

Tesis de Posgrado

Estudio de la composición del aceite esencial de vetiver, (*Vetiveria zizanioides*), de cultivo en la gobernación de Misiones

Lovegrove, Guillermo Mario

1952

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:

Lovegrove, Guillermo Mario. (1952). Estudio de la composición del aceite esencial de vetiver, (*Vetiveria zizanioides*), de cultivo en la gobernación de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0722_Lovegrove.pdf

Cita tipo Chicago:

Lovegrove, Guillermo Mario. "Estudio de la composición del aceite esencial de vetiver, (*Vetiveria zizanioides*), de cultivo en la gobernación de Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0722_Lovegrove.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL
DE VETIVER (VETIVERIA ZIZANICODES) DE CULTIVO EN LA
GOBERNACION DE MISIONES

Guillermo Mario Lovegrove

T E S I S

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

1 9 5 2

Tesis! 7:00

PADRINO DE TESIS

PROFESOR ADJUNTO Dr. ADOLFO L. MONTES

Hago presente mi agradecimiento
al Dr. Adolfo L. Montes, quien ha
tenido la deferencia de apadrinar
mi trabajo de tesis y orientarlo
mediante sus autorizadas indica-
ciones a través de todas las difi-
cultades presentadas en su desarro-
llo.

Adolfo L. Montes
México 1952

DESCRIPCION BOTANICA - CARACTERISTICAS DE LOS ACEITES ESENCIALES DE VETIVER
Y DE SUS COMPONENTES

La planta de vetiver corresponde a:

División: Fanerógamas.

Subdivisión: Angiospermas.

Clase: Monocotiledóneas.

Orden: Glumifloras.

Familia: Gramineae.

Género: Panicoideas.

Daremos para comenzar una descripción botánica estricta de la planta de vetiver. (1)

VETIVER.m Bot. VETIVERIA.

Vetiver. Farm. Sinonimia: Raíz de vetiver, cus-cus, vettiver, vettievayer. La droga que recibe estos nombres está formada por las raicillas desecadas del rizoma del *Andropogon muricatus* Retz. Se presenta en el comercio en paquetes formados por raicillas delgadísimas. Las raíces son largas, filamentosas, de 1 a 2 mm. de grueso, ramificadas y con algunas raicillas; tienen color amarillo pálido por afuera y blanco por dentro. Su superficie es algo estriada a lo largo y pubescente. El vetiver tiene olor agradable, balsámico, que recuerda al de mirra; el sabor es amargo y aromático. En el corte transversal presenta la parte cortical casi siempre esponjosa por falta de tejidos, que han sido reabsorbidos, así como la central, llamada equivocadamente medular, que generalmente falta, siendo por lo tanto la raíz fistulosa. Examinando el corte transversal mediante el microscopio, cuando la raíz está bien conservada, se observa la parte periférica formada por cuatro

///

o cinco series de células de paredes coloreadas, de la que la mas externa tiene sus paredes articuladas y pelos sencillos y articulados, unicelulares. El parénquima cortical en algunos puntos es bastante compacto, mientras que en otros sus células redondeadas dejan entre sí algunos meatos. La endodermis está formada por una sola serie de células muy iguales y alargadas tangencialmente. La parte interna o medular, está formada por un tejido fibroso muy compacto en el cual solo hay un círculo de vasos grandes y en el centro un parénquima parecido al cortical. La esencia y la resina solo existen en la corteza. Generalmente, el parénquima cortical ha sido reabsorbido y entonces esta parte de la raíz se presenta como filamentosa, esto es, formada por líneas delgadas de células que circunscriben grandes lagunas y que unen la parte externa con la interna. En estas lagunas hay una substancia de aspecto resinoso y de color pardo. El vetiver contiene esencia, resina, materia colorante y un ácido libre.

Continuaremos con otra descripción botánica: (2)

VETIVERIA.—Especie tipo: *Vetiveria odoratissima* Bory ex Lem., la misma especie que *V. zizanioides* (L) Nash.

Inflorescencia formada por numerosos racimos delgados y verticilados en un eje largo. Espiguillas en pares, una sésil y perfecta y la otra pedicelada y estamínea, ambas con dos flósculos. Raquis articulándose en la madurez abajo de la espiguilla. Glumas de ambas espiguillas recias, acuminadas, redondeados en el dorso y con pelos fuertes y espinosos. Glumela estéril de la espiguilla perfecta hialina, acuminada; glumela estéril y glumela del flósculo estamíneo acuminada, hialinos e iguales; glumelula pequeña. Glumela fértil hialina con un nervio mediano prolongado en una punta en medio de un ápice bidentado. Glumelula nula. Plantas perennes, ro-

bustas, con rizomas gruesos y raíces aromáticas. Introducida de la India, cultivada con frecuencia por sus raíces aromáticas, es una planta robusta, de cálamos ramificados y grandes panículas. Las raíces puestas en ropas dobladas las preservan de las polillas; destiladas dan el aceite de patchouli.

En la Revista del Comercio Exterior de México (3) se menciona la planta de vetiver con las siguientes palabras:

A la planta aromática vetiver se le encuentran numerosos usos comerciales. En casi todos los hoteles del Estado de Louisiana están usando actualmente una planta aromática para perfumar la ropa blanca. Esta planta se cultiva sola en esta región, ya que no se la encuentra en ningún otro estado de la Unión Americana, por lo que los productores de Louisiana la exportan para todas partes y es usada especialmente en las tiendas de novedades y regalos establecidas en todo el país.

Historia acerca del vetiver:—Mucho antes de la Guerra Civil de este país algunos agricultores de N. Orleans importaban esta planta de las Indias Orientales, se la conocía con el nombre de Khus-Khus y se la emplea para tejer esteras y tapetes, aprovechando su consistencia, además de su agradable perfume; sin embargo, los importadores solo usaban esta planta para decorar jardines, ya que su solo aspecto era bonito y se prestaba para usarlo como ornamento. La planta general es la de un hermoso arbusto que crece a una altura de 5 a 6 pies y tiene largas y esbeltas hojas verdes con borlas color lila, que se asemejan a las flores de la planta de tule que se produce a la orilla de las lagunas. Los esclavos que trabajaban en las plantaciones de caña y algodón en el Estado de Louisiana se dieron cuenta que la fragancia de la planta de vetiver, no provenía exactamente

///

de las hojas o "borlas" de la planta, sino de las raíces, por lo que desde luego se dispusieron a recogerlas, a secarlas y a guardarlas entre las ropas de sus amos y a veces extraían un poco de aceite de sus raíces y hacían un hermoso perfume, poniéndolo en un bonito recipiente, pero nunca lo fabricaron en cantidades comerciales. A nadie se le había ocurrido comercializar el "vativer" sino hasta el año 1931, en que el Sr. Walter Jennings, que reside en la plantación "Pine Lawn" en Pleasant River, lugar cercano a esta ciudad, que se dedicaba al cultivo de las fresas, decidió también cultivar el vativer, habiendo logrado recibir de un individuo residente en Hammond, únicamente cinco plantas, las cuales hoy en día se han multiplicado hasta ascender a más de 50.000 plantas. El vativer se planta, se beneficia y se cultiva durante la misma estación; se planta inmediatamente después de la primera helada, se cosecha cuando ha llegado a su desarrollo máximo y se vuelve a replantar inmediatamente. En la plantación del Sr. Jennings, los hortelanos separan los tallos de las raíces y luego desentierran éstas. Las raíces largas y sinuosas se separan dejando solo los trozos gruesos y derechos. Estos trozos se dividen en trozos pequeños y cada uno de ellos se siembran en filas. No se utilizaron ni arados ni azadones para sembrarlas, sino solamente se hacen pequeños agujeros con un instrumento de madera o de hierro. Las raíces largas se llevan del campo a las máquinas lavadoras, en donde son limpiadas con agua a una presión de 300 libras, después se ponen a secar por espacio de doce horas en unas redes y cuando están completamente secas, se envuelven en celofán, en manojos con peso de una onza, usando una máquina especial que construyó el propio Sr. Jennings y la cual es muy semejante a una máquina especial para envolver cigarrillos. El perfume de las raíces frescas no es muy

///

fuerte, empero una vez que han sido curadas guardan su fragancia por lo menos durante tres años.

En lo que atañe a la República Argentina (4) su historia comienza con la dificultad y a veces imposibilidad de importar las esencias necesarias a la perfumería e industria del jabón, debido a la última conflagración y que obligó a intensificar los ensayos de cultivo y destilación que se venían realizando con diversas plantas aromáticas en el país. Los resultados obtenidos con el vetiver fueron muy halagüeños y actualmente se han emprendido los cultivos en gran escala, especialmente en la zona del alto Paraná.

Los ensayos de cultivo de esta gramínea fueron realizados en tierra virgen recién desmontada, plantándose las matas a 1 metro de distancia en todo sentido. Para favorecer el desarrollo radicular se removió la tierra en una profundidad de 40 cm. por un ancho de 30 cm. en las líneas, efectuándose este trabajo con picos y palas, ya que en la zona del monte no es posible, en principio el empleo del arado. El crecimiento fué muy bueno a pesar de la sequía que reinó durante los dos años que duraron los ensayos y su adaptabilidad resultó perfecta, a las tierras rojas, ricas en humus y por lo tanto muy fértiles. El vetiver del cual se aprovecha para la obtención de esencia las raíces y rizomas, se destila en la misma forma que el lemon-grass. Como se extraen esos órganos solo es posible efectuar una cosecha anual, ya que debe renovarse la plantación luego de cada cosecha. En los ensayos se efectuaron cosechas escalonadas por haberse efectuado plantaciones en diversas épocas y poder estudiar los rendimientos de esencias, que no variaron mayormente según época de corte, pero sí en cuanto a la edad de las plantas se refiere, llegando a la conclusión que los rendimientos son

yores cuanto mas edad tiene la planta y que no conviene cosechar antes de los 8 meses de plantada la misma. Igual que el lemon-grass, el vetiver se multiplica por división de matas, y los rendimientos en aceites esenciales resultan superiores cuanto mas alta es la temperatura y mayor la luminosidad solar. El costo de la cosecha de vetiver es alto, pues es necesario efectuar el lavado de las raices para eliminar la tierra y antes de colocarla en el plantipote, se pasan a la máquina cortadora, operación similar a la del lemon-grass y que acelera luego el proceso de destilación. La calidad de la esencia de vetiver obtenida en Misiones es nada inferior a la importada y una gran perfumería del país ya elabora un perfume a base exclusivamente de esencia de vetiver de Misiones.

MÉTODOS GENERALES DE EXTRACCIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES.-CONSIDERACIONES ACERCA DE LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE VETIVER

Los métodos generales de extracción de aceites esenciales son los siguientes: (5).

- a) Estrujado o expresión; como los aceites de limón o bergamota.
- b) Por destilación con agua, o bien por pasaje de una corriente de vapor a través del material a ser extraído. Este es el método más usual.
- c) Por solución en un aceite no volátil, como ser el aceite de oliva. Los perfumes de las plantas delicadas se extraen en esta forma.
- d) Con el empleo de un solvente volátil y su recuperación posterior por destilación. Este proceso es solamente usado en el caso de aceites que no pueden ser expuestos a altas temperaturas.
- e) Por fermentación y destilación; aplicables a un sinnúmero de plantas que en sí no contienen ningún perfume y que son hasta inodoras, pero con tratamiento previo apropiado dan perfumes empleando determinados procedimientos de fermentación.

Estrujado o expresión:-(11) Se reduce casi exclusivamente este método

a la obtención de los aceites etereos de ciertos frutos cítricos. El estrujado de estos aceites se verifica en forma particularmente intensa en ciertas regiones del Sud de Italia. El procedimiento es sencillo y tosco y de bajo rendimiento. Se agota apenas el total de la fruta, pero es el método que reproduce en casi su totalidad los aromas naturales de las frutas sin ninguna desnaturalización.

El método más sencillo es la expresión manual de los aceites. Se distinguen varios procedimientos:

///

-a) Se le corta al fruto la parte interior y la cáscara se aprieta con una esponja. Esta absorbe el aceite exprimido y de vez en cuando se la deja libre de aceite exprimiéndola en un recipiente metálico.

-b) Procedimiento de la aguja: Las cáscaras se cortan en diversas partes y se aprietan en un aparato especial provisto de muchas agujas de la tón de 1 cm. de longitud, que abre la cáscara de tal manera que favorece la salida del aceite esencial. El aceite esencial mezclado con el jugo escurre hacia afuera. Una vez terminadas las operaciones las mezclas de aceites y jugos obtenidos en los procedimientos se dejan reposar en recipientes metálicos, se recoge luego el aceite que sobrenada y se lo purifica mediante posterior filtración y clarificación.

Hoy en día las fábricas modernas realizan este procedimiento mediante la compresión en grandes prensas hidráulicas.

-c) Destilación: El proceso previo a la destilación es el cortado, triturado o molido, dependiendo del tipo de material a destilar, para poner así, las hierbas, hojas o raíces en condiciones para ser sometidas al arrastre por vapor de agua. Una vez finalizada la primera operación el material debe ser destilado inmediatamente para obtener rendimientos económicos. Existen distintos métodos de destilación, pero todos están fundados en el hecho de que todo compuesto orgánico forma con el vapor de agua, mezclas de vapores saturados, que destilan a una T°C. mucho más baja que la que corresponde al punto de ebullición del compuesto puro.

La destilación puede ser:

1)- Acuosa: En un alambique de destilación que contenga agua fría o caliente se agregan los elementos vegetales.

Calentando en forma directa o indirecta se produce vapor acuoso, que a-

///

rrastra los aceites esenciales. El agua que se evapora se repone manteniendo nivel constante.

-2) Destilación por vapor: Se coloca el material vegetal sobre uno o varios fondos perforados, dependiendo de la cantidad de material a destilar y se le hace pasar vapor generado en una caldera adecuada. El vapor debe ser seco y mantenerse así durante toda la destilación, de modo que se debe trabajar a una cierta tensión. Mediante este mismo método se rectifican los aceites brutos obtenidos como primera fase de la destilación.

