tubo en V cuyas dos ramas se conectan entre sí mediante una llave; una de dichas ramas va conectada al sistema de vacío.

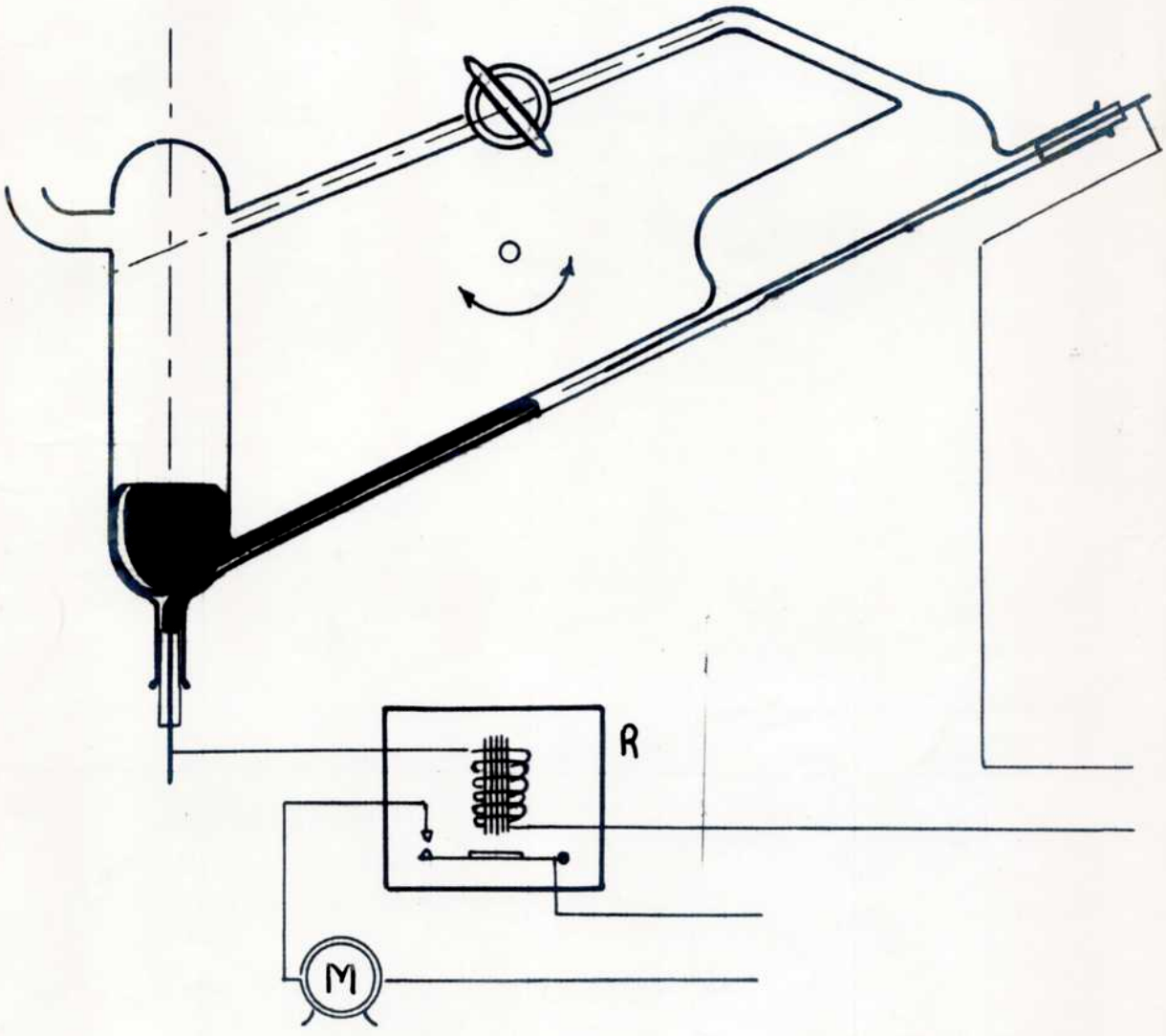
Las conexiones eléctricas pueden verse en el esquema.

R : Relay

M : Motor

------oOo------

Fig. 5



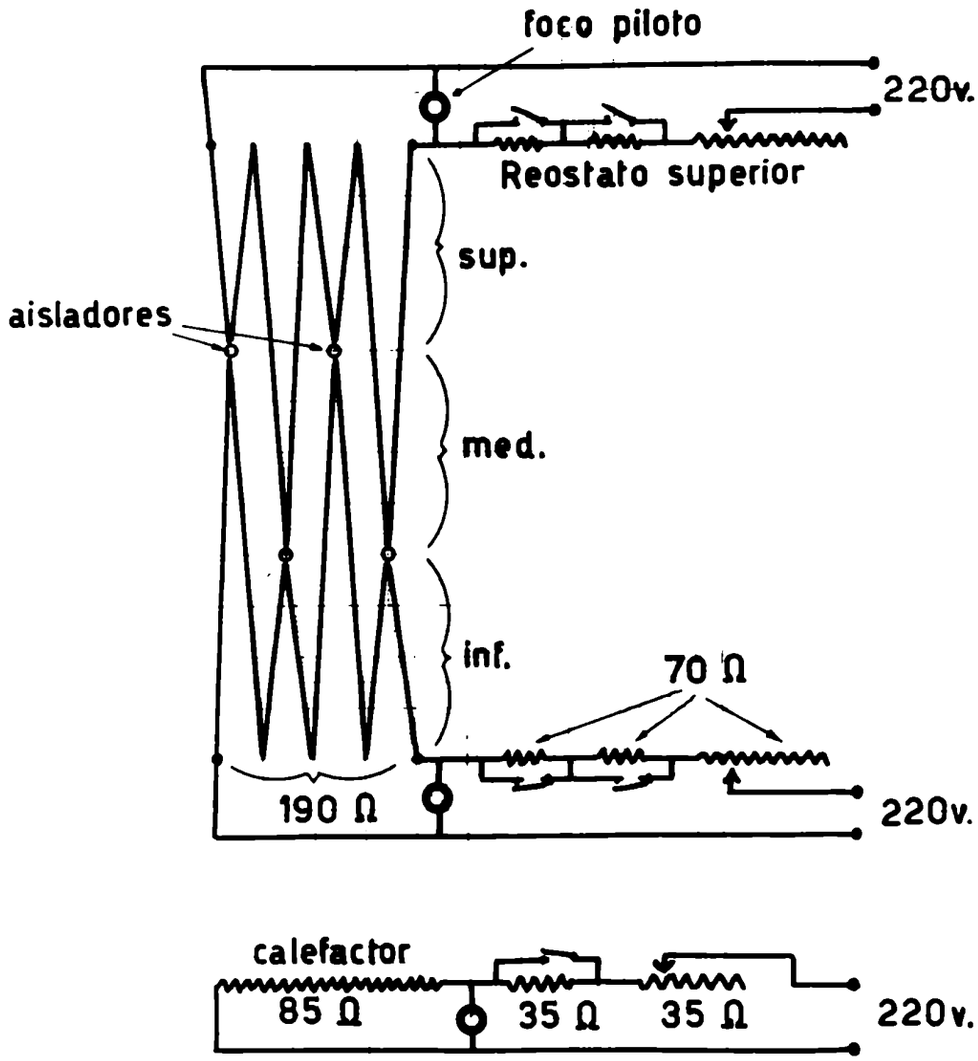
AISLACION TERMICA DE LA COLUMNA

La condición adiabática en la operación de la columna, que es indispensable para una alta eficiencia en la separación con un número dado de platos teóricos (42-66-67) la obtenemos por compensación.
La distribución de la resistencia eléctrica a lo largo de la camisa aislante de la columna, se ha hecho en la forma descripta por Todd (19). (Fig. 6).
La cubierta exterior de dicha envoltura es un caño de fibrocemento de 75 mm. de diámetro interior. Sobre ella se hallan fijas las dos resistencias, que controladas exteriormente con reostatos, disipan cada una desde 30 hasta 300 W.
Se puede de esta manera imitar con gran aproximación ($\pm$ 1º) el gradiente producido a lo largo de la columna por la destilación de distintas mezclas.
En todo lo largo de la parte frontal de la camisa de la columna, se encuentra una ventana de mica que permite la observación del interior.

