

Tesis de Posgrado

Estudio por cromatografía gaseosa de los aceites esenciales de las diversas especies y variedades de mentas nativas y cultivadas en la República Argentina

Manfredini, Teodoro Antonio A.

1961

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:

Manfredini, Teodoro Antonio A.. (1961). Estudio por cromatografía gaseosa de los aceites esenciales de las diversas especies y variedades de mentas nativas y cultivadas en la República Argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1087_Manfredini.pdf

Cita tipo Chicago:

Manfredini, Teodoro Antonio A.. "Estudio por cromatografía gaseosa de los aceites esenciales de las diversas especies y variedades de mentas nativas y cultivadas en la República Argentina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1087_Manfredini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

1.20.3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio por Cromatografía Gaseosa de los aceites
esenciales de las diversas especies y variedades
de mentas nativas y cultivadas en la República
Argentina.-

Teodoro Antonio A. Manfredini

Resumen de Tesis para optar al
Título de Doctor en Química

Año 1961

R. de Tesis: 5087

R. (SUMARIO)

FOYBAA.

En el presente trabajo se estudió por la técnica de Cromatografía en Fase Gaseosa la composición de los aceites esenciales de varias especies y variedades del género *Mentha* nativas y cultivadas en la República Argentina. Se obtuvo un resultado que revela la composición típica de la Menta Piperita (de Mendoza y San Luis), Menta Arvensis (Mendoza y Misiones), Menta Viridis (Mendoza), Menta Pulegium y Peperina.-

La misma técnica se empleó para el reconocimiento de mezclas y adulteraciones de dichas mentas eligiendo la proporción de 80% de M. Piperita (o Arvensis) y 20% de las restantes especies, de menor valor comercial. De esta forma fué posible conocer la adulteración sobre la esencia pura y tener una idea exacta del tipo de aceite usado en la adulteración.-

Se aplicó también la Cromatografía en Fase Gaseosa al estudio del aceite esencial de Menta Arvensis desmentolizado industrialmente pudiéndose determinar la variación en el contenido de mentol. Otra operación común en este tipo de esencias, la Rectificación, se pone en evidencia al comparar los cromatogramas respectivos del aceite bruto y del rectificado.-

Se confirmó además la utilidad de la investigación por espectrofotometría en el ultravioleta en lo referente a su aplicación para determinar con claridad las mezclas de mentas debido a la absorción característica de algunos componentes particulares de cada especie o variedad (Carvona, Pulegona, etc.)

Los cromatogramas se registraron con un aparato Perkin Elmer modelo 154 C para el cual se seleccionaron condiciones de trabajo adecuadas al tipo de problema a resolver. Se ensayaron

FOEYBA.

especialmente dos columnas: "R" de polipropileno glicol UCON 550 y "SAIB", diacetato exaisobutirato de sacarosa, ambas de 2 mts. para las cuales se eligieron: temperatura de trabajo, sensibilidad, flujo de gas, etc. Con dichos materiales se obtuvieron gráficos demostrativos, especialmente con la columna SAIB.-

Las experiencias se realizaron sobre muestras representativas de nuestra producción nacional obtenidas la mayoría de ellas directamente por el autor en las zonas de cultivo y destilación y proporcionadas las restantes por productores de distintas zonas del país.-

El orden que se ha seguido para realizar las experiencias es el siguiente:

- a) determinación de las características físicas y químicas de las muestras por el análisis corriente.-
- b) Ajuste del Cromatógrafo, ensayo y selección de rellenos y soportes y condiciones de temperatura, flujo, etc.
- c) Cromatografía en Fase Gaseosa de las muestras obtenidas utilizando para cada muestra las dos columnas:
 - 1) Menta Piperita de Mendoza (Rectificada y Sin Rect.)
 - 2) " " " San Luis
 - 3) " Arvensis de Mendoza
 - 4) " " " Misiones
 - 5) " Viridis de Mendoza
 - 6) " Pulegium
 - 7) Peperina (Bystropogon mellis)
- d) Aplicación de la espectrofotometría en el ultravioleta para la investigación de mezclas de dichas esencias, especialmente M. Piperita y M. Arvensis con las restantes.-

e) Cromatografía en Fase Gaseosa aplicada a la resolución de mezclas de aceites esenciales de menta.

Se ensayaron las siguientes mezclas:

- 1) Menta Piperita con M. Viridis
- 2) " " " M. Pulegium
- 3) " " " Peperina
- 4) " Arvensis " Peperina

f) Estudio del aceite esencial de Menta Arvensis desmentolizado industrialmente.-

Como resultado de todos estos ensayos se observa la utilidad notable de la técnica de Cromatografía en Fase Gaseosa y de la Espectrofotometría en el Ultravioleta como técnicas modernas para estudiar la composición de los Aceites Esenciales y sus mezclas o adulteraciones.-

Los resultados que se obtuvieron en forma de cromatogramas para las esencias puras pueden ser usados como verdaderas "tarjetas de identificación" de dichas esencias, que a su vez representan casi totalmente la producción nacional de menta.-

Adolfo Espinosa

Manuel...

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

BIBLIOTECA CENTRAL.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES / UBA

Estudio por Cromatografía Gaseosa de los aceites
esenciales de las diversas especies y variedades
de mentas nativas y cultivadas en la República
Argentina.-

Teodoro Antonio A. Manfredini

66359

TESIS:

Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química

Año 1961

Padrino de Tesis

Dr. Adolfo L. Montes

Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes haber aceptado el asesoramiento de este trabajo que pude llevarse a feliz término contando con la guía de sus valiosos conocimientos y su reconocida cortesía.-

Agradezco también a las firmas Colgate Palmolive y Cultivos Industriales (Cominco) y a los cultivadores por haber proporcionado en conjunto muestras auténticamente representativas de nuestra producción; y, en general, mi reconocimiento a todos los que de una forma u otra facilitaron mi tarea.-

Dedico esta tesis a mi esposa

Margarita S. Soave

I.- APLICACION DE LA CROMATOGRAFIA GASEOSA EN EL ESTUDIO DE LOS ACEITES ESENCIALES Y PARTICULARMENTE EN EL DE LOS ACEITES ESENCIALES DE MENTA.-

La adsorción fraccionada, sobre distintos medios, conocida bajo la denominación de CROMATOGRAFIA ha resultado de importancia extraordinaria tanto en lo que respecta a su aplicación a la resolución de problemas analíticos como a la purificación de sustancias y a su concentración a partir de soluciones muy diluidas, para detectar adulterantes, regenerar sustancias de sus productos de adición, seguir transformaciones químicas y metabólicas y como ayuda para determinar la estructura molecular; su aplicación se está extendiendo con éxito a la industria.-

Esta técnica reemplaza a la destilación, a la extracción por partición con disolventes y a la cristalización fraccionada en casos en que aquellas son de difícil aplicación y con ventaja cuando se dispone de pequeñas cantidades de muestras y a veces en casos insolubles con esas técnicas.-

En 1906 el botánico ruso Tswett realizó separación de pigmentos vegetales empleando columnas de material adsorbente para obtenerlas. Pasaron varios años antes que se diera a esta técnica su real importancia. El hecho de haber observado cómo se separaban las bandas de colorantes en esta primer experiencia significó que se designara a este método como "Cromatografía", término que ha persistido hasta el presente a pesar que la mayoría de los procesos de separación actuales se aplican a sustancias incoloras.-

En 1931 Kichn y Lederer separan por cromatografía el ca-rotene en dos hidrocarburos isoméricos. Willstätter efectúa luego sus estudios sobre las enzimas. En 1937 G.M.Schwab realiza cromatografía de compuestos inorgánicos en columna y se multiplican las aplicaciones por destacados investigadores, resultando de extraordinaria utilidad en el estudio de los aminoácidos, colorantes, Hidratos de Carbeno, alcaloides, etc.-

El primer estudio teórico importante es el de Wilson en 1940 quien formuló la ecuación diferencial correcta que rige el proceso (formación y revelado del cromatograma). La teoría fué perfeccionada por De Vault, Weis y Gluechauf. Casi simultáneamente Martín y Singe formularon una teoría comparando, la columna cromatográfica a una columna de destilación.-

La técnica original de Tawest ha sufrido modificaciones muy interesantes que la han perfeccionado y aumentado sus posibilidades. Actualmente se clasifica la cromatografía en tres tipos:

- a) Por adsorción
- b) por partición (1)
- c) por intercambio iónico

En 1952 Martin refiere la posibilidad de separar gases con una nueva técnica (cromatografía gas-líquido) y comienza, juntamente con James a ensayar la separación de ácidos grasos. Este trabajo se vió multiplicado extensamente en los últimos años.-

Se utiliza el término CROMATOGRAFIA GASEOSA para definir (2) todas las técnicas cromatográficas en las que la fase líquida tradicional está reemplazada por un gas móvil. Las separaciones realizadas en el proceso se producen a través de distribuciones

sucesivas de las sustancias a separar entre el gas móvil que las transporta y la fase fija que empaqueta la columna.-

La Fase Fija puede ser un adsorbente (Cromatografía Gaseosa de Adsorción) o un líquido adsorbente retenido en un soporte de material inerte (Cromatografía de Partición Gas-Líquido).-

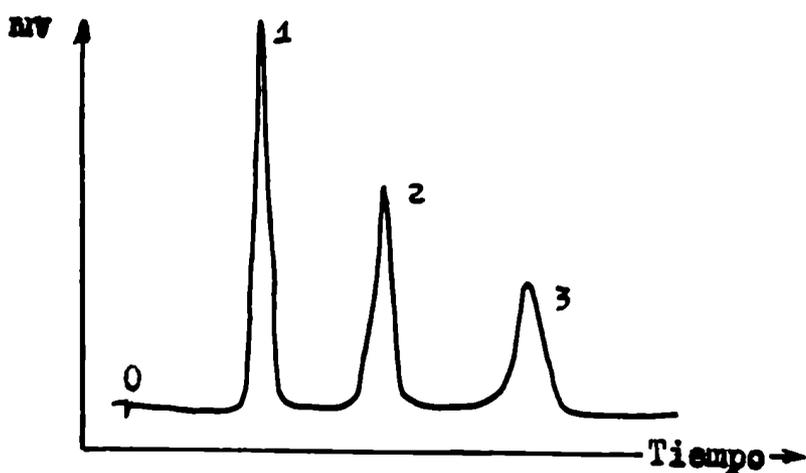
Los aparatos utilizados consisten esencialmente en una combinación de las siguientes partes:

- 1) Una fuente de gas carrier (Cilindro de Nitrógeno, etc)
- 2) Un sistema de medición y regulación del flujo gaseoso
- 3) Una columna (generalmente metálica) conteniendo la fase fija colocada en un termostato que permite trabajar a distintas temperaturas (entre -160°C y 300°C) asegurando una termostatización de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.-
- 4) Un sistema de inyección de muestra líquida o gaseosa colocada antes de la columna y calentada para completar la perfecta volatilización de la mezcla.-
- 5) Un detector de vapor consistente en una celda de termconductividad, de ionización de llama, de densidad de gases, etc.-
- 6) Un registrador potenciométrico generalmente con escala de 0 a 10 mV o un registrador fotográfico.-

La muestra se introduce al comienzo de la columna por la que se arrastra con una corriente de N_2 , H_2 o Helio y se resuelve a la salida de la misma mediante un detector apropiado y un registrador en una serie de picos de concentraciones de vapor repr
se

-tando cada uno de estos picos, en condiciones de separación completa, un componente puro de la mezcla original.-

Se utiliza una fase líquida (siliconas, ésteres del ácido ftálico, etc.) soportada en una columna de fase fija inerte (kieselguhr, refractarios, etc.). Los vapores se transportan a través de la columna en una corriente de gas (nitrógeno, helio, etc.) Y los gases emergentes se registran con detectores especiales.-



Separación de: 1. a clorotolueno
 2. a, a diclorotolueno
 3. a, a, a, triclorotolueno
 por Cromatografía Gas-Líquida

El cromatograma obtenido consiste en una serie de picos aproximadamente simétricos. Esta simetría permite la fijación segura y reproducible de los puntos de máxima concentración y la determinación simple y correcta de la relación entre sus áreas y las cantidades del componente separado.-

El orden de aparición de cada componente en el cromatograma trazado por el registrador es el del tiempo de retención,

vinculado a su temperatura de ebullición y a su magnitud molecular.-

Una serie de mejoras ilimitadas permiten ampliar enormemente el campo de aplicación de esta técnica cromatográfica. Empleando columnas especiales existe la posibilidad de obtener fracciones de cierta magnitud como para proceder luego a la determinación del espectro en infrarrojo lo que ayuda a determinar la naturaleza de las sustancias desconocidas. Además se debe tener en cuenta la posibilidad de calentamiento de la columna a temperaturas mayores de 250°C y la aplicación de vacío.

Actualmente se están desarrollando muchas nuevas técnicas: columnas capilares de alta eficacia, nuevos tipos de detectores y diferentes clases de operaciones como la cromatografía circular que permite el uso de fases fijas volátiles, la termocromatografía que permite separaciones eficaces con columnas de hasta 30 cm., etc.- (3)

Las ventajas y aplicaciones que ofrece este método son enormes. Es un método muy rápido y exacto y se pueden utilizar cantidades muy pequeñas de muestras (del orden de microlitros de vapor o microgramos de líquido). La operación es automática y los aparatos son de manejo simple.-

La comparación más directa de este método puede hacerse con la Destilación Analítica ya que ambos procesos se basan en distribuciones repetidas entre dos fases, una de las cuales es gaseosa. La Cromatografía Gaseosa es muchísimo más efectiva en relación al número de distribuciones alcanzadas en la columna.-

Una buena columna fraccionadora alcanza a tener solamente unos pocos cientos de platos teóricos; las columnas cromatográficas tienen eficiencia de algunos miles y en algunos casos especiales (con columnas capilares) se alcanzan eficiencias de hasta un millón de platos teóricos. La Cromatografía Gaseosa es más versátil; variando la fase fija se puede alterar la naturaleza del proceso básico de distribución.-

Aparte de las aplicaciones fundamentales al análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas volátiles (Hidrocarburos, Acidos Grasos, Alcoholes, Solventes, Aceites Esenciales, Plásticos, etc.) la Cromatografía Gaseosa ofrece un vasto campo de aplicación en:

- . Análisis e identificación de Polímeros
- . Estudios de Cinética Química y Catálisis
- . Análisis de gases altamente Radiactivos
- . Análisis de Aleaciones. (mediante transformación en halogenuros volátiles)
- . Separación isotópica y análisis de Hidrógeno-Deuterio
- . Aplicaciones al Análisis Elemental, etc.-

es decir, que significa una contribución sumamente positiva a la solución de problemas científicos e industriales muy vastos y complejos.-

En lo que respecta a su aplicación en el estudio de Aceites Esenciales y por consiguiente, en el campo de la Perfumería, esta nueva técnica tiene un alcance casi ilimitado. Dado que la mayoría de los componentes de perfumes son líquidos de Punto

de ebullición inferior a los 250°C su análisis resulta perfectamente factible con este método de Cromatografía en fase gaseosa que se ha impuesto y generalizado tan rápidamente en los últimos años.-

Esta aceptación y difusión se explica por varias razones que tanto en Perfumería como en otros campos pueden concretarse en estas tres ventajas principales:

- a) Su extrema rapidez y simplicidad.-
- b) La exactitud de las determinaciones.-
- c) La cantidad pequeña de muestra necesaria.-

Estas condiciones han hecho que su aplicación sea extraordinariamente amplia y pueda sobre todo resolver problemas complejos que resultan de solución imposible por los métodos clásicos. Muchas veces al llegar a obtener por los métodos físicos y químicos comunes una conclusión valedera sobre un problema de composición o mezcla de esencias supone una gigantesca tarea. De todas formas los resultados que de ese modo se logran apenas pueden ser comparados en cuanto a exactitud con la incontestable seguridad que ofrece un cromatograma correctamente interpretado, el cual puede realizarse en pocos minutos.-

Dentro de la amplitud de problemas que pueden ser resueltos por la aplicación de la Cromatografía Gaseosa podemos citar su utilización para el control de calidad de materias primas. Obtenido el cromatograma de una muestra patrón de gran pureza, se realiza el cromatograma en idénticas condiciones de las entradas de dicha materia prima; una rápida comparación de ambos cromatogramas permite obtener una conclusión inmediata sobre la

pureza de la muestra ensayada y aun determinar, en el caso que dicha partida no fuese pura, el tipo de adulterante empleado.-

Para ello hemos procedido en algunos ensayos experimentales del siguiente modo: a) tomando el olor a la salida del aparato en el momento en que el gas portador sale del aparato arrastrando un componente perfectamente aislado (simultáneamente a la formación de un pico en el cromatograma). De esta manera, un operador avezado puede determinar de que componente se trata, o bien, dar una idea aproximada de su naturaleza.-

CROMATOGRAMA NORMAL
DE UNA ESENCIA DE
BERGAMOTA ITAL.-



CROMATOGRAMA DE LA
ESENCIA DE BERGAMOTA
ADULTERADA CON ACE-
TATO DE GERANILO



b) Otra solución consiste en hacer burbujear la salida del gas más un componente en un microtubo de ensayos en el que se ha colocado previamente un reactivo apropiado pudiéndose determinar entonces si el componente es un aldehído o cetona (reactivo de grupo carbonílico) o bien otra función característica.-

c) Esta cantidad de muestra aislada es pequeñísima dado que se inyecta generalmente pocos microlitros de material pero el fraccionamiento es tan perfecto que se puede considerar separado ca-

si idealmente pudiéndose practicar un análisis por espectrofotometría.-

Finalmente, la confirmación definitiva sobre la naturaleza del componente investigado se obtiene inyectándolo puro en el cromatógrafo en iguales condiciones en que se realizaron las otras experiencias; su tiempo de retención es el mismo y pueden superponerse los cromatogramas (del componente puro y de la mezcla que lo contiene). De esta forma puede caracterizarse una impureza.

Este método lo hemos aplicado en nuestro estudio de la composición de mentas argentinas y los resultados confirmaron lo dicho más arriba.-

En algunos casos los métodos comunes no permiten resolver perfectamente determinadas mezclas donde la separación de componentes no puede lograrse. En este aspecto, la Cromatografía Gaseosa ofrece resultados asombrosos. Por ejemplo, la separación de isómeros de metilicóna queda resuelto fácilmente (4) por Cromatografía Gaseosa. Dado que el efecto de cada uno de esos componentes sobre el olor de la metilicóna total es conocido, pueden establecerse especificaciones seguras sobre el porcentaje o concentración de isómeros en la materia prima mencionada.-

En diversas experiencias aisladas que hemos realizado sobre varias esencias (bergamota, ylang ylang, etc.) se investigaron adulterantes por Cromatografía Gaseosa. Los adulterantes se presentan principalmente de estas dos formas:

- a) Agregado de componentes extraños a la esencia.-
- b) Aumento de algunos componentes naturales de poco valor.-

El primer tipo de adulteración queda descubierto inmediatamente al comparar con el cromatograma patrón pues aparece un pico (del componente extraño) que no existía en la sustancia pura; su tiempo de retención es diferente del de cada uno de los componentes normales. Integrando la superficie encerrada bajo dicho pico, puede tenerse una idea de la concentración del adulterante y aplicando la técnica enunciada anteriormente puede descubrirse su naturaleza; de este modo la Cromatografía Gaseosa resuelve cualitativa y cuantitativamente el problema de los componentes extraños como adulterantes de los aceites esenciales.-

El otro tipo de agregado artificial es más dificultoso para analizar pero puede resolverse igualmente. Si la adulteración fué realizada agregando un componente natural de la esencia (lógicamente de bajo precio) resultará aumentada la superficie y la altura del pico correspondiente y se apreciará una reducción proporcional del resto de los constituyentes.-

También puede resolverse el caso en que se han aplicado en forma combinada los dos tipos de adulteraciones anteriores simultáneamente. En este caso habrá que tener presentes las observaciones que se hicieron por separado para variación aislada.-

En el estudio de composición de aceites esenciales poco investigados su contribución es enorme. Las distintas fracciones que se obtienen en una destilación fraccionada son resueltas a su vez en todos sus componentes pudiendo ser estudiadas por separado y reconocer aún los menores constituyentes de cada una.-

Por todas estas razones la Cromatografía Gaseosa resulta un avance inestimable y enorme en el campo de la Perfumería.-

Cromatogramas.-

Tal como se ha mencionado la elusión de cada componente separadamente aparece en el gráfico trazado por un registrador como un pico sobre papel milimetrado y resulta factible calcular su concentración teniendo en cuenta la superficie encerrada bajo dicho pico. Los componentes aparecen en el cromatograma según su tiempo de retención que se halla vinculado entre otros factores, a su temperatura de ebullición.-

En nuestras experiencias hemos utilizado un aparato funcionando a temperatura constante, comprendida entre 150 y 200°C según el problema a resolver y el tipo de columna. Generalmente los cromatogramas son obtenidos a temperatura constante y como consecuencia de ello puede observarse que los primeros picos que aparecen son agudos y estrechamente separados por distancias pequeñas, mientras que los últimos picos son bajos, anchos y separados por distancias mayores. Además es posible que componentes de alto punto de ebullición queden indeterminados en el cromatograma debido a su mayor tiempo de retención. En nuestro trabajo este se cumple para los componentes menores de las Mentas Piperita y Arvensis cuyo orden de aparición es posterior al del mentol.-

Puede mejorarse esta situación notablemente aumentando la temperatura durante la experiencia. Utilizando esta técnica, los solutos (componentes de una esencia) emergen como picos bien definidos de aproximadamente la misma forma (5), aún cuando sus puntos de ebullición mantengan entre sí una diferencia muy grande (200°C entre el primero y el último).-

Un ejemplo de esto se puede observar en las figuras adjuntas correspondientes a un análisis de una mezcla de 9 alcoholes nor-

La primer figura corresponde a un cromatograma realizado con variación de temperatura(velocidad de variación de 6°C/min.) cubriendo un ámbito de temperaturas de 48°C a 245°C con una velocidad de flujo constante de 42 cc. de Helio por minuto.-

En él se observa una correcta separación de los componentes de la mezcla y una regularidad notable en la forma y separación de los picos.-

FIGURA A

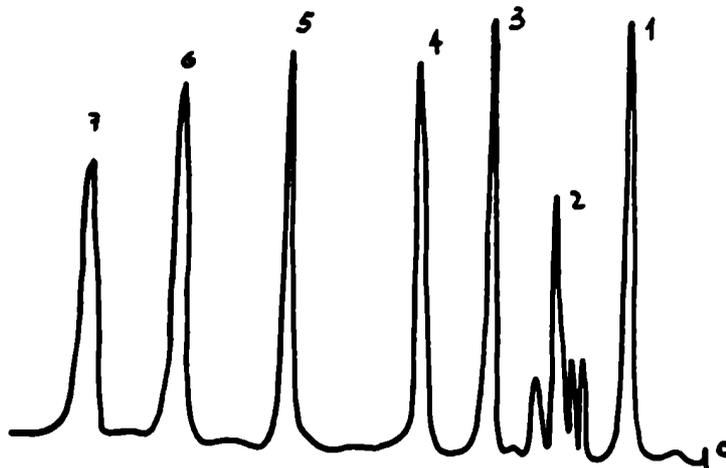
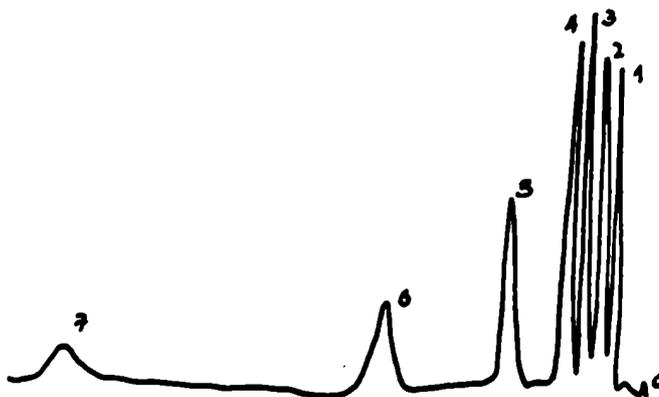


FIGURA B

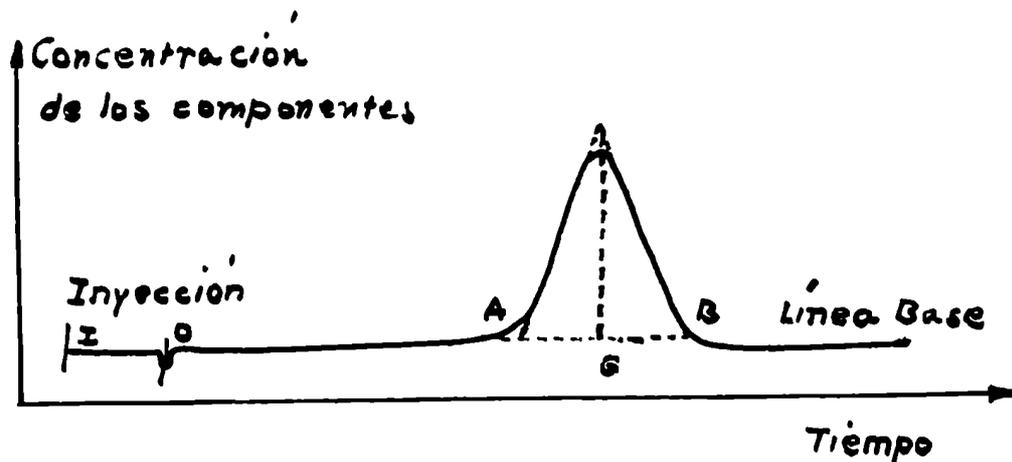


En la figura B tenemos el cromatograma de la misma muestra realizado en idénticas condiciones con la única diferencia en que se ha mantenido constante la temperatura de la columna en 165°C.-

A esta temperatura, el metanol y etanol no se han separado.-
Corresponde además un pico poco elevado al dodecanol

Definiciones y Nomenclatura: Tomamos de Keulemans (5b) los siguientes conceptos y definiciones:

"Un componente que difunde a través de un líquido estacionario y es parcialmente retenido por él atraviesa más lentamente que el gas carrier, no absorbido, y emerge para dar un pico más o menos simétrico como se muestra en el siguiente gráfico:



El período de tiempo transcurrido antes de su aparición o el volumen de gas equivalente es el TIEMPO DE RETENCION o VOLUMEN DE RETENCION (R.V.). Es éste un importante concepto en Cromatografía y puede ser expresado de varias maneras:

1) VOLUMEN DE RETENCION, referidos a I.-

- a) IG es el volumen de retención referido al máximo del pico o centro de la zona para una curva de elución simétrica (VR)
- b) IA es el volumen de retención inicial (RI).-
- c) IB es el volumen de retención final (VRF).-

2) VOLUMEN DE RETENCION APARENTE, medidos desde 0

- a) OG es el volumen de retención aparente ($V'R$) referido al máximo del pico, o centro de la zona para una curva de elución simétrica.-
- b) OA y OB son los volúmenes de retención aparentes, inicial y final ($V'RI$ y $V'RF$).- "

Para nuestras experiencias hemos enumerado los picos según su orden de aparición y calculado para cada uno de ellos el "tiempo y volumen de retención" correspondiente. La velocidad con que el registrador representaba la curva de elución o cromatograma, de valor constante, permitió que, contando el espacio (en forma de cuadrillos) y refiriendo a su equivalencia de tiempo se obtuviera por un simple producto los tiempos de retención expresados en minutos.-

Multiplicando estos "tiempos de retención" expresados en minutos por el flujo constante del gas empleado (ml/min.) queda expresado directamente el "volumen de gas" en mililitros.-

Hemos empleado este sistema en varios de los cromatogramas que hemos obtenido con los aceites esenciales de menta, consignando los valores para varios de ellos.-

II.- LOS ACEITES ESENCIALES DE MENTA EN LA INDUSTRIA AROMATICA NACIONAL. CARACTERISTICAS, VARIACIONES POR INFLUENCIA DEL SUELO, CLIMA, ETC. ADULTERACIONES.-

La producción de Aceites Esenciales de Menta en nuestro país se limita a los aceites de Menta Piperita (denominada Menta Inglesa) y de Menta Arvensis (Menta Japonesa). Ambas esencias constituyen una explotación industrial importante dentro de nuestra producción aromática. En conjunto superan los 50.000 Kg. de esencia por año destinándose la Menta Piperita a consumo en dentífricos, licorería, alimentación, etc. y la Menta Arvensis casi exclusivamente a la obtención del mentol, que puede separarse de la esencia por simple enfriamiento.-

Las restantes esencias obtenidas de plantas aromáticas del género *Mentha* no tienen actualmente significado industrial ni económico dado que su empleo es muy reducido. La esencia que circula corrientemente bajo la denominación inglesa de Spearmint, característica de la goma de mascar americana (6) corresponde a la especie botánica *Mentha Viridis* L. Actualmente no se industrializa en gran escala debido a que no tuvo aceptación en el gusto de los consumidores de productos mentolados en la R. Argentina.-

La Peperina, popular hierba serrana (*Minthostachys verticillata* Griseb) fué industrializada hace unos 45 años en la sierra para fabricar "pastillas de menta" (7). Actualmente trabajan dos destilerías (S. Luis y Córdoba) con una producción de 1000-1500 Kg. de esencia que se destina a licores, confitería, etc. Además, existen empresas en las sierras que fabrican un licor o una "crema de peperina" con los extractos de las hojas.-

La *Mentha Pulegium* L. (poleo) es de consumo muchísimo menor

Historia.-

Existían en épocas antiguas en el país cultivos de plantas aromáticas del género *Mentha*, puesto que se encuentran hoy día, en estado silvestre y a veces lejos de las poblaciones, no sólo ejemplares de *Mentha Piperita* L. sino también de *M. Pulegium* L, el poleo español, y de *M. rotundifolia* L. que se designa vulgarmente con el nombre de "yerbabuena" (8).-

El cultivo y explotación regular de la *Menta Piperita* en el país es de fecha muy reciente. Las primeras plantaciones, especialmente de la variedad inglesa *Mitcham*, empezaron en 1936 en la Provincia de Buenos Aires, luego en Córdoba y en Mendoza, en la zona de Tunuyán pero recién en 1941 hubo una producción comercial de 1.600 Kg. de esencia que en 1946 llegó a 12.500 Kg. (de los cuales provenían 9.000 Kg. de Mendoza) substituyendo así la importación anterior. Por otra parte, por reanudación de la importación la producción argentina bajó en 1947 a 7.194 Kg. para subir luego de nuevo hasta 25-30.000 Kg. en 1952, cantidad suficiente para satisfacer las necesidades del país.- (9).-

Por otra parte, considerando que el país importaba en 1935 - 1944 un promedio anual de 4.700 Kg. de mentol, y que el consumo llegó en el año 1952 a 5-7.000 Kg. se ha introducido el cultivo de la *Menta Arvensis* var. *piperascens* (menta japonesa) excepcionalmente rica en este producto. Las plantas con las que se iniciaron estos cultivos se trajeron del estado brasileño de San Pablo, donde el cultivo de la variedad roja "akamarú" y la elaboración del mentol habían llegado a un desarrollo importante.- (10)

En esa parte de Brasil los cultivadores y destiladores, en especial colonias japonesas, luchan a brazo partido para ganar la

tierra a la selva y dedicarla a cultivos. En algunos casos, las plantaciones se realizan sobre tierra recién desmontada entre los restos de árboles y variedades selváticas.-

Panorama Actual.-

Según las últimas estadísticas obtenidas (11) y cifras logradas por entrevistas personales que hemos tenido con los productores de todo el país a principios del corriente año, podemos mencionar que se han producido en el año 1960 las siguientes cantidades:

Menta Piperita (inglesa) 25-30.000 Kg.