-3) Destilación acuosa y por vapor conjunto: Los materiales sometidos a la destilación en seco se colocan por capas sobre los fondos perforados, haciendo hervir agua colocada debajo de estos fondos por la introducción de vapor a tensión, o por calefacción con camisa de vapor, constituyen la base de este método que ofrece muchas ventajas para ciertos materiales que se descomponen menos que en la destilación con vapor, ya que se desarrolla uniformemente y sin tensión sobre la superficie entera, repartiéndose por igual en todo el espacio. En cuanto al consumo de vapor este método es intermedio entre la destilación acuosa y la destilación a vapor.

Cual de estos tres métodos es preferible dependerá de la naturaleza del material y deberá ensayarse en cada caso determinado, haciendo constar así mismo que tanto la destilación acuosa como la de vapor pueden ejecutarse a presión reducida.

-d) Solución en un aceite fijo o maceración: Sistema conocido desde la antigüedad. En la parte meridional de Francia se usa una mezcla grasa preparada y depurada de una manera especial, (30g. de grasa de buey y 70 gramos de grasa de cerdo.) Actualmente en lugar de emplear grasas animales se usan

aceites vegetales,oliva,etc.,así tambien como parafina sólida o líquida o vaselina que no necesitan ninguna preparación previa. Los aceites minerales tienen la ventaja sobre los demas que no se enrancian a pesar de sufrir largo almacenaje. El procedimiento de maceración consiste en lo siguiente:

No con todas las flores se sigue esta técnica. Las flores son cortadas y sometidas durante un cuarto de hora aproximadamente a la acción de la grasa caliente en grandes cubas,se deja reposar de 24 a 48 horas y luego se procede a filtrar siempre en caliente y finalmente las flores son estrujadas en prensas hidráulicas. Las tortas prensadas se digieren en agua caliente y despues son nuevamente exprimidas en caliente. La mezcla de grasas líquidas,agua y jugo de plantas,extraída por la presión,es separada por decantación y la grasa perfumada así obtenida se reúne con la cantidad principal. A la grasa o aceite obtenida por la presión se le agregan nuevas flores. Este procedimiento se repite hasta saturación de la grasa con el aroma de las flores.

-E) Extracción con solventes volátiles: Los más empleados son el éter, cloroformo,éter de petroleo,etc. Por medio de una separación cuidadosa del disolvente se obtiene por este procedimiento lo que se conoce con el nombre de " esencias concretas ". No puede la materia prima en este método ser triturada o prensada. La penetración del agente de extracción en las flores no secas no puede ser perfecta pues el disolvente no puede ser mezclado con agua.

Tiene particular importancia la elección del agente empleado en la extracción. Para cada vegetal o flor es menester encontrar el disolvente apropiado. Como en la concentración de los extractos toda impureza del

///

disolvente queda definitivamente en el extracto y lo impurifica, los agentes de extracción deben ser cuidadosamente depurados antes de su empleo, tratándolos por agentes químicos y fraccionándolos sobre parafina sólida. Dada la cantidad sumamente grande del disolvente que es necesario emplear en la extracción, en proporción con la pequeña cantidad de esencia, las cantidades más insignificantes de impurezas se amontonarían finalmente de tal modo en la concentración, que excederían en mucho a la cantidad total de esencia y solo podrían ser separadas de los aromas con gran dificultad. Los aparatos a su vez deben estar cuidadosamente contruidos y en particular cerrar herméticamente para evitar el peligro de incendio. El disolvente aumenta su saturación a medida que repite su uso extractivo.

-F) Fermentación y destilación: Cualquiera de los procedimientos anteriores

podría ser aplicado cuando los aceites éteres se encontraran almacenados en las células odoríferas. Pero cierto número de plantas que no tienen perfume alguno, con un tratamiento previo de fermentación dan substancias altamente perfumadas. Esto es debido a que contienen glucósidos que se desdoblan. Los elementos capaces de desdoblar a estos glucósidos casi siempre se encuentran en la misma planta. Las partes vegetales deben ser desmenuzadas cuidadosamente con agua teniendo que reposar un tiempo para sufrir la acción de los fermentos. Se destila ese material para separar las substancias formadas en dicho proceso. Los ejemplos clásicos de este método son la esencia de mostaza y el aceite de almendras amargas.

Consideraciones generales.

Antes de comenzar con la descripción y el estudio de los componentes del aceite de vetiver y su análisis físico y químico, haremos una breve reseña de las distintas descripciones y trabajos que existen sobre esta planta así como las características que distinguen al vetiver según las regiones, clima y condiciones de cultivo. El aceite de vetiver también conocido como "oil of grass", (6-), se destila de las raíces del *Vetiveria Zizanoides* Stapf, planta que se conocía antes como *Andropogon muricatus* Retz. Se le conoce también como Khas-Khas o cus-cus. La planta es perenne y crece a buena altura. Se encuentra en climas tropicales o subtropicales. Sus hojas son inodoras y sus raíces tienen buen olor. Su olor tiene parecido a la mirra. Parece indígena de las Indias Orientales. Común en Ceylan, Malayas, Bengál, etc. La planta necesita clima húmedo, caluroso, temperatura media de 25°C y suelo firme, arenoso y arcilloso. Se propaga en fragmentos o trozos de raíces. Se trasplanta en la estación lluviosa. Crece muy bien en un año. En escala comercial las plantas se colocan a razón de 65 filas por hectáreas, representando 6.500 mts. más o menos 43.000 raíces. Tal plantación dará luego 30.000 a 35.000 Kg. de raíces en bruto, que luego de lavado darán 2½ toneladas. Luego una hectárea de tierra da 2½ toneladas de raíces de vetiver.

Al destilar, las primeras fracciones que pasan son mucho más volátiles y livianas que aquellas que pasan al final de la destilación. Estos aceites "livianos" y "pesados" pueden ser separados por un alambique de vapor a una presión de alrededor de 10 libras hasta que no pase más aceite. El aceite pesado pasa cuando circula vapor a presión más alta directa por el alambique.

///

Por lo general se destila todo junto. Algunos aceites esenciales tienen densidad de 0.980 a 0.995. El rendimiento es muy variable. Por lo general oscila entre 0.4 y 0.9%.

Una muestra destilada en la India y rectificada por arrastre por vapor tiene las siguientes características:

Densidad.....	1.011
Rotación óptica.....	-50.65°
I. de refracción.....	1.5165
Valor de ácido.....	10.5
I. de ésteres.....	69.8
Ésteres (luego de acetilar).....	132.68

La sustancia resinosa dejada en el molino tiene las siguientes características:

Densidad.....	1.152
Rotación específica.....	+48.8°
Valor de ácido.....	46.9
V. de ésteres.....	64.3

El aceite de vetiver comercial es sin embargo destrorrotatorio, conteniendo los constituyentes de alto punto de ebullición dejados en la rectificación.

El aceite de vetiver destilado en Europa tiene las siguientes características:

Densidad.....	1.014	a	1.042
Rotación óptica.....	+ 25°	a	+40°
Índice de refracción.....	1.5200	a	1.5230
Valor de ácido.....	25	a	65
Valor de éster.....	10	a	25
I. de éster (luego de acetilar)....	150	a	160

Al fraccionar el aceite de vetiver se obtiene el siguiente resultado:

<u>Punto de ebullición a 23 mm.</u>	<u>Por ciento</u>	<u>Rotación.</u>
144° a 164°	8	-4°10'
164° a 170°	10	-3°20'
170° a 180°	24	-3° 5'
180° a 185°	30	-31°40'
185° a 190°	20	-47° 5'

El aceite destilado en las islas Fiji tiene una densidad de 1.018 a 1.0298,

///

un valor de ácido de alrededor de 30, índice de esteres alrededor de 17 y luego de acetilar este valor asciende a 145. En los otros aspectos coincide con el aceite de Europa. El aceite de vetiver es soluble 1 en 3 vols. de alcohol 80%, apareciendo opalescente al agregar más alcohol.

Adulterantes:

Aceite de castor y otros aceites grasos. Estos aceites elevan el valor de esteres y bajan la densidad y el índice de refracción.

Presentaremos ahora un trabajo de origen hindú (7).

Botánicamente Khus es el *Vetiveria zizanoides* (Stapf) del orden natural de las gramíneas o familia de hierba. Tiene varios nombres populares: Vala (Marathi) Khus (Hindú y Bengali), Velamachamber o Vetiver (Tamil y Telugu) y Remachan (Malayanam). Se le conoce también como Khus-Khus y por ello se le confunde con la semilla de la amapola. En la India tiene una gran área de adaptación y crece en gran parte salvaje y muy poco se cultiva.

Crece muy bien en los bancos de los ríos, en suelos cenagosos fértiles, en clima húmedo y cálido, así como en suelos arcillosos y arenosos, temperatura media de 30°. Se cultiva en el Sud de la India, en Malabar, Tuticorin y S. Travancore.

El Khus es un arbusto de hojas en densos manojos, perennes, de hábito gregario y que crece en vigorosos grupos, de 3-6 pies de altura, con sus raíces abriéndose en manojos de raicillas, esponjosas y ricamente aromáticas. Las hojas son de 1-3 pies de largo, angostas, erectas, rígidas y algunas veces debilmente esponjosas. Esta planta responde bien a un cultivo adecuado. Hay aparentemente dos variedades, con flor y sin flor. En el Norte de la India predomina el primer tipo. En el Sud predominan ambas.

///

Parece ser que las plantas que aparecen en las áreas arenosas tienen aroma pobre comparadas con aquellas de suelos arcillosos. Las aguas estancadas parecen disminuir su aroma. El desarrollo de las raíces se estimula en el frecuente podado de las hojas. El total de raíces recolectado anualmente en India Septentrional se calcula en 2.400 tons. El total para la India se calcula en 3.000 tons. Una buena parte se utiliza para esteras y abanicos que se mantienen húmedos y embalsaman el ambiente. Unas 1.400 tons. se destilan. Aparte de eso parece ser que las raíces tienen propiedades medicinales. Ya no se exporta más a Europa. Esta tiene su fuente en Java y Reunión. El análisis químico fue realizado en Perfumery Laboratory de Tata Oil Mills & Co. Ltda. Bombay. Las raíces fueron cortadas en trozos de 2-3 pulgadas de longitud, se excluyeron las partes con corteza, se sumergieron en agua durante toda la noche, a veces hasta 36 hs. para aumentar el rendimiento y destilada en vols. de 2 a 5 Lb., por arrastre con vapor, durante 8 horas. La mayor parte del aceite provino de las primeras cuatro horas. Se usaron alambiques de Cu de 4 galones de capacidad con serpentines perforados en el fondo. Hubo dificultades para separar el aceite del agua ya que es muy viscoso y se destilaba poca cantidad. El aceite crudo conteniendo agua se purificó con C₆H₆ y se secó sobre sulfato de sodio. Se obtuvieron resultados con aceite seco y purificado que oscilaban entre 0.152% a 0.007%. El rendimiento de aceite por raíces varía con factores de cultivo, madures, tiempo de cosecha, impurezas, etc. Schimmel informa que alrededor de 1930/31 obtuvieron por destilación 1.1% de color amarillento marrón, con aroma intenso y persistente. Si las raíces son buenas y están bien destiladas el rendimiento debe ser de 1%. El contenido en aceite de las raíces de Java se dice que es mayor en tiempo frío, bajando en la estación cálida y durante las lluvias.

///

Las siguientes características están asociadas con un buen contenido en aceites: Superficie dura al quitar la corteza, doblarse sin romperse, sabor muy amargo al ser masticado, ser largas, gruesas y flexibles. Para aumentar el rendimiento las raíces deben ser bien picadas, sumergidas en agua por varias horas, lo cual logicamente reduce el tiempo de destilación. Una cuidadosa acción del vapor debe ser asegurada mediante buena agitación. El agregado de sal común (5 a 50% del peso de la raíz) se dice que es útil (Reunión). La destilación de aceite aumenta en rendimiento cuando se trabaja con raíces verdes, pero baja la calidad comparado con raíces secas. En Europa las raíces importadas se secan, trituran groseramente y destilan con vapor sobrecalentado en alambiques designados especialmente, para obtener máximo rendimiento. Cuando el aceite es más denso, es de mejor calidad y más persistente su aroma y mejores sus propiedades. A continuación se dan los resultados del análisis químico, haciendo notar que sus características varían ampliamente.

Indice de saponificación.....	35.77 a	95.03
Indice de acidez.....	12.08 a	51.95
Acetato de vetiverilo.....	5.8 a	37.38
Vetiverol.....	46.14 a	70.99

Los productos resinoides son separados del resto del aceite mediante la extracción con solventes. La extracción con éter de alrededor de 5% de resinoides de buena calidad color marrón claro y de olor persistente y agradable. Todos los aceites tabulados son solubles en 1 a 2 vols. de alcohol 80%. Todos los aceites de India son fuertemente levógiros. Con respecto a los constituyentes del aceite de Khus, de acuerdo con algunos está compuesto principalmente de cetonas mezcladas conocidas como vetiverona y vetirona, con las fórmulas empíricas $C_9H_{14}O$ y $C_{11}H_{18}O$ con P.E. a 10mm. de $150^{\circ}-115^{\circ}C$ y $174^{\circ}-176^{\circ}C$ res-

///

pectivamente y densidades de 0.980 y 1.020- Genvresse y Langlois aislaron un sesquiterpeno $C_{15}H_{24}$ que llamaron Vetivene un líquido incoloro e inodoro y un alcohol del mismo, vetivenol, un aceite viscoso, amarillo claro e inodoro, de P.E. 169°-170° a 15 mm. Un éster de este alcohol que en su opinión era responsable del olor, de fórmula $C_{15}H_{24}O$. Algunos investigadores recientes dicen que hay por lo menos dos alcoholes sesquiterpénicos isómeros, de nombre y fórmula ya dadas, ocurriendo ambos como ésteres y en estado libre. El vetivenol es un líquido viscoso amarillento con olor que se parece al aceite de vetiver, pero mas dulce y útil como fijador y modificador para perfumes pesados de calidad fine. La fórmula estructural del mencionado sesquiterpeno está dada por Karrer (Org. Chem.P.727). Resinoides y ésteres del Khus y Plantas aromáticas vecinas: El resinoides del vetiver de calidad común conteniendo los ingredientes fijadores naturales fúe vendido en Europa bajo varios nombres. Muchos ésteres de vetiverol tambien se han puesto en venta. El mismo vetiverol es un elemento fijador excelente. El acetato de vetiverilo tiene un olor floral mayor que el aceite y el alcohol.