-----oOo-----

Fig. 6

CIRCUITO ELECTRICO DE LA
COLUMNA (Según Todd)



EL CALEFACTOR DEL BALON

Está construído con ladrillos refractarios aislantes G 26; cubre la hemiesfera inferior del balón y lleva una grabadura donde se aloja la resistencia, que es de nicrom.

Conectado en serie se encuentra un reostato de 10 puntos que permite variar la potencia aplicada desde 50 hasta 650 W.

-----oOo-----

BIBLIOGRAFIA

(42) Hepp H.J. and Smith D.E.: Ind. Eng. Chem., Analytical E., 17 579 (1945).

(43) M.Feuske M.R., Quiggle D. y Tongberg.: Ind. Eng. Chem., 24, 448 (1932).

(44) Galstaun L.S., Bisso, L.A., Harrison R.D. y Keever E.R.: A.C.S. California Section, Pacifico Chemical Exposition, S. Francisco, (1947).

(45) Griswold J., Morris J.W. y Van Berg C.F. Ind. Eng. Chem., 36, 1119-23, (1944).

(46) M.Gasgow, Streiff, Willingham y Rossini.: J.Research Nath/Bur. Standards, 38, 537 (1947).

(47) Morton A.A. "Laboratory Technique in Organic Chemistry" N.Y. 1938. Capítulo sobre destilación fraccionada.

(48) Stedman D.F.: Can. Pat. 361043 (1936).

(49) Bragg L.B.: Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.) 11, 283 (1939).

(50) Price R. y Mc Dermott.: Idem. 11, 289 (1939).

(51) Lecky.: Idem. 11, 544 (1939).

(52) Munch R.H.: J. Chem. Education, 9, 1275 (1932).

(53) Ellis L.M.: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 4, 318 (1932).

(54) Cot H.L.: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1, 7 (1929).

(55) Huntress E.H. y Hershberg E.B.: Idem. 5, 144 (1933).

(56) Liebig G.F. Jr.: Idem. 6, 156 (1934).

(57) Melville H.J.: J. Chem. Soc. 2509 (1931)

(58) Emerson R.L. y Woodward R.B.: Anal Ed. 9, 347 (1937)

(59) Ferry C.W.: Anal Ed. 10, 647 (1938).

(60) Lewis F.M.: Idem. 13, 418 (1941).

(61) Warner: Idem. 15, 637 (1943).

(62) Spadaro J.J. etal Idem. 18, 214 (1946).

(63) Bailey A.J. Idem. 15, 283 (1943).

(64) O'Gorman J.M.:Idem. 19, 506 (1947).

(65) Todd F. Analytical Chem. 20, 1248 (1948).

(66) Scott R.B.: Cook J.W. y Brickwedde F.G.: Bur Standards J. Res. 7, 935 (1931).

(67) Evans H.M., Cornish R.E. y otros: Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.), 2, 339 (1930).

-----oOo-----

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE LA COLUMNA

Hasta hace pocos años la determinación de la eficiencia de una columna fraccionadora se reducía a la determinación de su número de platos teóricos a reflujo total. (Ver más adelante).

Este es, evidentemente, uno solo entre los muchos factores que determinan el poder separador de un aparato de destilación.

Hoy en día se consideran y miden otros factores que dan una idea más aproximada de la verdadera eficiencia de las columnas (21); entre ellos tenemos: Tiempo necesario para obtener el equilibrio, flujo de producto en la columna, "Holdup", caída de presión a lo largo de la columna y número de platos con diversas relaciones de reflujo.

Willingham y Rossini (68) han introducido un llamado factor "A" que permite comparar las columnas en base a su eficiencia actual:

$$\text{Factor "A"} = \frac{\text{Flujo en la columna}}{\text{Holdup por plato teórico}}$$

También se suelen expresar los resultados de la evaluación de columnas en base a las curvas de destilación real en vez de usar el número de platos equivalentes.

Para definir la eficiencia de nuestra columna medimos el "Holdup", el número de platos teóricos a reflujo total y el número de platos conjuntamente con la caída de presión a lo largo de la columna, con distintas velocidades de destilación. Determinamos también el factor "A".

EL "HOLDUP" (masa de líquido condensado que existe en la columna durante la destilación) fué determinado según (69) vertiendo una cantidad medida de líquido por la parte superior de la columna seca, dejando escurrir unos minutos y midiendo el líquido que no quedó retenido en el relleno. Promediando varios ensayos obtuvimos el dato que figura en la pág. (23).

NUMERO DE PLATOS TEORICOS DE LA COLUMNA

El número de platos teóricos de una columna para una determinada mezcla y a reflujo total, es una medida de la capacidad de la columna para separar los componentes de la mezcla que se destila.

Se llama plato teórico o perfecto al plato o bandeja de burbujeo que, en una columna de destilación, cumple las condiciones establecidas por Sorel: "el líquido que cae de dicho plato se encuentra en equilibrio con el vapor que asciende del mismo".

Este es el trabajo de separación que se efectúa en una destilación simple en las condiciones de equilibrio.

El número de destilaciones simples que realiza una columna para producir una determinada separación de una mezcla se llama "número de platos teóricos" de la columna. Esto también se aplica a las columnas con relleno o con núcleo rotativo.

El número de platos de una columna se da generalmente para mezclas standard; ej.: Acetona-agua, acetona-alcohol, benceno-tolueno, alcohol etílico-agua debajo de 80%, n. heptano-metil cicloexano, benceno-tetracloruro de carbono.

Las columnas que trabajan a presión reducida deben ser probadas con mezclas que se fraccionan a presión reducida y en las condiciones del verdadero trabajo de la columna.

Las mezclas binarias para probar columnas a presión reducida deben llenar las siguientes condiciones: Perry E.S. (70).

a) Los puntos de ebullición deben estar próximos entre sí (5º-10º) y deben hervir entre 100º y 200º a presión de 1 mm.
b) Las mezclas no se deben alejar mucho de las condiciones de solución ideal.
c) Deben ser fácil y rápidamente analizables, preferentemente por una constante física o química que requiera una muestra pequeña.

d) Los componentes no deben solidificar a temperatura ambiente.

e) Deben ser térmica y químicamente estables a la temperatura de destilación.

f) Los componentes deben ser fácilmente obtenibles y fáciles de purificar.

Por ello últimamente se estudiaron las condiciones de equilibrio de varias mezclas para probar columnas a presión reducida; (70-71-72).

Una mezcla de las que resultan aconsejable es:

di n butil ftalato 150º 1 mm.

di n butil azelato 155º 1 mm.