Menta Arvensis (japonesa)..... 35-40.000 Kg.

De estas cantidades corresponde el 90% aproximadamente, a Mendoza y Misiones respectivamente que han resultado zonas especialmente aptas para esos cultivos.-

Las restantes mentas son por ahora de interés solamente técnico y no gravitan en la economía aromática nacional.-

La producción de Menta Inglesa y Japonesa luego de llegar a un récord significativo parece estacionarse pues las cifras anuales sufren una progresión muy lenta. Los cultivadores de Menta de Mendoza una vez satisfecha parcialmente la demanda local, desvían sus esfuerzos hacia otras plantaciones que han producido en los últimos años mayor beneficio económico, por ejemplo las hortalizas. De tal forma muchos pequeños productores que antes lo eran de menta exclusivamente han repartido su trabajo y cultivan la menta como una producción segura que cubre el riesgo de un año malo, mientras que destinan una buena parte de su labor al cultivo de tomate cebolla, etc.-

Por otra parte las Compañías que se dedican exclusivamente a

esta explotación han hecho avances admirables de mecanización y de instalaciones que las colocan a la cabeza en Sud América.-

Las zonas de cultivo de Menta Piperita se han extendido desde su centro, Tunuyán, Mendoza hacia San Luis, Córdoba y últimamente se explota exitosamente en Salta. En las estaciones experimentales del INTA ubicadas en todo el país se estudia la aclimatación y rendimiento de esta planta aromática como también de la *m. Arvensis piperascens* como de otras variedades.-

La Menta Arvensis, productora de Mentol se ha cultivado intensamente en Misiones, en Corrientes, en Mendoza, simultáneamente con la M. Piperita y se está extendiendo sobre todo en el Norte, Salta y Jujuy, donde la instalación de nuevas destilerías ha de aumentar, sin duda, el interés de los productores de la zona.-

-----o-----

MENTA PIPERITA.-

Los primeros cultivos de menta inglesa (Piperita) comenzaron como se dijo en 1936 sembrándose primeramente en Mendoza, cerca de Buenos Aires y en Córdoba. El material fué importado parcialmente de Inglaterra (variedad Mitcham) y parcialmente del Norte de Italia (variedad Italo-Mitcham) (12).- Actualmente se destinan más de 2.000 Hectáreas a su cultivo obteniéndose una calidad satisfactoria con un contenido de mentol que oscila entre 50 y 65%.-

El clima ideal de Mendoza con su luminosidad característica es especialmente apto para esta variedad. Requiere terrenos con buena capacidad de retención de humedad, de estructura abierta y con buen drenaje. Resulta entonces ideal este suelo maravilloso donde florecen y se multiplican tantos vegetales útiles que certifican con holgura la designación de la "Huerta de la República"



Campo cultivado con M. Piperita en Diciembre
Cultivos Industriales, Mendoza



Detalle del surco de M. Piperita en Diciembre
Cultivos Industriales, Mendoza

El centro de los cultivos y destilación en la Provincia de Mendoza es la pintoresca villa de Tunuyán aunque la zona se extiende principalmente desde la ciudad de Mendoza hasta San Rafael.-

Existen además empresas en San Carlos y en Guaymallén. En toda esta zona de Tunuyán y alrededores se acumula el 90% de la producción de menta Piperita designada también con frecuencia en el lugar como MENTA INGLESA O MENTA MITCHAM. Son tierras bien irrigadas donde el verdor de los mismos caminos componen un marco de excepción al cuadro maravillosamente vivo que forman los cultivos de vid, manzana, hortalizas, etc. con el fondo imponente de la Cordillera.-

Esta zona privilegiada representa solo un 10% de la superficie de la Provincia. El derecho de riego se reglamenta y su legislación arranca desde la época de la Colonia. Existe una diferencia lógica y notable entre el valor de las tierras con derecho de riego y las otras. Estas tierras que no disfrutan de la citada ventaja del derecho de riego resuelven a veces el problema del agua con perforaciones en busca de surgentes; cuando se tiene la suerte de encontrarla a poca profundidad el problema está salvado pero en otros casos, el costo de perforación y cañerías hace prohibitivo este camino.-

Tuvimos oportunidad de observar una surgente poderosa que abastece el riego de una importante finca de Tunuyán, donde se destiló por primera vez la menta en nuestro país. Un detalle curioso es la forma práctica con la que puede predecirse con cierta exactitud si el agua se encuentra a poca profundidad. Para ello se toma una horqueta (por ejemplo, de sauce) por sus puntas y se sostiene verticalmente hacia el suelo. Caminando en diversas direcciones, la horqueta producirá una tensión notable dirigida hacia el cuerpo de la persona que la sostiene que será mayor cuanto más cerca se halle el agua de la superficie.-

El riego por lluvia artificial está lejos de representar una solución y las surgentes ofrecen el inconveniente de la profundidad variable de la napa freática. El riego se realiza por tomas de ríos o canales (Tunuyán, Atuel, Diamante) y se dirige por canales secundarios a las cabeceras de cada cultivo. De allí se riega por surco diariamente o bien de acuerdo a turnos. Otro tipo de riego sería por inundación, pero no es conveniente para la menta.-

Cultivo.-

Uno de los factores que atenta contra el cultivo de menta es el elevado costo de la mano de obra por Hectárea pues estas plantaciones requieren una limpieza muy grande para evitar contaminantes en la destilación. Las primeras cosechas de un campo se obtienen normalmente; pero en la 3^a ó 4^a cosecha comienza a notarse la influencia de la invasión de "yuyos" provenientes de semillas aéreas, depositadas por los aluviones, etc.-

Se combate esta verdadera plaga vegetal de varias formas:

- a) Con gansos
- b) Con remedios químicos o herbicidas
- c) Por limpieza a mano.-

Los gansos son soltados en el campo y destruyen poco a poco los yuyos pero nunca realizan un trabajo bien selectivo y sólo pueden ser considerados como una primer barrera para la invasión o contaminación y para ganar algo de tiempo.-

Los herbicidas no se aplican en algunos casos por su costo sumamente elevado que los hace prohibitivos.-

Queda entonces como sistema definitivo la limpieza manual de los campos. Este sistema se adopta como más eficaz y es fácilmente deducible que incrementa en forma notable el costo de la mano de obra para la cosecha. Generalmente lo efectúan naturales del Norte

del país o bolivianos quienes llegan en contingentes y coordinan su estada con la cosecha de la vid o vendimia.-

Otro factor incidente en la cosecha es la plaga de masticadores y otros insectos que deben combatirse con plaguicidas caros.-

El cultivo de menta necesita para su desarrollo Nitrógeno y para evitar el empobrecimiento de los suelos se emplea generalmente como abono el Sulfato de Amonio.-

Por conversaciones mantenidas directamente con los productores de menta en la zona de cultivo y destilación hemos podido apreciar todos estos detalles que están actuando sobre el éxito de la producción y que gravitan sobre el aspecto económico. Además de los factores citados deben agregarse los costos de unidades de mecanización y de combustible para la destilación.-

Pueden efectuarse dos cortes por año, el primero, casi total en Enero y el segundo a fines de Marzo. Por lo general se efectúa solamente uno, a fines de Febrero- principios de Marzo, aunque la fecha exacta queda determinada por las condiciones climáticas que han imperado hasta entonces. La hierba se deja secar en el campo durante el día y se lleva luego a las Destilerías.-

Destilación.-

Existen en la zona productora dos tipos de industrialización; uno, integral, corresponde a las Compañías más importantes que tienen sus propios cultivos y destilerías y otro, correspondiente a pequeños agricultores que cultivan solamente entregando luego el material herbáceo en las destilerías más importantes.-

Es posible observar en Mendoza destilerías equipadas modernamente con alambiques subterráneos y adelantos técnicos de mecanización y también destilerías con alambiques y sistemas primitivos

Ambos contribuyen a la producción total resultando un conjunto un aceite esencial que ofrece variación ligera de olor y "gusto" según su procedencia y las condiciones en que ha sido obtenido pero que difiere muy poco en cuanto a composición como hemos demostrado en nuestros ensayos por cromatografía gaseosa.-

En algunos casos las esencias brutas destiladas en la zona de producción son enviadas para su rectificación o deterpenización a Buenos Aires o a Mendoza ; el resto solamente efectúa una decantación con el aceite bruto.-

Los alambiques se cargan con la hierba que se prensa y se somete a la acción del vapor proveniente de un serpentín interior. El tratamiento del material es inmediato a su cosecha y según la capacidad de los alambiques se deja actuar el vapor directo por espacio de 1 - 1½ horas al cabo de las cuales se habrá arrastrado la casi totalidad del aceite presente. El 75% de esencia destila en la primer media hora completándose luego la destilación.-

El material herbáceo agotado ("torta") se desecha y se devuelve generalmente al campo como abono orgánico.-

El rendimiento aceptable es de 25/30 Kg. por Hectárea lo cual resulta de obtener en el alambique un rendimiento aproximado de 0.5 a 0.7 % sobre la hierba a destilar.-

En cuanto a la *Menta Arvensis* los tratamientos son similares tal como hemos observado en la zona productora de Mendoza en lo que se refiere a cultivo y destilación. La esencia bruta obtenida se decanta por un tiempo y luego se destina a la obtención de mentol.- La diferencia en cuanto al olor es notable, sobre todo en las mentas mendocinas siendo menor esta diferencia con las misioneras; El

el correspondiente a la menta inglesa es fresco, aromático y dulce mientras que el de la menta japonesa es más denso, pesado y algo agreste.-

MENTA PIPERITA - CARACTERISTICAS.-

La Menta Piperita se presenta como un aceite incoloro, amarillento o amarillo verdoso y de olor agradable y fresco parecido al característico del mentol y sabor también fresco y agradable ligeramente variable según su procedencia.-

Su olor y sabor no dependen exclusivamente del mentol sino también de otros componentes más o menos peculiares de cada variedad. Se ha demostrado (13) que el gusto áspero proviene de la mentona, componente muy abundante en las flores de forma que las mejores calidades se obtendrían destilando las hojas solamente. Se debe igualmente a la mentona el amargor característico de las esencias de las hojas de plantas caídas que llegan a contener una proporción muy elevada de mentona.-

Composición: Comunes a todas las variedades se encuentran:

- . Mentol
- . Mentona
- . Acetato de Mentilo (e isovalerianato)
- . Pineno
- . Limoneno
- . Felandreno
- . Cadineno

Otros compuestos determinados son: d-neomentol, mentofurano, l-cariofileno, aldehido etílico, aldehido isovaleriano, cineol y acetato de isocamile.-

Las esencias brutas suelen contener (las americanas) una cier-

ta cantidad de sulfuro de dimetilo, de olor muy desagradable, que se elimina por rectificación.-

Las propiedades diferentes de las mentas inglesa y japonesa corresponden también a una composición diferente. Además de diferir en la presencia de determinados componentes particulares de cada una, el porcentaje de mentol y de mentona es muy diferente.-

En general, esos porcentajes varían entre los siguientes límites:

Componente	M.Piperita	M.Arvensis
Mentol	45-70 %	70-90%
Mentona	8-18 "	1-5 "

En la Facultad de Santa Fe se examinaron algunas muestras de esencias de Menta Piperita tipo Mitcham encontrándose (14) para una destilada en San Luis un porcentaje de 66.3% de alcoholes totales calculados en mentol. Valores similares se observaron con esencias argentinas importadas en Nueva York, indicando Guenther porcentajes de 65.2 y 58.3 % para esencias crudas y rectificadas respectivamente.-

MENTA ARVENSIS.-

El aceite esencial corresponde a la *Mentha Arvensis* L., subespecie *Haplecalyx* Briq., variedad *piperascens* Holmes. La planta se conocía en el Japón desde la antigüedad. El cultivo industrial comienza en 1870 en la parte norte de la isla principal de Japón y los primeros lotes de mentol se exportan en 1883. (14b). Cincuenta años después, se alcanzan en Japón las siguientes cifras:

Producción de Aceite Esencial... 886.740 Kg.

Exportación de cristales de Mentol...233.100 Kg.

Exportación de Aceite Desmentolizado...291.780 Kg.

Debido a su alto contenido en mentol (80-90%) esta esencia representa la fuente más económica de extracción del mentol natural. La *Menta Piperita* solo contiene 50-60% de este importante alcohol terpénico siendo esta diferencia muy grande para considerarla también como fuente para la separación del mentol.-

En los años previos a la Segunda Guerra Mundial EEUU importaba anualmente cerca de 250.000 Kg de Mentol desde Japón y China. Durante muchos años Japón ejerció el monopolio de este producto, importantísimo componente de muchas preparaciones farmacéuticas. Durante la Guerra, las importaciones de mentol natural de Japón y parte de China cesaron y los stocks fueron consumidos rápidamente. Entonces aparece Brasil en el mercado ofreciendo, en 1941-1942 el mentol natural extraído de plantaciones brasileñas de *Mentha Arvensis* var. *Piperascens* Holmes (forma *Piperascens* Malinvaud). Puede considerarse en general que la producción en gran escala de mentol de esta planta representa uno de los más notables desarrollos en la industria de aceites esenciales del Hemisferio Occidental durante los años de la Segunda Guerra Mundial.-

Las plantas fueron introducidas en San Pablo por los emigrantes japoneses que llegaron al Brasil. Cerca de 200.000 colonos japoneses viven actualmente en el Estado de San Pablo formando una verdadera comunidad extremadamente laboriosa. Su actividad principal ha sido la agricultura. Las primeras plantaciones de *Mentha Arvensis* fueron realizadas en 1936 en el Estado de San Pablo (Fazenda Sao Bartolomeu en Paraguassú). Después de muchas dificultades, el cultivo de menta *Arvensis* para la obtención de Mentel creció rápidamente desarrollándose en forma notable durante los años de guerra, en especial en 1945 como puede apreciarse en la siguiente estadística: (14c)

Año	Producción de As. Es. en Ton.	Producción de Mentel en Ton.	Exportac de Mentel en Ton.	Precio kg. Mentel en Cruz. (1)
1941	5
1942	100	60	50	...
1943	150	70	80	...
1944	300	160	150	720
1945	1200	500	570	105
1946	300	250	400	220
1947	150	180	300	280
1948	200	120	136	340

(1) FOB Santos.-

Grandes extensiones de selva virgen y de jungla fueron convertidas en plantaciones de *Mentha Arvensis* y esa misma conquista se realiza actualmente en la zona vecina a las del Noreste Argentino donde se observa un crecimiento paulatino de la producción de menta japonesa.-

El proceso de la extracción del mentol consta de tres partes:

- 1) Formación de los cristales de Mentol por enfriamiento del Aceite Esencial completo.-
- 2) Eliminación del aceite residual por centrifugación.-
- 3) Secado de los cristales.-

Convenientemente debe purificarse el aceite completo antes de la extracción del Mentol. Algunos lo filtran, otros centrifugan en supercentrífugas De Laval pero el mejor procedimiento es una rectificación. De este modo se obtienen cristales no contaminados que poseen olor y sabor fino quedando además un aceite remanente ya rectificado.-

Composición: Su componente principalísimo es el Mentol que interviene en la proporción del 70 - 90%:

Componente Principal: Mentol

Hidrocarburos : Limoneno, α -pineno, canfeno
cariofileno

Alcoholes : Neomentol, etil amil carbinol

Cetonas : Mentona, d y l-isomentona,
Mentenona

Aldehidos : Furfural

Acidos : Fórmico, Acético, Caproico, etc.



**Campo de M. Arvensis en plena cosecha, Marzo
Cultivos Industriales, Mendoza**



**Destilería de Menta en E. Bustos, Mendoza
gent. de: Cultivos Industriales.-**

MENTA VIRIDIS - CARACTERISTICAS.-

El nombre de la planta de la cual se destilan los diferentes aceites de "spearmint" comerciales, no está exactamente aclarado. El término "spearmint" comprende una cantidad de tipos que poseen el bien conocido olor y sabor de esta popular menta. La denominación española de hierbabuena es extraordinariamente vaga y compleja refiriéndose a numerosas especies vegetales pertenecientes al género botánico de *Mentha*.-

Para muchos, la Hierbabuena es la menta vulgar. En nuestro país el Reglamento Alimentario (Art.722) establece:

"Con el nombre genérico de Menta, Menta Común, Menta de Jardín, Menta Verde, Yerba Buena o Hierbabuena se entienden las hojas y sumidades floridas sanas, limpias y desecadas de la *Mentha Viridis* L. y *Mentha Rotundifolia* L.-

El Spearmint se cultiva en EEUU, Inglaterra, Rusia, Alemania Australia y la India. En nuestro país existen pequeñas plantaciones en E.Bustos, Mendoza.-

Su aspecto general es similar al de la M.Piperita aunque los talles sean más rectos y cortos. Su cultivo también es parecido dándose bien en suelos húmedos, pero sufre con las heladas. La cosecha se efectúa cuando está en flor pues es entonces cuando contiene mayor cantidad de esencia.-

Se destilan las hojas más o menos secas, bien por vapor directo o bien por ebullición con agua; las hojas frescas requieren más vapor y calor pero dan mejor esencia rindiendo la planta semi seca 0.6% aunque puede bajar hasta 0.2%. -

PROPIEDADES: De olor y sabor muy característicos mentolados pero

algo grosero y rudo. Su principal componente es la Carvona:

- Componentes:
- . 1-Carvona
 - . 1-limoneno
 - . 1-felandreno
 - . varios ésteres: Acetato de Dihidrocarveol
Butiratos
Caproatos
 - . Acido acético (esterificado con Alc. dihidro-
cumínico)
 - . Acido Valeriánico
 - . Linalol, Cineol y Alcohol Dihidrocumínico.-

Las propiedades normales para la esencia americana son:

P.E. 20°C: 0.919 a 0.934

I.R. 20°C: 1.4800 a 1.4900

P.R. 20°C: -30° a - 50%

MENTA PULEGIUM - CARACTERISTICAS.- (Poleo)

El verdadero Poleo es la *Mentha Pulegium* L. (también clasificado como *Pulegium vulgare* Mill.) perteneciente a las Labiadas, distinto del Pennyroyal de Norte América que es el *Hedeoma Pulegoides* Peerson.-

En la composición de la *Mentha Pulegium* interviene como componente principal la Pulegona (75%-90) mientras que en el *Hedeoma Pulegoides* se encuentran en proporción elevada dos cetonas: l-Mentona (50% aprox.) y Pulegona (30% aproximadamente).- Además corresponde a la *Mentha Pulegium* la denominación de European Pennyroyal y al *Hedeoma Pulegoides* el de Poleo americano. Para nuestras experiencias hemos utilizado un aceite esencial correspondiente al primer tipo, es decir, con elevado contenido de pulegona, conteniendo además otros componentes menores pero sin mentona.-

El poleo fué usado durante la Edad Media como remedio () y aún en tiempos más antiguos. Se encuentra citado ya en la Tasa de Francfort en 1582 constituyendo en los siglos XVI y XVII un remedio frecuentísimo. Es nativo de Europa y también se encuentra en el Caucaso, en Argelia y en Chile. Las producciones europeas más importantes son las de Francia, Rusia Hungría y Sicilia.-

Se produce en terrenos húmedos, tiene un cáliz muy veloso por dentro, hojas obtusas ligeramente dentadas. Presenta varias formas teniendo la más abundante tallos postrados muy débiles que forman raíces, originando así un césped denso (var. decumbes). Otra menos corriente presenta tallos más rectos con ramas caídas cerca de la base, siendo rara en estado salvaje pero más cultivada por la facilidad de su atado (var. erecta).-

Para obtener el aceite se trata el conjunto total de la planta obteniéndose 0.5 a 1% de aceite esencial.-

Propiedades: Es un líquido amarillo o amarillo rojizo a veces algo fluorescente, de olor mentolado grosero. Su constituyente esencial es la pulegona encontrándose junto a ella otras cetonas que en algunas variedades botánicas son muy importantes.-

Composición: Constituyente principal: Pulegona

- . l-Mentona
- . d-Isomentona
- . Piperitona
- . Piperitenona

Las propiedades normales citadas por Fester y Martinuzzi para la *Mentha Pulegium* son:

P.E : 0.921 - 0.943

P.R : 1.480 - 1.487

P.R : 9º a 28º

Constituyente Principal: 76 - 96 % Pulegona

PEPERINA.- La esencia de Peperana (*Minthostachys verticillata* o *Bystropogon mollis*) fué estudiada extensamente por el Dr. Gustavo Fester y sus colaboradores (16). *Minthostachys verticillata* es un semiarbusto de mata cerrada y suave, fragante, de hojas aovadas de 1 a 4 cm. de largo y de flores pequeñas siendo posible encontrar la planta en flor en toda época.-

Abunda en nuestro país, particularmente en la pendiente oeste de la Sierra Grande; la gente de la comarca distingue tres variedades de la planta de las cuales la peperina verdadera da el mayor rendimiento mientras que el "pispo", más abundante, daría solamente el 1%.-

El uso como estimulante estomacal es bien conocido teniendo además otras aplicaciones; como se mencionó anteriormente se la emplea en la elaboración de aguardientes y licores.-

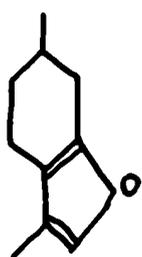
De la esencia de Peperina, Fester y Martinuzzi (17) obtuvieron por fraccionamiento un 10% de cabeza que consiste en primer lugar en 1-limoneno y en menor proporción B-Pineno; quizás existe también algo de 1-metil-ciclohexanona-3 en esta fracción. Luego viene el constituyente principal, la 1-mentona cuya proporción se puede estimar en un 50-55% y la pulegona, alrededor de 30% mientras que la tercer cetona, la d-isomentona no llega a más del 1-2%.-

Algunos datos analíticos obtenidos por los citados investigadores se mencionan a continuación:

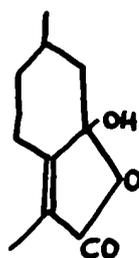
Muestra	Densidad 15°C	n _D 15°C	a _D 18°C
nº1	0,915	1,4659	-1,80
nº2	0,914	1,4717	-0,56º
nº3	0,925	1,4817	1,60º

Además, Fester y Martinuzzi encontraron un ácido bibásico, posiblemente $C_8H_{14}O_4$ y otro producto soluble en álcali que denominaron ácido peperínico, de fórmula $C_{10}H_{14}O_3$ y que es idéntico a una hidroxilactona observada por otros autores en las esencias de *Mentha Piperita* y *Mentha Pulegium*. El Peso Molecular de esta sustancia se determinó en 179 y se supone que este compuesto sea idéntico a un ácido formado por oxidación del Mentofurano, para el cual se indica un Punto de Fusión de $186^{\circ}C$.

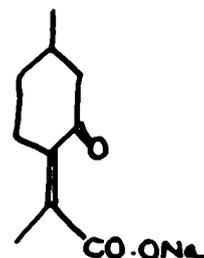
La sustancia es una hidroxilactona que se forma a veces en *M. Piperita* por autooxidación del mentofurano que a su vez procede posiblemente de las flores. La sustancia madre de ambos compuestos es indudablemente la pulegona que se puede transformar en ellos.-



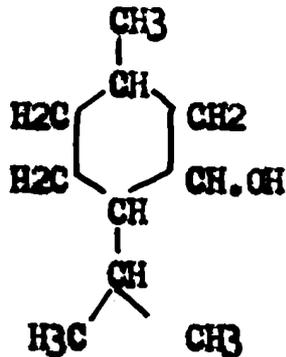
Mentofurano



Hidroxilactona
(Ac. Peperínico)



Sal Sódica

COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS MENTAS.-MENTOL (1-)

En *Menta Arvensis* y *Piperita* princ.

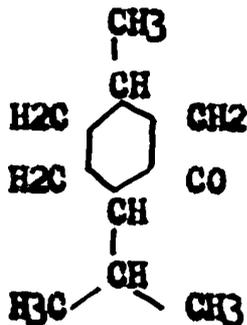
P.M: 156,26 Peso Esp.: 0,9007 20/4

Temp. de Fusión: 42-43°C

Índice de Refracción : 1,46096

Desviación Polarimétrica: -49° -50°

Temperatura de Ebullición: 216°C

MENTONA

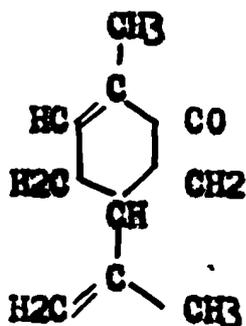
En *Mentas Piperita*, *Arv.* y en *Peperina* (*Eustreptogon mollis* Kth).-

P.M: 154,24 Peso Esp. 0,8946-50 20°

Índice de Refracción 20°C: 1,4504

Desviación Pol: -29°36' y 25°42'

Temperatura de Ebullición: 206-210°C

CARVONA

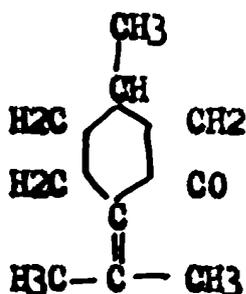
Componente princ. de *M. Viridis*

P.M: 150,21 Peso Esp. $\frac{0,9652}{0,9645}$ (1-)
(d-)

Ind. Refr 20°C: 1,4988 (l) 1,4995 (d)

Desv. Pol.: -59°40' y 59°57'

Temperatura de Ebul.: 230/1°C

PULEGONA

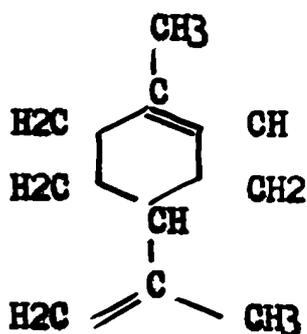
Componente princ. de *M. Pulegium* y

además en *Peperina*, *M. Arvensis*, etc.

P.M: 152,23 Peso Esp. 0,9405 15/15

Tempe. de Ebullición: 221-223 °C

Desv. Pol.: 22°22' a 22°58'

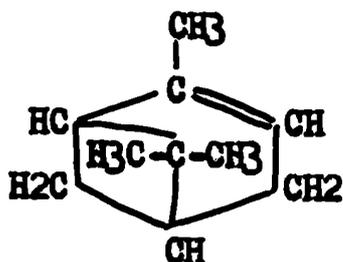
LIMONENO (1-)

Este Hidrocarburo, aparece muy corrientemente en las Mentas Pip. Arv. etc.