Antes de comenzar con la descripción en particular de los distintos aceites de vetiver producidos en distintas regiones del globo daremos una última descripción de esta planta, sus zonas de crecimiento y los distintos tipos de aceite conocidos en el comercio.

Esta hierba se encuentra (8) salvaje, semisalvaje, y cultivada en muchos países tropicales y subtropicales. En su estado salvaje la planta crece en las laderas del Himalaya, en muchas partes de la India, Ceylan y Malasia. Se cultiva extensamente en Java, islas Reunion, islas Sychelles, en partes del Hemisferio Occidental, Louisiana, Sao Paolo y en nuestro país en Misiones. Ac -

tualmente hay algo en Honduras, Guatemala y México.

En el comercio se distinguen los siguientes tipos de vetiver:

- 1)-Aceite destilado por medios modernos en E.E.U.U. y Europa a partir de raíces secas de Java. Aceite de muy buena calidad. Llegaban de Java unas 60 tons. métricas de raíces, correspondiendo a unos 1.000 Kg. anuales de aceite.
- 2)-Aceites destilados en Java de raíces locales. Producción anual era de 20 tons. métricas.
- 3)-Aceites destilados en Reunión de raíces locales. Excelente calidad. Se producían de 5 a 15 tons. métricas.
- 4)-Aceites destilados principalmente en Haití y otros Estados (sud-americanos). Estos aceites difieren algo de los otros tipos de aceites. Su calidad depende de la edad de la raíz y del método de destilación.

VETIVER DE JAVA:

Desarrollo: En un principio exportaba toda la raíz, que era destilada en el extranjero. Luego debido a la guerra se comenzó a destilar en Java, por el método del vapor directo, obteniéndose aceite de muy buena calidad.

Regiones productoras: Están en Garoet (Java Oeste) y en Wonosobo (Java Central), originadas en pequeñas plantaciones, (20 acres).

Suelo: El más adecuado es el suelo arenoso suelto o cenizas volcánicas o laderas de las colinas; se sacan las raíces con sus raicillas completas.

Altura hasta 5.000 pies.

Cultivo: El vetiver de Java "Akar wangi" es una variedad sin flor del *Andropogon muricatus* Retz. De acuerdo a experimentos hechos en Buitenzorg el vetiver no debe ser plantado en sitios sombríos puesto que la sombra causa un mal crecimiento de la raíz. Se planta por cortes de la raíz y en tiempo lluvioso. Por lo general no es posible replantar vetiver en el mis-

no campo. Una hectárea produce 1.000 Kg. de raíces secas al aire, dependiendo de la cantidad, del suelo y de las condiciones de plantado y de cultivo. Los hongos causan enfermedades de la raíz.

Cosecha: El periodo de la cosecha depende del tiempo; si el campo se piensa replantar con vetiver, solo se pueden sacar las raíces en épocas lluviosas, puesto que hay que dividir las raíces y replantar inmediatamente. Sino se puede cosechar en la estación seca, lo que facilita el secado posterior y la venta. La raíz cosechada se lava en el río, se seca limpia al sol o preferentemente a la sombra. Si se destila localmente se enfarda sueltamente, si se exporta se enfarda por 100 Kg.

Calidad de la raíz: Para obtener una raíz completamente desarrollada y que dé un buen aceite, no debe cosecharse antes de los 24 meses de plantada. Las raíces jóvenes son blandas y frágiles y dan aceite de densidad baja y rotación óptica pequeña. Su olor es "ferreo". Las raíces viejas dan aceites mas densos, oscuros y de mejor aroma. Los nativos generalmente cosechan al año. Una buena calidad de raíz tiene un color marrón rojizo ligero.

Destilación: Algunos destiladores usaban el sistema para citronela. Debido al alto punto de ebullición de los principales constituyentes volátiles y su alta viscosidad, la destilación del vetiver se lleva a cabo con mucha dificultad, particularmente en la separación del agua de destilación del aceite. Antes de destilar las raíces deben cortarse en pequeños trozos. Para evitar la formación de polvo las raíces se mojan con agua. La destilación se efectúa con vapor vivo a 4-5 atmósferas medidas en la caldera. Los alambiques deben estar bien aislados para evitar condensación interna y excesivo mojado de la planta durante las largas horas de destilación. Dependiendo de la presión

y cantidad de vapor inyectado la destilación de una carga lleva de 12 a 36 horas. El aceite destila al principio en fracción más liviana que el agua y al final en fracción mas densa. El destilado es un líquido lechoso, blancuzco, en emulsión, que se separa: 1º) regulando la T°C del agua en el condensador, 2º) usando separadores de aceite adecuados. Algunos usan series de grandes tanques. Tienen en su parte inferior un tubo de salida por el cual sale la parte mas pesada. Las fracciones combinadas del aceite se filtran o se centrifugan.

Rendimiento: La raíz de Java de buena calidad dá del 1,5 al 2% y hasta 3% de aceite especial.

Calidad: La calidad del aceite de vetiver depende de la edad de la raíz y de la duración de la destilación. Los constituyentes mas valiosos son los de punto de ebullición mas alto, necesitando por lo mismo mas tiempo y mas vapor. Se puede usar vapor sobrecalentado al final de la destilación. En Java para obtener buenos aceites almacenaban raíces por 6 meses y extendían la destilación a 36 horas. Son aceites oscuros, viscosos, de alta densidad y rotación óptica. El aceite se exporta en tambores galvanizados de 25-50 y 100 kilogramos.

Producción total: Aceite de vetiver en toneladas métricas y en peso bruto expor-

tadas:	1939	84
	1940	29
	1941	25
	1947	2
	1948	1
	Tiempo de guerra.	

ACEITE DE VETIVER DE REUNION:

Producida en la Isla de Reunión en el Océano Indico (500 millas al Oeste de Madagascar). Es de buena calidad por el cuidado que se le dá a la raíz antes de destilar. El olor y las propiedades fisicoquímicas de un aceite dependen mucho de la raíz antes de destilar, como ser el tiempo que transcurre entre

///

el cultivo, plantado y cosecha, así como de la edad de la raíz.

Regiones productoras: Parte sud, este y sudeste de la isla. Sus partes monta-
ñosas abundan en riachos y lluvias. Los alambiques en
Reunión están alimentados mediante tubos de bambú. Las plantaciones están loca-
lizadas en las laderas de las montañas.

Plantado, cultivado y cosechado: La mayor parte de los plantíos de vetiver en
la isla son pequeños y están muy diseminados.

El mejor suelo consiste el de venizas volcánicas flojas, de modo que las rai-
ces pueden ser sacadas fácilmente de la tierra adherida mediante un simple sa-
cudón. Cuando se usa una nueva tierra se usa como abono cenizas de vetiver
ya destilado y que se usó como combustible. La cosecha y el plantado tiene lu-
gar de junio a noviembre. Se corta con machetes toda la parte superior de la
planta y la raíz se saca con la mano. Las partes inferiores y fibrosas de la
raíz se quitan y las partes centrales y gruesas se dividen para replantar.
Las raíces se plantan en filas que distan un pie y cada planta tiene también
una separación de un pie.

Calidad y edad de la raíz: El tiempo transcurrido entre el plantado y la cose-
cha de la raíz influyen grandemente en el rendimien-
to, la calidad fisicoquímica y el olor del aceite. Luego de un año la calidad del
aceite no es muy buena, pero a los dos años si bien el rendimiento es menor, la
calidad del aceite es mejor. A los tres años tiene tan poco aceite que la des-
tilación es antieconómica. El aceite contenido en la raíz está compuesto por con-
stituyentes de alto punto de ebullición (alcoholes sesquiterpénicos), que no des-
tilan rápidamente particularmente en los alambiques a baja presión usados en la
Isla Reunión. Generalmente los nativos necesitados de dinero no esperan dos años

///

para cosechar. Las raíces buenas se distinguen por tener pequeños anillos negros, mientras que las muy viejas tienen color gris marrón apagado.

Destilación: La mayor parte de la raíz cosechada se trabaja en la misma isla en una serie de primitivos alambiques. El alambique trabaja según el sistema de agua y vapor. Muchos alambiques son de gran capacidad cargando de 300 a 400 kilogramos de material, que ha sido secado al sol por uno o dos días. La destilación de una carga lleva de 36 a 48 horas. Las aguas de destilación que no hacen refluo se recogen en barriles y se vuelven a usar en las próximas destilaciones. Para evitar la formación de emulsiones en el destilado, se hace correr más o menos caliente el agua de los condensadores. Aunque la mayor parte de los aceites de la isla se obtienen en alambiques a calefacción directa, hay en la isla dos destilerías, una en Saint Paul, Piton, y otra llamada Grand Pourpier y que trabaja con destilación a vapor. Este proceso es en realidad una combinación de destilación a vapor y de destilación a vapor y agua. La destilación de un lote requiere 24 horas, quince de las cuales son de verdadera destilación. Debido a lo antieconómico de esta industria fueron discontinuadas por ambas destilerías. Los lotes de aceite de exportación son filtrados y desprovistos de agua, analizados en el laboratorio de Saint Denis y luego exportados.

Rendimiento de aceite: Depende este de la edad de la raíz. Raíces de buena calidad, de dos años y destiladas durante 36 horas dan un rendimiento de 0,8 a 1% de aceite. El mismo material tratado en una destilería moderna da de 1,5 a 2%. En general en la Isla el rendimiento oscila entre 0,8 y 1,2%.

Propiedades fisicoquímicas: Los aceites destilados a partir de raíces de un

///

año son de bajo peso específico, de baja rotación óptica (+ 15° a +17°) y de baja solubilidad, resultado probable del predominio de terpenos y sesquiterpenos, en lugar de alcoholes sesquiterpénicos. El olor del aceite destilado de estas raíces es "verde" y terroso. Antes de la guerra estos aceites eran calificados como de calidad substandard. Los aceites de raíces de dos años son de peso específico más alto, rotación óptica más alta (+19° a 23°) y de mejor solubilidad, su aroma es suave, rico y duradero. De acuerdo a Penard las propiedades del aceite de vetiver destilado en Reunión está entre los siguientes límites:

Peso específico a 15°.....	0.990 a 1.000
Rotación óptica.....	+ 17°0' a + 28°0'
Número de saponificación.....	14 a 20

Gildemeister y Hoffman informaron las siguientes propiedades del aceite de vetiver:

Peso específico a 15°.....	0.980 a 1.020
Rotación óptica.....	+ 14°0' a 37°0'
Índice de refracción a 20°.....	1.515 a 1.520
Número de ácido.....	4.5 a 17
Número de éster.....	5 a 20
Número de éster luego de acetilar..	119 a 145
Solubilidad.....	Soluble en 1 a 2v. de alcohol 80%. Ocasionalmente turbia u opalescente.

Embarques de aceite de la Isla de Reunión analizados por Fritzsche Brothers, Inc. N. York tenían límites que oscilaban en la forma siguiente:

Peso específico a 15°.....	0.990 a 1.000
Rotación óptica.....	+15°12' a +23°20'
Índice de refracción a 20°.....	1.502 a 1.5262
Número de ácido.....	5.6 a 84
Número de éster.....	2.3 a 8.7
Número de éster luego de acetilar..	122.4 a 134.5
Solubilidad.....	Generalmente soluble en 1.5 y más v. de alcohol. Ocasionalmente opalescente en 1.5 a 2v. y más de alcohol 80%.

En algunos casos los aceites de vetiver de la isla dieron reacción positiva de sulfuro de dimetilo. Los aceites de vetiver de Reunión de óptima calidad no tienen una rotación óptica menor de + 19°.

Adulteración: En la isla es difícil adulterar pues toda actividad está controlada por las autoridades de la Isla. Las adulteraciones más comunes consisten en el agregado de alcohol, kerosene y aceites grasos.

Producción total: Antes de la 2a. Guerra la producción anual de la Isla Reunión variaba de 5 a 12 tons. métricas, dependiendo del precio y competencia del aceite de Java. Durante la guerra la competencia de Java fue anulada y los precios del aceite de Reunión subieron fuertemente. En el año 1945 produjo 15 tons. de aceite.

VETIVER DE HAITI:

La pequeña república de Haití es la principal productora de aceite de vetiver en las Indias Occidentales. No se sabe nada acerca de la introducción de la raíz en la isla, pero se sabe que hace mucho tiempo que se cultiva. Crece salvaje o semisalvaje en grandes extensiones de la isla. Se planta a lo largo y al borde de los caminos. Se usaba la parte superior como aromatizante de ropa o repelente de insectos. Recien ahora se utilizan las raíces, las que son de mucha edad, incidiendo este factor en la calidad del aceite destilado. Hoy en día se cultiva extensamente el vetiver como un remedio para evitar la erosión. Se estima que en la isla hay alrededor de 4.000 acres cultivados. Se plantan por división de raíces, manteniendo entre planta y planta una distancia de 2 a 3 pies. El tiempo mas favorable para plantar es la primavera, sobretodo la estación lluviosa. La raíz es extraída por lo comun durante esta estación lo que facilita el ser desprendida de la tierra. Cuando el suelo es muy arcilloso la cosecha se hace difícil. Las raíces se secan a la sombra, pues la luz solar causa pérdidas de aceite. Solamente las partes delgadas y fibrosas de la raíz se destilan. No se trituran antes de destilar. La destilación se lleva a cabo en 2 destilerías muy bien equipadas. Una en Maniche y otra en Ducis. Debe tenerse

///

cuidado de no prensar demasiado las cargas en los alambiques. La destilación de una carga dura de 36 a 72 horas. Cuanto más vieja es la raíz tarda más en destilarse. Las raíces jóvenes quedan exhaustas luego de 12 a 16 horas, pero dan un aceite de bajo peso específico y olor "verde" o "terreo". Las fracciones pesadas de aceite se recogen en piletas, arregladas en serie para facilitar la desemulsificación. Luego de completar las fracciones de destilación, las mas livianas y las mas pesadas que el agua son mezcladas y centrifugadas separandoles el agua. Luego se vuelven a centrifugar para separar sedimentos. El aceite final límpido tiene color que varía del ambar al casi negro. El color depende del material de que estan hechos los alambiques y del contenido de hierro del suelo.