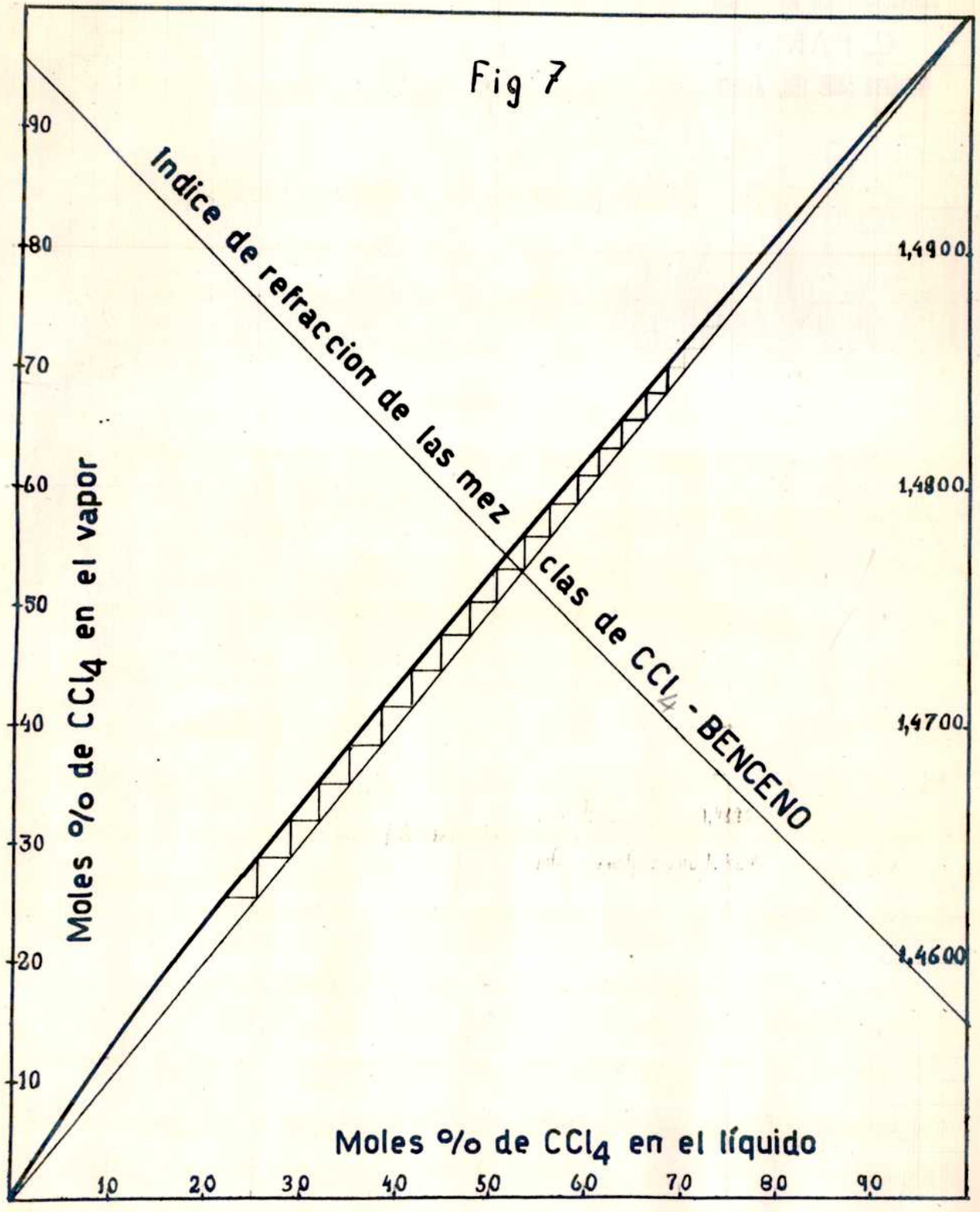
En nuestro caso, debido a la dificultad para conseguir los componentes para realizar una de dichas mezclas, optamos por medir la eficiencia de la columna para separar la mezcla Benceno, tetracloruro de carbono a presión normal y con varias velocidades de reflujo.

Para determinar el número de Platos teóricos usamos el método gráfico de Mc Cabe y Thiel, detallado en Morton (47) que consiste en lo siguiente:

Se hace hervir la solución de ensayo en la columna, manteniendo reflujo total durante media hora para lograr la condición de equilibrio; se extraen luego simultáneamente muestras del líquido del balón y del destilado.

Las muestras extraídas se analizan(det. Indice de refracción) y con estos datos se fija la posición de las dos muestras en la curva de equilibrio, (fig.7) trazando segmentos verticales y horizontales (escalones) entre las dos curvas Vapor-líquido, se encuentra un determinado número de escalones para llegar de una composición a otra.

Fig 7


Indice de refraccion de las mez
clas de CCl_4 - BENCENO
Moles % de CCl_4 en el vapor
Moles % de CCl_4 en el líquido
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1,4900
1,4800
1,4700
1,4600
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0

El número de estos "escalones", menos uno, que es el que corresponde a la destilación simple del balón, nos da el número de platos teóricos de la columna.

Resultados experimentales:

Medimos el número de platos con distintas velocidades de reflujo en la la columna- desde 1.5 l/hora hasta aproximadamente 3.5 l/hora, velocidad en que la columna se ahoga (flooding) y aumenta bruscamente la caída de presión.

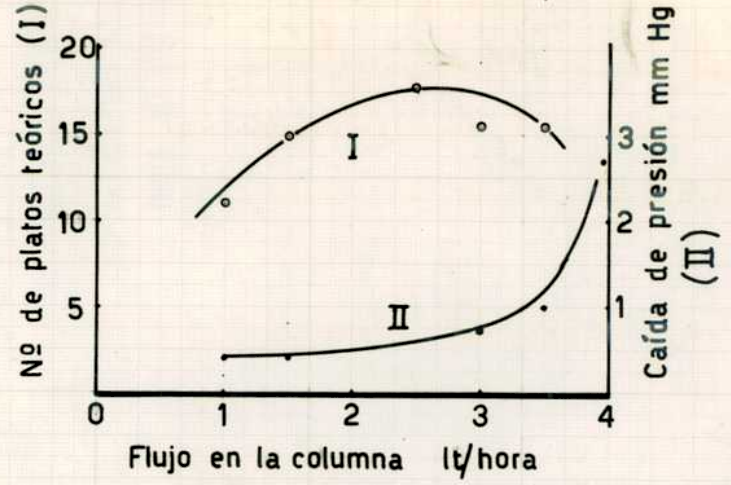
Los valores figuran en el siguiente cuadro y se obtuvieron en forma concordante luego de varios ensayos.

CUADRO I

Velocidad de reflujo l/hora	Indice n_D Cabeza	Refracción n_D Balón	Nº de platos teóricos	Caída de presión mm Hg
1	1,4718	1,4872	12	0,4
1.5	1,4701	1,4883	15	0,4
2.5	1,4680	1,4891	18	0,5
3	1,4686	1,4875	16	0,6
3.5	1,4688	1,4870	16	1
4				2,7

La CAIDA DE PRESION a lo largo de la columna se determinó con un manómetro lleno de alcohol, conectado entre el refrigerante y el balón. Los valores del cuadro fueron llevados a un gráfico (fig.8).

Fig. 8



El factor "A" se define:

$$A = \frac{\text{Flujo en la columna}}{\frac{\text{Holdup}}{\text{Nº Platos}}} \qquad \frac{\text{ml.}}{\text{ml.Hora}}$$

En nuestro caso debido al tipo de relleno, el Holdup es casi independiente del flujo. Por lo tanto con los datos del cuadro (I) el Holdup determinado (50 ml.) calculamos el factor "A" que tiene como unidades $\frac{1}{\text{Hora}}$:

Flujo en la columna ml/hora	Factor "A" $\frac{1}{\text{Hora}}$
1.000	240
1.500	360
2.500	900
3.000	970
3.500	1.120

-----oOo-----

BIBLIOGRAFIA

(68) Willingham y Rossini.: Ind. Eng. Chem. 38, 706-12 (1947).