P.M.: 136,23 Peso Esp: 0,8403-07

Indice de Refracción: 1,4750 a 1,4746

Temperatura de Ebull.: 177,6 - 178

ALFA PINENO

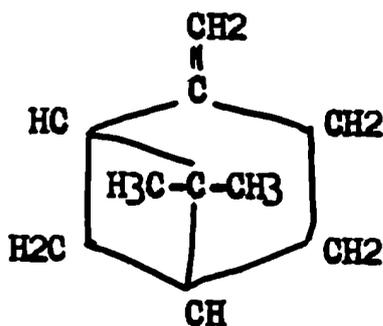
En Menta Piperita y Arvensis

P.M.: 136,23 Peso Esp: 0,8582 a 0,859

Indice de Refr.: 1,4658-64 a 20°C

Temperatura de Ebull.: 155 - 156,2°C

Desv. Polarim.: 51°8' y - 51°17'

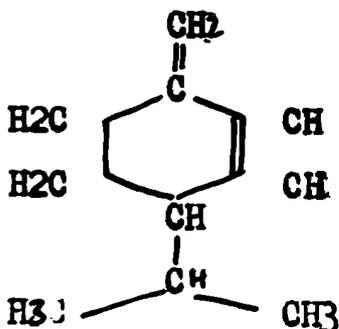
BETA PINENO

P.M.: 136,23 Peso Esp.: 0,8740

Indice de Refracción 20°C: 1,4872

Desviación Polarim.: -22°6'

Temperatura de Ebull.: 164°C

VELANDRENO

Interviene en la composición de la Menta Piperita, de la M. Viridis, etc.

P.M.: 136,23 Peso Esp.: 0,8425

Indice de Refracción a 20°C: 1,4769

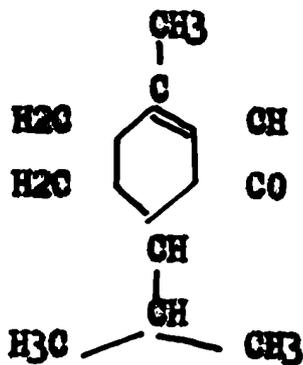
Temperatura de Ebull.: 173/5 °C

PIPERITONAEn *Menta Arvensis*.-

P.M.: 152,23 Peso Esp.: 0,9324

Indice de Refracción a 20°: 1,4848

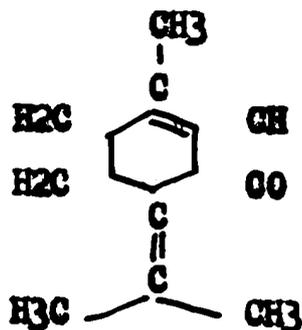
Temp. Ebull.: 232,5 - 234,7 °C

PIPERITENONAEn *Menta Pulegium*

P.M.: 150,21 Peso esp: 0,9776 20°

Indice refr. a 20°C: 1,5294

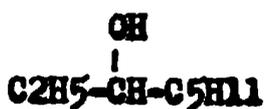
Temperatura de Ebull. 106-107°C

3 - OCTANOLEn *Menta Arvensis* y *Pulegium*

P.M.: 130,22 Peso Esp: 0,8279 20°

Indice de Refr. a 20°: 1,4277

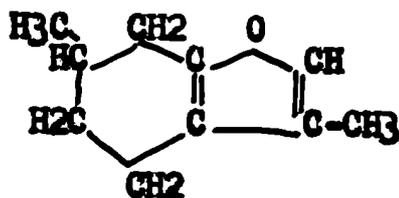
Temp. de Ebull.: 178,5-179,5 °C

ACETATO DE MENTILOEn *M. Piperita* Temp. Eb: 214-216°CMENTOFURANOBetones florales de *M. Piperita*

P.M.: 150,21 Peso Esp: 0,965 20°

Indice Refr. a 20°C: 1,4807

Temperatura de Ebull.: 196°C



Recientemente, R.H.Reitsema (17b) ha realizado una investigación sobre los aceites esenciales de plantas del género *Mentha*.- Se determinaron las constantes físicas y se agruparon los tipos de esencias sobre la base de sus cetonas predominantes determinadas por la técnica de Cromatografía en Placa.-

La clasificación realizada de acuerdo a la naturaleza de la cetona predominante es la siguiente:

GRUPO DE LA CARVONA

- M. niliaca* Jacq. Briq.
- M. spicata* L. (Amer. Spearmint)
- M. crispa* L.
- M. cardiaca* (Gerarde o Baker?)

GRUPO DE LA MENTONA

- M. pulegium* L.
- M. spicata* L., T.G.
- M. piperita* L. (Mitcham peppermint)
- M. piperita* L. (Amer. peppermint)
- M. arvensis* L. var. *piperascens* Briq. (japan peppermint)

VARIOS

- M. sylvestris* L. (oM. *longifolia* L.)
- M. rotundifolia* (L.) Huds.
- M. citrata* Ehrh. (Bergamot mint)
- M. aquatica* L. (water mint)
- M. gentilis* L.

PARTE EXPERIMENTAL.-

En el presente estudio se ha tratado de aplicar la investigación analítica con la nueva técnica cromatográfica (Cromatografía en Fase Gaseosa) al estudio de aceites esenciales de mentas cultivadas y nativas en la República Argentina.-

El trabajo experimental fué realizado en los Laboratorios de la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales de la F.C.E.F. y N. de Buenos Aires y las muestras se obtuvieron en su mayoría directamente de los productores a principios de este año tomándolas en algunos casos, por gentileza de los mismos, desde el mismo alambique de destilación.-

En lo que respecta a Menta Arvensis debemos agradecer la atención que han tenido algunos cultivadores al enviarnos muestras de su producción.-

Las restantes muestras, de diversos lugares de origen han llegado al Laboratorio por la contribución grata del Ing. A. Cellura, del INTA quien recogió las mismas durante un viaje de estudios realizado durante este año.-

Con todas estas muestras comenzamos nuestro trabajo en la seguridad que el mismo queda referido en cuanto a las conclusiones obtenidas, a un lote representativo de la producción y cultivo de las Mentas en la República Argentina.-

El plan que hemos seguido consistió en:

- a) Estudio de las características físico-químicas del mayor número posible de mentas de distintas especies cultivadas en todo el país. Estas determinaciones se complementaron con el espectro de absorción en el Ultravioleta en varias muestras.-

- b) Determinación de cromatogramas de dichas muestras para investigar su composición cualitativa y aproximadamente cuantitativa. Para desarrollar este aspecto fué necesario ensayar distintas condiciones de trabajo para el aparato empleado (Perkin Elmer modelo 154 variando el relleno de columna, la temperatura, el flujo constante de gas, la cantidad de muestra inyectada, etc.-
- c) Determinación de los cromatogramas de mezclas preparadas con las distintas especies de mentas para obtener el resultado analítico de la Cromatografía en Fase Gaseosa sobre las posibles adulteraciones de estos aceites esenciales.-

Comenzamos analizando distintas muestras de Menta Piperita. Se mencionó anteriormente que la mayor producción de esta esencia proviene de la zona entre la capital de la Provincia de Mendoza y la ciudad de San Rafael. La muestra n°1 se obtuvo directamente de la destilación realizada en Marzo del año en curso en el establecimiento industrial de mayor producción de menta, en Mendoza. Se presenta como un líquido ligeramente amarillento, de olor y sabor picantes, con cierta nota herbácea que desaparece al rectificarla. Sus características físicas y químicas coinciden muy aproximadamente con las fijadas por Guenther (18).-

Este mismo material es sometido en Buenos Aires a una rectificación para eliminar algunos componentes perjudiciales y ser colocada de este modo en mejores condiciones de gusto. Perteneciente a este tipo o sea, menta cosechada y destilada este año y posteriormente rectificada, se estudió como Muestra n°3.-

La muestra n°2 es una menta destilada y rectificada en Mendoza. Observa también las características "standard" por el análisis co-

rriente y representa una fracción importante de la menta que se consume actualmente. La muestra n°4 proviene de San Martín, Mendoza y corresponde a la cosecha del año anterior, 1960. El proceso de obtención se limita a destilación y decantación; el producto ofrece algunas características diferenciales con respecto al resto de las muestras estudiadas. Su olor y sabor tienen marcada la nota "dulce" bastante agradable y menos áspera que las restantes. Presenta una ligera variación en sus constantes siendo su Peso Específico e Índice de Refracción mayores y su Poder Rotatorio algo menor comparados con los de las otras mentas.-

La muestra n°5 representa también la cosecha 1960 y nos fué proporcionada por un productor de Colonia Las Rosas, Mendoza. Por análisis corriente los valores obtenidos son normales para sus constantes. Por Cromatografía Gaseosa esta muestra se presenta particularmente interesante para el estudio de su composición.-

La muestra n°6 es también de Mendoza y puede considerarse similar a la n°3, es decir, destilada y rectificada. Representa el tipo de industrialización antes mencionado, de varios cultivadores que aportan su cosecha para la destilación en conjunto.-

La muestra n°7 fué obtenida en San Luis por el Ing. Collura en un viaje realizado este año. Pertenece a una fracción muy pequeña de la producción argentina total (2% aprox.) pero consideramos muy valioso su estudio para observar la posible influencia de zonas distintas de cultivo.-

En lo que respecta a Menta Arvensis hemos obtenido una muestra en Mendoza en el mismo momento en que destilaba, por gentileza de la Compañía productora. Corresponde a la cosecha recogida en Marzo del corriente año y fué' cultivada en Mendoza y destilada en las

establecimientos de E. Bustos, Mendoza. Su olor y sabor recién destilada son ásperos, herbáceos, de olor mentolado muy denso. Su gran porcentaje de mentol se puso de manifiesto al parecer los cristales de este compuesto dentro del aceite durante los meses de julio y agosto, cuando lo estábamos analizando.-

Las restantes muestras de *M. Arvensis* nos fueron proporcionadas por cultivadores misioneros de zonas diferentes. Sus características con respecto a la menta piperita son menos diferentes que las presentadas por la *M. Arvensis* de Mendoza.-

La muestra de *Menta Viridis* proviene de Mendoza donde se la cultiva en escala reducida. Presenta un color amarillo intenso y sabor característico conteniendo en su composición gran cantidad de Carvona.-

La *M. Pulegium* y la *Peperina* fueron provistas por firmas comerciales de Buenos Aires.-

Con todos estos materiales comenzamos el estudio de la composición de los Aceites Esenciales de las Mentas nativas y cultivadas en la República Argentina.-

APARATO UTILIZADO.-

Para realizar los cromatogramas se empleó el CROMATOGRÁFO PERKIN ELMER modelo 154 D, aparato ideal para el análisis de muestras cuyo Punto de Ebullición es inferior a 450°C. Su manejo es simple y proporciona el cromatograma en muy poco tiempo presentando una exactitud cuantitativa y utiliza para ello una pequesísima cantidad de sustancia problema.-

Pueden ser analizadas diferentes muestras obteniéndose trazos de alta sensibilidad que permiten extraer claras conclusiones.

Los distintos aparatos que se utilizan actualmente (Perkin Elmer, Pye, Shandon, Beckman, etc.) usan diversos medios para detectar la salida de las fracciones separadas; mediante katerómetro (célula de conductividad térmica) que permite apreciar las diferencias en milivoltios de conductividad térmica entre el gas soporte y el gas más la fracción separada; o mediante argón activado con Radiación Beta o a llama de Hidrógeno.- (19)

Condiciones de Trabajo:

En nuestro trabajo hemos utilizado Nitrógeno como gas "carrier" en lugar de Helio (que da mejores resultados pero resulta más costoso) y luego de ensayar varias columnas hemos seleccionado dos:

Columna R: de polipropilén glicol lineal (Ucon LB-550-I) de PM 550, mezclado con tierra de infusorios. Esta columna funciona bien hasta una temperatura de 200°C

Columna SAIB: Diacetato oxaisobutirato de sacarosa como relleno. Con esta columna se obtuvieron en general mejores resultados.-

Ambas columnas son de 2 mt. Las restantes ensayadas dieron cromatogramas

togramas de menor desarrollo que las anteriores y por lo tanto sólo se consignan los obtenidos con las columnas "R" y "SAIB" de 2m.

Para cada una de ellas se realizó un trabajo previo consistente en hallar las condiciones de trabajo más adecuadas para resolver nuestro problema particular de la composición de aceites esenciales de menta. De tal manera hemos encontrado que las mejores condiciones de trabajo resultaron las siguientes:

Columna "R": Temperatura: 195°C
Sensibilidad: 1
Presión: 7 psi
Flujo etc. de Gas N₂: 18,5 ml/min.
Cantidad de muestra: 5 - 10 nl

Columna "SAIB": Temperatura: 150°C
Sensibilidad: 1
Presión: 2,5 psi
Flujo etc. de N₂: 16,2 ml/min.
Cantidad de muestra: 5 nl

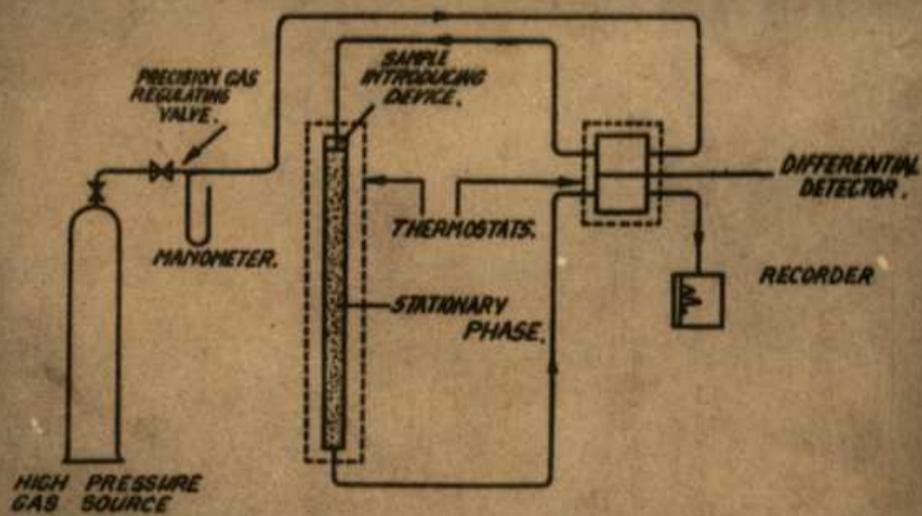


Figure 3. Diagram of an apparatus for gas chromatography

Representación de los Cromatogramas.- Trabajando en las condiciones citadas se obtuvieron como resultados cromatogramas bastante claros que permiten estudiar la composición de los aceites esenciales y de sus mezclas.-

Los cromatogramas originales quedaron grabados por el registrador de la forma que muestra la fotocopia adjunta. El papel registrador está dividido cuadrículamente siendo las divisiones marcadas con mayor intensidad de una pulgada cuadrada. (En la fotocopia esa distancia aparece reducida a 2 cm. aproximadamente)

Para representar el gran número de cromatogramas correspondientes a las experiencias realizadas tratando de evitar el volumen exagerado de esta tesis y el gasto considerable que significaría una fotocopia por cada cromatograma, hemos adoptado la siguiente técnica:

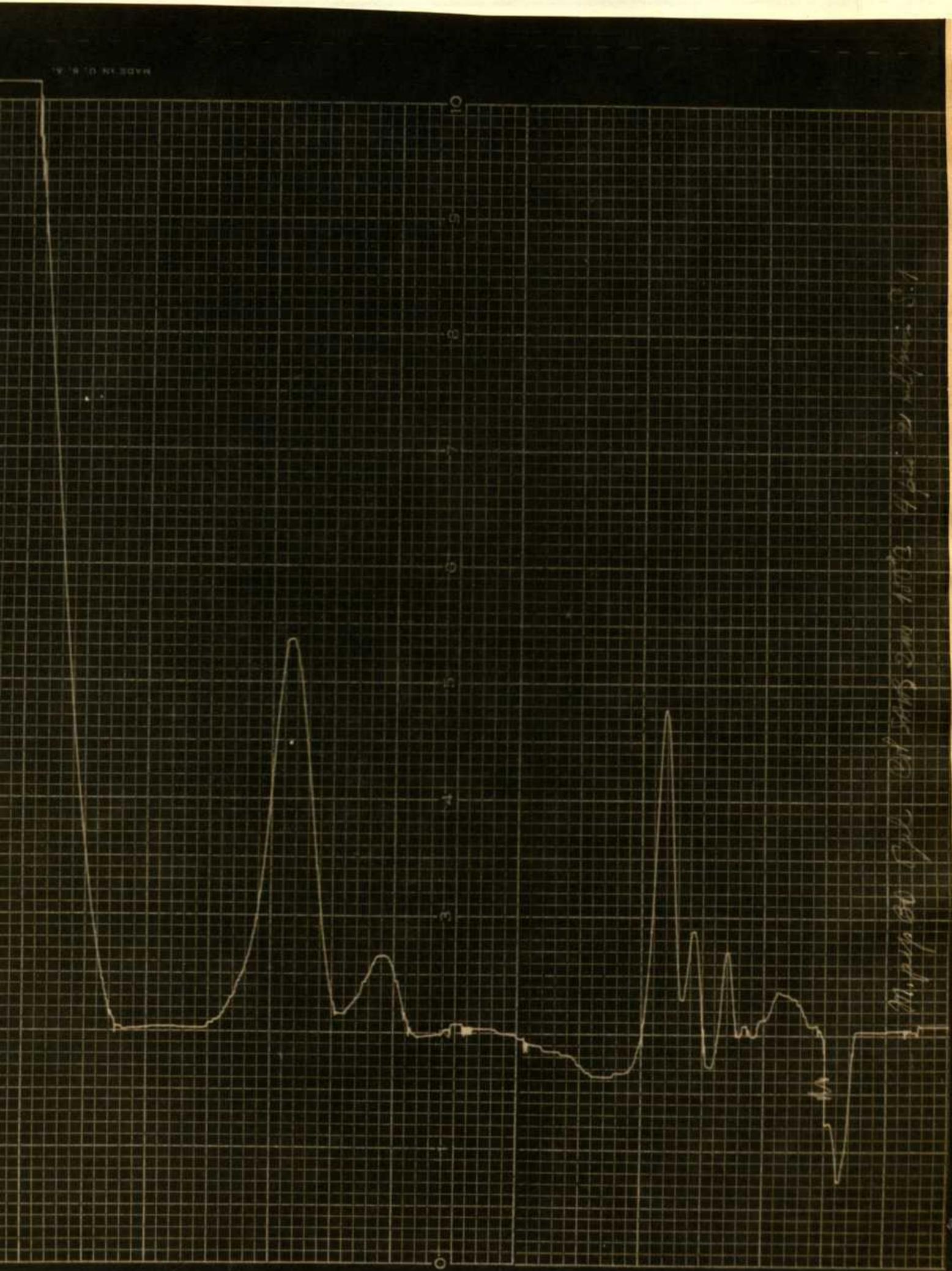
se representó previamente el cromatograma original (en pulgadas) en un papel milimetrado de tal forma que 1cm. de trazo en este papel significa 1 pulg. de trazo del cromatograma.-

Transportando fielmente todos los puntos de cada curva quedé proporcionalmente reducido cada cromatograma a un tamaño compatible con el texto de este trabajo.-

Luego, a los efectos de simplificar la tarea y de tener la copia exacta se hizo superponer sobre estos cromatogramas reducidos, cada una de las copias de que consta la presente tesis.-

Queda, por lo tanto, al aplicar esta técnica a la casi totalidad de las experiencias realizadas el resultado de las mismas en forma de cromatogramas directos sobre este papel entendiéndose que en los mismos el eje de abscisas representa tiempos o volúmenes de retención y el eje de ordenadas altura de los picos.-

Fotocopia de un Cromatograma típico de M. Piperita



M. piperita Del. Oct 1858 en 1873 4 par. 2. 1/2 p. 1/2

CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.-

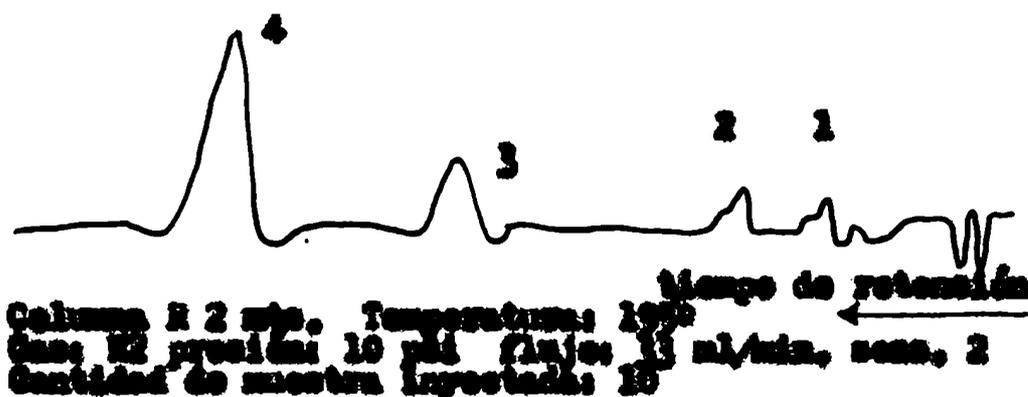
Muestra	Procedencia	P.S.20°C.	I.R.20°C.	nd 20°C.
nº1-M.Piperita	Mendoza	0,9025	1,4650	-22º30'
nº2-M.Piperita	Mendoza	0,9000	1,4655	-22º30'
nº3-M.Piperita	Mendoza	0,9078	1,4657	-22º30'
nº4-MENDOZA	Mendoza	0,9114	1,4680	-19º20'
nº5-M.Piperita	Mendoza	0,9035	1,4663	-22º10'
nº6-M.Piperita	Mendoza	0,9005	1,4649	-22º30'
nº7-M.Piperita	San Luis	0,9030	1,4695	-22º30'
- M.Arvensis	Mendoza	0,8979	1,4663	-30º10'
-M.Arvensis Seb	Misiones	0,8996	1,4645	-31º20'
-M.Arvensis Dor	Misiones	0,8988	1,4651	-31º
-M.Viridis	Mendoza	0,9294	1,4908	-45º10'
-M.Pulegium	-----	0,9460	1,4918	14º20'
- Peperina	Córdoba	0,9088	1,4663	0º30'

En cuanto a la concentración de los componentes principales de los aceites esenciales estudiados tuvimos estos valores:

M.Piperita nº1	Cetonas: 16,45%	Alcoholes: 58,2 %
M.Piperita nº2	" 13,74"	" " 58,6 "
M.Piperita nº3	" 17,00"	" " 56,7 "
M.Piperita nº4	" 17,70"	" " 56,4 "
M.Piperita nº5	" 16,94"	
M.Piperita nº6	" 17,20"	
M.Piperita nº7	" 16,8 "	
M.Arvensis	" 11,2 "	" " 78,4 "
M.Viridis	" 54,31"	
M.Pulegium	" 82,26"	
Peperina	" 91,15"	

MENTA PIPERITA n°1.-

Comencemos la serie de cromatogramas ensayando la muestra n°1 de Menta Piperita (sin rectificar). Las primeras pruebas se hicieron con la columna B obteniéndose cromatogramas poco desarrollados tal como puede observarse en el siguiente. A pesar del escaso desarrollo pueden diferenciarse 4 picos que como veremos luego, aparecen invariabilmente en todas las muestras de menta piperita: los picos 1 y 2 de Hidrocarburos terpénicos que se recibirán más adelante en por lo menos dos componentes cada uno; el pico 3 que corresponde a la mentona y el n°4 al mentol.-

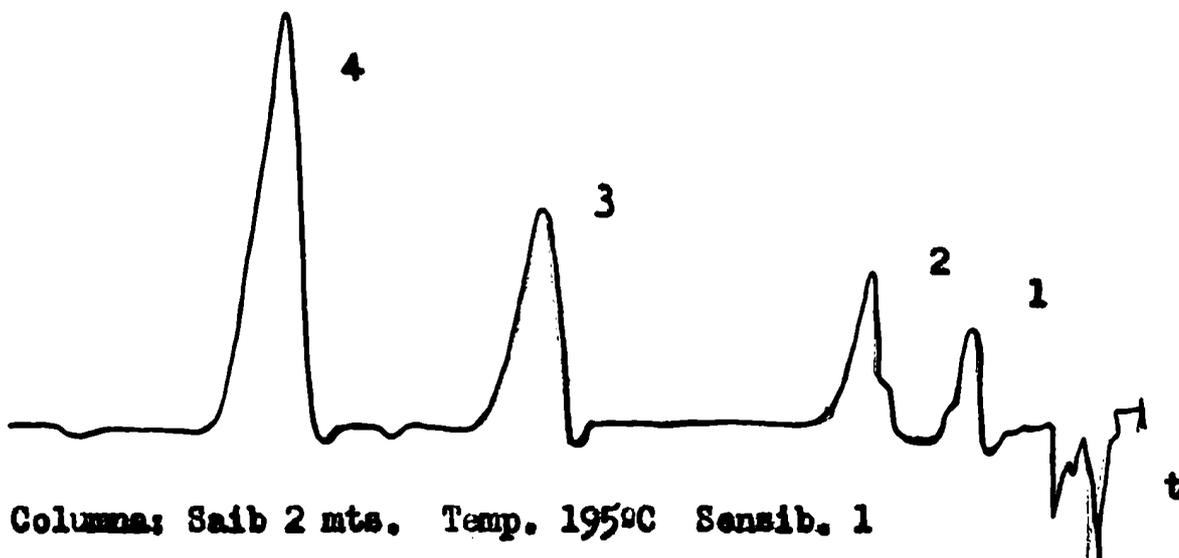
MENTA PIPERITA n°1

Un método inmediato para comprobar la naturaleza de los componentes responsables en los picos de concentración es el mencionado anteriormente que consiste en comparar sus tiempos de retención e los valores de retención con los obtenidos en análisis previos realizados en iguales condiciones con el cromatógrafo para cada constituyente en particular. Así puede comprobarse, por ejemplo, que el pico 3 es característico por su ubicación de la mentona, el 4 del mentol, etc.-

Por otra parte el olor correspondiente a cada una de esas fracciones y que hemos observado independientemente, no deja lugar a duda sobre nuestra afirmación.-

Un cromatograma más significativo fué obtenido en muestra segunda serie de ensayos empleando la columna SAIB (diacetato-hexaisobutirato de sacarosa). Luego de experimentar varias condiciones de trabajo, se fijaron las siguientes: temp. 195°C , sensibilidad 1, presión 7 psi y flujo constante de 18.5 ml/min. de N2. Inyectando una cantidad de muestra de aproximadamente 5 se obtuvo el siguiente cromatograma:

MENTA PIPERITA nº 1



Columna: Saib 2 mts. Temp. 195°C Sensib. 1

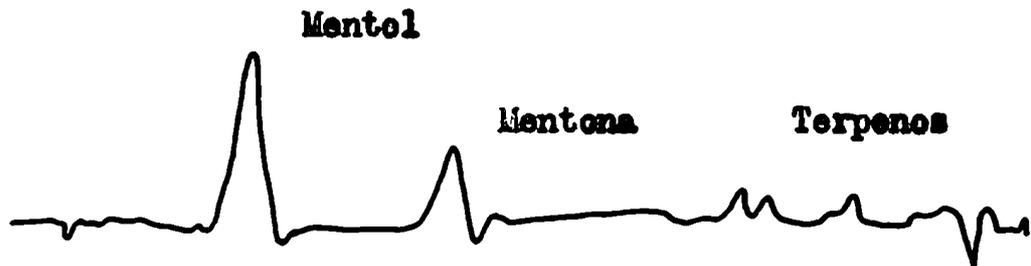
Gas: N2 Presión 7 psi Flujo: 18.5 ml/min.- m: 5

En el se observa una mayor definición aunque no han aparecido todavía separados los componentes terpénicos que corresponden a los picos 1 y 2. No obstante, ya podemos formarnos una idea de la proporción relativa en que se encuentran en esta menta sus componentes principales: mentol, mentona y terpenos. No aparece bien definido el pico correspondiente al mentol esterificado, cuyo tiempo de retención suponemos mayor que el del mentol. Raramente pudimos con las condiciones de trabajo seleccionadas, ubicar los componentes de P.Eb. mayor que el mentol. (más exactamente: de mayor tiempo de retención).-

MENTA PIPERITA n°3.-

Esta muestra corresponde a una menta piperita que ha sido rectificada en Mendoza cerca de su centro de producción. Se realizaron dos cromatogramas: uno con columna R y otro con columna SAIB, en ese orden. Como en el caso anterior y como veremos en general más adelante, corresponde mejor desarrollo a la columna SAIB.- Este es un ejemplo típico donde puede apreciarse la diferencia que existe entre el funcionamiento de las columnas ensayadas aplicadas al problema de estudiar la composición de los aceites de menta.-

MENTA PIPERITA - MENDOZA
Muestra n° 3



Columna R 2 mts. Temp: 195°C Sens: 2 Muestra: 5 /nl
Gas: N2 presión 10 psi Flujo: 33 ml/min.