Con respecto al contenido en aceite Dejoie es de la opinión que la fertilidad del suelo es uno de los principales factores operantes al respecto. Cuanto más rico es el suelo, mas grande será el rendimiento en aceite por tonelada de raíces. El vetiver que crece en terreno vecino a las playas, arenoso, no dá mas del 0.5% poco más o menos de aceite. En general el rendimiento es de 1 a 1.5%. En raíces que crecen en suelos muy ricos los rendimientos alcanzan hasta 2%. En Haití los suelos ricos se usan para otras plantaciones y solo en los suelos que sufren erosión se planta vetiver. La producción potencial de Haití de vetiver es grande. Solo los bajos precios (1949) evitan su plantación. Actualmente opera una sola destilería.

El desarrollo de la industria del vetiver en Haití puede deducirse de los siguientes números.

Año fiscal	Cantidad de aceite en Kilogramos.
1943-44	1,229
1944-45	3,518

///

1945-46	7.658
1946-47	9.686
1947-48	2.048
1948-49	9.638

El aceite de vetiver producido en Haití, difiere del producido en Java y Reunión en olor propiedades fisicoquímicas y composición química. El aceite de Haití es de muy buena calidad, tiene un alto contenido en vetiverol, el constituyente principal de los aceites de vetiver. Por esta razón este aceite es útil para aislar el vetiverol y transformarlo en acetato de vetiverilo. Su aroma es rico y duradero, su color casi negro. Su olor es algo distinto y no puede reemplazar al olor de Java o el de Reunión en las fórmulas en que estos figuran. Según algunos por esta razón el aceite de vetiver de Haití debe ser considerado como un aceite distinto. Varios lotes de aceite de vetiver de Haití fueron analizados por Fritzsche Bros. Inc. N. York dando las siguientes propiedades.

Peso específico a 15°.....	0.990 a 1.014
Rotación óptica.....	+ 22°0' a 31°44'
Índice de refracción a 20°.....	1.5198 a 1.5250
Número de ácido.....	7,5 a 16,8
Número de éster.....	8.4 a 52.3
Número de éster luego de acetilar...	124.0 a 164.0
Solubilidad.....	Soluble en 0.5v. de alcohol 90% A veces opalece al diluir.

Estas propiedades deben ser tomadas con reservas pues pertenecen a un número limitado de análisis.

VETIVER DE HONDURAS.

Durante la II Guerra Honduras produjo pequeñas cantidades de aceite de vetiver. Dos muestras examinadas por Fritzsche Bros. tenían las siguientes propiedades.

Peso específico a 15°.....	1.002	1.058
Rotación óptica.....	Obscuro

Índice de refracción a 20°.....	1.5242	1.5270
Número de ácido.....	8.1	39.2
Número de éster.....	9.4	17.2
Número de éster luego de acetilar	153.2	162.5
Solubilidad.....	Soluble en 0.5v. y más de alcohol 90%.	

VETIVER DE LA ISLA DOMINICA

A partir de la II Guerra pequeñas cantidades de aceite se produjeron en la Isla Dominica (Indias Occidentales Británicas). Una muestra examinada por Fritzsche Bros. tenía las siguientes propiedades.

Peso específico a 15°.....	0.998
Rotación óptica.....	+ 20°24'
Índice de refracción.....	1.5196
Número de ácido.....	11.2
Número de éster.....	11.4
Número de éster luego de acetilar...	136.2
Solubilidad.....	Soluble en 0.5v. de alcohol 90%. Turbio en 2 v. o más.

VETIVER DEL BRASIL

El desarrollo de la industria del aceite de vetiver en Brasil es similar a la del lemon-grass. Se produce en el Estado de Sao Paulo y por los mismos modernos métodos. Nació con la II Guerra y su subsistencia depende de los precios de la competencia principalmente de Java y Reunión.

En la región de Araraquara de Sao Paulo, el suelo y las condiciones climáticas favorecen el crecimiento del vetiver. Las plantas crecen en tierra arenosa suelta, Solamente las raíces de más de seis meses, juntamente con una buena destilación aseguran la producción de un buen aceite. Se planta de noviembre a febrero, cuando hay lluvia asegurada. Se asegura así que florezca la planta y es entonces cuando se desarrollan las raíces. Las plantaciones se hacen por división de raíces. Conviene guardar las raíces en la sombra, aunque unos días de sol no le hacen mal. La distancia entre las plantas es de 0.5m. y las hileras

///

a 1 metro. El material sucio se saca de los campos y se lleva a tanques de concreto, se le quita la tierra y se extiende sobre patios de ladrillos a secar. Se recogen luego de secas y se llevan a la destilería y se almacenan para envejecerlas. Antes de destilar, la raíz se corta longitudinalmente a máquina en longitudes de 1 pulgada. Los alambiques se cargan mas o menos con 600 Kg. que se distribuyen uniformemente y se le hace pasar una corriente de vapor en forma directa. Luego de mojar la carga, se comienza la destilación, primeramente con vapor directo y luego con vapor indirecto, regulando la presión de vapor de acuerdo a las necesidades de la destilación. Toda el agua condensada se recoge en tanques aparte. La destilación de una carga requiere 36 horas. Mediante centrifugación, en cuarto aparte, se quita el agua a las fracciones mas livianas y mas pesadas que el agua. El aceite luego se coloca en latas de 5 a 18 Kg. Se deja envejecer por un periodo de 6 meses. El rendimiento de aceite de raíces de más de 16 meses oscila de 1.5 a 2%. El de raíces jóvenes es de 1%. La calidad de este aceite de Sao Paolo es muy buena.

El análisis de una muestra arrojó el siguiente resultado:

Peso específico a 15°.....	1.002
Rotación óptica.....	Muy obscuro.
Índice de refracción a 20°.....	1.5244
Número de saponificación.....	34.5
Número de éster luego de acetilar...	166.2
Solubilidad.....	Soluble en 0.5v. y más de alcohol 90%.

El olor del aceite de vetiver del Brasil se parece al de las Indias Occidentales. La producción del Estado de Mattao se desarrolló en la siguiente forma.

1946.....	1.053 Kg.
1947.....	1.222 Kg.
1948.....	404 Kg.

VETIVER DE INDIA

En el Estado Central de Bharaptur es donde el cultivo y destilación

///

del vetiver tiene más importancia. No se cultiva en forma ordenada, sino que se deja crecer silvestre y se destila in situ. El rendimiento es muy bajo, de 0.2 a 0.3%, pero así y todo es económico debido al bajo costo de las operaciones, combustible, etc. La producción de vetiver aumentó mucho durante la Guerra II y recién se iniciaron estudios científicos, sobre todo por el Gobierno de Madras. Se llevaron a cabo experimentos, sobre todo en lo concerniente a la naturaleza del suelo necesario para el cultivo y el tiempo óptimo para la cosecha con respecto a los rendimientos. Estos oscilaron de 0.18 a 1.02%. Se encontró que era antieconómico cosechar antes de los 15 meses y después de 24 meses. La época óptima eran los 18 meses.

VETIVER DE MISIONES

Datos gentilmente cedidos por el Sr. Fivoli, químico de C.A.D.Y.A. Se destilan las raíces del *Andropogon muricatus*, previamente lavadas, desmenuzadas y secas, de una edad de dos años, para lo cual se efectúan cultivo y cosecha rotativos. El trasplante se efectúa en plantines.

Epoca de cultivo y cosecha: Enero a Julio en Misiones.

Se destila por arrastre con una presión de vapor de 60 a 70 libras por pulgada. El producto se separa del agua de arrastre por solventes o por aumento de densidad del agua por disolución en ella de sales neutras.

Datos analíticos del Vetiver C.A.D.Y.A.

Densidad a 15°.....	1.004	(0.995-1.045)
Solubilidad.....	1:1.7	en alcohol 80%.
Indice de acidez.....	11.2	
Indice de ésteres.....	9.7	
Esteres.....	45.03%	(Como Acetato de vetiverilo)
Vetiverol.....	No hay dosaje.	
Destilación a 0.5 mm Hg.		
la. gota.....	115°C.	
Terpenos y sesquiterpenos (14%)	115-149°C.	
Vetiverol técnico..... (59-60%)	149-175°C.	
El resto es resina sólida a T° ambiente.		

USOS DEL ACEITE DE VETIVER.

El aceite de vetiver es una de las materias primas mas importantes en la industria de la perfumería y del jabón. Es indispensable en los perfumes de tipo oriental. El aceite imparte notas fuertes, agradables y duraderas a las composiciones de perfumes, actuando al mismo tiempo como un fijador. Debido a su fuerza debe ser usado con cuidado, sino imparte una nota de "madera". El aceite de vetiver se une bien al sándalo, patchouli y rosa.

En tiempos normales el aceite de vetiver se usa en jabones cuando procede de Java y en perfumes cuando es de Reunión.

Cantidades importantes de aceite de vetiver se usan para separar los alcoholes sesquiterpénicos que poseen olor más suave y blando y son fijadores por excelencia. Los mismos caracteres rigen para los acetatos.

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE VETIVER (9)

Las primeras investigaciones hechas en la composición de este aceite fueron realizadas al principio del siglo XX, cuando Theulier fraccionó aceites destiladas en Grasse (Francia) y en la Isla de Reunión, y estudiaron las propiedades fisicoquímicas de las fracciones así obtenidas, (b25). Otras investigaciones fueron llevadas a cabo por Fritzsche Bros. y B.N.Y., Genvresse y Langlois y Semmler, Risse y Schröter. Pero de acuerdo a los hallazgos hechos últimamente los datos de los autores mencionados no pueden ser totalmente aceptados.

La investigación de la composición química de este aceite se llevó a cabo con grandes dificultades y es recién ahora que tenemos un panorama mejor, aunque incompleto en este complicado problema.

Hasta el presente en el aceite de vetiver han sido identificados los siguientes constituyentes.

Alfa y Beta vetivona, (Vetiverona).- De acuerdo con Pfau y Plattner, los aceites de vetiver de Java y Reunión contienen de 7.8 a 35.1%, (en la mayor parte de los casos de 15 a 27%) de cetonas determinadas por el método de la hidroxilamina. Por oximación Sabetay y Tabaud estimaron un contenido en cetonas variando de 12 a 15%. El olor del aceite de vetiver es debido principalmente a los sesquiterpenos cetónicos $C_{15}H_{22}O$ (bifclicos y alfaetilénicos), de los cuales han sido aislados la alfa y beta vetivona.

Vetivenoles, (Vetiveroles).- Los alcoholes que existen en el aceite de vetiver fueron primeramente investigados por Fritzsche Bros. y luego por Genvresse y Langlois, pero en ambos casos con resultados incompletos.

///

De acuerdo con nuestros conocimientos, por lo menos el 60% de los alcoholes sesquiterpénicos del aceite de Java, parecen estar formados por una mezcla de alcoholes primarios, $C_{15}H_{24}O$, en el cual predomina grandemente un alcohol tricíclico, mientras que los alcoholes bicíclicos alcanzan a un 10% de la mezcla de alcoholes sesquiterpénicos primarios.

Los alcoholes sesquiterpénicos terciarios (bicíclicos) presentes en el aceite de vetiver de Java parecen ser también una mezcla. Suman una tercera parte de la fracción total de alcoholes sesquiterpénicos.

El aceite de vetiver de Reunión contiene una mezcla similar de alcoholes sesquiterpénicos $C_{15}H_{24}O$, que consiste en un alcohol primario bicíclico y un alcohol terciario tricíclico.

Dependiendo de su origen y calidad los aceites de vetiver contienen de 45 a 65% de alcoholes sesquiterpénicos libres. (Según Fritzsche.)

Vetivenato de vetivenilo.— En la fracción (b. 0.3) 170° – 250° de aceite de vetiver, Ruzicka, Capeto y Huyser observaron un ester que al saponificar con potasa alcohólica al 10%, producía un ácido triciclovetivénico, $C_{15}H_{22}O_2$, un aceite viscoso, d_4^{20} 1.5743, n_D^{20} 1.5205. Tratando los productos neutros de la saponificación con anhídrido ftálico, estos autores obtuvieron un sesquiterpene tricíclico primario (alcohol), $C_{15}H_{24}O$, (b.p. 160 – 162°), densidad 1.0126 y n_D^{15} 1.5251.

El ácido vetivénico fué observado por primera vez en el vetiver por Semmler, Risse y Schröter y anteriormente a ellos por Genvesse, Langlois y Bacon. La fórmula molecular empírica apropiada es $C_{15}H_{22}O_2$ y fué establecida por Semmler y colaboradores. Genvesse y Langlois, expresaron la idea que el olor del aceite de vetiver es debido al ester que el ácido vetivénico combina con el vetiverol. Este compuesto hidroliza fácilmente aún con agua.

///

Acido palmítico.-En un aceite de vetiver mantenido en envase de estaño por un cierto tiempo Schimmler observó la sal cristalina del palmítato de zinc, lo que lo llevó a la conclusión que este ácido es un constituyente del aceite.

Acido benzoico.-Bacon informó de la presencia de considerables cantidades de ácido benzoico en el aceite de vetiver.

Vetiveno.-Genvresse y Langlois observaron hace años la existencia de un sesquiterpeno de fórmula $C_{15}H_{24}$.

b₇₄₀262-263°

b₁₅135°

d₂₀0.932

Rotación+ 18°20'

que absorbe cuatro átomos de bromo, tomando color azul, pero sin solidificar.