(69) Collins H.: Ind. Eng. Chem. Analytical Ed., 18, 673-7 (1946).

(70) Perry E.S.: Ind. Eng. Chem. 39, 782-7 (1947).

(71) Feldman, Miles y Orchins.: Binary Test mixtures 113 th Meeting of Am. Chem. Soc. (Petroleum Chem.).

(72) Williams, Ind. Eng. Chem., 39, 779-82 (1947).

-----oOo-----

DESTILACION ANALITICA DE ACEITE DE LEMON GRASS ARGENTINO

Ante la ausencia en bibliografía, de datos sobre la destilación analítica de aceites esenciales en general, y del aceite de lemon grass en particular, decidimos aplicar este método analítico al estudio de algunas esencias y comparar los resultados con los publicados por otros investigadores que trabajaron con métodos puramente químicos (V. (30)-(33)).

Comenzamos nuestro estudio con el aceite de lemon grass y estos son los datos que publicamos en el presente trabajo.

Realizamos también con éxito destilaciones analíticas de otras esencias: Petitgrain, Vetiver, etc.

Previamente a las destilaciones que figuran en los gráficos(fig.9 y 10) se realizaron varias destilaciones con distintas presiones y relaciones de reflujo para establecer las condiciones más favorables de operación.

Para llevar a cabo la destilación analítica se siguieron las técnicas dadas por Morton y por F.Rossini en sus artículos ya citados y en el capítulo por éste escrito en el libro "Recents Advances in Analytical Chemistry (73). Luego de varios tanteos se estableció que la relación de reflujo que conviene usar con esta columna y para destilar este tipo de aceites esenciales es de 15 o 20 a 1. Se evita de este modo una ebullición demasiado prolongada de la esencia y se obtiene sin embargo un fraccionamiento adecuado. La operación para un litro dura de 8 a 9 horas.

Se estableció también que la presión conveniente es de 25 a 35 mm Hg; a esta presión aún los compuestos más volátiles se pueden condensar a

la temperatura del refrigerante y la temperatura del balón no llega a craquear el resíduo.

Las dos destilaciones que describimos a continuación son: la primera de 1 litro de aceite de lemon grass entero (figura 9) y la segunda, de la fracción que destiló hasta 120º a 30 mm. en una destilación en escala comercial. (Fig. 10).

-----oOo-----

REPRESENTACION GRAFICA

Se adoptó la representación gráfica que es habitual en este tipo de operación (V.73) y consiste en trazar el gráfico de temperatura de destilación e índice de refracción de las fracciones, en función del volumen destilado.

En esta forma se puede notar la coincidencia o no de mesetas de t y n_D.

Observamos también que aunque las temperaturas de destilación se aproximan muchas veces a la del compuesto puro, los índices de refracción se hallan bastante alejados de los mismos.

Esto se debe principalmente al Holdup, o cantidad de líquido que mantiene la cabeza de la columna en sus varias superficies interiores y en el tubo que comunica a la llave de salida, que impurifica a las distintas fracciones con las que le preceden.

Cuanto más grande es la fracción menos se nota el efecto de impurificación por el elevado holdup de la cabeza.

Los índices de refracción de los compuestos puros se representan en los gráficos (6), y se nota que, aunque la curva n_D no llega a pasar por los puntos señalados, en casi todos los casos, se aproxima o tiende hacia ellos.