La columna R da en general un cromatograma "aplastado" donde los picos alcanzan poca altura y no se advierte mucha sensibilidad; la columna SAIB en cambio, proporciona un desarrollo rápido, sensible y de mayor resolución.-

Refiriéndonos en particular a esta muestra y a través del análisis por los dos cromatogramas podemos extraer algunas conclusiones:

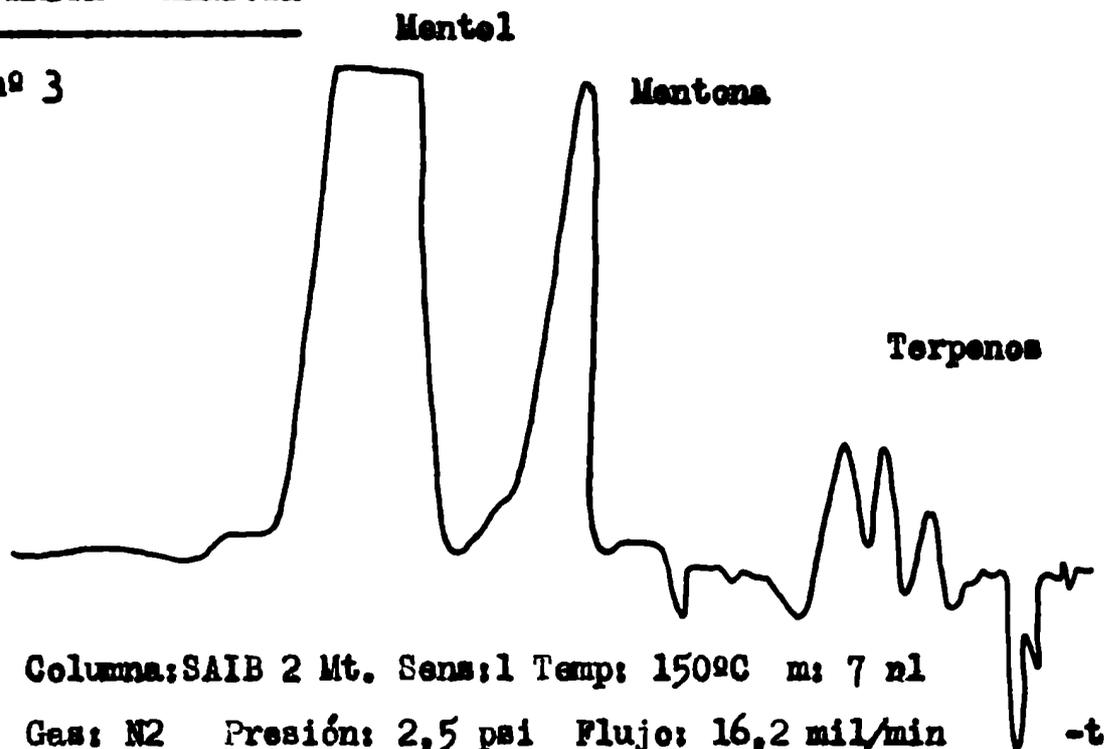
a) En los picos correspondientes a los componentes terpénicos y en general los de menor tiempo de retención o menor temp. de Ebullición, la altura es muy pequeña tomando como referencia

la correspondiente al mentol y la mentona en las curvas anteriores Pueden distinguirse 3 picos definidos en esta zona (en lugar de 4).

b) La forma irregular que toma el pico de la mentona del lado vecino al pico de mentol (isomentona ?).-

MENTA PIPERITA - MENDOZA

Muestra nº 3



Columna: SAIB 2 Mt. Sens: 1 Temp: 150°C m: 7 nl

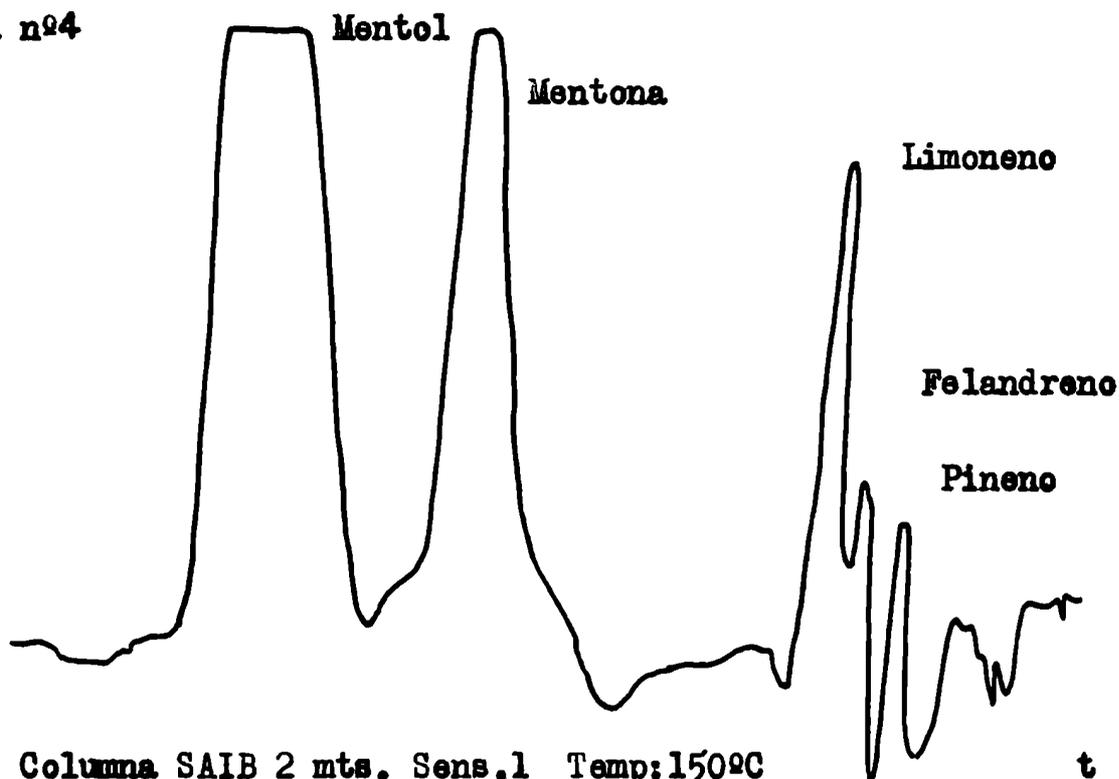
Gas: N2 Presión: 2,5 psi Flujo: 16,2 ml/min -t

Estas conclusiones pueden interpretarse en el sentido de considerar que la "Rectificación" de la menta piperita se manifiesta de esta forma en el cromatograma; es decir, con la menor altura de los picos correspondientes a los componentes que son eliminados durante esa rectificación.-

MENTA PIPERITA nº 1

Recordamos que esta muestra poseía según se había determinado por el análisis químico correspondiente, algunas características diferentes al resto de las mentas analizadas. Además sus propiedades organolépticas, sabor y olor más dulce y aromático, la MENTA PIPERITA - MENDOZA

Muestra nº4



Columna SAIB 2 mts. Sens.1 Temp:150°C

Gas: N2 Presión: 3 psi Flujo: 16 ml/min. m: 5 nl

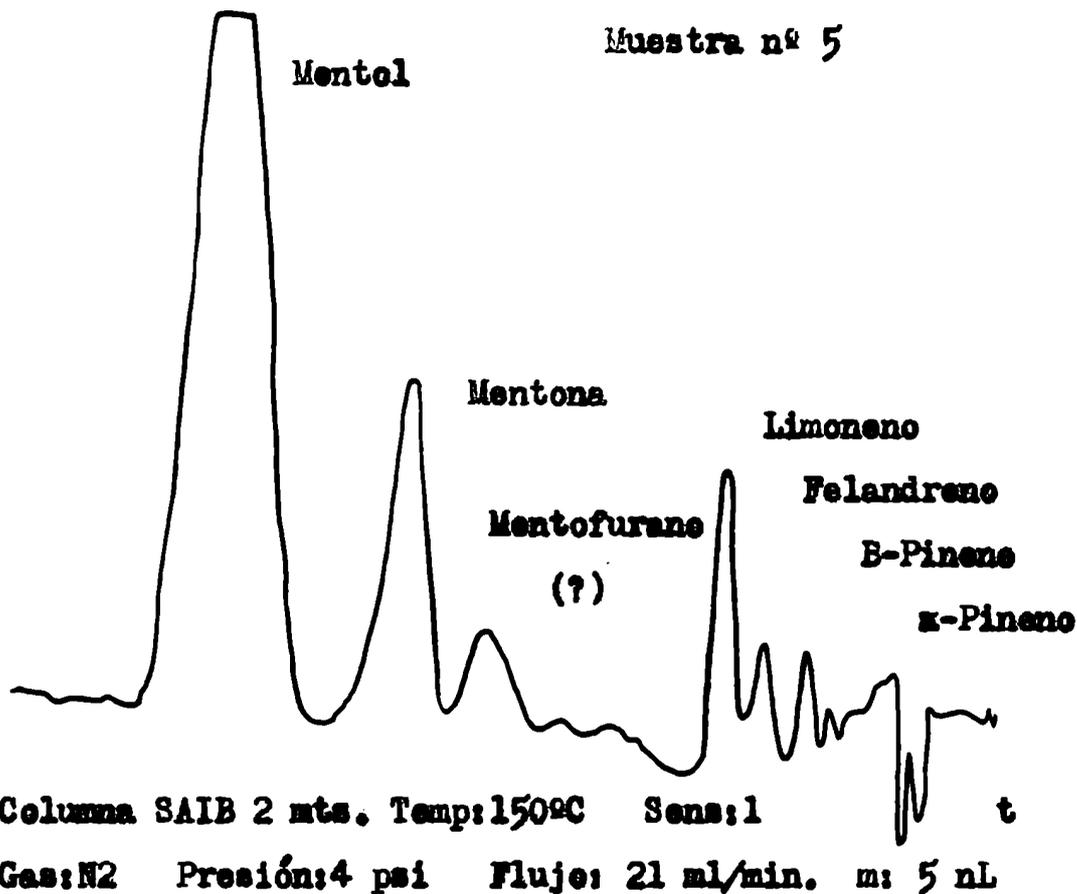
paraban del grupo. Siguiendo con la columna SAIB obtuvimos el cromatograma de arriba donde se nota exageradamente grande el pico correspondiente al limoneno (influencia en sabor y olor ?) y muy chicos en proporción los de los otros terpenos. Además durante el curso de este análisis fué necesario disminuir la sensibilidad del aparato pues los componentes mayores superaban el límite del papel registrador; por eso los picos aparecen cortados en su extremo.- El área correspondiente se obtiene prolongando los mismos

MENTA PIPERITA n°5

En esta nueva experiencia hemos comprobado la reproductibilidad de los resultados que se obtienen con esta técnica cromatográfica lo que constituye uno de los elementos que contribuyen a su aplicación segura . Se repitió el ensayo con la misma muestra y en

MENTA PIPERITA - MENDOZA

Muestra n° 5

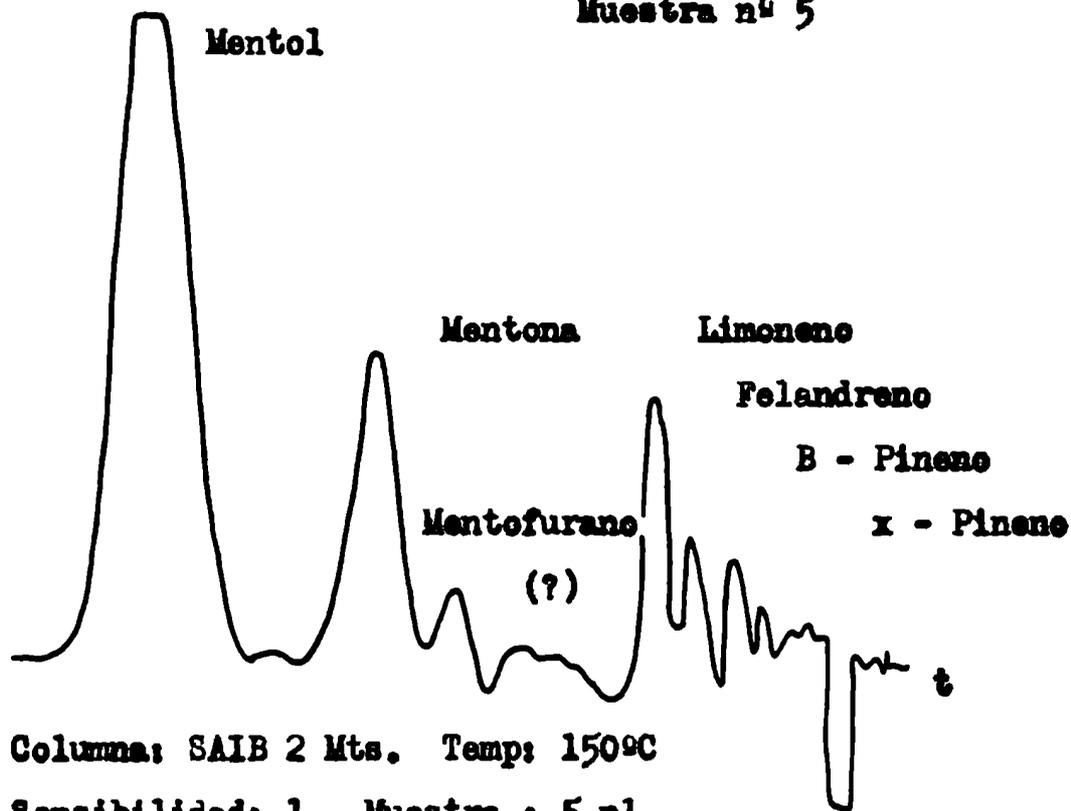


iguales condiciones obteniéndose la reproducción completamente fiel de los cromatogramas. Se nota en los mismos como particularidad de esta muestra la aparición de un pico netamente definido antes de la mentona que relacionamos con el estudio de Fester y Martinuzzi (20) atribuyéndole su correspondencia con el Mentofurano.-

Comparando el siguiente cromatograma con el anterior puede observarse la similitud que resulta para interpretar la composición de la muestra analizada:

MENTA PIPERITA - MENDOZA

Muestra nº 5



Columna: SAIB 2 Mts. Temp: 150°C

Sensibilidad: 1 Muestra : 5 nl

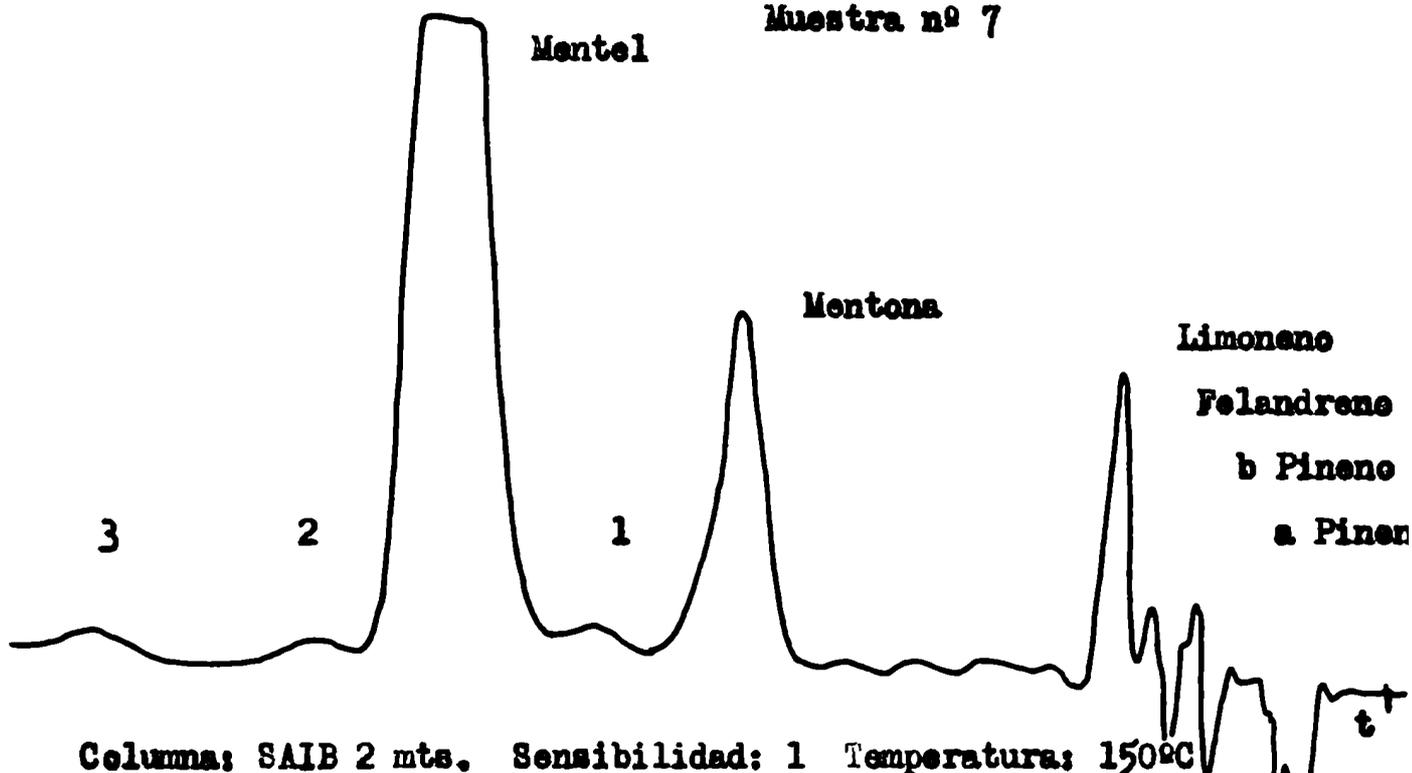
Gas: N2 Presión: 4 psi Flujo: 2l mil/min.

MENTA PIPERITA n°7 - (SAN LUIS)

Esta muestra proviene de una zona de producción que representa un porcentaje pequeño del total de menta inglesa producido en nuestro país. (Estimamos el 1,5 a 2% del total). No obstante ella nos resulta valiosa para estudiar la variación de composición con el suelo, clima, etc.

MENTA PIPERITA - SAN LUIS

Muestra n° 7



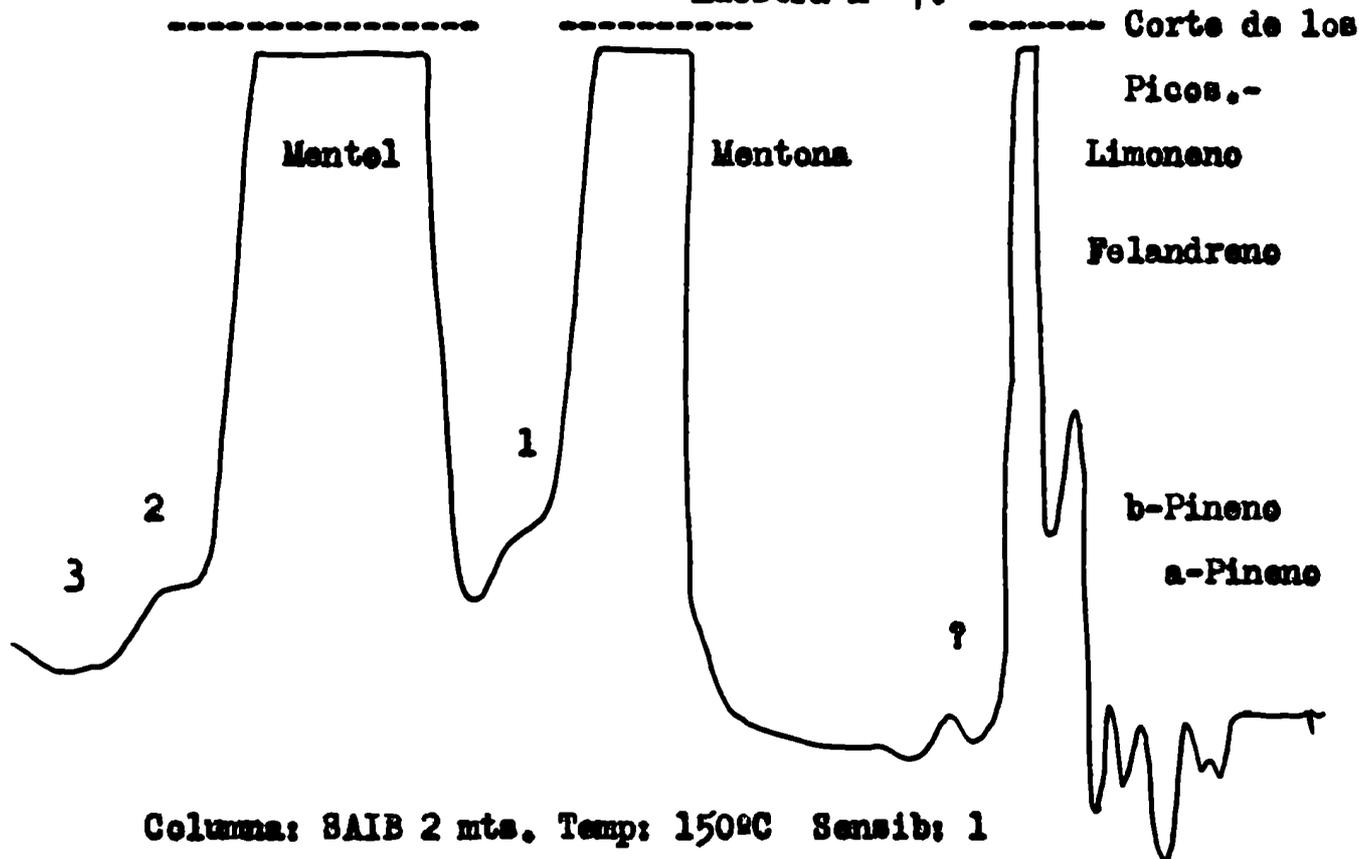
Columna: SAIB 2 mts. Sensibilidad: 1 Temperatura: 150°C
 Gas Portador: N₂ Presión 3 psi Flujo: 14,5 ml/min. m: 5 nl

Además de los componentes característicos de la menta piperita que ya habíamos ubicado con seguridad, aparecen en este cromatograma otros tres picos muy interesantes: el n°1 ubicado entre la mentona y mentel (isomentona o neomentol ?), el pico n°2, inmediatamente después del mentel (acetato de mentilo) y el pico n°3 un tanto más alejado y correspondiente a un componente de temp. de ebullición más elevada (pulegona?).-

Con la misma muestra se repitió la experiencia en las mismas condiciones pero variando la cantidad de muestra inyectada. Puede apreciarse el efecto que corresponde a esta variante comparando las superficies de cada componente con las del gráfico anterior:

MENTA PIPERITA - SAN LUIS

Muestra nº 7.-



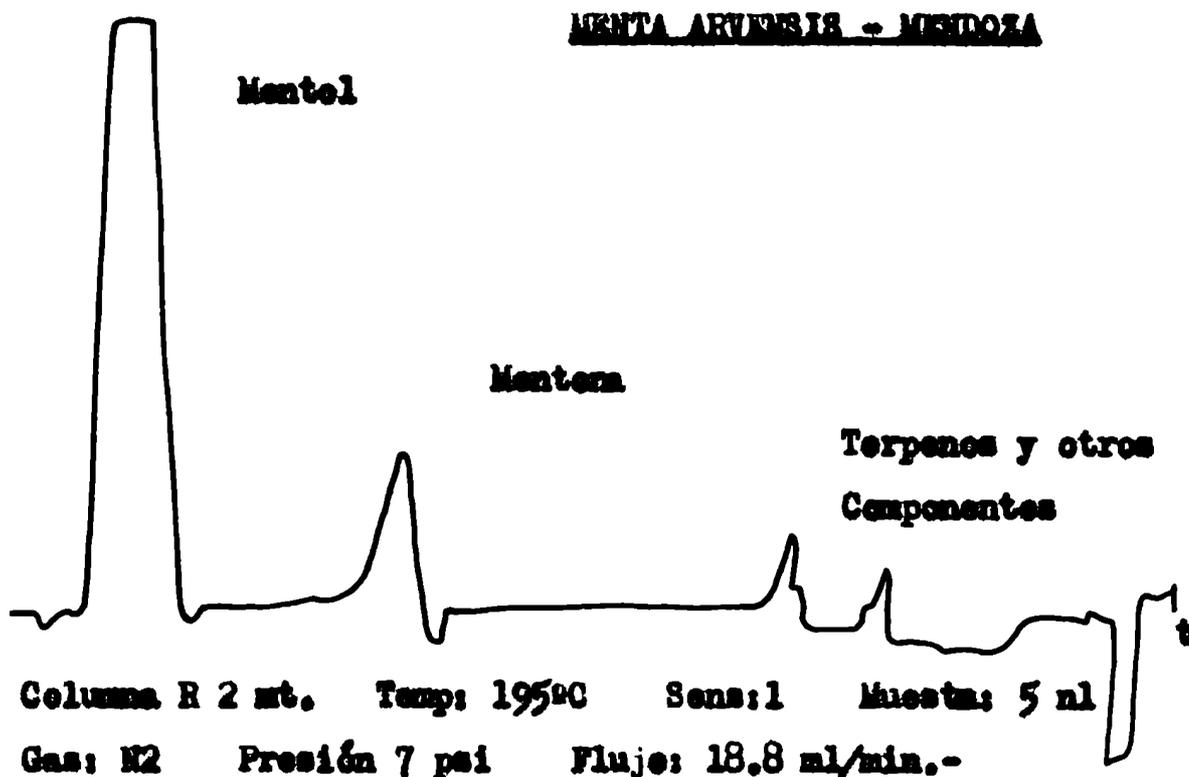
Columna: SAIB 2 mts. Temp: 150°C Sensib: 1

Gas: N2 Presión 3 psi Flujo: 14,5 ml/min. muestra: 8 nl

Igualmente aparecen los picos mencionados en el cromatograma anterior: el componente cuyo tiempo de retención se halla entre mentona y mentol, el acetato de mentilo y el pico más alejado, que aparece cortado en el dibujo y que corresponde posiblemente a pulegona.-

MENTA ARVENSIS - MENDOZA

Comenzamos el estudio de esta especie haciéndonos un ensayo con la columna R; como anteriormente ocurriera con la M. Piperita, las curvas de elución obtenidas no fueron muy desarrolladas y la investigación sobre la composición de la esencia queda limitada; poste-



riamente aplicamos la columna SAIB, en especial cuando estudiamos las muestras provenientes de la zona de mayor producción (Misiones) y de ese modo obtuvimos cromatogramas más apropiados donde quedan determinados más componentes. De todas maneras ya se puede apreciar con este primer ensayo que la relación:

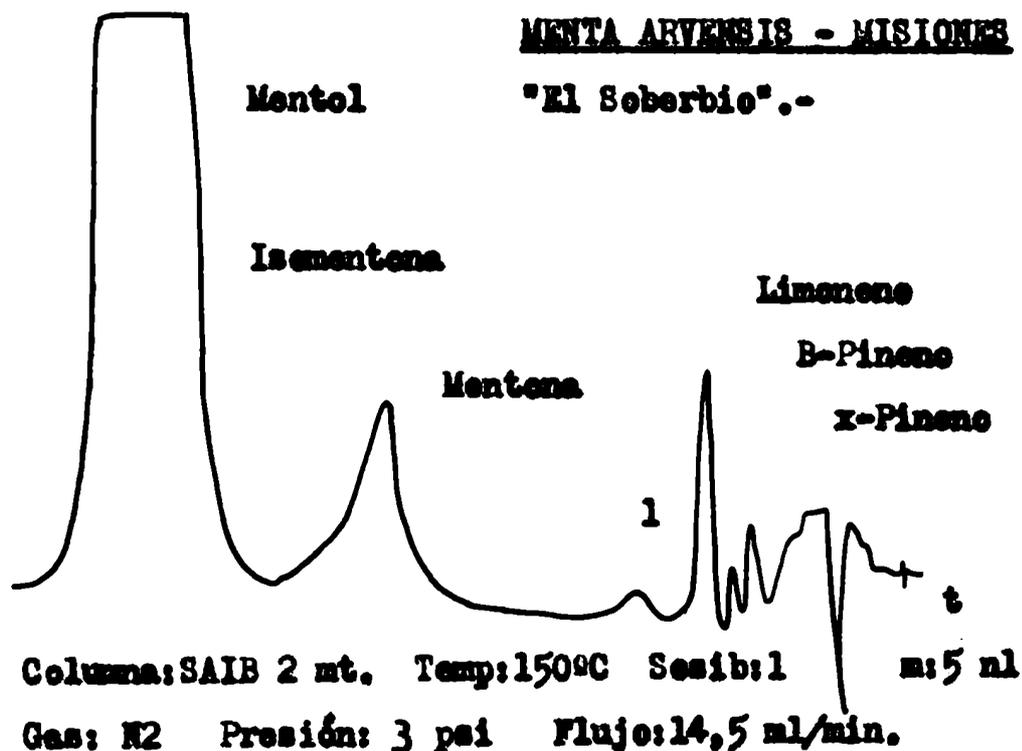
Area del Mentol

Area de la Mentona

es mucho mayor que para la menta Piperita.-

MENTA ARVENSIS - MISIONES

El cromatograma de M.Arvensis es bastante similar al de M.Piperita; no obstante se pueden observar algunas diferencias considerables: a) La relación Mentol/Otros Componentes es mayor debido al elevado porcentaje del alcohol, b) en la zona de los Hidrocarburos terpénicos generalmente aparecen tres picos principales (ausencia del felandrene), c) el pico de la mentena aparece con su