El sesquiterpeno $C_{15}H_{24}$, que Genvresse y Langlois aislaron llamaron vetiveno, es un líquido incoloro e inodoro.

se consideran altas comparadas con los datos que se obtienen aislando las cetonas del aceite de vetiver por otros métodos. Por oxidación Sabetay y Trabaud llegaron a un contenido de cetonas que variaba de 12 a 13%. Sabetay y Trabaud aislaron las cetonas del aceite de vetiver con el reactivo (P) cloruro de acetil hidrazina piridinium, de Girard y Sandulezco.

Identificación:—Las vetivonas pueden ser caracterizadas por la preparación de varios derivados.

1) —Las semicarbazonas: De acuerdo a Naves y Perrottet, la semicarbazona de la alfa vetivona, al recristalizarla del AcCOOH , deposita al principio y al recristalizarla a partir del alcohol absoluto puro un polvo amarillo pálido cristalino, de P.F. 222–223°, rotación específica + 334°12' (4% en AcCOOH). La recristalización de la semicarbazona de la beta vetivona funde a 228–229°, rotación específica -71°0' en AcCOOH glacial, mientras que la alfa vetivona funde a 210–212° (con descomposición), rotación específica + 316°0' en AcCOOH glacial.

La recristalización de la semicarbazona de la beta vetivona a partir de la piridina da hojas anacaradas de P.F. 228–229°, rotación específica -71°0'.

2) —Las dinitrofenilhidrazonas: Naves y Perrottet prepararon la 2–4 dinitrofenilhidrazonas de la alfa vetivona, de P.F. 149° y la de la beta vetivona P.F. 190,5°–191°.

Propiedades:— La mezcla de las cetonas del vetiver, separadas por Sabetay y Trabaud del aceite de vetiver de Reunión y purificadas como semicarbazonas, P.F. 210° tenía estas propiedades:

b_{12}	142–150°	α_D	+ 74°0'
d_{15}	1.002	n_D^{20}	1.5252

///

Similarmente el aceite de vetiver de Java daba una vetiverona (semicarbazona P.F. 210^o) de estas propiedades:

b_{20}	150-155 ^o	α_D	+80 ^o 40'
d_{15}	1.001	n_D^{20}	1.5355

Naves y Perrottet informaron las siguientes propiedades de la alfa y beta vetiverona, luego de obtenerlas de la semicarbazona, destilando en atmósfera de CO₂, lavando, rectificando y recristalizando a partir del pentano.

Alfa vetivona:

P.F.	51-51,5 ^o	d_4^{20}	1.0035 (superfusión)
b_2	144-144 ^o 5	α_D	+238 ^o 15' (c:6.9 en alc.)
$b_{0,85}$	126-127 ^o	n_D^{20}	1.5370

La alfa vetivona tiene un olor agradable, dulzón fuerte y característico del aceite de vetiver.

Beta vetivona

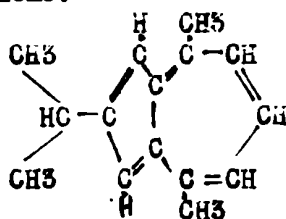
P.F.	44-44.5 ^o	d_4^{20}	1.0001 (superfusión)
b_2	141-142 ^o	α_D	-38 ^o 55' (c:10.6 en alc.)
$b_{1,15}$	130-132 ^o	n_D^{20}	1.5309

Ciertos datos son comparables con los obtenidos anteriormente por Pfau y Plattner. El olor de la beta vetivona es relativamente débil, con reminiscencias a styrax. Cuando se trata la beta vetivona con selenio, Naves y Perrottet obtuvieron eudalinol, P.F. 85-85,5^o, feniluretano P.F. 135^o. El tratamiento de la fracción neutra del destilado, (producto de reacción con selenio), con ácido fosfórico produjo 2.3% de vetivazuleno, cuyo picrato de P.F. 122-123^o.

La beta vetivona no forma un compuesto bisulfúrico. Dehidrogenando la beta vetivona con Pd, S, Se, Pfau y Plattner obtuvieron principalmente vetivazuleno, y más aún vetivalene (1,5 dimetil 3 isopropilnaftalene), eudalene y un naftol

///

Fórmula del vetivazulene:



VETIVENOLES (Vetiveroles)

Los alcoholes sesquiterpénicos contenidos en el aceite de vetiver han sido investigados por varios químicos, entre ellos, Ruzicka, Capato y Huyser, Pfau y Plattner, Sabetay y Trabaud, pero aún no ha sido bien establecida la constitución química de estos alcoholes.

Por lo menos un 60% de los alcoholes sesquiterpénicos presentes en el aceite de vetiver de Java consisten en una mezcla de alcoholes primarios $C_{15}H_{24}O$. Esta mezcla de alcoholes primarios fué obtenida calentando la fracción sesquiterpénica de alcoholes con anhídrido ftálico a 90° y luego mediante la separación e hidrólisis de los ftalatos ácidos. Un alcohol tricíclico b_{12} $170-172^{\circ}$, d_4^{18} 1.0233 y rotación óptica $+ 29^{\circ}36'$, índice de refracción 1.5255 a 18° predomina en gran parte, mientras que la parte de destilado considerado como alcoholes bicíclicos, (b_{12} $152-154^{\circ}$, d_4 0.9851, n_D^{17} 1.5241) suma alrededor del 10% de la mezcla de alcoholes primarios. Al deshidrogenarlos, los alcoholes bicíclicos dan eudalene y cadalene. Un alcohol tricíclico primario esterificado fué también descrito por Ruzicka, Capato y Huyser, B.P. 12 $160-162^{\circ}$, d_4^{15} 1.0186, y n_D^{15} 1.5251.

Los alcoholes sesquiterpénicos terciarios que no reaccionan con anhídrido ftálico parecen ser también una mezcla. Al calentar con ácido fórmico, solamente una parte de estos alcoholes pudo ser deshidratado a sesquiterpenos bicíclicos. Al deshidrogenar estos sesquiterpenos dieron cadaleno. Alcoholes sesquiterpenos terciarios suman alrededor de un tercio de la fracción total de alco-

holes sesquiterpénicos del aceite de vetiver. Ellos parecen contener un representante de los derivados hidratados del naftaleno pertenecientes al tipo del cadineno.

Los alcoholes terciarios inalterados por el anhídrido ftálico y obtenidos bastante puros eran bicíclicos, b_{12} 150-155°, d_4^{20} 0.9910, n_D^{10} 1.5185.

El aceite de vetiver de Reunión contenía fracciones ($C_{15}H_{24}O$) algo similares. Se separó un alcohol bicíclico primario b_{12} 150-160°, d_4^{19} 0.9805, n_D^{19} 1.5242, que dan eudalene con azufre y un vetiverol terciario tricíclico b_{12} 165-170°, d_4^{17} 1.0182 también fueron observados en el aceite.

Al oxidar el vetiverol (libre de vetiverona) con cromato de potasio y ácido sulfúrico, Sabetay y Trabaud obtuvieron vetiveral crudo b_{10} 138-145°, d_{15} 1.003, rotación óptica $+ 40^\circ 33'$, n_D^{20} 1.5132, conteniendo 64.1% de vetiveral $C_{15}H_{24}O$. Se dice que el vetiveral posee un cierto parecido con el olor a incienso.

Usos: - Los vetivenoles o vetiveroles y sus acetatos se usan ampliamente para componer perfumes finos especialmente de tipo oriental. Los olores de estos alcoholes son agradables, suaves y duraderos, mientras que los acetatos poseen un tipo de olor seco.

SESQUITERPENOS

Vetivene. $C_{15}H_{24}$ P.M. 204.34

El vetivene como fué aislado del aceite de raíz de vetiver, consiste de varios sesquiterpenos bicíclicos y tricíclicos. Esta mezcla de hidrocarburos ha sido investigada por Ruzicka, Capato y Huyser, Genvresse y Langlois, Semmler, Risse y Schröter, pero la constitución de estos sesquiterpenos no ha sido aún establecida. El hidrocarburo bicíclico aislado tiene las siguientes propiedades: b_{12} 132-133° d_4^{15} 0.9339 n_D^{15} 1.5179 Deshidrogenado da cadaleno.

El hidrocarburo tricíclico tiene las siguientes propiedades:

b_{12} 126-127° d_4^{15} 0.9372 n_D^{15} 1.5143

EXAMEN Y ANALISIS DE ACEITES ESENCIALES

Es de gran importancia la determinación de las propiedades físicas y químicas de un dado aceite. La densidad, la rotación óptica, la solubilidad en alcohol diluido y el índice de refracción deben ser determinados para todos los aceites como forma de rutina. También se pueden llevar a cabo pruebas especiales, dependiendo del material bajo consideración, (ej.: contenido en ésteres, determinación de alcoholes, punto de congelación, residuo de evaporación). Para un sólido cristalino, ópticamente inactivo el mejor criterio es el punto de fusión.

Comparando las cifras analíticas obtenidas en un material tan complejo como es un aceite esencial rara vez representan porcentajes reales de constituyentes únicos. Así, en el caso de la determinación de un éster, toda la substancia saponificable, es calculada como un determinado tipo de éster, todo aún sabiendo que hay otras substancias que se saponifican igualmente. Estas cifras sin embargo no dejan de ser útiles para fines prácticos. Sin embargo se puede ver que en este campo de la química es de gran importancia que se siga un procedimiento determinado para asegurar resultados reproducibles que son de valor.

DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS.

En la determinación de estas propiedades del aceite de vetiver se consultó la bibliografía indicada bajo el número (11).

1)-Peso específico: El peso específico es un importante criterio para la pureza y calidad de un aceite esencial. Es una de las propiedades fisicoquímicas más mencionadas en la literatura. Los valores para los aceites esenciales varían entre 0.696 y 1.188 a 15°. En general es menor de 1.000.-Para cada aceite individual los límites son sin embargo mucho más angostos y han sido establecidos en varios años.

El peso específico de un aceite esencial a $15^{\circ}/15^{\circ}$ puede ser definido como la relación del peso de un dado volumen de aceite a 15° y el peso de un igual volumen de agua a 15° .

Para la determinación de esta propiedad física se necesita por lo menos asegurar la tercera cifra decimal. Por lo tanto no sirven los hidrómetros. La balanza de MOHR-WESTPHAL puede usarse pero tiene la desventaja que se necesitan cantidades grandes de aceite esencial. El picnómetro es el método más eficaz y conveniente para determinar pesos específicos. Se puede usar un picnómetro con tapa esmerilada provista de termómetro y brazo lateral con tapa esmerilada. También es aconsejable el tubo de Sprengel o el de Ostwald. Capacidad aconsejable alrededor de 10cc. En los procedimientos de rutina se aconseja un picnómetro de 10 cc. El peso del aceite contenido en el picnómetro dividido por el equivalente del agua da el peso específico del aceite a $15^{\circ}/15^{\circ}$, (en aire). Ultimamente se expresa el peso específico a 20°C . Se puede determinar a 15° y luego realizar la corrección correspondiente para llevar a 20°C , mediante los factores de conversión. Así la variación de peso específico por grado centígrado para el aceite de vetiver es de 0.00071.

Estos datos corresponden a los trabajos de investigación llevados a cabo por Bossart.

2)-Rotación óptica: La mayor parte de los aceites esenciales cuando son atravesados por un rayo de luz polarizada tienen la propiedad de desviar su plano de polarización hacia la derecha (dextrorrotatorios) o hacia la izquierda (levorotatorios). La magnitud de esta propiedad óptica de un aceite se determina con un polarímetro y se mide en grados de rotación. De los numerosos tipos de polarímetros que son aprovechables, el más cómodo para usar con los aceites esenciales es el instrumento del tipo Lippich.

///

El ángulo de rotación depende de la naturaleza del líquido, del largo de la columna a través de la cual pasa la luz, la longitud de onda de la luz usada y de la T°C. Tanto el grado de rotación como su signo de desviación son importantes para obtener un criterio de pureza. Como la desviación es proporcional a la longitud de la columna del líquido, se toma una longitud standard de 100 mm. De usar otra longitud de tubo debe referirse finalmente a esa longitud de columna, Como fuente de luz se usa generalmente luz de sodio que se obtiene a partir de lámpara de vapor de sodio. Aunque la Farmacopea Norteamericana y el National Formulary especifican a 20° la temperatura de experiencia, se usa como temperatura standard la de 20°. Salvo en casos excepcionales como ser los aceites de citrus no se hacen correcciones por temperatura. Todas las determinaciones se llevan a cabo en cuartos oscuros.

El aceite debe estar libre de impurezas en suspensión y debe estar libre de agua. Algunos aceites son muy oscuros para realizar una determinación precisa de rotación óptica en tubos de 100 mm., en esos casos se puede usar un tubo de 50 o 25 mm. En caso de aceites muy inactivos se puede aumentar la longitud de la columna.

La desviación óptica se puede expresar como rotación específica; usando la siguiente fórmula.

$$(\alpha)_D^{T^{\circ}C} = \frac{100 a}{l c}$$

Siendo: T°C: la temperatura de realización de la experiencia.
(α)_D: rotación específica a T°C, usando luz de sodio.
l: longitud del tubo en decímetros.
a: rotación en grados observada a la T°C de la determinación con luz de sodio.
c: concentración de la solución expresada en número de gramos de sustancia activa por 100cc. de solución.

El valor experimental de la rotación específica depende también del solvente usado, el cual debe especificarse. La rotación debe determinarse tan pronto

///

como la solución fué preparada para evitar autorotaciones. Cuando el signo alfa se pone entre corchetes significa específicamente rotación óptica específica. Si se omite la TC se sobreentiende a temperatura ambiente.

En nuestro caso se usó el polarímetro de Kern y el de semi penumbra de Laurent. El de Kern es un polarímetro de tres campos.

3)-Indice de refracción: Cuando un rayo de luz pasa de un medio mas denso a uno menos denso es desviado o refractado fuera de la normal. Si e representa el ángulo de refracción e i el ángulo de incidencia, de acuerdo a la ley de refracción:

$$\frac{\text{seno } i}{\text{seno } e} = \frac{N}{n}$$

siendo n el índice de refracción del medio denso y N el índice de refracción del medio mas denso.