-----oOo-----

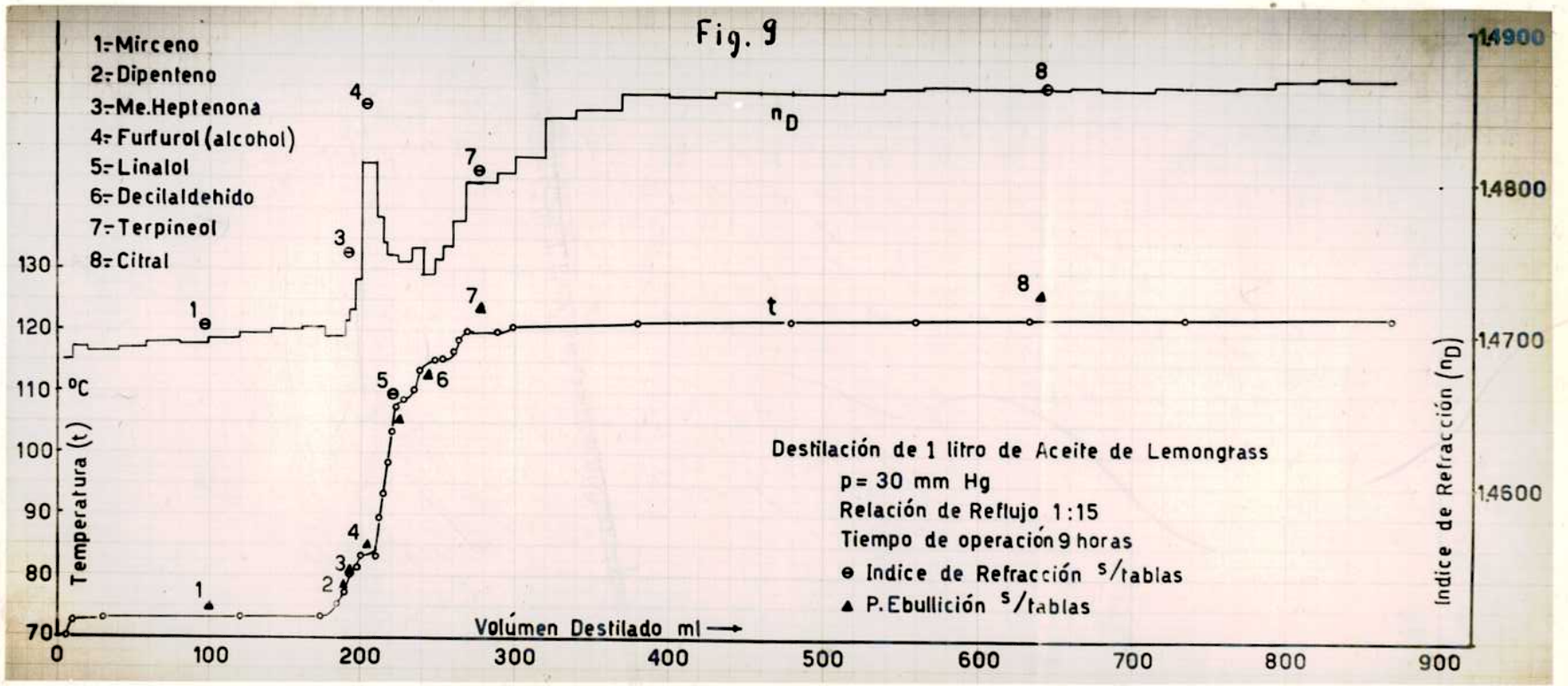


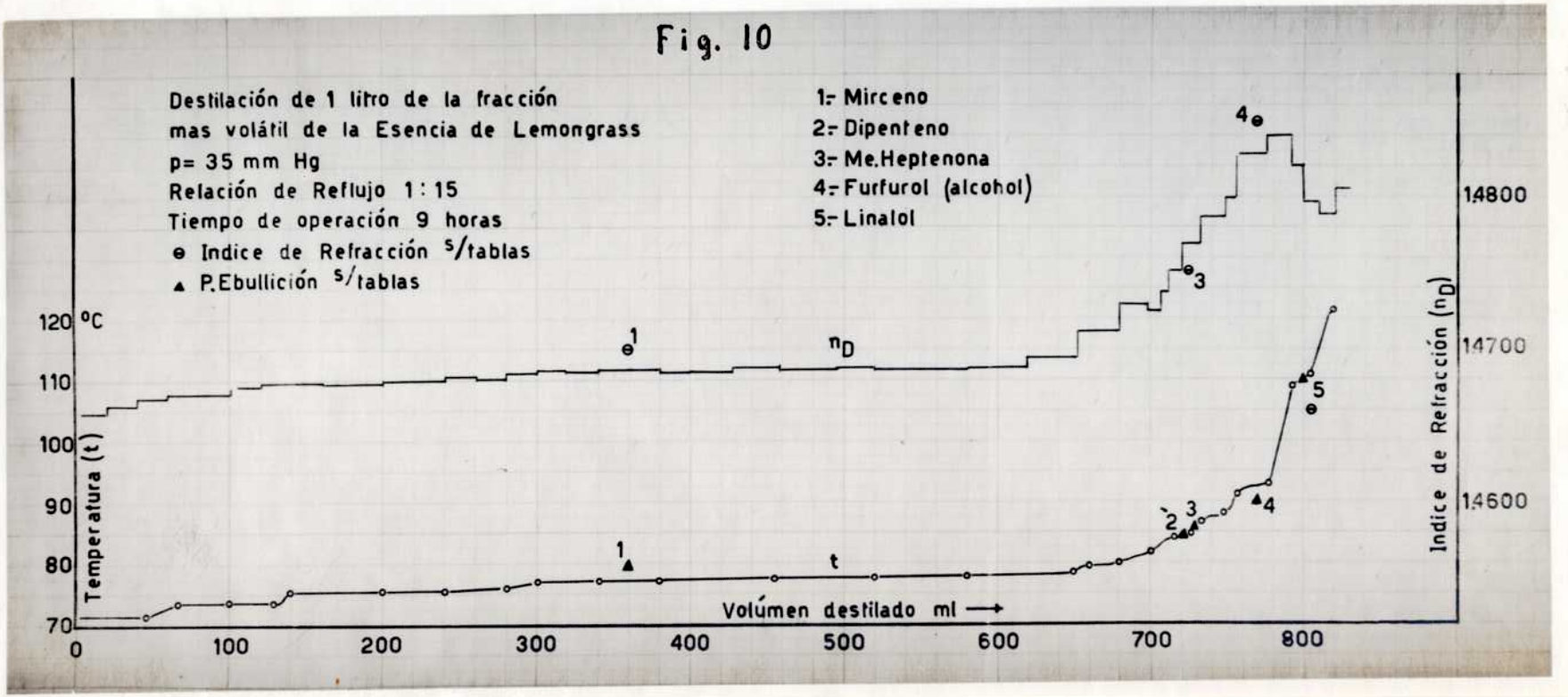
Fig. 9
1:-Mirceno
2:-Dipenteno
3:-Me.Heptenona
4:-Furfurol (alcohol)
5:-Linalol
6:-Decilaldehido
7:-Terpineol
8:-Citral
Temperatura (t)
°C
Volúmen Destilado ml
Indice de Refracción (nD)
nD
t
Destilación de 1 litro de Aceite de Lemongrass
p= 30 mm Hg
Relación de Reflujo 1:15
Tiempo de operación 9 horas
Indice de Refracción s/tablas
P. Ebullición s/tablas
70
80
90
100
110
120
130
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1.4600
1.4700
1.4800
1.4900

PRINCIPALES COMPONENTES DE LA ESENCIA DE LEMONGRASS

Cuadro de fraccipnamiento

Fracción	Datos experimentales					Datos de identificación s/tablas			
	$P.E_{30}$ INICIAL	$P.E_{30}$ final	$P.E_{760}$	$n_{D_{20°}}$	Componente	$P.E_{30}$	$P.E_{760}$	$nn_{D_{20°}}$	Derivados v.pág.
1	73°	74°	165	1,4695	Mirceno	74	167	1,4700	12-13
2	76°	78°	176	1,4693	Dipenteno	78	176	1,4743	17
3	80°	81°	174	1,4730	Me.Heptenona	80	173	1,4378	16
4	84°	86°	175	1,4840	Furfurol(alcohol)	85	175	1,4848	
5	105°	108°	195	1,4720	Linalol	105	198	1,46688	18
6	114°	115°	210	1,4730	Decilaldehido	111	209	1,4297	19
7	120°	121°	229	1,4797	Terpineol	12	235	1,4805	
8	122°	123°	228	1,4860	Citral	122	229	1,4880	14

Fig. 10


Destilación de 1 litro de la fracción
mas volátil de la Esencia de Lemongrass
p= 35 mm Hg
Relación de Reflujo 1 : 15
Tiempo de operación 9 horas
⊖ Indice de Refracción s/tablas
▲ P.Ebullición s/tablas
1:- Mirceno
2:- Dipenteno
3:- Me.Heptenona
4:- Furfurol (alcohol)
5:- Linalol
Temperatura (t)
°C
120
110
100
90
80
70
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Volúmen destilado ml
Indice de Refracción (nD)
1.4800
1.4700
1.4600
nD
t

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

De la curva (fig. 9) midiendo las mesetas se determinó la proporción de los distintos componentes en la esencia.

La identificación de los distintos componentes se realizó en cada caso mediante la determinación de la temperatura de ebullición a la presión de destilación y a presión normal. ver tablas (74) y fig. (11) de los componentes.

La determinación de un índice de refracción luego de una rectificación a presión ambiente de cada fracción y determinación de punto de fusión de un derivado.

Los resultados de nuestros análisis por destilación concuerdan bastante con los de Naves (ver pág.9) en sus términos principales, lo cual indica que el aceite analizado es de **Cimbopogon** citratus y no de Cimbopogon flexuosus.