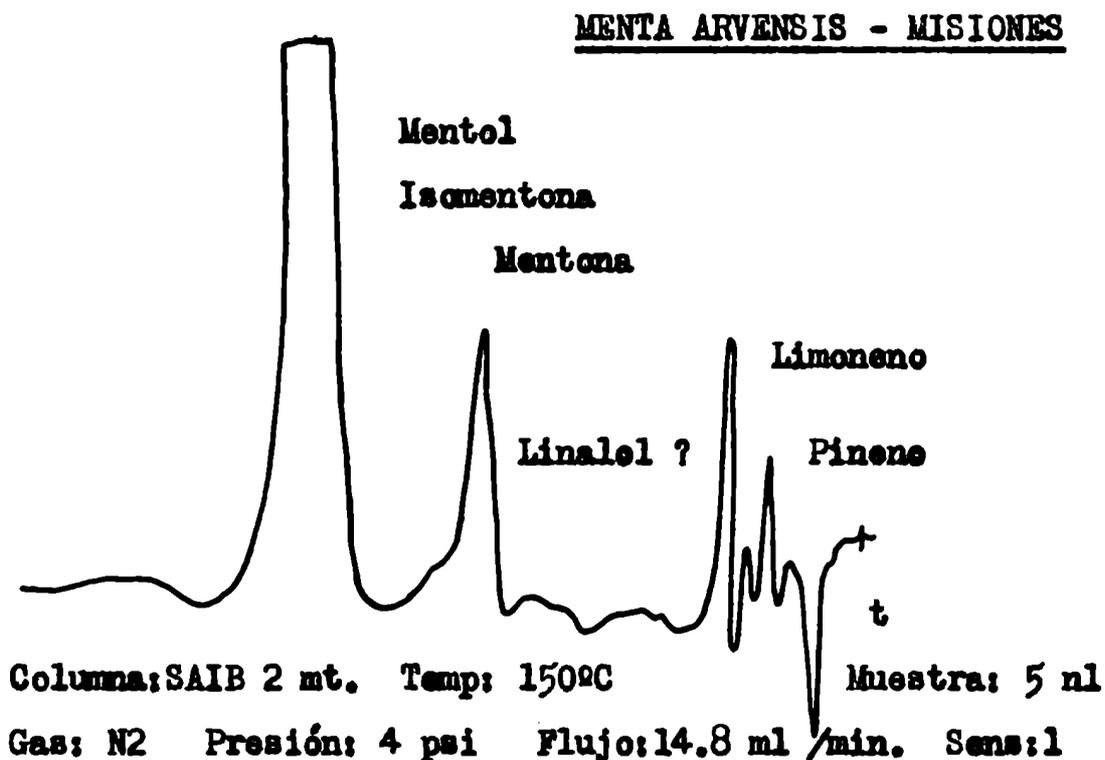


lado correspondiente al mayor tiempo de retención de forma ensanchado por la intervención de isomentena y d) aparecen algunos componentes particulares como el correspondiente al pico señalado con el nº1.-

Además se observó al salir arrastrados por el gas portados, que algunos componentes presentaban una nota de olor no observada anteriormente para la M.Piperita.-

MENTA ARVENSIS - MISIONES

En la segunda muestra de Menta Japonesa recibida de Misiones encontramos características similares a la anterior. Pudimos, no obstante, observar dos particularidades: a) Relación Mentol/Mentona algo menor que lo correspondiente y b) aparición de componentes con



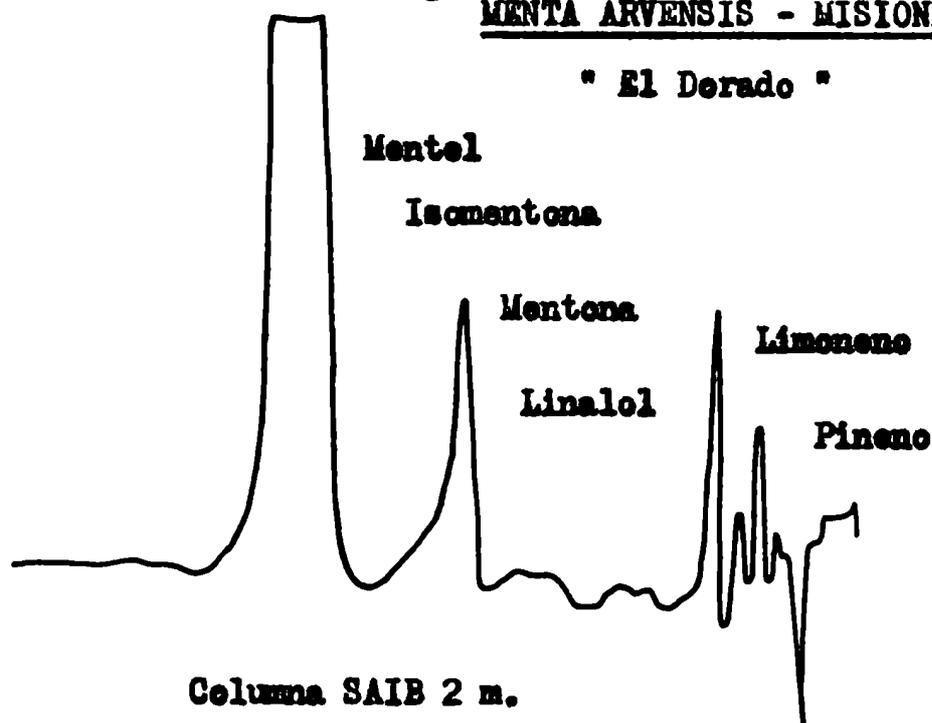
tiempos de retención menores que la mentona, en especial un pico correspondiente a un constituyente con olor aromático muy agradable (linalol).-

En el gráfico siguiente se pueden comparar los cromatogramas correspondientes a estas dos muestras de M. Arvensis misioneras.-

63

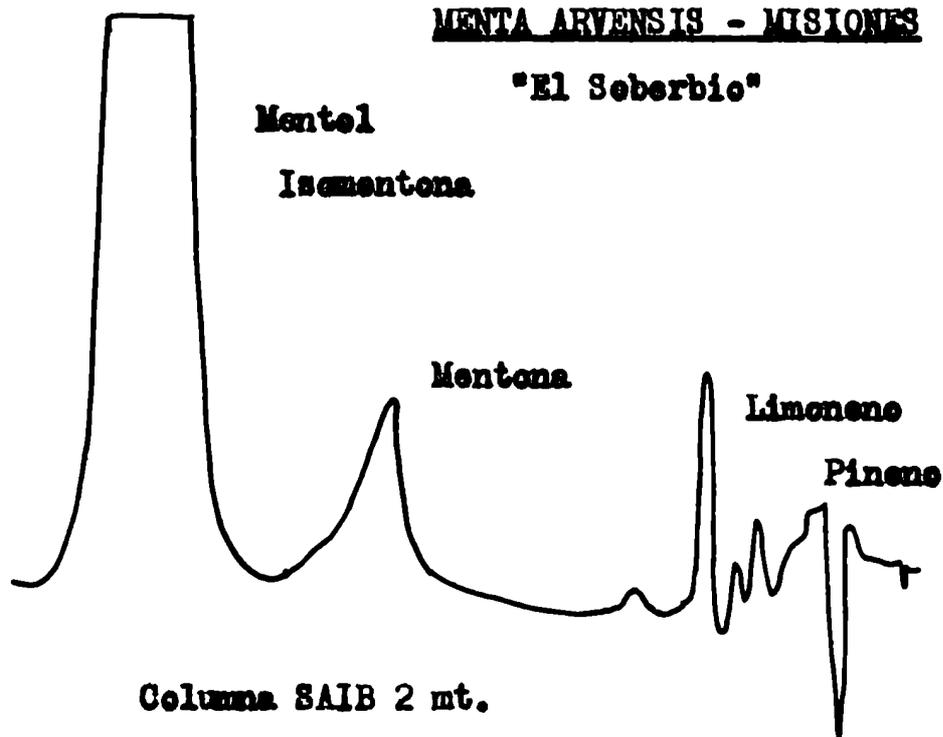
MENTA ARVENSIS - MISIONES

" El Derado "



MENTA ARVENSIS - MISIONES

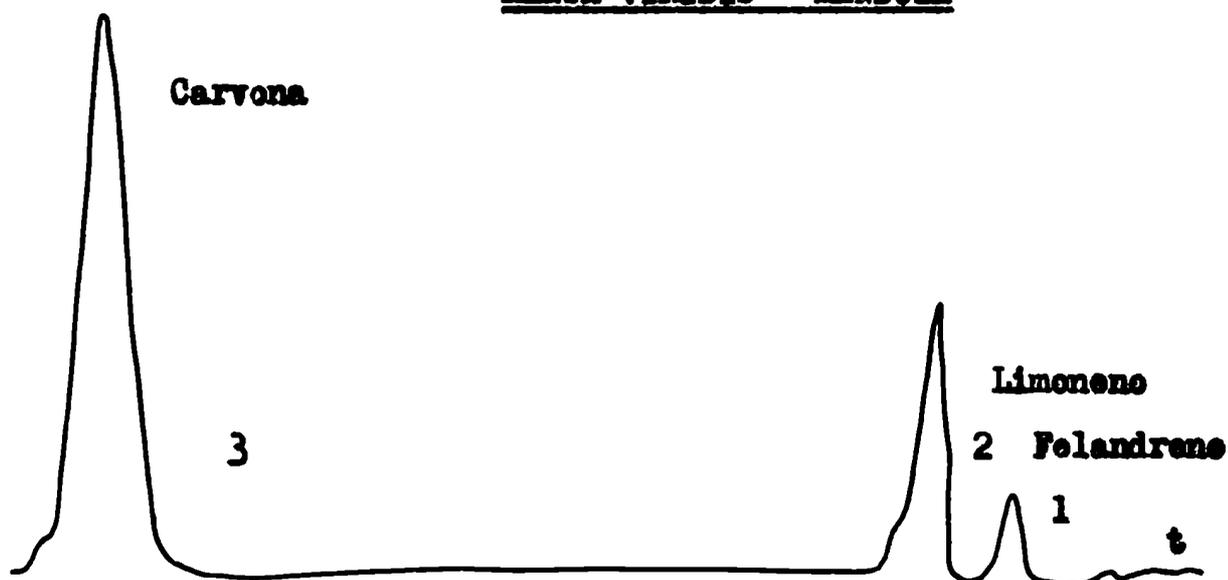
"El Seberbio"



Ambos cromatogramas fueron obtenidos en condiciones aproximadamente idénticas.-

MENTA VIRIDIS - MENDOZA.-

Predomina netamente, de acuerdo a su composición, el pico correspondiente a la Carvona mientras que aparecen también terpenos de menor punto de Ebullición resultando un cromatograma simple. En los ensayos posteriores, la presencia de constituyentes con tiempos de retención menores que la Carvona se logra determinar con cierta

MENTA VIRIDIS - MENDOZA

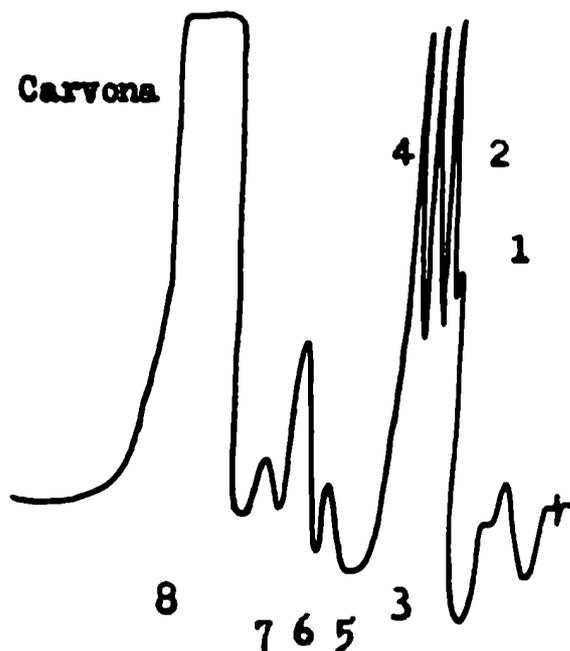
Columna: R 2 mt. Temp: 195°C Sens:1 Muestra: 5 nl

Gas: N2 Presión: 7 psi Flujo: 18,5 ml/min.

dificultad ya que la composición viene dada principalmente por los tres componentes del cromatograma anterior y especialmente por la carvona.-

Cromatograma obtenido aumentando la temperatura con la
Columna SAIB para una muestra de Menta Viridis de Mendoza.-

MENTA VIRIDIS (YERBABUENA) - MENDOZA.-



Columna SAIB 2 mt. Temp: 200°C

Sensib.:1 Muestra: 5 nl

N2 presión 3 psi Flujo: 13,2 ml/min.-

Cálculo de los tiempos de retención y volúmenes de retención.-

Aplicando las definiciones dadas anteriormente (pag.13) se calcularon los tiempos y volúmenes de retención para los cromatogramas de M.Viridis en columna SAIB a 150 y 200°C. Para ello se siguió el siguiente procedimiento: teniendo en cuenta que cada división mínima del papel registrador (long: 1/10 pulg.) equivale para una velocidad de trazo constante a 12 segundos, se obtienen los tiempos de retención para cada componente multiplicando 12 seg. por el nº de divisiones mínimas comprendidas entre la inyección I y el punto que sobre la línea base corresponde a la altura máxima del pico, G. Ese valor debe expresarse en minutos.-

En cuanto a los volúmenes de retención los valores resultan simplemente de multiplicar los tiempos de retención hallados por el caudal de gas (constante) que se expresa en ml/minutos, quedando entonces los volúmenes expresados directamente en mililitros.-

Cromatograma correspondiente a la M.Viridis en col. SAIB

TEMPERATURA: 150°C col: 2 m. Sens.1

Componente (Pico nº)	Tiempo de Ret. minutos	Flujo de N2 ml/min.	Vol. de Ret. ml.de N2
1	0.6	16.2	9.72
2	1.3	"	21.06
3	1.6	"	25.92
4	1.9	"	30.78
5	2.2	"	35.64
6	2.8	"	45.36
7	3.5	"	56.70
8	4.1	"	66.42
9	5.5	"	89.10
10	6.4	"	103.68
11	10.6	"	171.72
12	13.6	"	220.32
13	16.6	"	268.92
14	18.4	"	298.08
15 (Carvona)	28.4	"	460.08

Cromatograma correspondiente a la M. Viridis en col. SAIB

TEMPERATURA: 200°C col. 2 m. Sens. 1

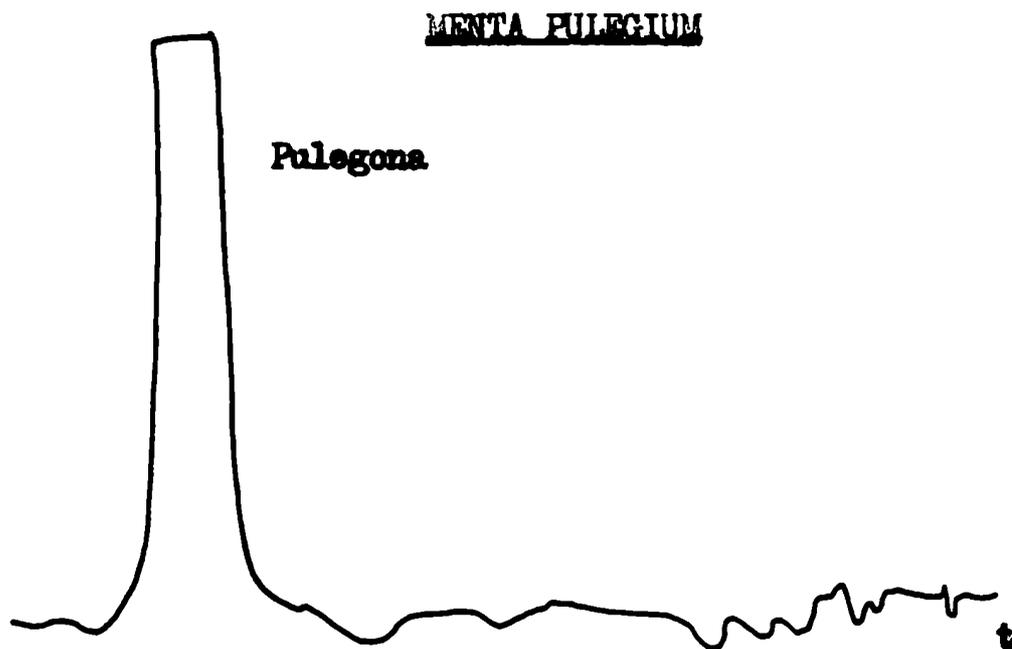
Componente (Pico nº)	Tiempo de Ret. minutos	Flujo de N2 ml/min.	Vol. de Ret ml. de N2
1	0.85	13.2	11.22
2	1.2	"	15.84
3	1.5	"	19.8
4	1.9	"	25.08
5	3.8	"	50.16
6	4.6	"	69.72
7	5.0	"	66.00
8 (Carvona)	7.1	"	93.72

Respecto de los cromatogramas se mencionó que puede calcularse la proporción de cada uno de los componentes integrando el área comprendida debajo de cada pico. Una forma práctica de obtener un dato bastante aproximado es copiar el cromatograma sobre una cartulina homogénea cortando luego los picos de cada componente y pesándolos con precisión en conjunto y separadamente.-

Corresponde aclarar que en las curvas que hemos representado, los picos correspondientes a algunos componentes muy abundantes como mentol (en M. Arvensis y M. Piperita) carvona (en M. Viridis) pulegona (en M. Pulegium), etc. aparecen "cortados" debido a que su concentración en la muestra inyectada era muy grande y por lo tanto para la sensibilidad utilizada superaba los límites del papel registrador.-

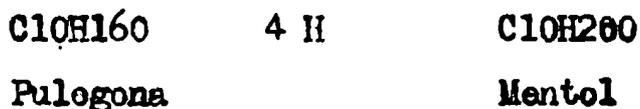
MENTA PULEGIUM.-

Esta menta fué ensayada en columna SAIB produciéndose un solo pico de importancia (pulegona) que corresponde a su constituyente principal (82.26%).- Se ha mencionado en su composición otras cetonas como l-mentona, d-isomentona, d-isopulegona, piperitona y piperitenona pero en proporción muy pequeña.-



Columna SAIB 2 mt. Temp: 150°C Sensibilidad: 1
Gas: N₂ Presión 3 psi Flujo: 16.2 ml/min. ms 5 nl

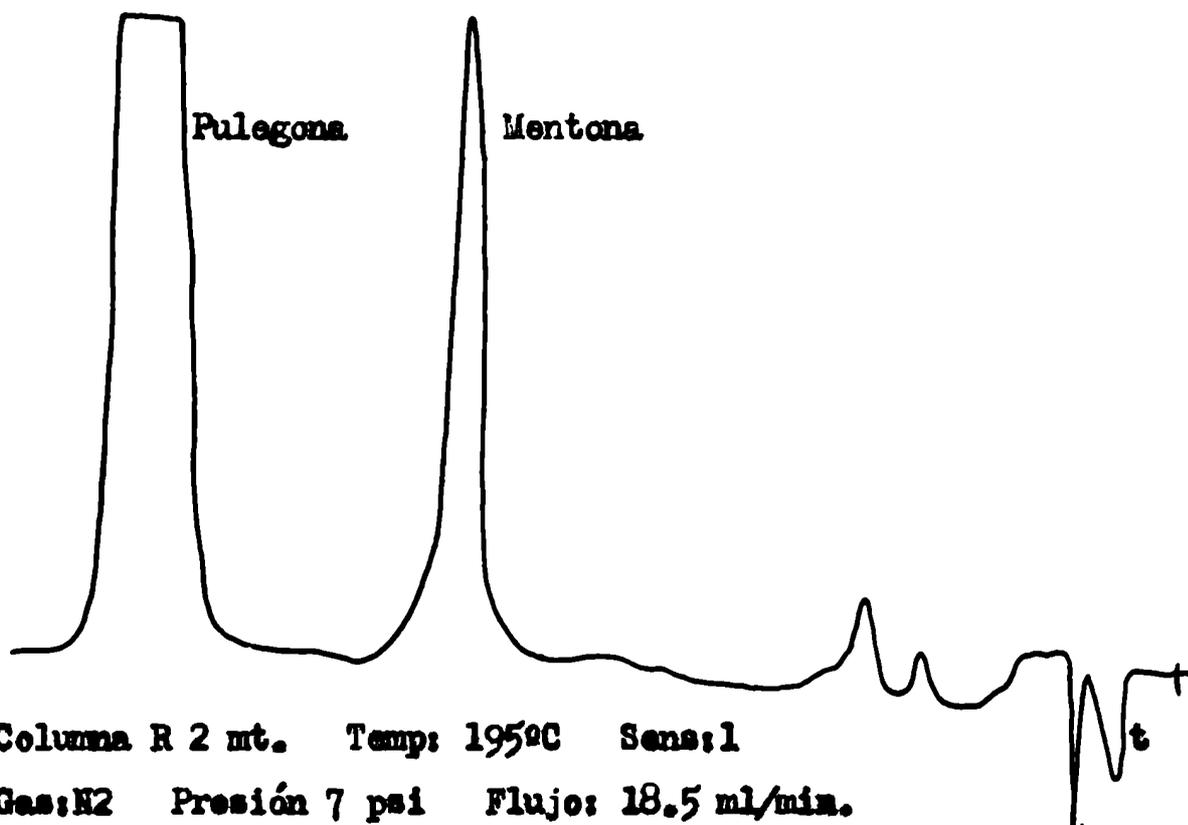
Esta esencia tiene aplicación industrial limitada; su principal consumo está en la preparación del mentol según la transformación siguiente:



PEPERINA.-

Con esta muestra de peperina hemos realizado tres experiencias:

- a) Usando columna R a la temperatura constante de 195°C.-
- b) " " SAIB " " " 150°C.-
- c) " " SAIB " " " 200°C.-

MENTA PEPPERINA - CORDOBA

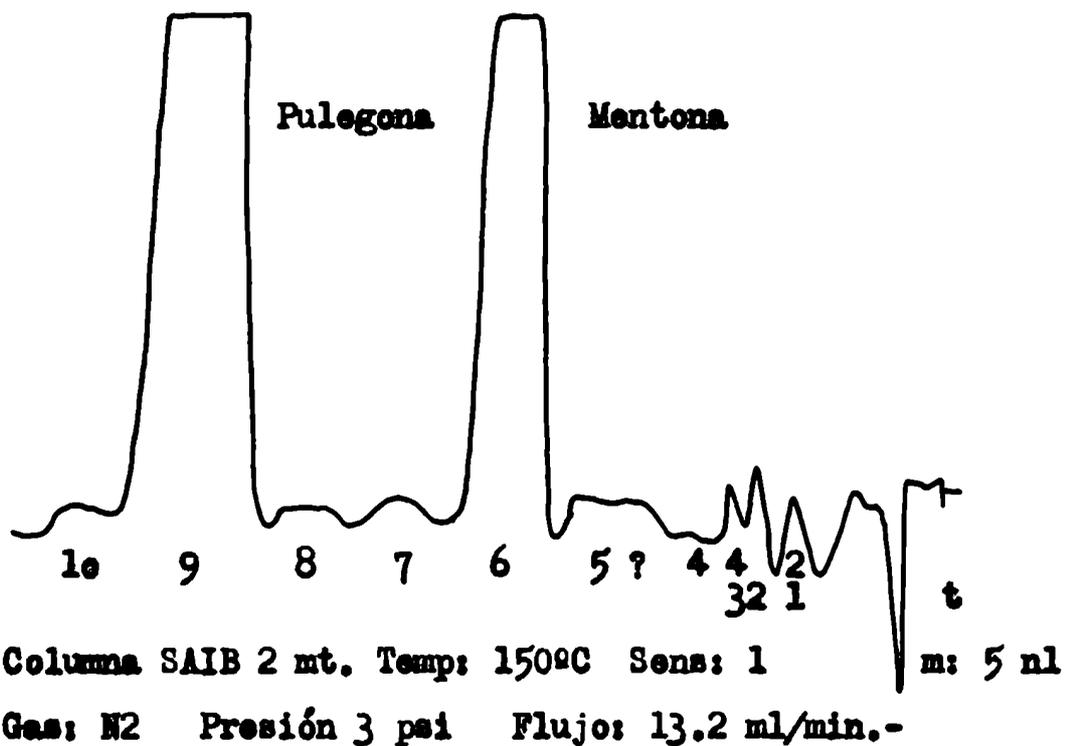
Columna R 2 mt. Temp: 195°C Sens:1
 Gas: N₂ Presión 7 psi Flujo: 18.5 ml/min.
 muestra inyectada: 10 nl

En los tres casos se obtuvieron cromatogramas bastante claros notándose una vez más el efecto marcado que produce para una misma columna y muestra el cambio de temperatura.-

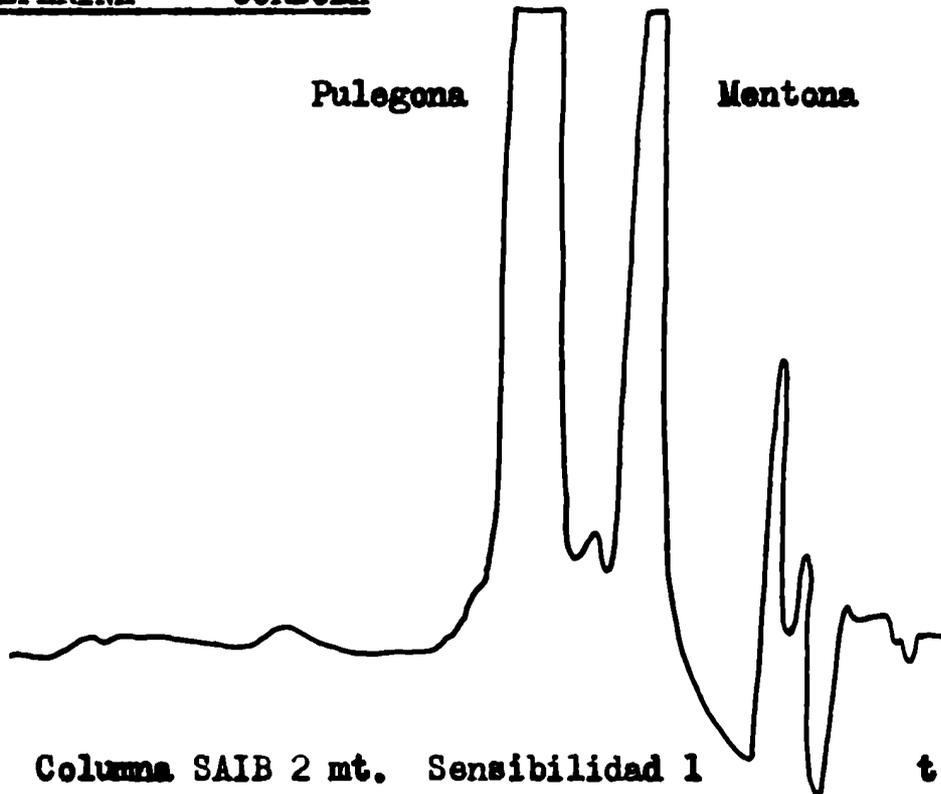
Además, en particular para la columna R podemos deducir que es necesario inyectar una cantidad de muestra mayor que la requerida por SAIB para obtener una curva de elución bien desarrollada. En este caso, con 10 microlitros inyectados (aproximadamente) el resultado es satisfactorio.-

En la segunda experiencia aparecen determinados más componentes a los cuales se pueden hacer corresponder los picos pequeños que se han registrado. Para ellos hemos calculado sus tiempos y volúmenes de retención. En la tercer experiencia pudimos comprobar nuevamente el efecto del aumento de temperatura para una columna determinada.-

MENTA PEPERINA - CORDOBA



Comparando esta curva con la siguiente (200°C) podemos observar que con el aumento de temperatura el cromatograma se realiza en menor tiempo y aumenta la resolución para los componentes de mayor temperatura de ebullición mientras quedan más indeterminados aquellos a los que corresponde un menor volumen de retención.- Los tiempos de retención de los componentes quedan lógicamente disminuídos y el cromatograma resulta más "apretado".-

PEPERINA - CORDOBA

Columna SAIB 2 mt. Sensibilidad 1

Gas: N₂ Presión 3 psi Flujo: 13.2 ml/min.