Los refractómetros ofrecen un método seguro y rápido para determinar esta constante física. De los varios tipos, se usa el de Abbe y el de Pulfrich. En nuestro caso se usó el de Fisher y el de Abbe. Este último tiene un margen de 1.3 a 1.7 siendo muy adecuado en el caso de los aceites esenciales. Las lecturas pueden ser hechas directamente de la escala sin consultar las tablas. Solo una o dos gotas se necesitan para la determinación. Se llegó a acordar que los índices de refracción de los aceites esenciales se harían a 20°C, usando una fuente de luz sódica monocromática, al menos que el material sea sólido a esa temperatura. Bossart ha indicado que el índice de refracción a esa temperatura es propio, ya que este cambia con la temperatura de determinación. De acuerdo a éste, los valores para 54 aceites examinados varían entre los límites de 0.00039 y 0.00649 por grado centígrado. El uso del factor de corrección de 0.00045 por grado, da resultados aproximadamente correctos.

4) Solubilidad en alcohol.

Como la mayor parte de los aceites esenciales son insolubles en agua y son miscibles en alcohol absoluto es posible determinar el número de volúmenes de alcohol absoluto diluido requeridos para solubilizar completamente un volumen de aceite. La determinación de tal solubilidad es una ayuda conveniente y rápida para efectuar la valoración de la calidad de un aceite. En general los aceites ricos en compuestos oxigenados son más fácilmente solubles en alcohol diluido que los aceites ricos en terpenos.

La adulteración con materiales relativamente insolubles afectan a menudo grandemente la solubilidad. Así los adulterantes en una determinada concentración comienzan a separar. La solubilidad de un aceite cambia con la edad del mismo debido por lo general a fenómenos de polimerización, esta aumenta cuando tienen grandes cantidades de terpenos fácilmente resinificables. Factores como aires, luz, calor, aceleran esta polimerización. Generalmente para las pruebas de solubilidad se usan alcoholes de las siguientes concentraciones: 50%-60%-70%-80%-90%-95% y ocasionalmente 65% y 75%.

Estos son expresados como porcentajes de volumen a 15.5°/15,5°. La concentración alcohólica se determina por peso específico. Como la solubilidad depende de la temperatura debe hacerse a 20°C. La F.N.A. y el N.F. indican 25°C. La F. Británica indica 15°C.

Si un aceite no es claramente soluble en alcohol diluido es recomendable describir más detalladamente la prueba de solubilidad. Se usa la siguiente nomenclatura:

Claramente soluble	Opalescente
Debilmente brumosos	Debilmente turbio
Brumosos	Turbios
Debilmente opalescente	Nebuloso

El comportamiento de un aceite se describe bien de acuerdo a la siguiente notación:

///

- 1)-Claramente soluble en.....vols. de alcohol....% y más hasta 10v.
- 2)-Claramente soluble en.....vols. de alcohol....% y opalescente con más hasta 10v.
- 3)-Claramente soluble en.....vols. de alcohol....% y opalescente a turbio con más hasta 10v.
- 4)-Claramente soluble en.....vols. de alcohol....% y opalescente envols. y más hasta 10v.
- 5)-Brumosos en...vols. de alcohol....%.Nebulosos con más hasta 10v.
- 6)-Claramente soluble hasta 10 vols. de% alcohol.

5)-Residuo de evaporación:

Un importante criterio es el residuo de evaporación o sea el residuo no volátil a 100°C. En algunos casos permite determinar adulteraciones. Así el agregado de resinas, aceites fijos o sesquiterpenos de alto punto de ebullición pueden ser determinados. Un criterio importante es el olor del residuo final de evaporación estando ésta aún caliente. La consistencia del residuo, ya caliente o frío y su color indican a veces su adulteración. También se pueden determinar en esos residuos los índices de ácido y de saponificación. El residuo se considera determinado cuando se llegó a peso constante, pero este a veces no es alcanzable porque las grasas y ceras del residuo pueden retener compuestos volátiles, por ésto la F.N.A. define como "peso constante", cuando dos pesadas consecutivas no difieren entre sí mas de 0.1% haciendo la segunda pesada una hora después de la última. Debe comprenderse que el tamaño y la forma, así como la calidad del recipiente de evaporación influyen en el resultado a obtener. Se recomiendan las cápsulas de vidrio Pyrex de 80 mm. de diámetro y 45 mm. de profundidad. El uso de tales cápsulas tienen como finalidad disminuir la formación de productos de polimerización.

6)-Absorción en el ultravioleta:

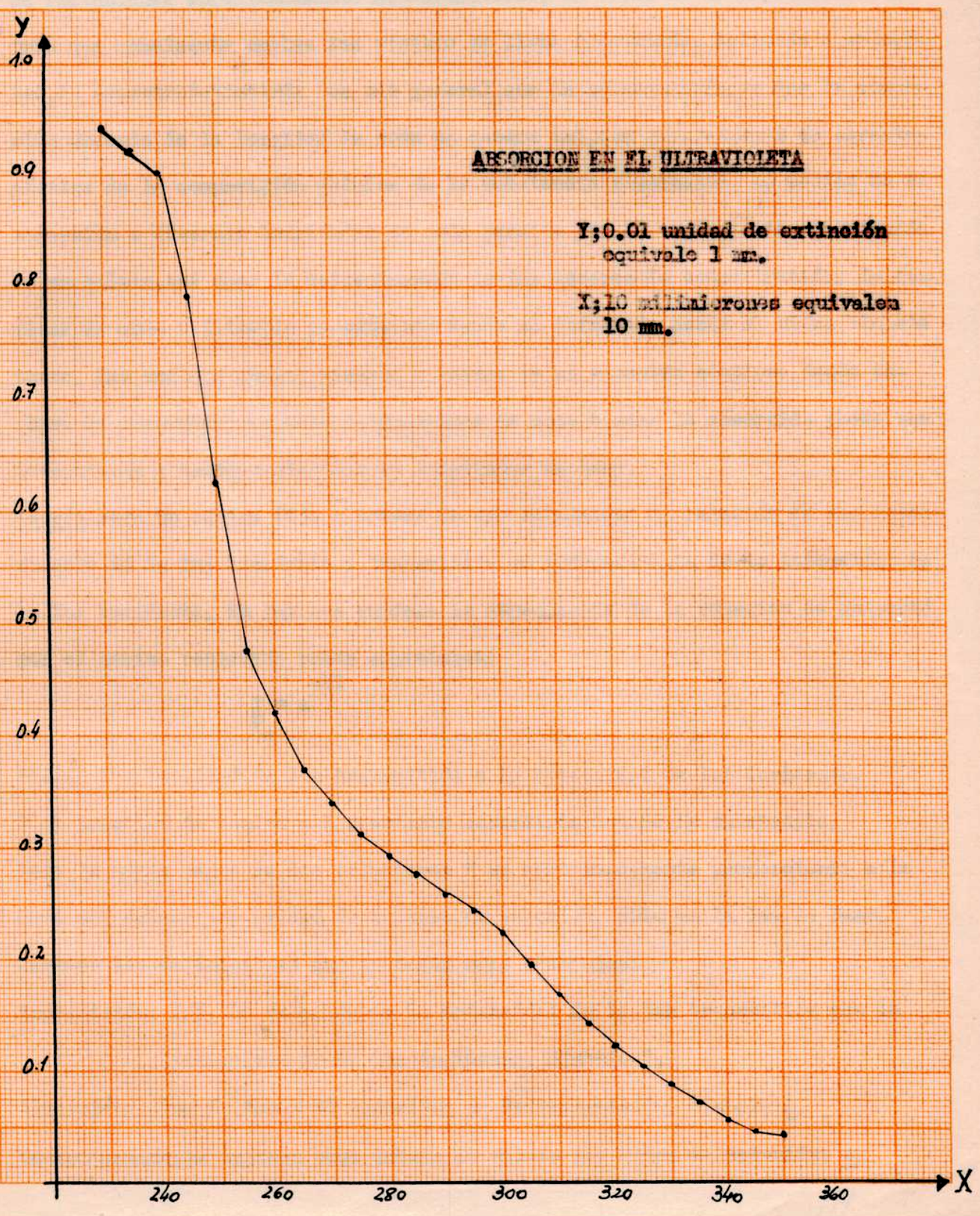
ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

Aparato: Espectrofotómetro de Beckmann.

Dilución: 1/20.000 en alcohol etílico absoluto.

<u>milimicrones</u>	<u>densidad óptica</u>
230	0.940
235	0.920
240	0.900
245	0.792
250	0.625
255	0.476
260	0.413
265	0.374
270	0.336
275	0.312
280	0.289
285	0.276
290	0.259
295	0.243
300	0.223
305	0.192
310	0.166
315	0.143
320	0.124
325	0.107
330	0.088
335	0.072
340	0.059
345	0.049
350	0.043

La espectrofotometría es la ciencia que trata de la absorción, por substancia



La espectrofotometría es la ciencia que trata de la absorción, por substancia de radiaciones aproximadamente monocromáticas. La forma de la espectrofotometría que usualmente emplea luz visible se llama fotometría. Aplicada a soluciones, la espectrofotometría es mas general que la colorimetría, ya que la absorción depende de la longitud de onda en manera tal, que generalmente es característica de la composición química de la substancia absorbente. La medida de la absorción a diversas longitudes de onda permite por lo tanto, la identificación de un soluto, así como la determinación de los tenores de concentración. La longitud de onda utilizable se extiende desde el infrarrojo hasta el ultra violeta corto. Las medidas pueden hacerse a traves de un espectro continuo, dando una curva de absorción respecto a longitudes de onda o sino la absorción puede ser determinada a valores aislados de longitudes de onda.

Teoría: Para un camino fijo a traves de una substancia la relación de las intensidades de la luz incidente y transmitida es independiente de la intensidad de la luz incidente. La ley que expresa la dependencia de la relación de absorción con el camino recorrido puede expresarse:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kl}$$

Siendo I intensidad de luz transmitida e I_0 intensidad de luz incidente.

l es longitud de camino y k constante característica de la substancia.

Para la mayor parte de las soluciones K es aproximadamente proporcional a la masa del soluto por unidad de volumen de solución. Esta es la ley de Beer.

Daremos las definiciones que se toman como oficiales:

Transmisión: I/I_0 La relación de la intensidad de la luz transmitida con la intensidad de la luz incidente. Símbolo T.

Absorción; $-\log T$. Menos el logaritmo de la transmisión. Símbolo A.

Concentración: Se expresa como gramos de soluto por litro de solución: c.

///

DETERMINACIONES QUÍMICAS.

1)-Determinación de ácidos:

La mayor parte de las esencias contienen pequeñas cantidades de ácidos. Por lo tanto el contenido en ácido se expresa como Número de Acido más que como porcentaje de un ácido determinado.

El Número de Acido de un aceite se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos libres en 1 gramo de aceite. Al determinar el número de ácido es conveniente usar álcalis diluidos para evitar reacciones de saponificación.

También deben tomarse precauciones especiales en casos de aceites con alto contenido fenólico.

Las condiciones de almacenamiento de un aceite inciden en su contenido en ácidos libres, pues con el tiempo se oxidan los aldehidos y se hidrolizan los ésteres.

Técnica: Pese en balanza analítica 2.5g. de esencia y páselos a un balón de acetilación. Agregue 15 cc. de alcohol 95% neutro y tres gotas de fenolftaleína (en caso de tratarse de aceites muy oscuros se puede agregar un exceso de indicador). Titule la acidez libre con HONa 0.1 N, tomando la precaución de agitar continuamente el contenido del frasco. Se considerará como punto final la aparición de una coloración rosada que permanece durante más de 10 segundos. Si la determinación requiere más de 10 cc. de álcali se repetirá usando 1 g. de muestra. Si aún para 1 g. de muestra requiriera más de 10 cc. de álcali se usará HONa 0.5 N.

Número de ácido: $\frac{5.61 \times (\text{N}^\circ \text{ de cc. de HONa } 0.1 \text{ N})}{\text{Peso de la muestra en g.}}$

///

Si el aceite contiene grandes cantidades de ácido libre, su contenido puede expresarse porcentualmente y como un determinado ácido.

2) Determinación de ésteres:

Esta es una determinación de gran importancia en los aceites esenciales. Los ésteres presentes comúnmente en los aceites son ésteres de ácidos monobásicos. El proceso de saponificación se puede representar con la siguiente ecuación:



Siendo R y R' radicales alifáticos, aromáticos, etc.

Técnica: Pese en balanza analítica 1.5 g. de aceite y páselos a un frasco de acetilación de 100cc. Agregue 5 cc. de alcohol 95% neutro y tres gotas de una solución de fenolftaleína alcohólica al 1%, neutralizando los ácidos libres con HONa 0.1 N. Agregue luego, 10 cc. de solución alcohólica de NaOH 0.5 N medidos con precisión. Caliente a reflujo durante 1 hora a baño maría. Retire del baño y deje enfriar durante 30 minutos. Titule el exceso de álcali con ClH 0.5 N. Lleve paralelamente una determinación en blanco. La diferencia entre el N° de cc. necesarios para titular el blanco y los cc. necesarios para titular la muestra indican los cc. necesarios para la saponificación de los ésteres.

Cálculos: Se puede expresar como porcentaje de un determinado éster o como número de éster, este se define como "el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar los ésteres presentes en 1 gramo de aceite"

$$N^{\circ} \text{ de éster: } \frac{28.05 \times a}{b}$$

siendo: a = N° de cc. de NaOH usados b = Peso de la muestra en gramos.

El número de éster es útil cuando el éster presente en el aceite es todavía desconocido, ya que no se necesita saber el P.M. del éster. También se usa en

///

en aceites con bajo contenido en ésteres, de lo contrario se convierte en porcentaje de ester respectivo. Este puede ser rápidamente convertido mediante la siguiente fórmula, siempre que el radical del ester en su parte ácida sea mono básico.

$$\text{Porcentaje de éster: } \frac{m \text{ (N}^\circ \text{ ester)}}{561.04}$$

Siendo m el peso molecular del ester. Si el ácido es dibásico el resultado se divide por 2, si es tribásico se divide por 3.