-----oOo-----

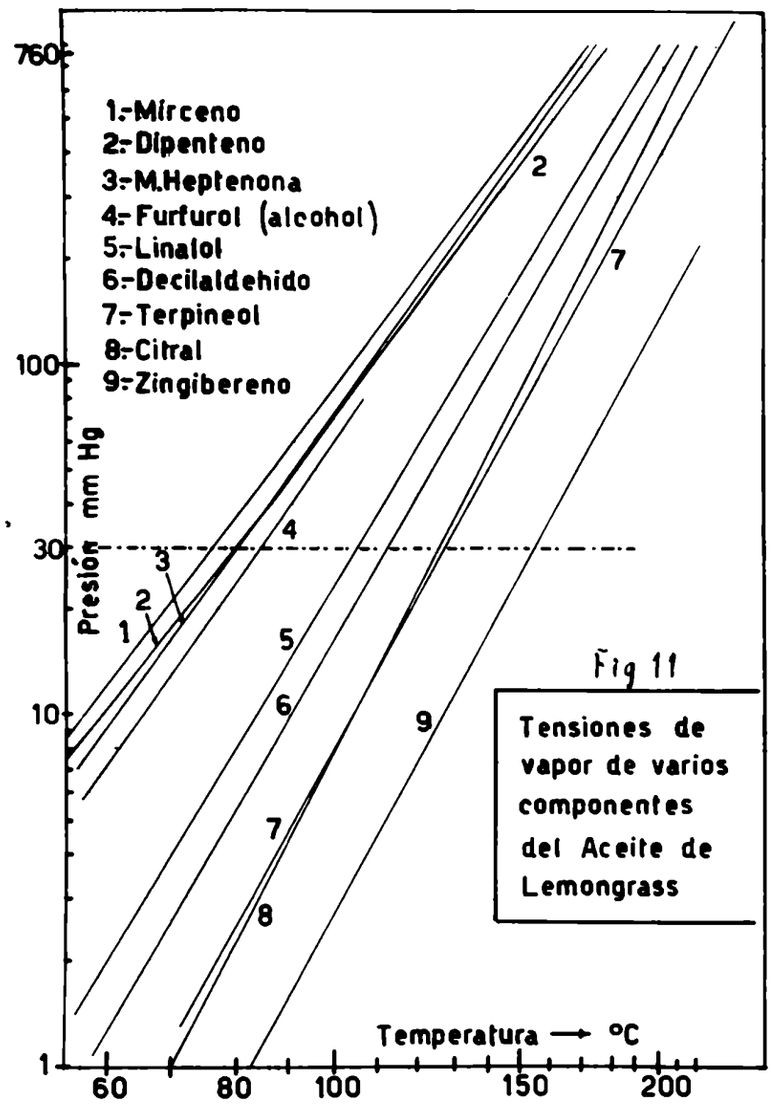


Fig 11

Tensiones de vapor de varios componentes del Aceite de Lemongrass

CONCLUSIONES

Evidentemente el método de la destilación analítica presenta grandes ventajas para el estudio de aceites esenciales. Estas ventajas son muy importantes en el estudio analítico de esencias nuevas, pero también resultan de enorme interés como estudio previo para el "deterpenado" (ver 1) en escala comercial de estos productos. Por todo esto resulta muy extraño que hasta la fecha no se hallan publicado resultados de destilaciones analíticas en este campo, ni se encuentre recomendado este método de estudio de aceites esenciales en los numerosos simposiums sobre analítica que existen en la fecha.

Los inconvenientes que se presentan más frecuentemente en la destilación analítica de este tipo de productos son: la descomposición pirogenada de algunos componentes, la transposición e isomerización, la proximidad en los puntos de ebullición de algunos terpenos, la posible formación de aceotropos o mezclas de P.E. constante, la presencia de varios componentes en pequeñas cantidades y todos ellos dentro de un pequeño intervalo de punto de ebullición. A veces también resulta inconveniente tener que hacer una destilación sobre una cantidad relativamente grande de un producto caro, como son algunas esencias.

La forma de allanar estos inconvenientes es:

1º) Descomposición pirogenada: disminuir todo lo posible la temperatura de ebullición realizando la destilación a baja presión y en forma muy rápida (columna eficiente).

2º) Las transposiciones o isomerización que se producen por ebullición prolongada se pueden deducir generalmente pues se hallan descriptas para gran número de terpenos y se evitan además acortando el tiempo de destilación.

3º) La proximidad en los puntos de ebullición se resuelve con columnas de gran poder separador (0,1-0,2) y realizando a veces dos destilaciones a distintas presiones.

4º) La formación de aceotropos se puede descubrir por dosajes de una función química en distintas fracciones (ej. Función aldehido, no saturación). (75)

5º) La separación de varios componentes que se encuentran todos en un pequeño intervalo de temperatura de ebullición, se puede efectuar aislando la fracción que los contiene a todos, en varias destilaciones, juntar dichas fracciones y someterlas luego a un fraccionamiento.

Como se ve, casi todos estos inconvenientes se encuentran resueltos al utilizar una columna muy efectiva y con pequeño holdup (pues de él, depende el volúmen mínimo de las fracciones intermedias). Asimismo ayuda, al realizar la operación con una columna que puede adaptarse a la destilación de grandes (1 a 3 litros) o pequeños volúmenes (50 a 200 ml.) mediante el cambio de balones.

-----oOo-----

NUEVO METODO RAPIDO PARA DOSAR AL CITRAL (CALORIMETRICO)

Aparatos necesarios:

1 frasco Dewar de 500 ml. con las paredes plateadas interiormente y envoltura de cartón exterior.

1 termómetro hasta 100ºC subdividido al 1/10 de ºC.

1 pipeta de 5 ml. de 1 aforo.

1 termómetro común al 1ºC (hasta 100º).

1 probeta de 100 ml. (preferentemente vidrio Pyrex).

El termómetro al 1/10 debe ir fijado al frasco Dewar con un buen tapón de corcho o goma.

Reactivo:

Solución de bisulfito.

70 gr. bisulfito de sodio.

100 ml. agua.

Se calienta hasta aproximadamente 85ºC.

Operación:

En el calorímetro se ponen 100 ml. de la solución de bisulfito (medidos a 90º).

La temperatura de la solución al ser vertida en el frasco Dewar, desciende hasta alrededor de 71-75ºC.

Se agita el calorímetro entreabriendo el tapón para dejar escapar el vapor. Se espera 1 o 2 minutos.

Se lee la temperatura al 1/10, se toma el tiempo y se agregan rápidamente 5 ml. de la muestra. Se vuelve a tapar el termo y agitando con energía se inicia la reacción.

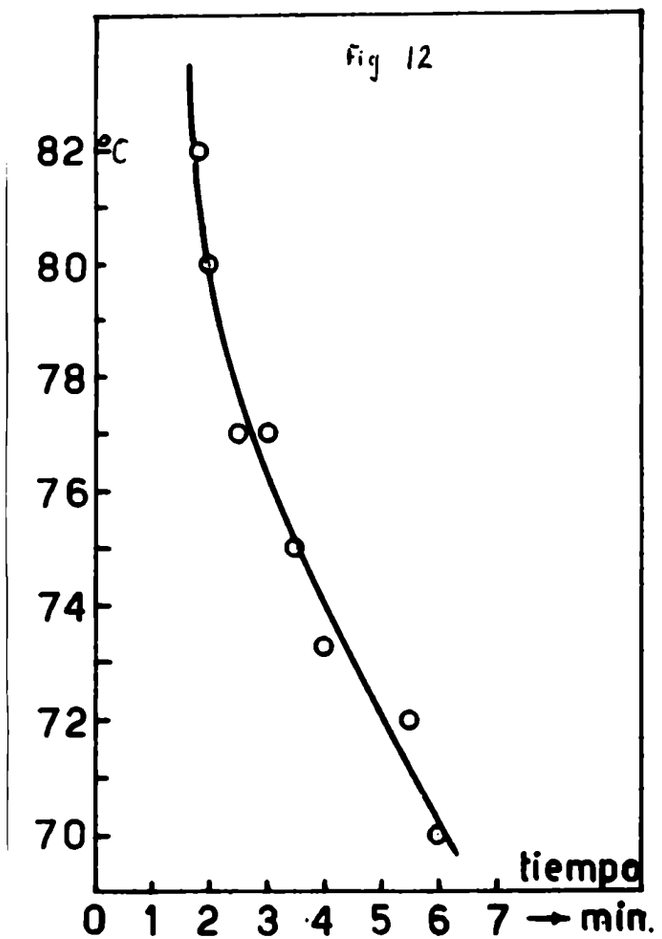
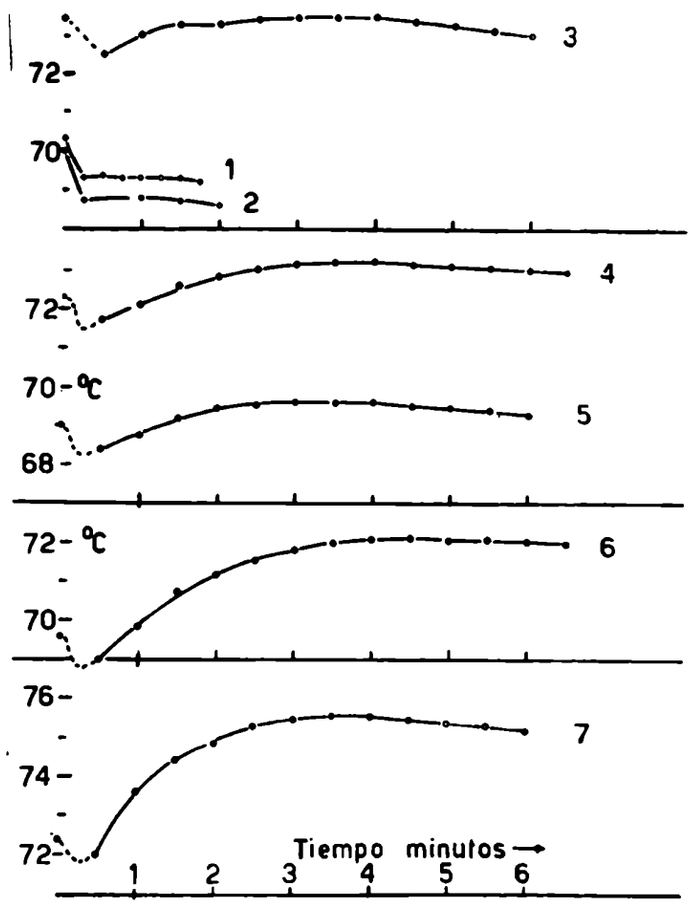