Temperatura ensayada: 200°C

m: 5 nl

ESPECTROFOTOMETRIA - ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

La aplicación de la espectrofotometría en el Ultravioleta resulta de notable ayuda para el control de pureza de aceites esenciales. Además (21) permite su identificación así también como la de sus componentes aislados. Permite observar la influencia de éstos en las curvas de absorción de los aceites vegetales pudiendo develar, en base a tales observaciones adulteraciones o empobrecimiento en componentes valiosos.-

Es sabido que diversos compuestos orgánicos (e inorgánicos) tienen la propiedad de absorber radiaciones de distinta longitud de onda, por poseer en su molécula grupos cromóforos y que la absorción está regida por dos leyes fundamentales, la de Lambert y la de Beer. Los cromóforos en el ultravioleta pueden provocar, aunque sean el único grupo activo en una molécula, una absorción intensa. Entre los cromóforos para el ultravioleta se citan los siguientes:

-NO,	-NO ₂	Máximo de absorción a 366 m u
-NH ₂ ,	-CN, =C=O	" " " " 280 m u
-C-S,	=C=C,	" " " " 180 m u

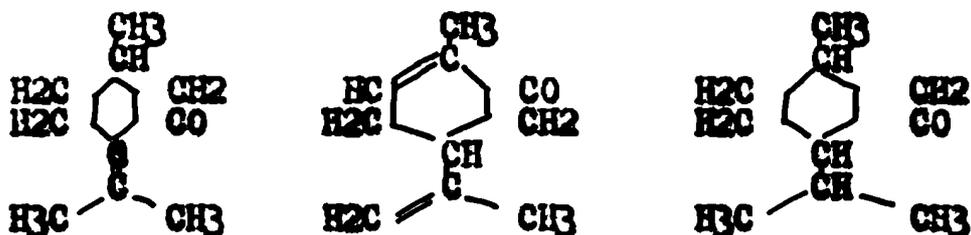
Los productos se observan en solución alcohólica, en concentración variada, adecuada a su poder absorbente determinando luego la extinción o densidad óptica para espesores uniformes.-

Las curvas de absorción se trazan ubicando las extinciones o coeficientes de absorción o densidades ópticas, en ordenadas y las longitudes de onda correspondientes, expresadas en milimicras (m u) en abscisas.-

En nuestro caso, hemos determinado las curvas de absorción en el ultravioleta de los aceites esenciales de olor mentolado y de mezclas de los mismos entre sí con el objeto de ensayar la investi-

gación de adulteraciones por este método.-

Vinculada a los aceites de olor mentolado es interesante destacar (22) la relación que existe entre la absorción de algunos de sus componentes y su naturaleza química observando en:



Pulegona

Carvona

Mentona

la influencia sobre el CO de otros cromóforos. La presencia de una ligadura etilénica desplaza el máximo de absorción de la pulegona con respecto de la mentona hacia el ultravioleta lejano, siéndole en la carvona (con dos ligaduras etilénicas) más notable ese desplazamiento.-

La pulegona, con máximo de absorción muy intenso a 250 m u prevea esa inflexión en la curva de la Menta Pulegium; la carvona tiene su máximo a 245 m u y la mentona a 292 m u. Estas absorciones explican las diferencias apreciables en las curvas de las esencias de las distintas mentas.-

Determinación de las Curvas de Absorción en el UltravioletaACEITES ESENCIALES DE MENTA PIPERITA (Sol. en Etanol)

Extinciones correspondientes a
 . Pip.nº1 . Pip.nº2 . Pip.nº3 . Pip.nº4.Pip.nº5.Pip.nº6.

Longitud de onda	Pip.nº1	Pip.nº2	Pip.nº3	Pip.nº4	Pip.nº5	Pip.nº6
15	1.10	1.083	0.54	0.90	1.01	1.04
20	1.04	1.24	0.51	0.79	0.95	0.95
25	0.98	0.90	0.505	0.69	0.90	0.90
30	0.86	0.815	0.495	0.61	0.82	0.82
35	0.705	0.745	0.465	0.53	0.715	0.715
40	0.515	0.625	0.39	0.445	0.570	0.555
45	0.37	0.51	0.30	0.355	0.425	0.395
50	0.285	0.405	0.213	0.300	0.345	0.310
55	0.228	0.323	0.14	0.237	0.275	0.235
60	0.20	0.275	0.098	0.193	0.235	0.190
65	0.18	0.235	0.075	0.160	0.208	0.162
70	0.152	0.185	0.060	0.130	0.175	0.130
75	0.12	0.133	0.047	0.104	0.138	0.100
80	0.084	0.096	0.036	0.077	0.098	0.068
85	0.054	0.071	0.028	0.062	0.070	0.047
90	0.035	0.056	0.022	0.049	0.050	0.032
95	0.022	0.042	0.017	0.038	0.036	0.022
100	0.016	0.032	0.013	0.030	0.026	0.015
105	0.012	0.026	0.010	0.025	0.022	0.011
110	0.010	0.022	0.008	0.020	0.018	0.009
115	0.008	0.018	0.006	0.016	0.016	0.006
120	0.006	0.016	0.004	0.012	0.013	0.005
125	0.005	0.014	0.002	0.010	0.012	0.005
130	0.004	0.013	0.002	0.008	0.011	0.003
135	0.004	0.012	0.001	0.008	0.010	0.003
140	0.004	0.012	0.001	0.007	0.009	0.002
145	0.003	0.011	0.001	0.006	0.008	0.002
150	0.003	0.011	0.001	0.005	0.008	0.001

MEZCLAS DE M.PIPERITA Y M.ARVENSIS CON M.PULEGIUM

(Soluciones en Etanol)

de Onda	M.Pulegium	M.Pulegium 20%	M.Pulegium 20%
ra		M.Piperita 80%	M.Arvensis 80%
15	0.555	1.15	0.555
20	0.710	0.86	0.575
25	1.06	0.74	0.680
30	1.55	0.81	0.82
35	2.08	0.92	0.98
40	2.75	1.01	1.11
45	3.00	1.08	1.21
50	3.00	1.11	1.26
55	3.00	1.09	1.23
60	3.00	1.00	1.12
65	2.95	0.86	0.94
70	2.28	0.635	0.708
75	1.52	0.434	0.476
80	0.90	0.275	0.283
85	0.48	0.165	0.155
90	0.28	0.110	0.092
95	0.189	0.084	0.068
00	0.136	0.068	0.069
05	0.096	0.042	0.056
10	0.070	0.044	0.042
15	0.052	0.024	0.030
20	0.042	0.018	0.014
25	0.036	0.017	0.014
30	0.030	0.015	0.012
35	0.022	0.009	0.006
40	0.014	0.004	0.001
45	0.009	0.002	- 0.001
50	0.005	0.001	-0.003

MEZCLAS DE M.PIPERITA Y M.ARVENSIS CON PEPERINA

(Soluciones en Etanol)

de Onda	Peperina	M.Piperita 80%	M.Arvensis 80%
		Peperina 20%	Peperina 20%
115	0.725	1.340	0.552
120	0.918	0.930	0.570
125	1.300	0.775	0.655
130	1.800	0.830	0.775
135	2.380	0.905	0.89
140	2.850	0.938	0.940
145	3.000	0.93	0.93
150	3.000	0.93	0.94
155	3.000	0.91	0.918
160	3.000	0.83	0.828
165	2.800	0.695	0.688
170	2.18	0.53	0.52
175	1.41	0.37	0.33
180	0.79	0.191	0.185
185	0.395	0.101	0.092
190	0.205	0.056	0.046
195	0.128	0.036	0.027
200	0.092	0.025	0.020
205	0.076	0.018	0.014
210	0.075	0.011	0.008
215	0.074	0.008	0.007
220	0.040	0.008	0.007
225	0.042	0.004	0.003
230	0.036	0.001	0.000
235	0.031	0.001	0.000
240	0.025	- 0.001	- 0.001
245	0.020	- 0.002	- 0.003
250	0.015	- 0.003	- 0.004

CURVAS COMPARATIVAS DE M.ARVENSIS Y SUS MEZCLAS CON
M.VIRIDIS Y CON PEPERINA

Long. de Onda mu	M.Arvensis Pura	M.Arvensis 80% M.Viridis 20%	M.Arvensis 80% Peperina 20%
215	0.334	1.27	1.82
220	0.319	1.46	1.76
225	0.316	1.75	1.78
230	0.323	1.98	1.82
235	0.305	2.18	1.93
240	0.245	1.91	1.96
245	0.183	1.56	2.01
250	0.124	1.06	2.02
255	0.082	0.605	1.97
260	0.057	0.291	1.82
265	0.046	0.154	1.565
270	0.039	0.100	1.234
280	0.027	0.057	0.581
285	0.023	0.045	0.376
290	0.018	0.036	0.258
295	0.013	0.031	0.198
300	0.009	0.028	0.169
310	0.007	0.025	0.146
320	0.006	0.022	0.131
330	0.004	0.018	0.114
340	0.004	0.014	0.094
350	0.003	0.008	0.070

E
1

CURVAS DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

Menta Piperita

0.75

0.5

0.25

0

220

240

260

280

300

320

340

m u

1

0.75

0.5

0.25

0

220

240

260

280

300

320

340

m u

n°1

n°2

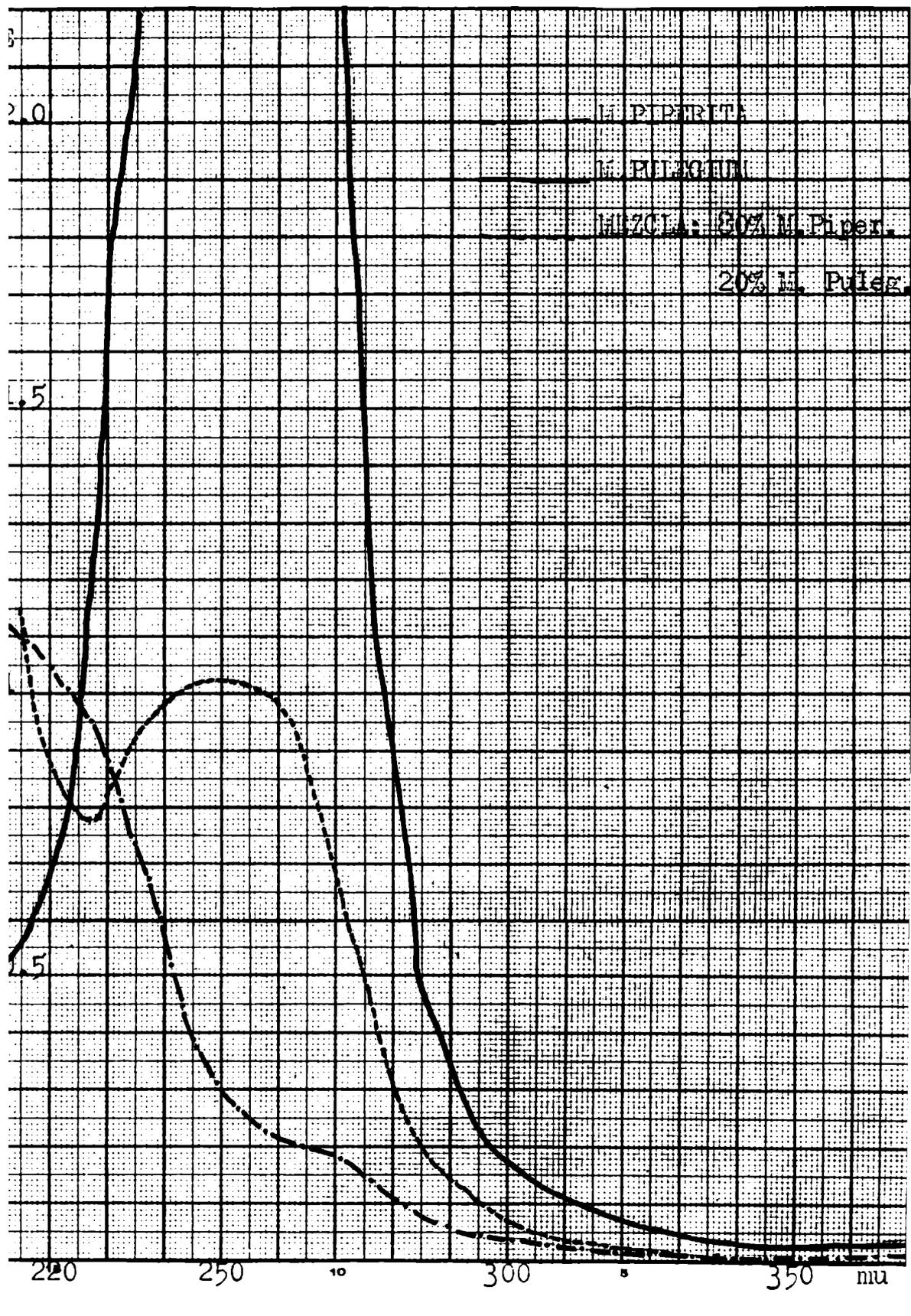
n°3

n°5

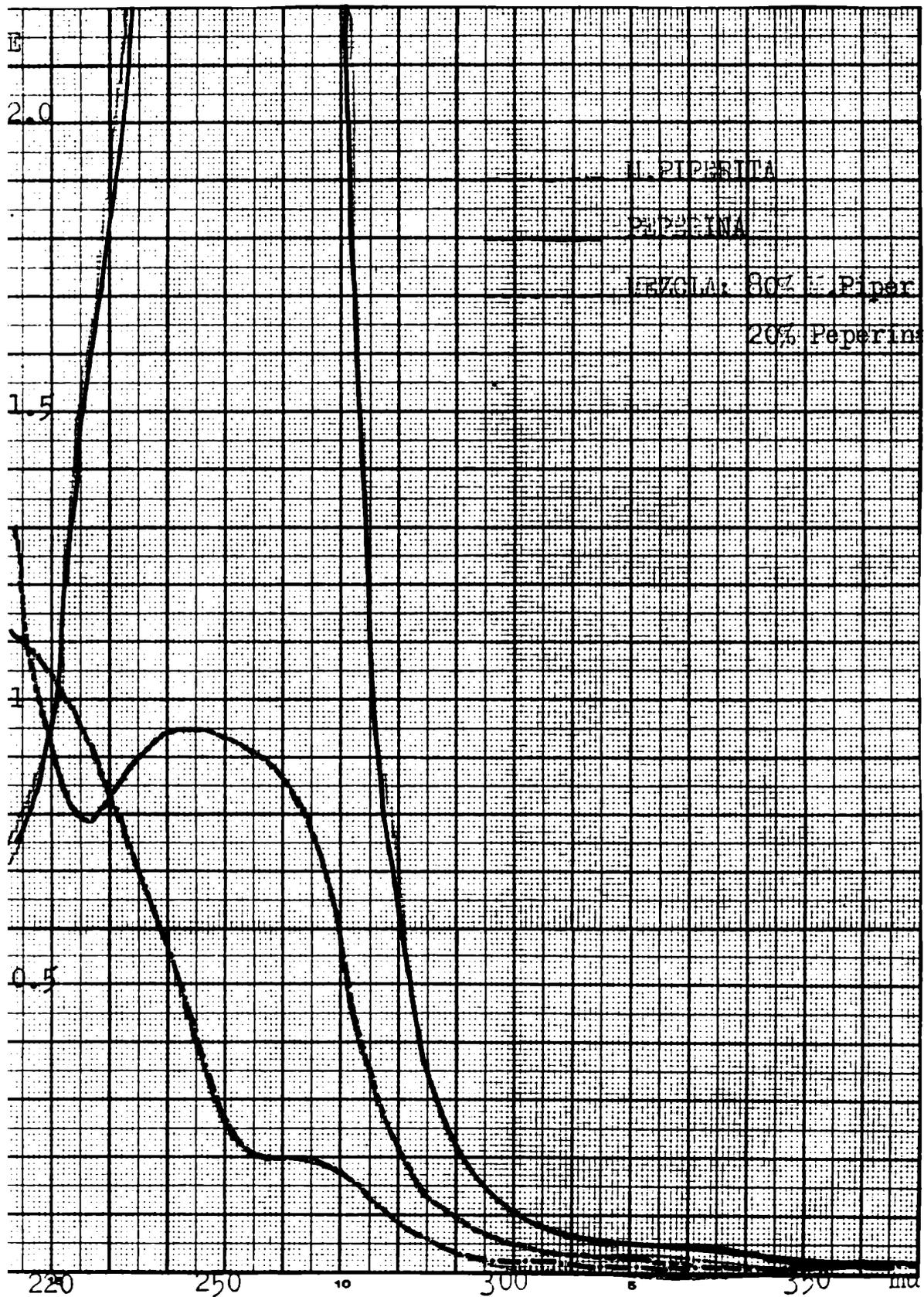
n°6

n°4

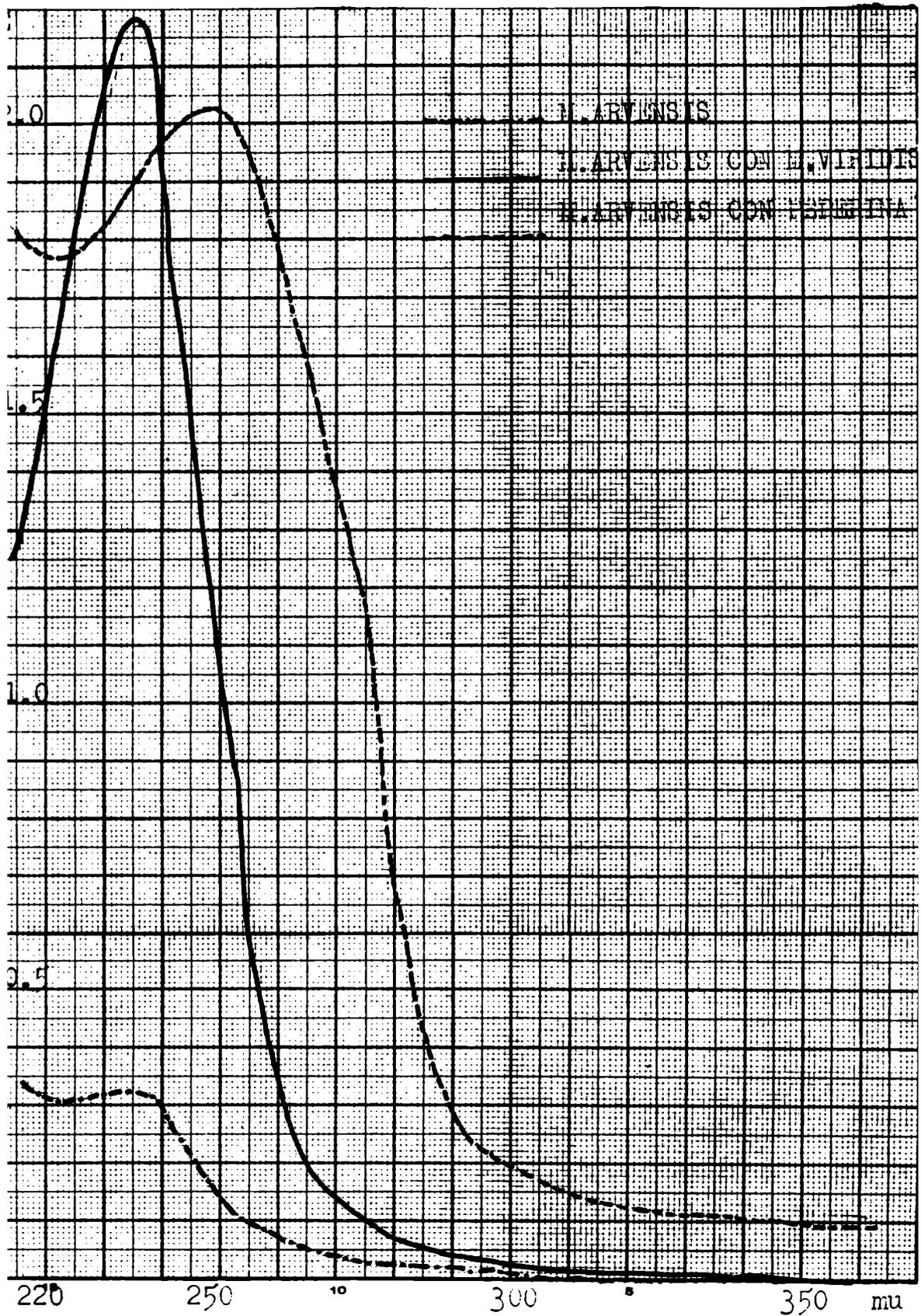
Curvas de absorción en el Ultravioleta



Curvas de absorción en el ultravioleta.-



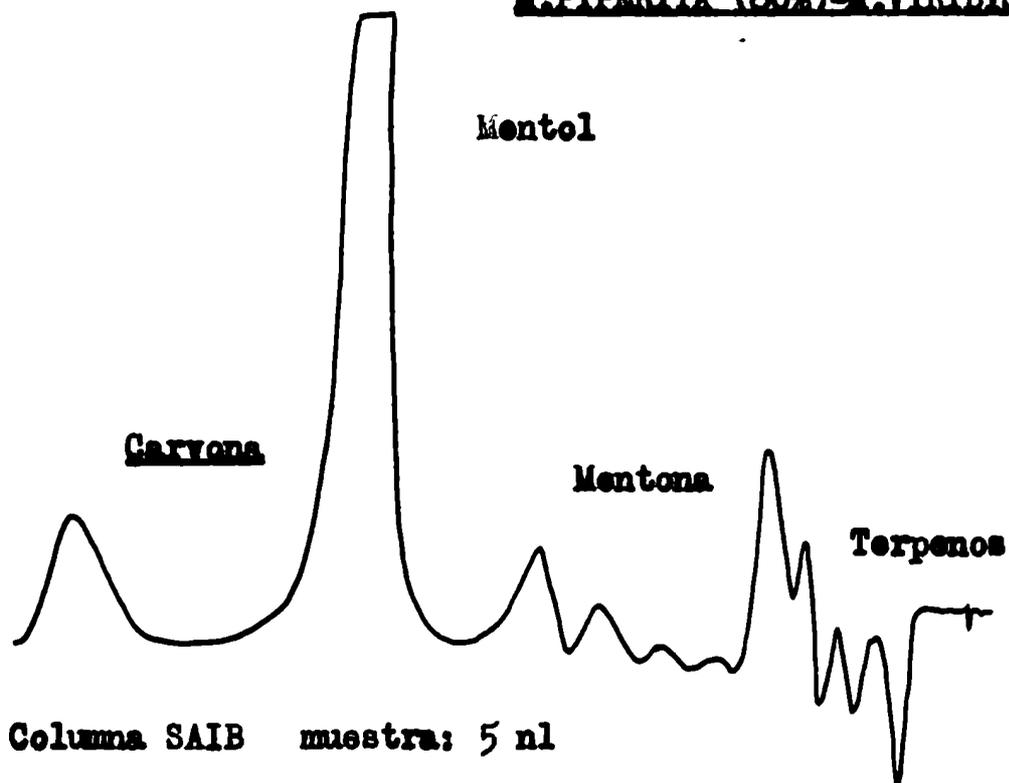
Curvas de absorción en el Ultravioleta



APLICACION AL ESTUDIO DE MEZCLAS DE MENTAS.-

La serie de cromatogramas obtenidos anteriormente para cada especie del género *Mentha* nos permitieron contar con "curvas patrones" consideradas particularmente. Nos dedicamos entonces a estudiar los casos en que una especie pura (ej. *M. Piperita*) estuviese contaminada con otra y encontrar su solución por vía de la

M. PIPERITA (80%) - *M. VIRIDIS* (20%)

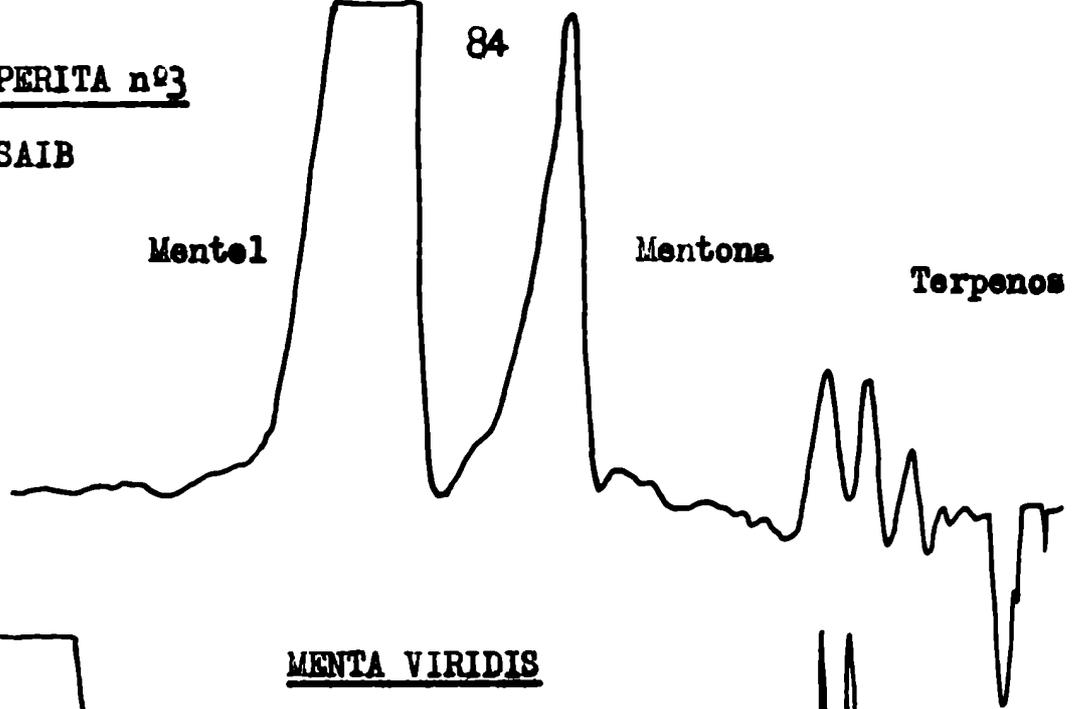


cromatografía gaseosa. De esta manera preparamos mezclas donde el porcentaje mayor correspondiera a la especie de mayor demanda industrial (*Piperita* ó *Arvensis*) y el menor a las otras especies estudiadas. Elejimos la relación 80%-20% para nuestras pruebas.-

En el problema particular de *M. Piperita* mezclada con *M. Viridis* corresponde el cromatograma de arriba donde la aparición de un pico después del Mentol descubre la presencia de la Carvona, constituyente característico de la *M. Viridis* y ausente en la *Piperita*.- Además pueden compararse las curvas de cada especie y de la mezcla