Una fórmula que da directamente el porcentaje en ésteres es la siguiente:

$$\text{Porcentaje en ésteres: } \frac{a m}{20 s}$$

Siendo a: N° de cc. de NaOH usados en la saponificación.

m: Peso molecular del ester (monobásico)

s: Peso de la muestra en gramos.

Si el aceite contiene una cantidad apreciable de ácidos libres, se determinan estos con la técnica del Número de Acido, entonces el Número de saponificación vendría a resultar la suma del Número de Acido y del Número de éster.

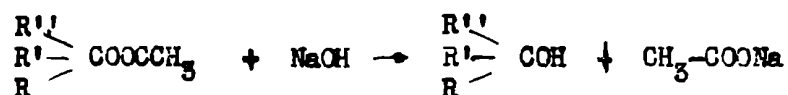
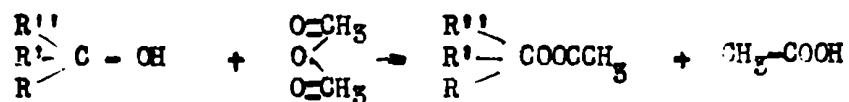
En caso de soluciones oscuras es aconsejable el uso de timolftaleína como indicador, por su cambio de color, (azul oscuro pasa a incoloro, pH 9.5 a 10.5). Interfieren los aldehidos cuando están presentes en gran cantidad, así como ciertos fenoles.

5)-Determinación de alcoholes:

Los constituyentes alcohólicos de un aceite esencial se determinan por acetilación. El aceite se acetila con anhídrido acético y se determina el contenido en éster del aceite resultante, a partir de este valor puede determinarse el porcentaje en alcohol en la muestra de aceite original. Las reacciones químicas básicas comprendidas en esta determinación pueden ser resumidas en las

///

siguientes ecuaciones:



Siendo R, R' y R'' átomos de hidrógeno u otros radicales cualesquiera.

Para esta determinación se emplea un frasco de acetilación especial de 100 cc.

Este frasco tiene un condensador de reflujo enfriado a aire.

Técnica: Poner en el frasco de acetilación 10cc. de aceite medidos en probeta,

10cc. de anhídrido acético y 2 g. de acetato de sodio anhidro. Hierva suavemente el contenido durante 1 hora en baño de arena o en una plancha eléctrica. Permita que se enfríe el frasco durante 15 m. y por el tubo condensador introduzca 50 cc. de agua destilada. Caliente el frasco suavemente durante 15 m. para destruir el exceso de anhídrido acético. Pase el contenido del frasco a una ampolla de decantación y lave el frasco de acetilación con dos porciones de 10 cc. de agua destilada. Agregue estos lavados a la ampolla de decantación. Agite bien. Cuando los líquidos se han separado completamente desprece la capa acuosa y lave el aceite repetidas veces con solución saturada de sal, hasta que los lavados sean neutros al papel de tornasol. Se requieren por lo general tres lavados. Seque el aceite residual con sulfato de sodio anhidro y filtre.

Saponifique el aceite acetilado usando el procedimiento descrito bajo Determinación de ésteres. Para poder asegurar resultados reproducibles, tanto como exactos es importante usar exactamente 2.0 g. de acetato de sodio y hacer reflujo de la muestra exactamente durante 1 hora.

Cálculo: Si el aceite original contiene una cantidad apreciable de constituyentes

///

saponificables el alcohol libre puede ser calculado de la siguiente manera:

$$\text{Porcentaje de alcohol en el aceite original: } \frac{a \cdot m}{20(s - 0.021 a)}$$

Siendo a: N° de cc. de HONa 0.5N requeridos para saponificar el aceite acetilado.

S: Peso en gramos del aceite acetilado usado en la reacción.

m: Peso molecular del alcohol.

Para aceites que no han sido investigados cuidadosamente y cuyos constituyentes alcoholicos no se conocen bien es frecuente informar como Número de éster luego de acetilar.

$$\text{N° de éster luego de acetilar: } \frac{28.05 \cdot a}{s}$$

El número de éster luego de acetilar es numericamente igual al número de miligramos de KOH usados para saponificar los ésteres presentes en 1 gramo de aceite acetilado.

Si el aceite contiene un número apreciable de ésteres (según indica el N° de ésteres) el porcentaje de alcohol libre puede ser estimado en la forma siguiente:

$$\text{Porcentaje de alcohol libre en aceite original: } \frac{d \cdot m}{561.04 - 0.42d}$$

siendo d: (N° de éster luego de acetilar - N° de éster).

Todas las fórmulas que calculan el resultado de una acetilación como porcentaje, se refieren a todos los constituyentes que son capaces de acetilarse bajo las condiciones experimentales, calculadas como alcohol específico. Estas fórmulas consideran además que el alcohol es monohidroxílico.

Limitaciones y modificaciones de la técnica general: Como ya se ha mencionado el anhídrido acético puede reaccionar con ciertos compuestos encontrados en los aceites esenciales y que no son alcoholes. Ciertos aldehidos y cetonas son acetilados parcialmente y parcialmente destruidos y son convertidos en otros compuestos que son capaces de ser acetilados.

///

4)- Determinación de alcoholes primarios:

El anhídrido ftálico reacciona con los alcoholes primarios para dar un ester ftálico ácido.



En las condiciones experimentales descritas aajo esta reacción se realiza rápidamente a Tª alrededor de los 100°C en el caso de los alcoholes primarios. Para los alcoholes secundarios aumenta mucho el tiempo de reflujo y para terciarios no se verifica la reacción. Es importante que el anhídrido ftálico no contenga ácido ftálico libre. Se prueba agitando con benceno y calentando a 40°C. La solución clara indica la ausencia de ácido.

Técnica: Poner en un frasco de acetilación de 100 cc. alrededor de 2 g. de anhídrido ftálico pulverizado, exactamente pesados y alrededor de 2 g. de aceite tambien pesados exactamente. Agregar de 2 a 6 cc. de benceno medidos con probeta. Calentar el frasco a baño maría durante dos horas. Enfriar durante 30 minutos. Agregar 60 cc. de HOK 0.5 N acuoso medidos con bureta. Tapar con tapa esmerilada y agitar cuidadosamente durante 10 minutos. Titular el exceso de alcali con ClH 0.5 N, usando tres gotas de indicador fenolftalefina al 1%. Hacer un blanco. Calcule el alcohol primario con la siguiente formula:

$$\text{Porcentaje de alcohol primario: } \frac{m \cdot (b-a)}{20 \cdot v}$$

siendo:

- m: peso molecular del alcohol primario.
- b: N° de cc. de HONa 0.5N usados en el blanco para 2g. de anh. ftálico.
- a: N° de cc. de HONa 0.5N usados en la determinación.
- v: peso del aceite en gramos.

5)- Determinación de aldehidos y cetonas:

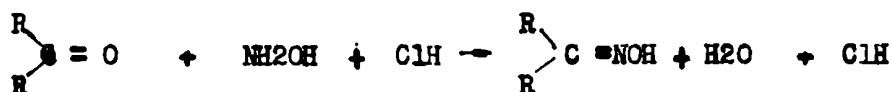
Método de la hidroxilamina: Para la determinación de aldehidos y cetonas se han desarrollado dos importantes técnicas basadas en el

///

uso de la hidroxilamina.

La primera usa una solución de clorhidrato de hidroxilamina y su subsiguiente neutralización con álcali standarizado, del ácido clorhídrico liberado en la reacción.

La segunda técnica usa una solución de hidroxilamina (una solución en la cual todo el ácido clorhídrico combinado ha sido neutralizado con álcali). Luego de la reacción con el aldehído o la cetona toda esta mezcla se titula con ácido controlado. El último proceso se conoce bajo el nombre de técnica de Stillman-Reed. Ambas modificaciones están basadas en la reacción fundamental:



Los métodos con hidroxilamina tienen ventaja sobre los métodos clásicos de absorción. Se requieren relativamente pequeñas cantidades de aceite para el ensayo. De hecho prácticamente la hidroxilamina reacciona con casi todos los aldehídos y cetonas encontrados en los aceites esenciales.

Técnica: En un frasco de saponificación de 100 cc. se pesa la cantidad requerida de aceite y se agregan 35 cc. de reactivo de clorhidrato de hidroxilamina 0,5N. Permitase que el frasco se mantenga a T° ambiente durante el tiempo apropiado y titule el ácido clorhídrico liberado con HONa 0,5 N alcohólico. Se continúa la titulación hasta obtener el color verdoso original de la solución de hidroxilamina. Un segundo frasco conteniendo 35cc. de solución de clorhidrato de hidroxilamina se usa como blanco para asegurar el punto final.

$$\text{Percentage de aldehído o cetona: } \frac{am}{20s}$$

Siendo: a: N° de cc. de solución de HONa 0,5N usados para neutralizar.
m: Peso molecular del aldehído o cetona.
s: Peso de la muestra en gramos.

///

Preparación de la solución de clorhidrato de hidroxilamina 0.5N.

Disuelva 275 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 300 cc. de H₂O destilada. Caliente en Baño María a 65°C, hasta obtener una solución límpida. Agregue lentamente esta solución a 2 galones de alcohol 95% y mezcle cuidadosamente. Agregue 125 cc. de una solución de azul de bromo fenol al 0.1% en suficiente cantidad de solución alcohólica de HONa 0.5N como para pasar el color de la solución de amarillo a verdoso. Esto requiere usualmente de 20 a 25 cc. de álcali. El grado adecuado de neutralización se cumple cuando a 35 cc. de solución que tiene tinte verdoso al agregar una gota de ClH 0.5N pasa inmediatamente a amarillo. Para cantidades menores de solución, disuelva 34,75 g. de clorhidrato de hidroxilamina recristalizado en 40 cc. de agua destilada y lleve a 1 litro con alcohol 95%, agregue 15cc. de solución de azul de bromofenol y neutralize.

Stillman-Reed: Proceda como en la técnica standard pero agregue 75 cc. de solución de clorhidrato de hidroxilamina medidos exactamnete con una bureta. Luego de esperar el tiempo requerido titule con ClH 0.5N hasta un punto final amarillo verdoso. Cuidar de titular el blanco y la muestra hasta el mismo punto final. Calcular el porcentaje de aldehido o cetona según se indica arriba.

AISLAMIENTO E IDENTIFICACION DE SUS COMPONENTES

En los intentos realizados para separar e identificar los distintos componentes del aceite de vetiver se trabajó en todos los casos sobre el aceite tal cual y sobre las fracciones de destilación. La escasa cantidad de muestra disponible creó dificultades en el desarrollo de la marcha de separación.

VETIVONA: Se intentó determinarla precipitándola como semicarbazona y como 2-4 dinitrofenilhidrazona. A pesar de haber hecho numerosos ensayos, variando concentraciones, solventes, tiempos de reflujo, calentamiento y digestión no fue posible obtener un precipitado cristalino definido y de punto de fusión característico. En todos los casos se producían pptos. de tipo aceitoso que no fue posible cristalizar. En un solo caso se obtuvo un ppdo. cristalino cuyo punto de fusión alcanzó los 249°C, sobrepasando los límites indicados para las semicarbazonas de las cetonas del aceite de vetiver. Indicaremos a continuación las técnicas seguidas para separar las cetonas mencionadas. (12)

Clorhidrato de semicarbazida: P.F. 173-175°C. Soluble en agua. Insoluble en alcohol. Las semicarbazonas pueden ser recristalizadas de agua, alcohol o cetona.

Técnica de Harper: -Se disuelve el aldehído o cetona o en piridina y se le agrega una solución acuosa de semicarbazida. Resultado negativo.

Técnica Haagen-Smith: -Agitar la semicarbazida y Acetato de sodio con algo de alcohol. Precipita el CLWA y se filtra. Se agrega luego la cetona y se separa. Calentando con ácido oxálico o SO₄H₂ se recupera la cetona. Resultado negativo.

Guenther, Pag. 818, Tomo 2º. -A una solución acuosa de semicarbazida se le agrega un equivalente molar de acetato de sodio. A la solu-

///

ción se le agrega algo menos de la cantidad equimolecular de aldehído o cetona. Puede ser necesario agregar algo de alcohol para aclarar la solución. Debe esperarse algo. También calentar la solución. Debe recristalizarse.

El acetato de sodio puede ser reemplazado por piridina. Se disuelve el aldehído o cetona en piridina y se agrega una solución acuosa de clorhidrato de semicarbazida.

Esta técnica se ensayó en la forma indicada, tanto con piridina como con acetato de sodio. Se ensayo variando los tiempos de calentamiento y de reflujo. Se obtuvo un precipitado de color amarillo pálido, que se filtró, lavó con agua, acetato de etilo y éter. Se secó y se tomó punto de fusión. Este fué de 249°C. Por estar encima del punto de fusión indicado en la bibliografía (228-229°C), se recristalizó nuevamente varias veces, pero repitió el punto de fusión.

2-4-dinitrofenilhidrazina:—A 0.4 g. de 2-4 dinitrofenilhidrazina en un erlenmeyer se le agregan 2 cc. de SO_4H_2 concentrado. Luego 3 cc. de agua gota a gota hasta solución clara. A la solución caliente se le agregan 10 cc. de etanol. Se disuelven 0.5 g. de aceite en 20 cc. de alcohol 95%. Se le agrega a esta última la solución de 2-4 dinitrofenilhidrazina y se deja estar a temperatura ambiente. Cristaliza entre los 5 y 10 minutos. Sino se deja toda la noche. Solo en caso excepcional hay que hacer reflujo unos minutos. Se lavan los cristales con alcohol absoluto y se recristaliza con alcohol, ácido acético, xileno, etc.

Esta técnica fué ensayada variando en todos sus aspectos las condiciones de reacción, obteniendo en todos los casos una solución turbia, con separación de grandes gotas aceitosas, imposibles de separar y cristalizar mediante los reactivos indicados.