Fig 12
82 °C
80
78
76
74
72
70
tiempo
0 1 2 3 4 5 6 7 → min.


72
70
1
2
3
72
4
70 °C
68
5
72 °C
70
6
76
74
72
7
Tiempo minutos →
1 2 3 4 5 6

En los tres minutos subsiguientes se lee la temperatura. En ese tiempo se tiene que haber alcanzado el máximo (si la temperatura no es menor de 7ºC). Ver figura Nº 12

Se lee la temperatura de nuevo a los 2 minutos para apreciar la pérdida de calor del calorímetro.

Influencia de la temperatura de la muestra en la lectura final:

Se determinó agregando 5 ml. de dipenteno rectificado y libre de aldehidos, a la solución de bisulfito caliente.

La representación gráfica se hace en forma tal, de poder sumar o restar las décimas de grado que corresponden según la muestra se encuentre bajo o sobre la temperatura para la cual se determinó la curva de calibrado.

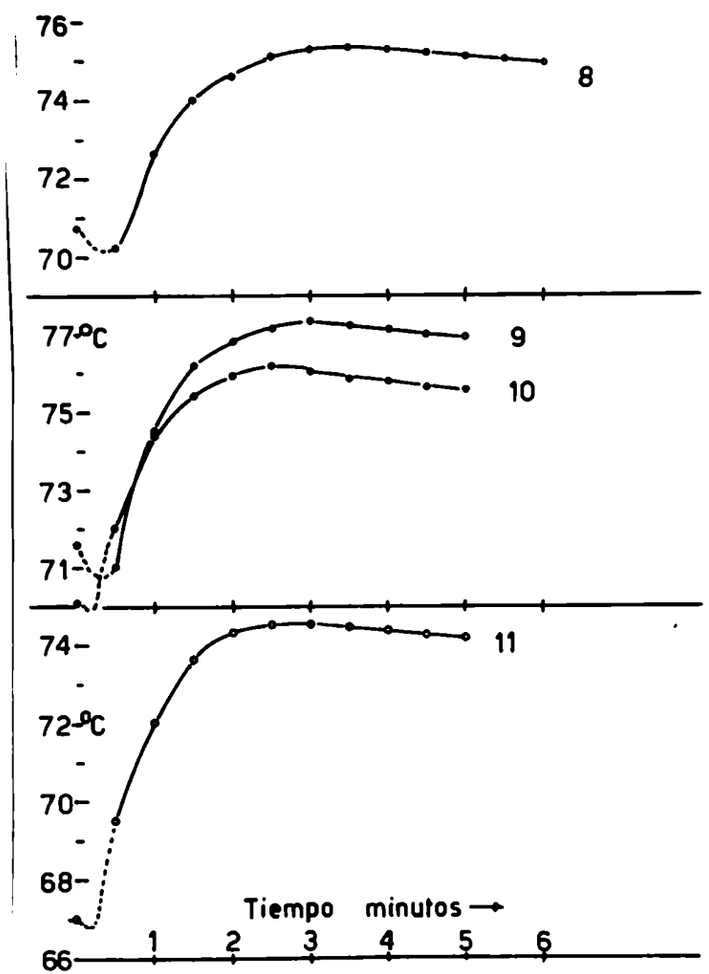
Para determinar la curva de calibrado del calorímetro (fig.13) se procedió con muestras de citral conocidas diluyéndolas con terpenos de Lemongrass libres de aldehidos.

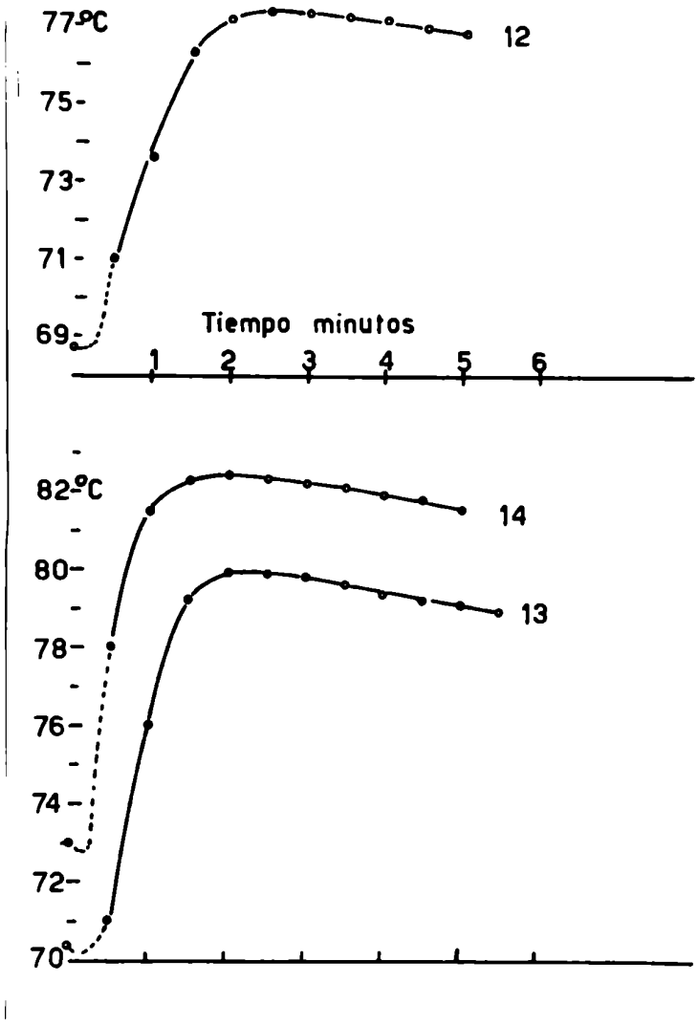
La tabla Nº 3 y los gráficos 1 a 14 corresponden a los puntos que determinan la curva de calibración. Sobre esta curva se puede fijar la composición de una muestra con un error del 1 al 2 %.

La ventaja de este método de dosaje sobre los corrientes, es la rapidez con que permite conocer los resultados de los análisis (5 minutos en lugar de 30 a 120).