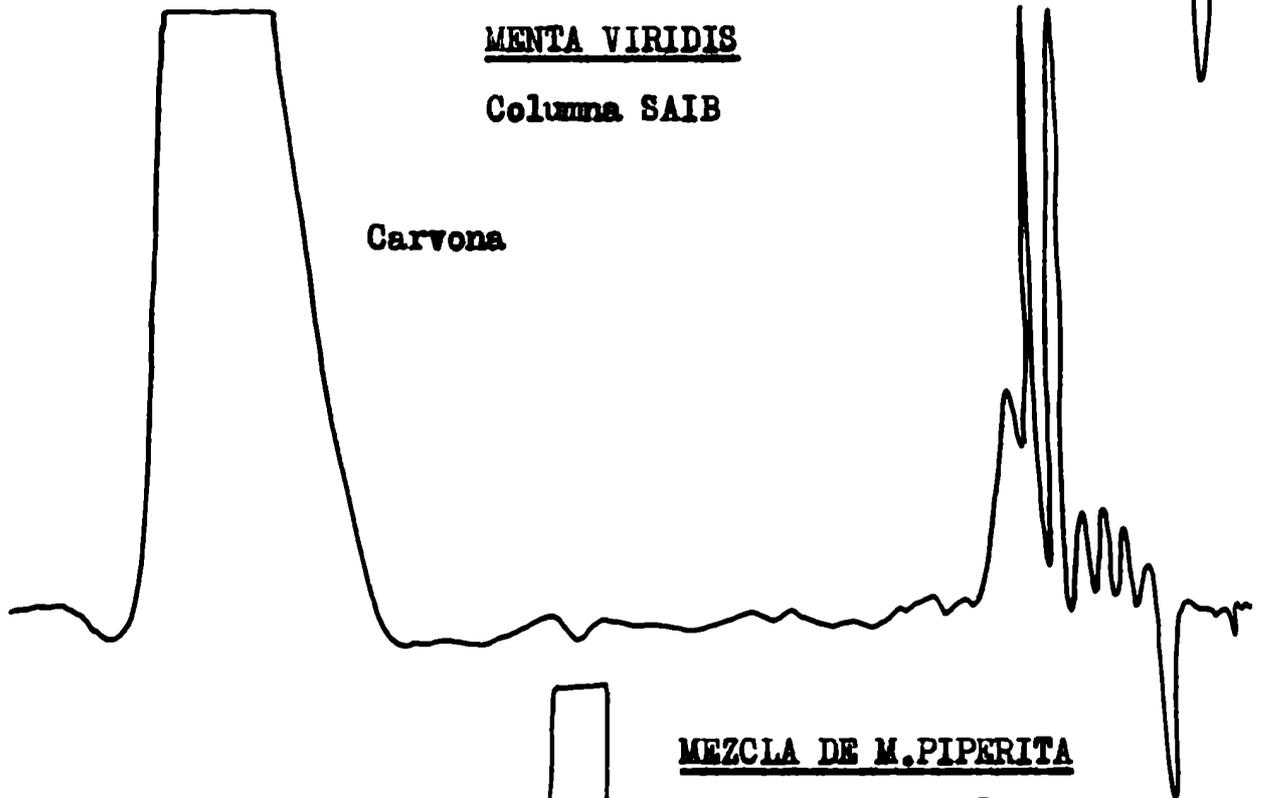
MENTA PIPERITA n°3

Columna SAIB



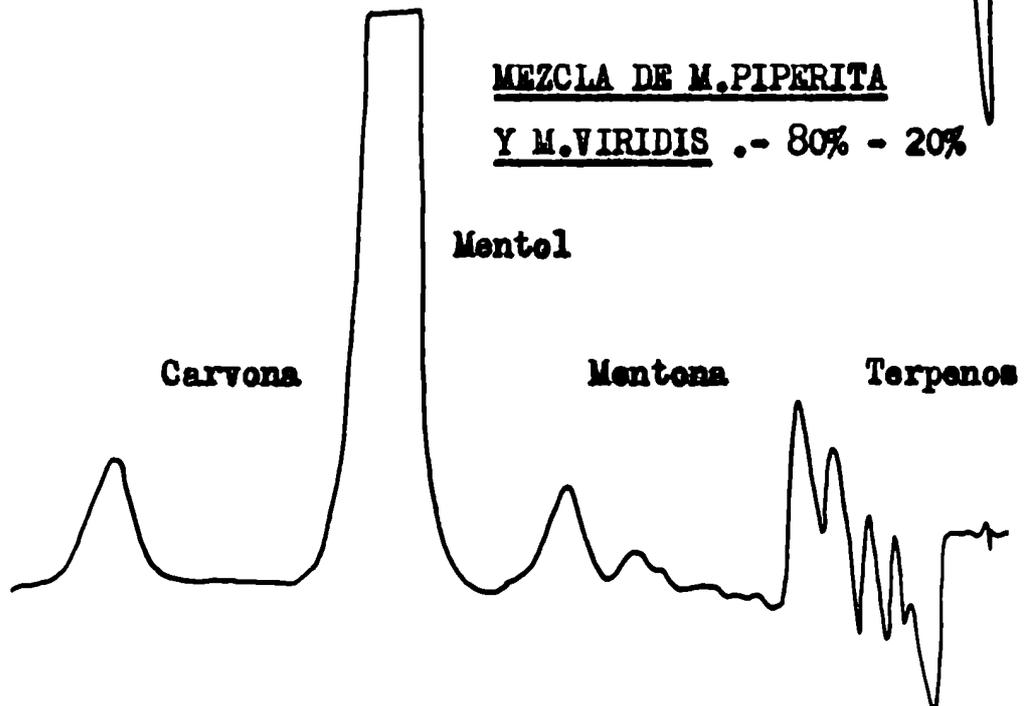
MENTA VIRIDIS

Columna SAIB



MEZCLA DE M.PIPERITA

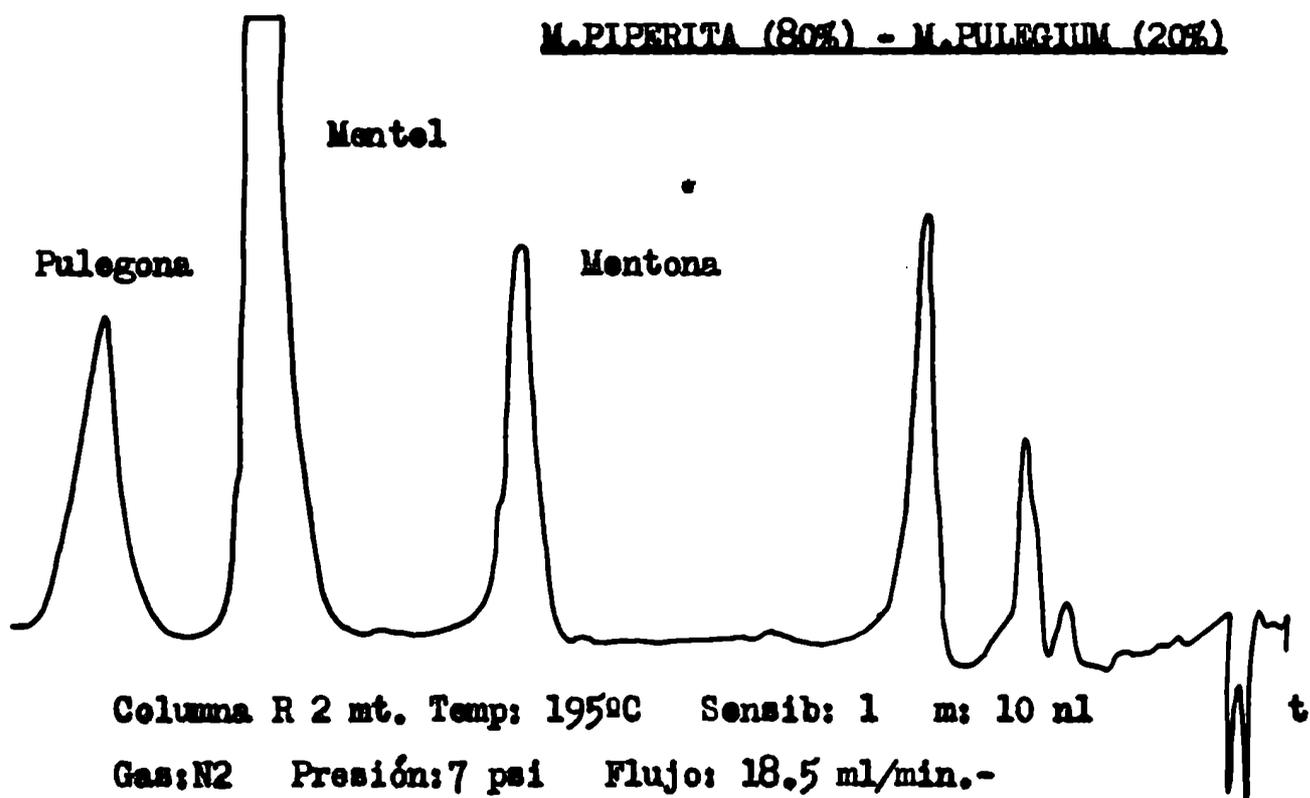
Y M.VIRIDIS .- 80% - 20%



MEZCLA DE M. PIPERITA Y M. PULEGIUM.-

Al estudiar la muestra presente que equivale a una contaminación o adulteración de M. Piperita con M. Pulegium tuvimos en cuenta que en los respectivos cromatogramas los picos principales eran: Mentol y Mentona para la M. Piperita y Pulegona, con un tiempo de retención relativamente grande, para la M. Pulegium.-

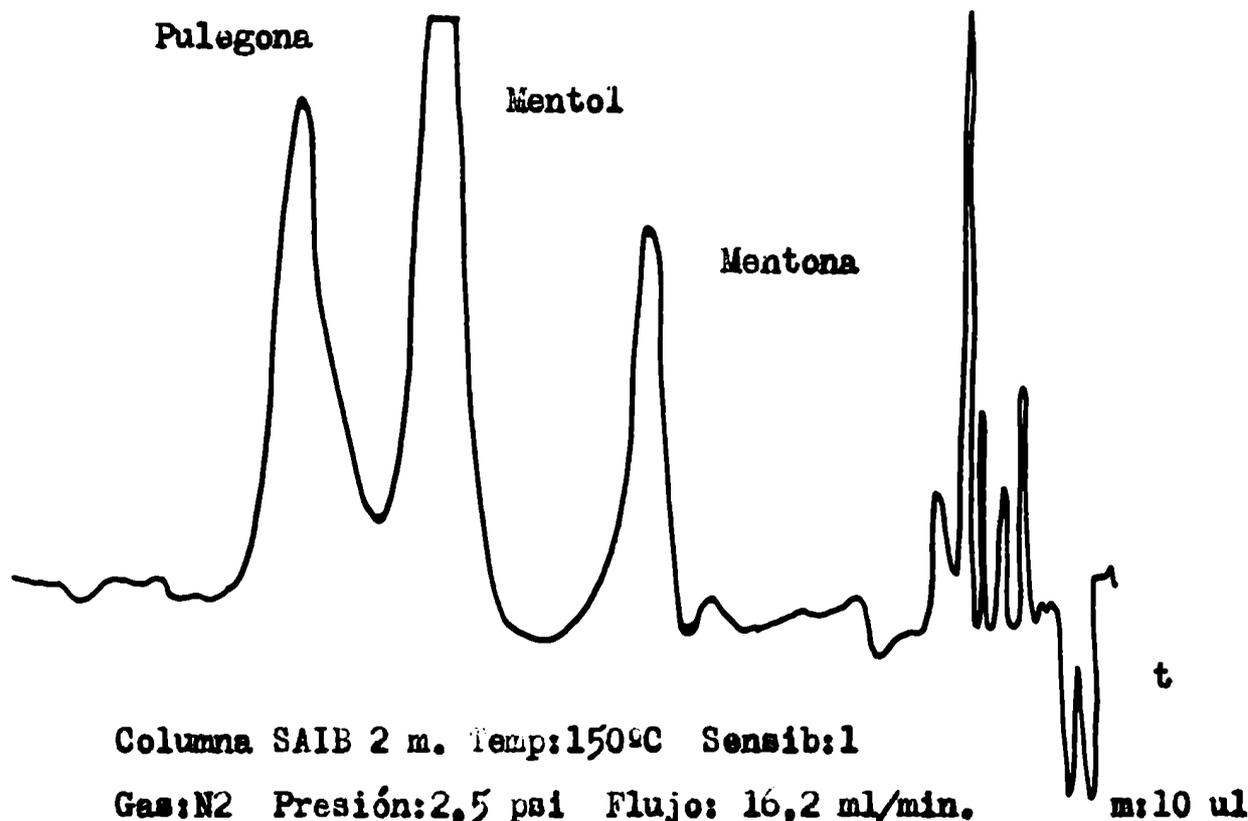
Comenzamos ensayando con la columna "R" en condiciones usuales



de trabajo encontradas para ese relleno, obteniéndose un cromatograma bastante claro donde se hace evidente la presencia de un componente extraño en la composición de la menta predominante, que es la M. Piperita. Este componente, de mayor tiempo de retención que el mentol es, indudablemente, la pulegona, constituyente característico de la M. Pulegium y por lo tanto su presencia denuncia la contaminación con poleo. Además se observa un valor menor para la

relación del área de mentol con los restantes picos al haber disminuido su concentración dado que la *M. Pulegium* no contiene cantidades significativas de mentol. Con columna SAIB de 2 mts. se obtuvo un cromatograma muy interesante donde se revela claramente el componente extraño al lado del mentol:

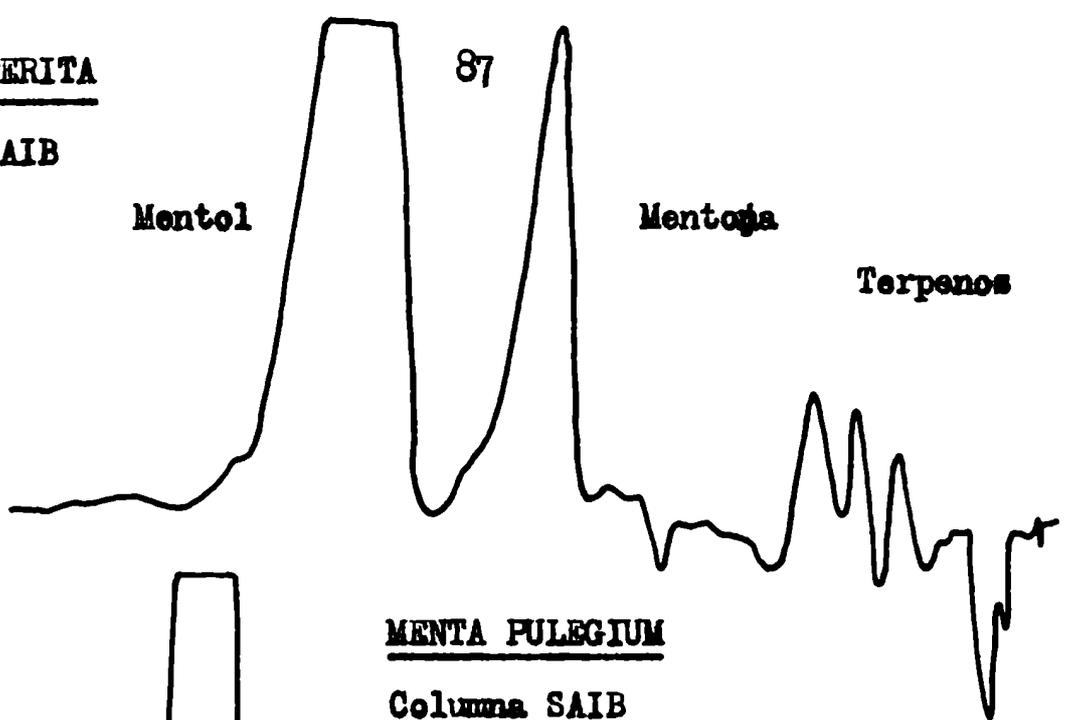
M. PIPERITA (80%) - M. PULEGIUM (20%)



En este cromatograma se combinaron felizmente dos pequeñas variantes en las condiciones empleadas hasta el momento; se aumentó la cantidad de muestra inyectada y se disminuyó la temperatura. Como consecuencia, se registró el cromatograma precedente que se presta a un estudio de interés. Comparando las curvas de *M. Piperita* y de *M. Pulegium* con las de la mezcla 80%-20% para una misma columna en cond. aprox. similares se confirman resultados.-

MENTA PIPERITA

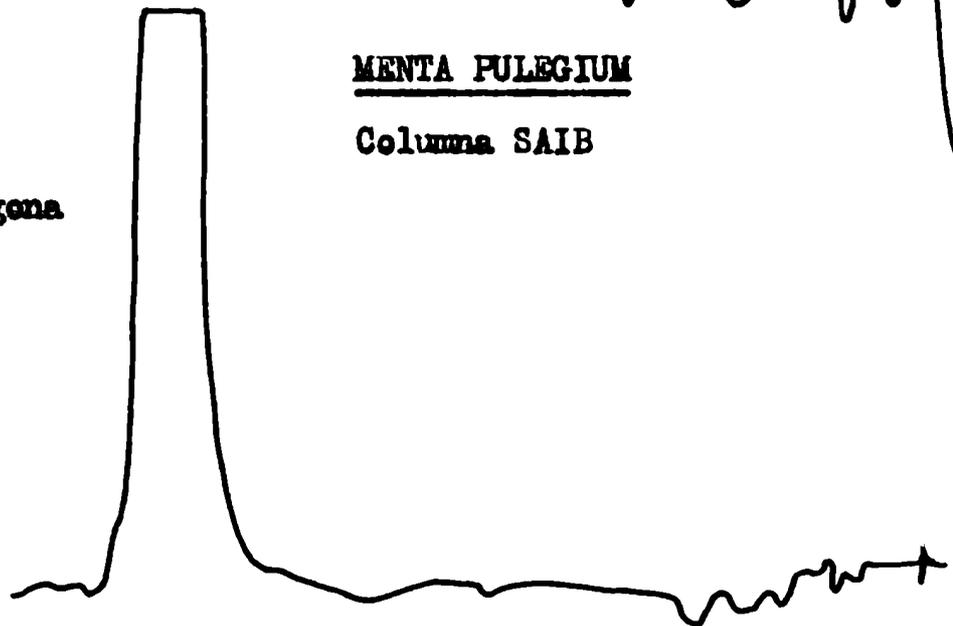
Columna SAIB



MENTA PULEGIUM

Columna SAIB

Pulegona



M. PIPERITA (80%)

- M. PULEGIUM (20%)

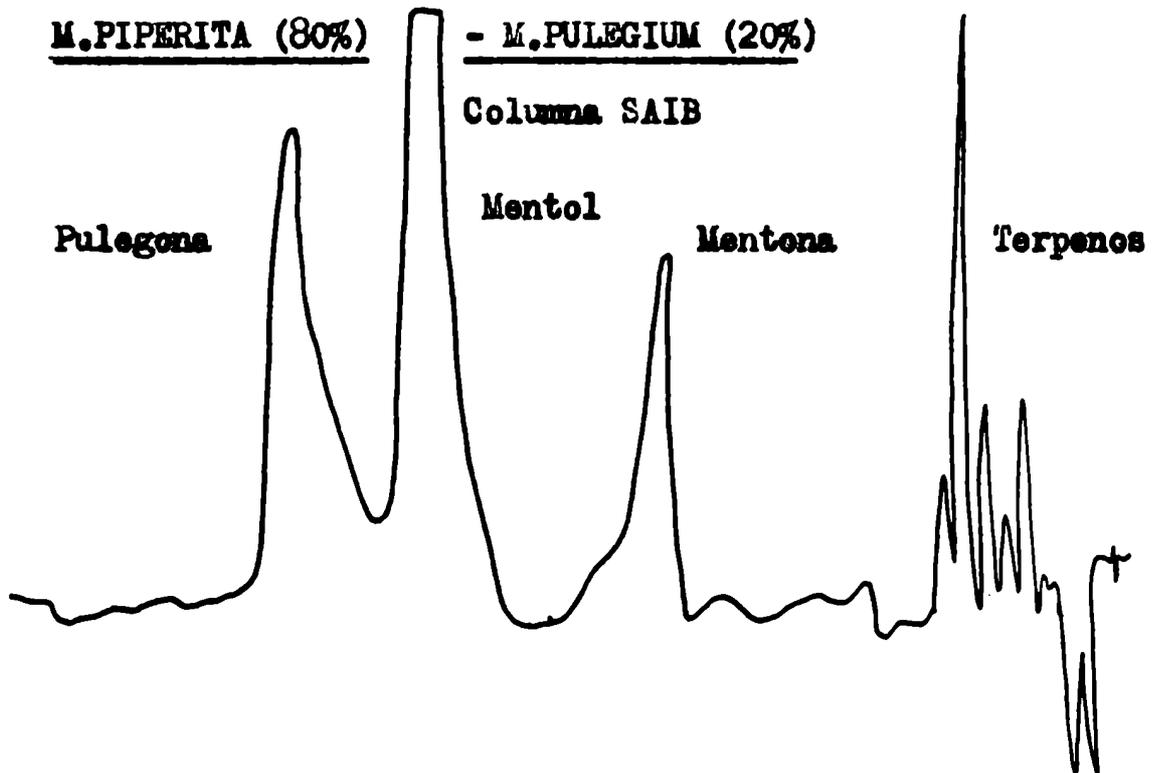
Columna SAIB

Pulegona

Mentol

Mentona

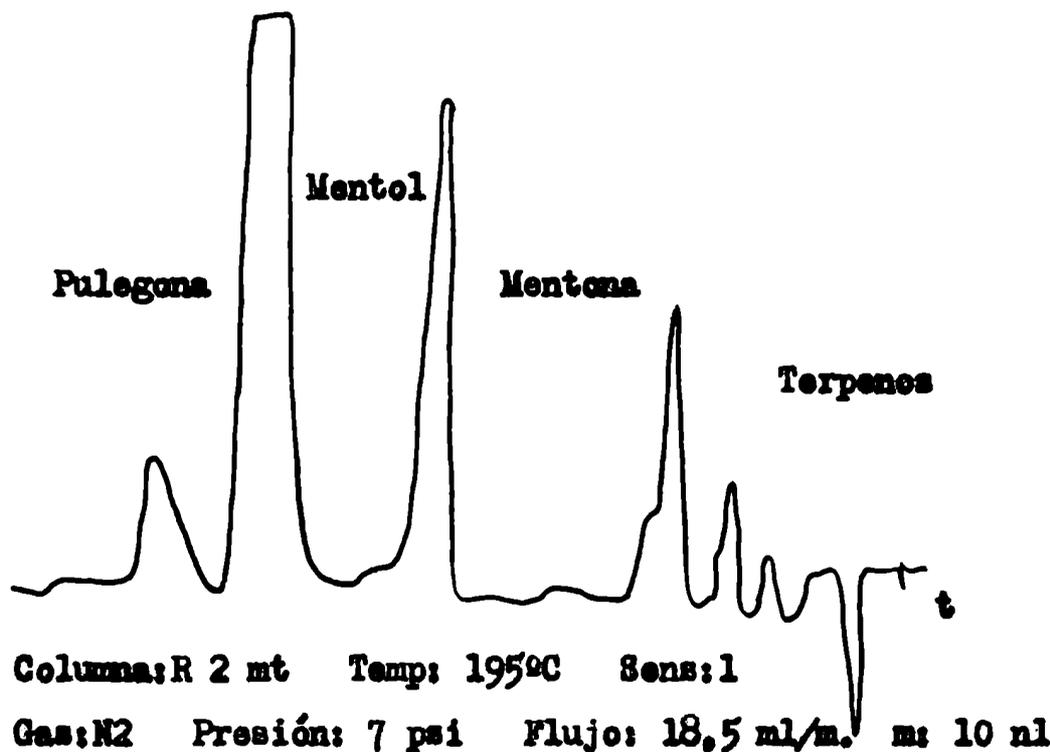
Terpenos



MEZCLA DE M.PIPERITA - PEPPERINA.-

Se probó esta mezcla con las dos columnas; en ambas condiciones el problema queda resuelto de la observación de dos variantes principales con respecto a la curva "standard" de M.Piperita:

M.PIPERITA (80%) - PEPPERINA (20%)



- 1) La aparición del pico de la pulegona después del mentol.-
- 2) La disminución del valor para la relación:

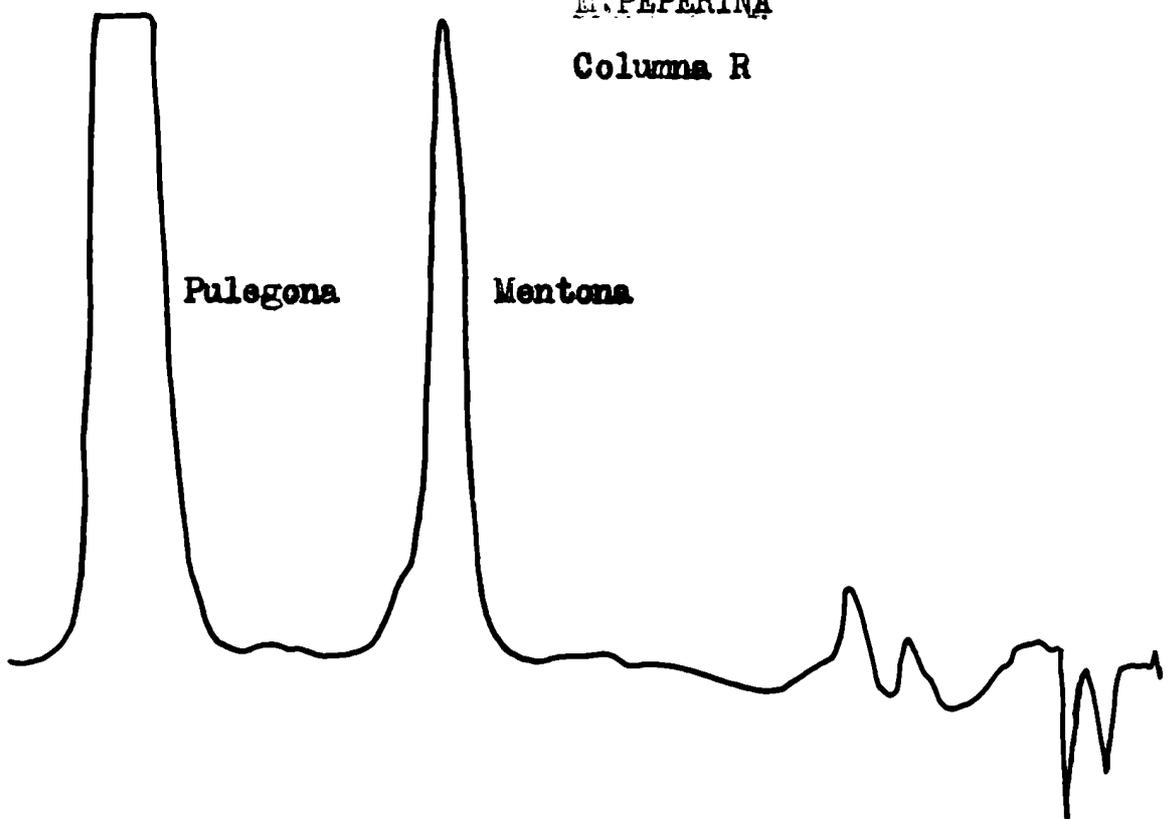
Area del Mentol

Area de la Mentona

como consecuencia de intervenir la cetona en la composición de ambas esencias y la disminución lógica del mentol.-

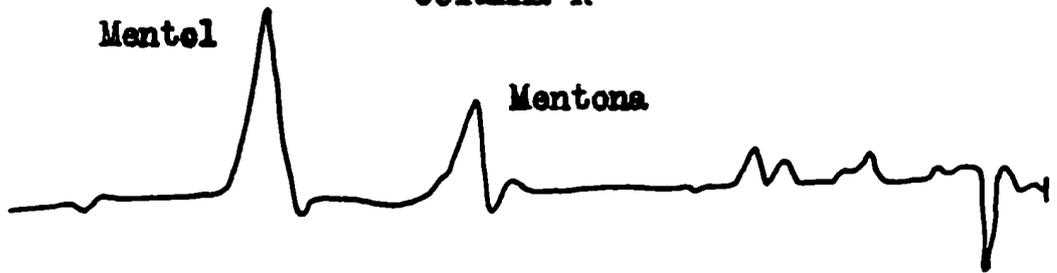
M. PEPERINA

Column R



MENEA PIPERITA

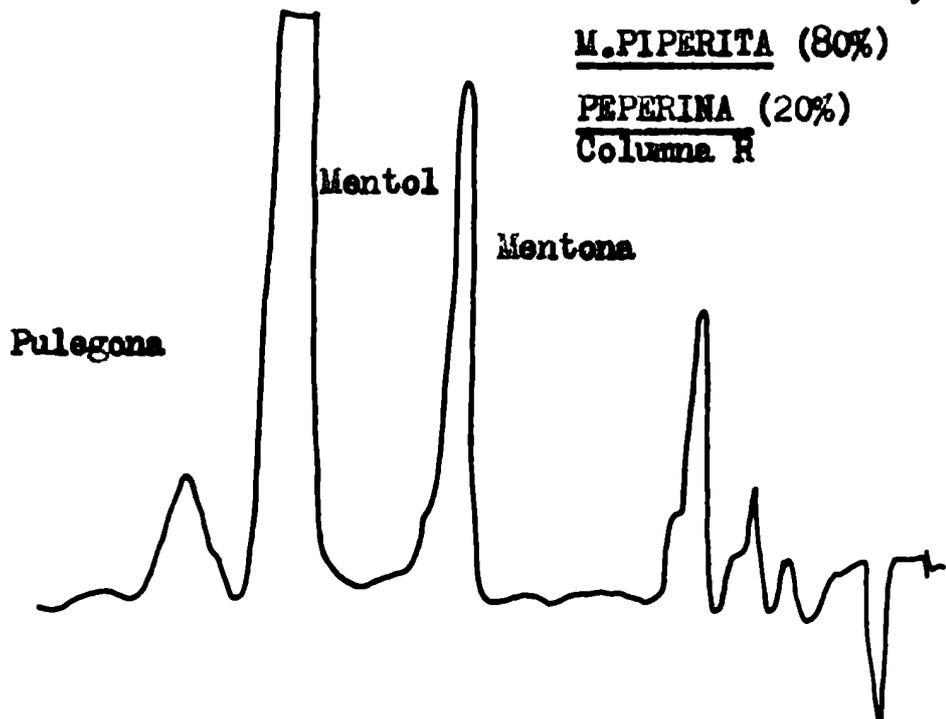
Column R



M. PIPERITA (80%)

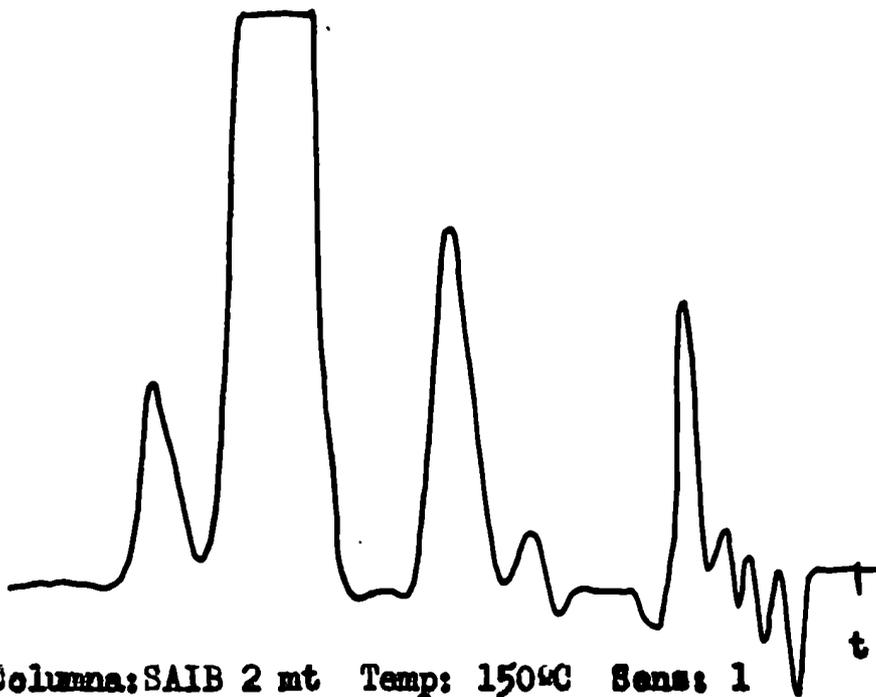
PEPERINA (20%)