Modificación de Allen:—5 cc. de una solución saturada de 2-4 dinitrofenilhi-

///

drazina en alcohol (lg. en 100cc.), se agregan a una solución de unas gotas de aceite en alcohol y se calienta a ebullición. Se agregan lentamente unas gotas de ácido clorhídrico concentrado. Cambia el color de la solución de amarillo a anaranjado. Se hierve la mezcla dos minutos y se agrega agua gota a gota hasta que comienza a cristalizar. (Separa como aceite al agregar el agua). Se filtra en frío y se recristaliza en alcohol, acetato de etilo y alcohol, cloroformo, etc. Esta técnica se modificó variando los tiempos de calentamiento y de reflujo. En todos los casos se obtuvo como resultado la separación de gotas aceitosas de color marrón oscuro que fueron imposibles de cristalizar. Se siguió también la modificación de Brody que usa alcohol isopropílico, pero con igual resultado.

W. J. Hickinbottom en su libro "Reaction of Organic Compounds" menciona lo siguiente.

Reacción con hidrazina y sus derivados: La 2-4-dinitrofenilhidrazina da hidrazonas cristalinas con aldehídos y cetonas, que dan productos oleosos con otras hidrazinas. Es por ello que las nitrofenilhidrazinas encuentran mas amplio campo para la determinación de aldehídos y cetonas.

Preparación de 2-4 dinitrofenilhidrazonas:—Se prepara el reactivo que consiste en una solución de 2-4 dinitrofenilhidrazina al 1% en alcohol que contenga alrededor de 1% de ácido clorhídrico. Se agregan 5 cc. de esta solución a unas pocas gotas del líquido muestra que fós previamente diluido con alcohol. La separación de una hidrazona cristalina puede producirse casi inmediatamente luego de haberse mezclado. Si luego de mantener a 70°C suficiente tiempo de un corto tiempo no se produce ppdo. la mezcla se puede calentar suavemente y mantenerse en frasco cerrado durante toda la noche. El agregado de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico puede acelerar la formación de la hidrazona. Esta técnica

///

fué repetida con las variantes ya enunciadas sin resultados positivos.

En el "American oil perfumes and Essential oil review" y en "The Journal of the American oil Chemist's Society" se menciona un reactivo nuevo para aldehidos y cetonas de Peter P.T. Seb y Paul M. Hyde, p-acetamine benzhydrazida.

Este reactivo no fué ensayado.

VETIVENOLES;(13) Se separó una fracción rica en vetiverol por destilación fraccionada y se determinó en dicha fracción el alcohol mencionado mediante la técnica de ftalización y posterior hidrólisis del ftalato ácido. (Ber. 45 2347)

Técnica: 12 gramos de sustancia fueron disueltos en la cantidad cuádruple de benceno y digeridos con 12 gramos de anhídrido ftálico durante cuatro horas sobre baño maría. Después de eliminar el benceno al vacío, se disolvió el residuo en éter y se extrajo con una solución de CO_3Na_2 , el éster ftálico formado. De la solución alcalina se puso en libertad el ácido ftálico, con ácido sulfúrico y se extrajo (el ácido ftálico) con éter. Evaporando el éter bajo vacío quedó el éster, un líquido móvil que se saponificó con HOK 20% sobre baño María. El alcohol puesto en libertad se extrajo con éter y se separó. Esta técnica se llevó a cabo sin éxito por ser deficientes las extracciones alcalinas y étereas, hasta que finalmente insistiendo en éstas pudo extraerse el éster, que saponificado dió el alcohol respectivo, aunque con muy bajo rendimiento. Se lo identificó por sus caracteres organolépticos y por su índice de refracción.

Constantes: P. eb.: (14 mm. Hg.) 171-174°C. d_{20}^{20} : 1.0207 n_D^{20} : 1.52517

α_D^{20} : + 34°36'

Se transcriben a continuación las técnicas de Elze y de Coggens y Copenhagen que fueron llevadas a cabo sin resultados apreciables.

Técnica de ELZE: Se hierven a reflujo 1½ hora partes iguales en peso de anhi-

///

drido ftálico, el alcohol y el benceno.

Luego de enfriar precipita el anhídrido ftálico en exceso, tratando la masa con éter de petróleo y se separa. Se destila el solvente y el residuo se trata con CO_3Na_2 o CO_3K_2 . Se forman dos capas despreciándose la inferior. La capa superior se diluye con mucha agua. Esta solución se extrae con éter para eliminar las impurezas que no reaccionaron con el anhídrido ftálico. La solución acuosa se acidifica con SO_4H_2 20% y el ester monoftálico ácido se precipita con ClNa . El ester puede ser extraído ahora con éter. Se evapora finalmente el éter y se recristaliza el monoester.

La saponificación del ester con potasa alcoholica regenerará el alcohol puro, que se separa agregando agua y extrayendo con éter. La capa etérea debe ser lavada hasta neutralidad, preferentemente con ácido tartárico y luego con agua. Se evapora el eter y se destila el alcohol.

Precaución: La cantidad de anhídrido y el tiempo de calentamiento se aumentan medida que aumenta el peso molecular del alcohol.

Técnica de Coggans y Copenhagen: -La masa de reacción se trata con éter de petróleo y se filtra para eliminar el exceso de anhídrido ftálico. Se evapora el éter de petróleo. El residuo se calienta con agua a $60-65^\circ\text{C}$. durante 45 m. para hidrolizar lo que queda de anhídrido. El residuo seco se trata con un poco de Cl_3CH y se filtra para separar lo que queda de ácido ftálico. Se evapora el Cl_3CH al vacío y el ester se recristaliza con éter de petróleo.

VETIVENE: -Se realizó una determinación cualitativa colorimétrica de la presencia de azulenos sesquiterpénicos con resultados positivos. Se utilizó el reactivo bromo clorofórmico, obteniéndose una coloración verde débil que ha medida que transcurría el tiempo se hizo de color mas intenso, hasta lle

///

gar a un color verde oscuro.

Se intentó su cristalización con ácido pícrico, mediante la formación del picrato respectivo e identificación mediante punto de fusión.

Se siguió la técnica de Sherndal, disolviendo la esencia en alcohol, (e:1%) y agregándola a una solución de ácido pícrico en alcohol 95% (e:5%).

No se produjo precipitado. Se varió la técnica en cuanto a concentraciones y tiempos de calentamiento se refiere, sin obtenerse resultados positivos.

Se repitió el mismo mismo procedimiento, pero usando éter, benceno y acetato de etilo, pero sin ningún resultado visible.

RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS Y COMPOSICION DEL ACEITE ESENCIAL DE
MENTHA (MEXICANA)

Antecedentes.

Lugar de cultivo Misiones.
Epoca de cosecha Enero a Julio.
Método de obtención Arrastre por vapor.
Rendimiento -

Caracteres físicos.

Peso específico a 20°/20°C. 0.9977
Rotación óptica + 30.0°
Índice de refracción a 20°C. 1.5267
Residuo de evaporación a 100°C. 43.37%
Espectro de absorción en U.V. Ver curva respectiva.

Solubilidad en alcohol:

Alcohol 70° Insoluble.
Alcohol 80° Insoluble.
Alcohol 95° Claramente soluble en 1,2
y más volúmenes.

Destilación al vacío:

<u>Temp. °C.</u>	<u>mm Hg.</u>	<u>Volumen cc.</u>	<u>Densidad</u>	n_{20}^D	$alpha_{20}^D$
90.5-134	2	11.5	0.939	1.5184	-2.9
134-155	2	23.5	0.999	1.5227	+7.5
155-165	2	20	0.986	1.6263	+ 25.5
165-200	2	20	0.996		

Esta última fracción se volvió a destilar, obteniéndose dos fraccio-
nes:

///

Fracción A;

135-200°C 2 mm Hg. n_{20}^D 1.5296 Alfa_{20}^D + 41.2

Fracción B;

200-230°C 2 mm Hg. n_{20}^D 1.5334 Alfa_{20}^D + 55.0

El residuo es sólido a temperatura ambiente.

Determinaciones químicas.

Indice de ácido 10.16
Indice de saponificación 34.65
Det. de alcoholes por acetilación ... 25.5%
Número de éster luego de acetilar ... 153
Alcoholes primarios 22.5%
Aldehidos y cetonas 12.15%
Fenoles No contiene.

Aislamiento, identificación y dosaje de los componentes.

Vetiverona Ensayo negativo.
Vetiverol Se obtuvo un precipitado cristalino de índice de refracción aproximado al teórico.
No se pudo dosar.
Vetivazuleno Reacción de identificación colorimétrica positiva.
Ensayo de cristalización negativo.

CARACTERISTICAS DE DISTINTOS ACEITES ESENCIALES DE VETIVER

	<u>Densidad</u>	<u>Rotación óptica.</u>	<u>Índice de refracción.</u>	<u>Valor de ácido.</u>	<u>Índice de ésteres.</u>	<u>Índice de ésteres luego de acetilar.</u>
INDIA:	1.011	-20°65'	1.5165	10.5	69.6	152.6
EUROPA:	1.014	+ 25°	1.5200	25	10	150
	1.042	+ 40°	1.5230	65	25	160
I. REUNION:	0.990	+ 14	1.515	4.5	5	119
	1.020	+ 37°0'	1.529	17	20	145
HAITI:	0.990	+ 22°0'	1.5198	7.5	8.4	124
	1.014	+ 31°44'	1.5250	16.8	52.3	164
HONDURAS:	1.002	oscuro	1.5242	6.1	9.4	133.2
	1.058	oscuro	1.5270	39.2	17.2	162.3
I. DOMINICA:	0.998	+26°24'	1.5196	11.2	11.4	151.2
BRASIL:	1.002	oscuro	1.5244	--	34.3	166.2
MICIONES:	1.004	--	--	9.7	45.03	--
	0.9977	+30°0'	1.5267	10.16	34.65	153

CONCLUSION

Si observamos las propiedades y características de los distintos aceites de vetiver, que se cultivan en distintas partes del mundo, vemos que el aceite destilado a partir de las plantas cultivadas en la Gobernación de Misiones, tiene, dentro de ciertos límites, sus propiedades características, no acercándose en forma estrecha, a ningún otro aceite. También se comprueba que los límites de variación son amplios, aún entre muestras de la misma zona, lo cual está condicionado a la forma y tiempo de cosecha, edad, clima y tipo de destilación, según habíamos adelantado.

Respecto a las determinaciones de sus componentes principales, se tropezó con grandes dificultades, debido a la presencia de sesquiterpenos, que hicieron, pese a los repetidos esfuerzos, difícil la aislación de los mismos.

A pesar de todo, luego de observar los valores obtenidos, podemos afirmar que en la Gobernación de Misiones, se produce un aceite de vetiver, que nada tiene que envidiar a sus similares obtenidos en otras partes del mundo, constituyendo este hecho un promisorio valor económico para nuestro país.

Procedente
14 de octubre 1952

BIBLIOGRAFIA

- 1- Diccionario Espasa.
- 2- Bory ex. Lem. Bull. Soc. Philom. 1822. v.45
- 3- Secretaría de Relaciones Exteriores, México.
Revista del Comercio Exterior, Octubre 1940.
"La planta aromática vetiver".
- 4- Ministerio de Agricultura de la Nación.
Dirección General de Agricultura,
Dirección de Agronomía Regionales.
Volante de vulgarización agrícola.
"Cultivo de vetiver en el Alto Paraná para la elaboración de aceites esen-
ciales" por Juan Roth.
- 5- Allen's Commercial Organic Analysis (1924). Tomo IV.

Gini Lacorte. Química Industrial.
- 6- Parry E.J. The Chemistry of Essential oils and Artificial oils.
2a. Ed. Vol.I
- 7- The Perfumery and Essential Oil Record, Vol. 41. Nº6 June 1950.
- 8- Guenther E, The Essential Oils. Vol.Cuarto. 1950.
- 9- Guenther E. The Essential Oils. Vol.Cuarto. 1950.
- 10- Guenther E. The Essential Oils. Vol.Segundo. 1950. Id. 6-.
- 11- F.Ullmann. Enciclopedia de Química Industrial. Tomo V. Vol III.

PARTE ESPECIAL.

- 12- Naves y Ferrottet. Semicarbazonas. Helv. Chim. Acta 24 (1941) 19.

Ibid. 24 (1941) 19

Helv. Chim. Acta 24 (1941) 20

Quantitative Organic Analysis via Functional Groups by Sidney Siggia, 1949.

Hickinbottom W.J. Reactions of Organic Compounds.

///

Bibliografía (2)

13-Rec. trav. chim. 47 (1928), 370.

Comptes Rendues. 135. 1059. Genyresse y Langlois.

Helv. Chim. Acta 22, (1939). 640.

Bull. Soc. Chim. (5), 6, (1939), 740.

Semmler, Risse y Schröter. Bericht 45. (1912)

Ber. 45. 2347.

14- Blue hydrocarbons occurring in some essential oils. Method of separation of "azulene" with mineral acids. A.F.Sherndal, J. Am. Chem. Soc. 37, (1915). 167. Chem. Abstracts 9, (1915) 59f.

A color reaction for azulene sesquiterpenes. S. Sabetay y H. Sabetay. Comptes Rendues. 109 (1934), 813. Chem. Abstracts. 28 (1934), 6721.

Recent progress in chemical methods applied to functional analysis of essential oils. S. Sabetay and R. Naves. Com. Rendues. 17th. Congress Chim. ind. Paris, September-October (1937), 777. Chem. Abstracts. 32, (1938).

Helv. Chim. Acta. 19. 1936. Pag. 359.

Helv. Chim. Acta. 20. 1937. Pag. 224-469.

E. Guenther. The Essential Oils. Vol. II.

En la parte concerniente a técnicas y determinaciones generales se consultaron

Farmacopea Argentina.

Farmacopea Norteamericana XIV.

Farmacopea Británica.

Farmacopea Francesa.

National Formulary 1950.

Dispensatory.

Merck Index.