Este hecho nos permite seguir de cerca las destilaciones en escala industrial de esencia de Lemongrass.

------oOo------


76
74
72
70
8
77ºC
75
73
71
9
10
74
72ºC
70
68
66
11
Tiempo minutos →
1 2 3 4 5 6

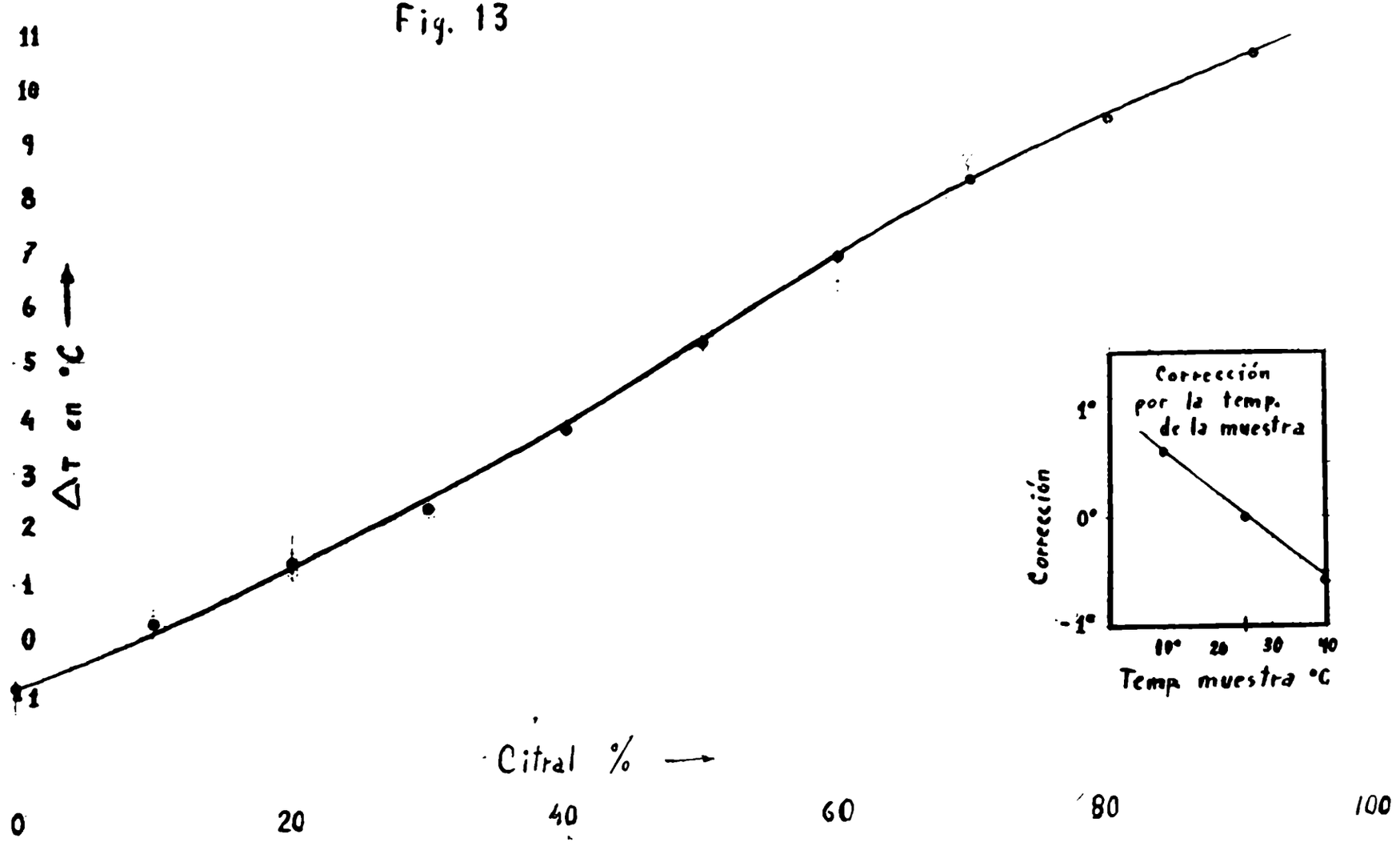

77ºC
75
73
71
69
12
Tiempo minutos
1 2 3 4 5 6
82ºC
80
78
76
74
72
70
14
13

Determinación Calorimétrica de Citral

Curva de calibrado del Calorímetro

con muestra a 25°C

Fig. 13



Tiempo minutos	1 Dipenteno a27°C	2 Querosene a24°C	3 Citral 10% 21°C	4 Citral 20% 23°C	5 Citral 20% 21°C	6 Citral 30% 23°C	7 Citral 40% 23°C	8 Citral 50% 23°C	9 Citral 60% 21°C	10 Citral 60% 21°C	11 Citral 70% 23°C	12 Citral 80% 23°C	13 Citral 91% 21°C	14 Citral 91% 23°C
0	70,3 ~~69,3~~	70,0	73,50	72,30	69,00	69,60	72,40	70,40	70,10	71,60	67,00	68,70	70,40	73,00
0m.30s	69,35 ~~69,30~~	68,95	72,50	71,70	68,40	69,00	72,00	70,20	72,00	71,00	69,50	71,00	71,00	78,00
1m.	69,30 ~~69,30~~	68,80	73,00	72,10	68,85	69,80	73,60	72,60	74,30	74,50	72,00	73,60	76,00	81,00
1m.30s	69,30 ~~69,20~~	68,70	73,25	72,60	69,20	70,70	74,40	74,00	75,40	76,20	73,60	76,30	79,20	82,30
2m.			73,25	72,80	69,45	71,15	74,80	74,60	75,90	76,60	74,30	77,15	79,90	82,40
2m.30s			73,35	73,00	69,55	71,50	72,25	75,10	76,10	76,80	74,50	77,35	79,90	82,30
3m.			73,40	73,15	69,60	71,80	75,40	75,30	76,00	77,10	74,50	77,50	79,80	82,20
3m.30s			73,40	73,20	69,60	72,00	75,50	75,35	76,00	77,30	74,40	77,20	79,60	82,10
4m.			73,40	73,20	69,60	72,05	75,50	75,30	75,85	77,20	74,35	77,10	79,35	81,90
4m.30s			73,30	73,15	69,50	72,10	75,40	75,20	72,75	77,10	74,25	76,90	79,20	81,80
5m.			73,25	73,10	69,50	72,05	75,35	75,10	75,60	77,00	74,15	76,80	79,10	81,50
5m.30s			73,10	73,05	69,40	72,05	75,25	75,00	75,50	76,90			78,90	
6m.			73,00	73,00		72,00	75,25	74,95						
6m.30s				72,95		71,95								

B I B L I O G R A F I A

73 - Recents Advances in Analytical Chemistry.Capítulo sobre destilación analítica por F.Rossini. Inters.Publ.Co.N.Y 1949

74 - Guenther vol 1 apéndice III. Tablas de tensiones de vapor de V.Rechemberg.

75 - Azeotropic Date Analytical Chem. Agosto 1947 - Julio 1949.

------oOo-----

COMENTARIO FINAL

Reseña del trabajo cumplido

a) Cálculo y construcción de una columna de destilación analítica. pág. 21.

b) Aplicación de la destilación analítica usando la columna construída, al fraccionamiento de esencia de lemongrass nacional. pág. 39.

c) Identificación de los componentes que constituyen las fracciones destiladas. Determinación de la composición del aceite estudiado. pág. 42.

d) Ensayo de un método calorimétrico para determinar citral en esencia de lemongrass. pág.45.