Column R



Las consideraciones correspondientes al cromatograma logrado con la columna SAIB son las mismas que para el ensayo anterior es decir, determinación de la contaminación con peperina por la aparición del pico de la pulegona y el crecimiento del pico de la mentona.-

M.PIPERITA (80%)-PEPERINA (20%)

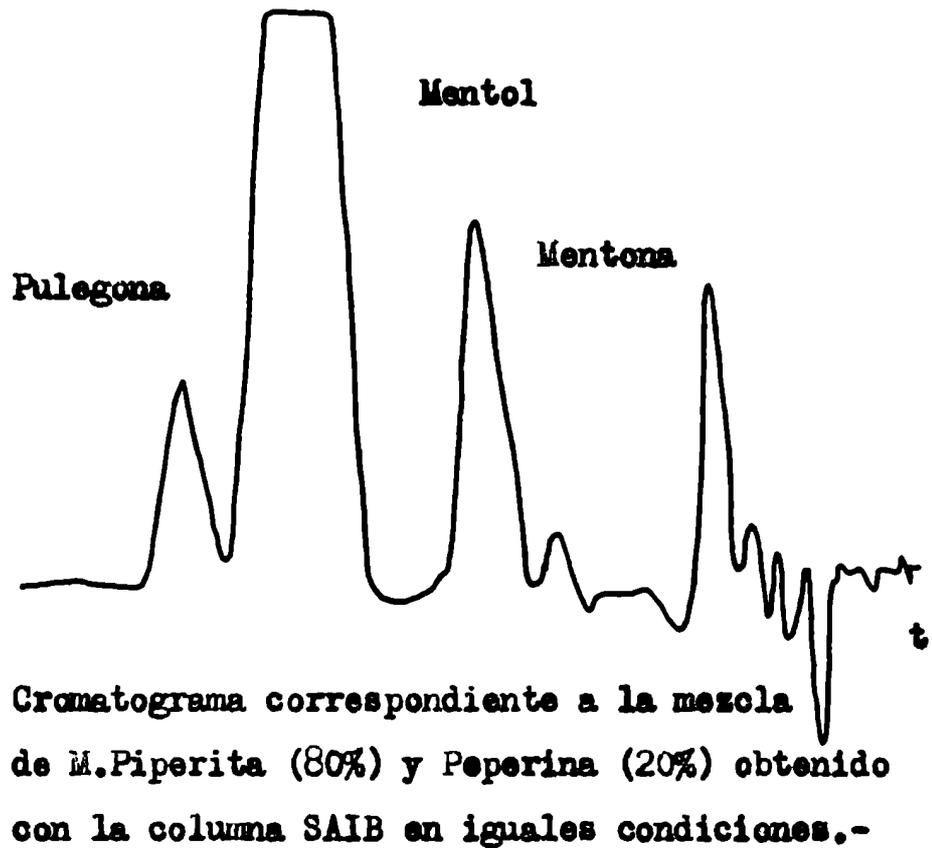
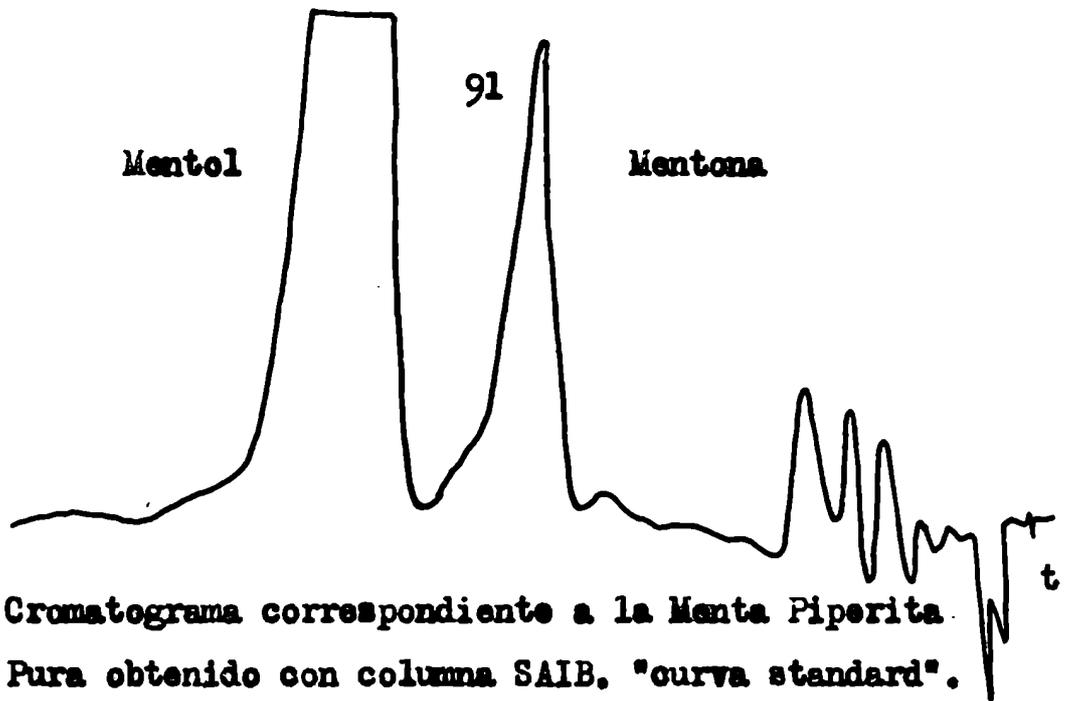


Columna:SAIB 2 mt Temp: 150°C Sens: 1

Gas:N2 Presión: 3 psi Flujo: 16,2 ml/min. m:5 nl

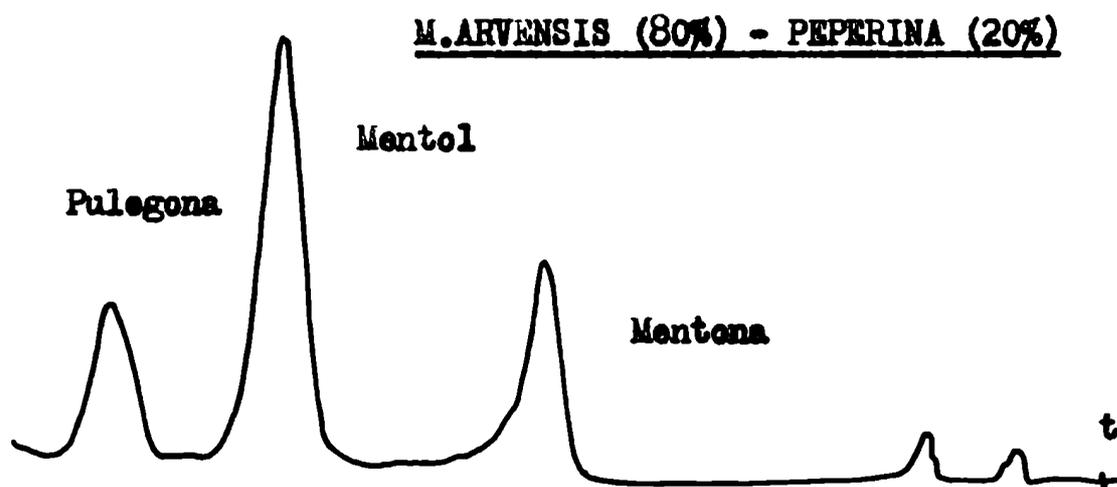
En cuanto al estudio comparativo de los cromatogramas "standard" de cada especie y de la mezcla colocamos sólomente el de la Menta Piperita y el de la muestra (mezcla 80-20) en ensayo.-

De esta manera pueden analizarse ambas curvas en forma inmediata y deducir que la M.Piperita no es pura y tiene un contaminante con pulegona y mentona.-



MEZCLA DE M. ARVENSIS CON PEPERINA

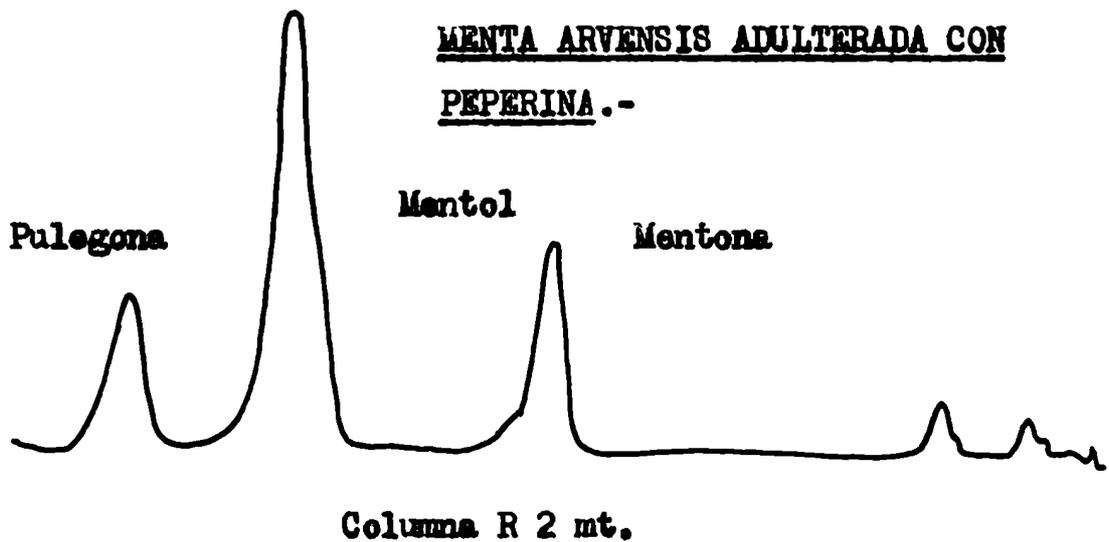
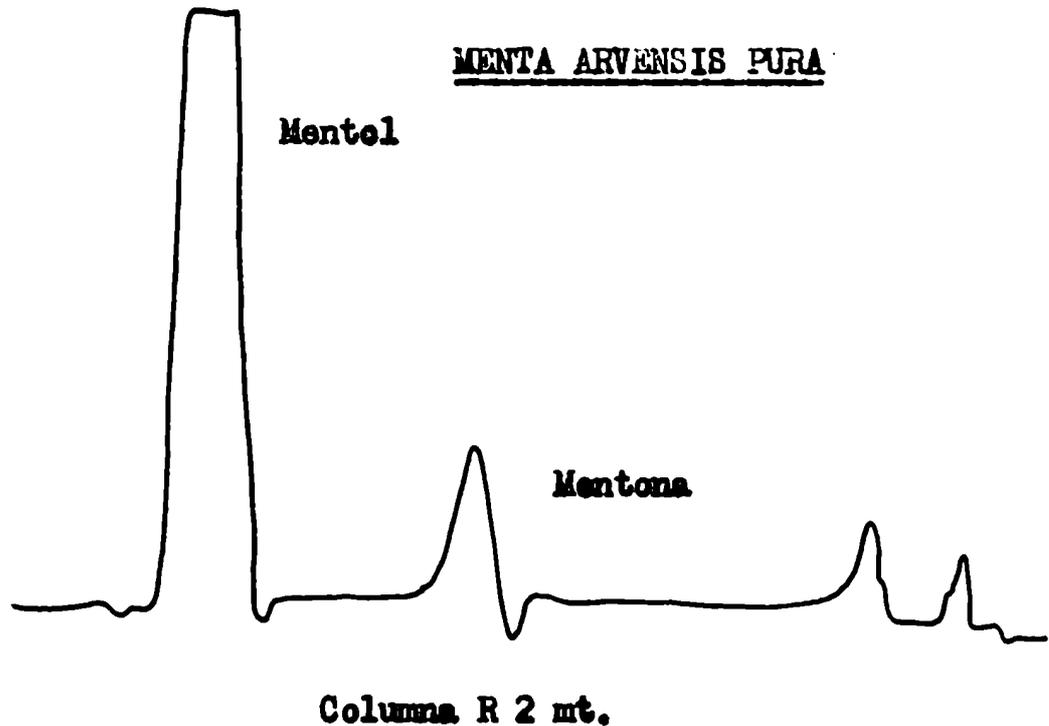
continuando con las mezclas de aceites esenciales tomamos el correspondiente a la Menta Arvensis al cual incorporamos 20% de esencia de Peperina. Primeramente fué ensayado con columna R y el resultado muestra un componente con mayor tiempo de retención que el Mentol (pulegona) que no había aparecido en el cromatograma correspondiente a la menta japonesa.-



Columna: R 2 mt. Temperatura: 195°C Sensibilidad: 1
Gas: N₂ Presión 7 psi Flujo: 16,5 ml/min. m: 10 nl

A los efectos de extraer una comparación inmediata se colocan a continuación los dos cromatogramas: uno correspondiente a la Menta Arvensis Pura y otro a la misma Menta adulterada con Peperina; puede observarse inmediatamente el pico de la pullegona que determina la adulteración.-

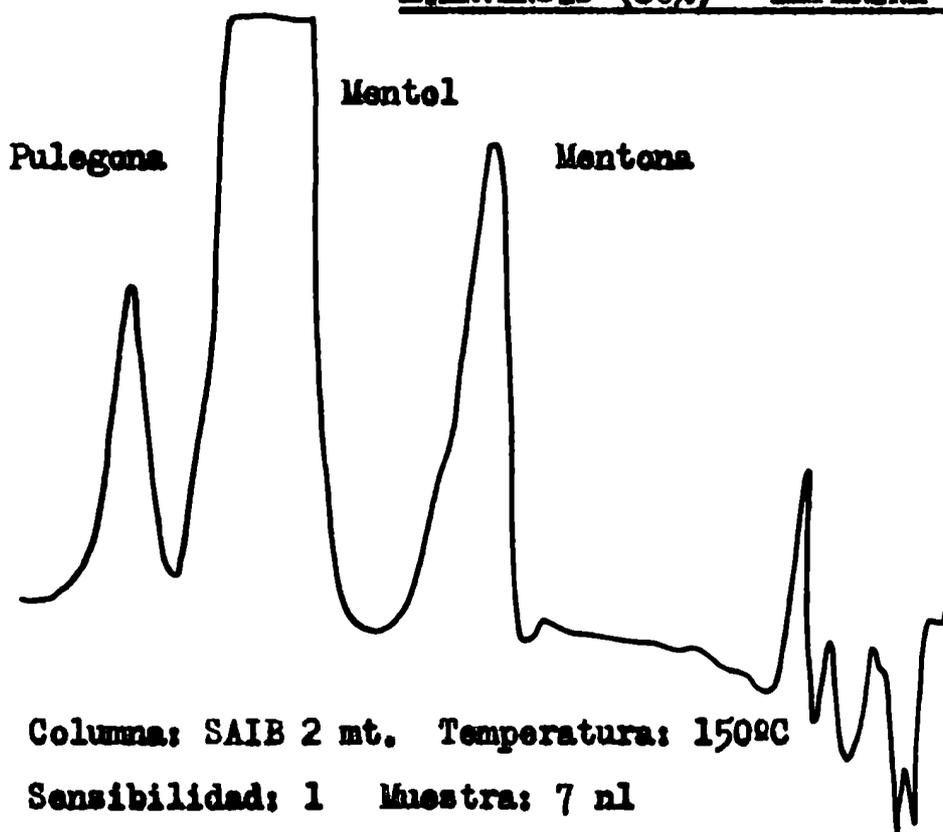
Estudio comparativo de los Cromatogramas correspondientes a la Menta Arvensis Pura y a la mezcla de ésta con Peperina.-



Las experiencias fueron realizadas en condiciones similares.-

MEZCLA DE MENTA ARVENSIS CON PEPERINA

Al mezclar la menta japonesa con peperina era previsible que apareciera como señal de la adulteración el pico de la pulegona que interviene en gran proporción en la composición de la peperina. Pudo comprobarse esta suposición tal como lo muestra el cromatograma correspondiente donde además se destaca el aumento correspon-

M. ARVENSIS (80%) - PEPERINA (20%)

Columna: SAIB 2 mt. Temperatura: 150°C

Sensibilidad: 1 Muestra: 7 ml

Gas: N₂ Presión: 2,5 psi Flujo: 16.2 ml/min.-

diente al área de la Mentona debido a su participación común en las dos muestras mezcladas. Es un ejemplo típico de cómo puede aplicarse la Cromatografía en Fase Gaseosa al estudio de las adulteraciones de los aceites esenciales con sus reconocidas ventajas:

Mínima muestra - Exactitud - Rapidez.-

ESENCIA DE M. ARVENSIS PARC. DESMENTOLIZADA.-

Aplicando la técnica cromatográfica en fase gaseosa al estudio del aceite esencial de Menta Arvensis parcialmente desmentolizado en la industria, obtuvimos un resultado lógico.-

La M. Arvensis contiene aproximadamente 80% de Mentol el cual se separa por enfriamiento quedando un aceite parcialmente desmentolizado. La proporción de Mentol baja generalmente de 80% a 40-50% en el aceite.-

En el cromatograma correspondiente pueden observarse varias conclusiones siendo sin duda la más importante la correspondiente a la variación de la relación: Area de Mentol/Area de Mentona.-

En efecto, habíamos determinado en todas las muestras ensayadas de M. Arvensis de Misiones y de Mendoza que el pico de mentol era mucho mayor que el de la mentona y que la relación de sus áreas era superior al valor correspondiente en la M. Piperita;

$$\text{Ac. Es. M. Arvensis : } \frac{\text{Area de Mentol}}{\text{Area de Mentona}} : 7,5 \text{ a } 8$$

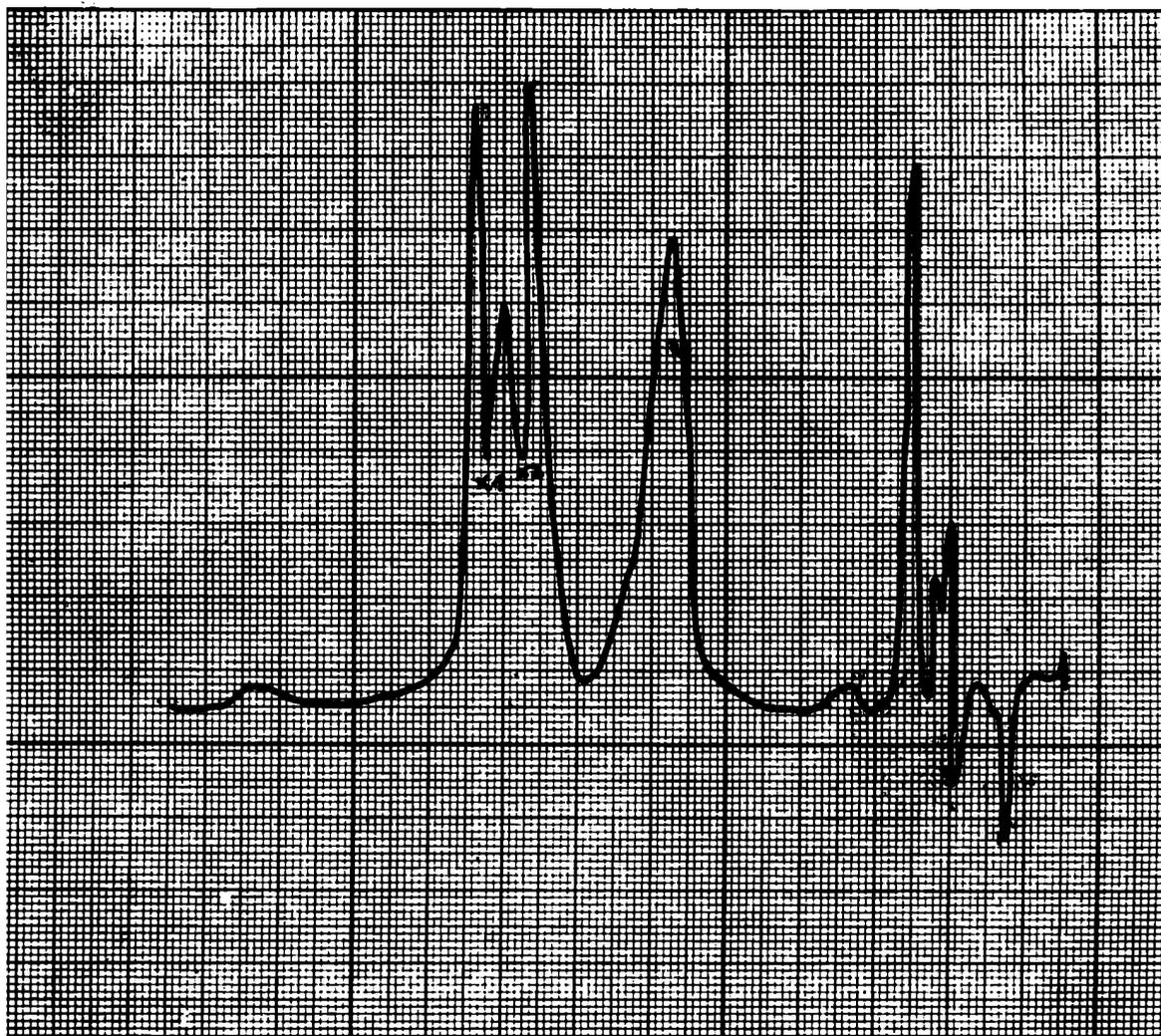
al desmentolizar el aceite crece proporcionalmente la concentración de mentona (y de los restantes componentes) estimándose en el cromatograma el siguiente valor:

$$\text{M. Arv. Desmentolizada : } \frac{\text{Area de Mentol}}{\text{Area de Mentona}} : 4 \text{ a } 4,5$$

que resulta satisfactoria para demostrar la diferencia.-

Además puede distinguirse el pico de la piperitona, Temp. de Eb: 232-234°C), cetona que aparece después del mentol.-

Aceite esencial de Menta Arvensis Desmentelizado



Columna SAIB Temperatura: 150°C Sensibilidad: 1
Gas: N2 Presión: 5 psi Flujo: 21.5 ml/min.
muestra: 6 ul Columna habitual de 2 mts.

CONCLUSIONES

El trabajo experimental realizado aplicando la Cromatografía Gas-Líquido, conjuntamente con la Espectrofotometría en el Ultravioleta y las determinaciones físicas y químicas del análisis corriente a aceites esenciales de Mentas de distintas especies, a saber: M.Piperita, M.Arvensis, M.Pulegium, M.Viridis y Bystropogon mollis o Peperina, provenientes de cultivos de distintas zonas de país así como de sus mezclas, ha permitido obtener algunas conclusiones interesantes que se enumeran a continuación:

1) Los cromatogramas obtenidos, por Cromatografía Gas Líquido empleando columnas en las que la fase fija fué SAIB ó UCON-550-x en las condiciones detalladas en la Sección correspondiente de esta Tesis, constituyen evidentemente "Tarjetas de Identificación" ó "Esquemas de Identificación" de los aceites esenciales puros, registrándose netamente la presencia y proporción relativa de los componentes principales y característicos.-

Tanto es así que permite distinguir un aceite bruto de otro refinado en el que se eliminan principalmente Hidrocarburos Terpénicos con la consiguiente disminución de los picos correspondientes en el cromatograma. También se pone en evidencia la presencia de Mentofurano en aquellos aceites que lo contienen.-

En cuanto a la calidad, lo que se desprende del examen físico químico y organoléptico, permite afirmar que la zona de Mendoza es propicia para obtener las características organolépticas adecuadas de la M.Piperita mientras que la zona de Misiones asegura para la M.Arvensis un rendimiento de Mentol de importancia industrial.-

BIBLIOGRAFIA.-

- (1) MONTES, ADOLFO L.: "Analítica de los Productos Aromáticos", 2, INTA, Buenos Aires (1961)
- (2) VIDELA, GERARDO: "La Cromatografía en Fase Vapor", Act. Tec. Cient. 51, XII, nº24, Buenos Aires, (1961)
- (3) VIDELA, Gerardo : Publicación citada, 52
- (4) LOHMAN, FRED.H.: Rev. Soap and Chemical Specialties, 57 (1959)
- (5) DAL NOGARES - BENNETT EUGENE: An. Ch. vol 30 1157 June (1958)
- (6) KEULEMANS, A.I.M.: "Gas Chromatography, 2ª Ed. 16, R.P.Corp. Nueva York (1959) (1953)
- (6) GARCIA ARAEZ H.: "Esencias Naturales" 225, Aguilar SA Madrid
- (7) FESTER GUSTAVO A. Y MARTINUZZI ENZO A.: "Esencias Volátiles Argentinas", 2, Imp. de la Univ. del Litoral, Santa Fe (1955)
- (8) FESTER G.A. Y MARTINUZZI E.A.: Obra citada, 142
- (9) " " " " " ; " " 142
- (10) " " " " " ; " " 143
- (11) MONTES, ADOLFO L.: Obra citada, 271.-
- (12) GUENTHER, ERNEST : "The Essential Oils", vol. III, 633, D.Van Nostrand Co, N. York (1949)
- (13) GARCIA ARAEZ, H.: Obra citada, 245
- (14) FESTER G.A. Y MARTINUZZI E.A.: Obra citada, 144.-
- (14b) GUENTHER, ERNEST : Obra citada, Vol III
- (14c) GUENTHER, ERNEST : " " Vol III
- (15) GARCIA ARAEZ, H.: Obra citada, 251
- (16) FESTER G.A. Y MARTINUZZI E.A.: Obra citada, 1.-
- (17) " " " " " " 3.-
- (17b) REITSEMA ROBERT H.: Journal of Am.Ph.Ass. vol XLIII nº7 (1954)

- (18) GUENTHER, ERNEST ; Obra citada, 634.-
- (19) MONTES ADOLFO L.: Obra citada, 61/3
- (20) FESTER G.A. Y MARTINUZZI E.A., Obra citada 23.-
- (21) MONTES, ADOLFO L.: Obra citada, 65
- (22) MONTES, ADOLFO L.: Obra citada, 73

INDICE

APLICACION DE LA CROMATOGRAFIA GASEOSA EN EL ESTUDIO DE ACEITES ESENCIALES

Cromatografía, Generalidades.....	1
Cromatografía Gaseosa	2
" " Aplicaciones	6
Aplicación y técnica para el control de una sustancia..	8
Cromatogramas: Definiciones e interpretación	11

LOS ACEITES ESENCIALES DE MENTA EN LA INDUSTRIA

AROMATICA NACIONAL

Antecedentes.....	15
Panorama actual	17
Menta Piperita, características	18
" " cultivo	21
" " destilación	22
" " composición	24
Menta Arvensis	26
Menta Viridis (Hierbabuena)	30
Menta Pulegium	32
Peperina	34
Componentes principales de las Mentas	36
Clasificación según la cetona predominante	37

PARTE EXPERIMENTAL

Plan de Trabajo	40
Detalle de las muestras utilizadas	41
Aparato utilizado y condiciones de trabajo	44
Representación de los cromatogramas obtenidos	47
Características analíticas de las muestras	49

ESTUDIO DE LOS CROMATOGRAMAS OBTENIDOS:

Menta Piperita, Mendoza	51
" " San Luis	58
Menta Arvensis, Mendoza	60
" " Misiones	61
Menta Viridis, Mendoza	64
Cálculos de Tiempos y Volúmenes de Retención	67
Menta Pulegium	69
Peperina	70

ESPECTROFOTOMETRIA - ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA

Aplicación al estudio de Aceites esenciales ;	73
Tablas de valores obtenidos	75
Curvas de Absorción en el Ultravioleta	79

CROMATOGRAFIA GASEOSA - APLICACION AL ESTUDIO DE MEZCLAS DE MENTAS

Interpretación de los Cromatogramas de:

Mezcla de M.Piperita con M.Viridis	83
" " " " M.Pulegium	85
" " " " Peperina	88
" " M.Arvensis con Peperina	92

Estudio del aceite esencial de Menta Arvensis par- cialmente desmentolizado	95
--	----

Conclusiones	96
Bibliografía	98