

Sartenejas, 21 Noviembre 1996.

OBSERVACIONES EXPERIMENTALES.

Parte I. Destilación en corriente de vapor.

- Se pesaron 15 gramos de comino en polvo y se colocaron en el balón de arrastre con agua hasta un tercio de su volumen.
- Se mantuvo un calentamiento constante con mechero en el balón generador, la destilación comenzó a 94 oC. Esta temperatura se mantuvo constante durante todo el proceso. También se sometía el balón de arrastre a calentamientos breves para fomentar el despojamiento del aceite por parte del vapor.
- Luego de recoger 50 ml aproximadamente fué necesario agregar mas agua al balón generador, para asegurar la producción de vapor y evitar que se detuviera la destilación, se había evaporado mas de la mitad del agua que se tenía originalmente.
- Se recogieron 125 ml de destilado. Este fué sometido a extracción con cloroformo (en vez de diclorometano). Se realizaron dos extracciones, utilizando 10 ml de cloroformo cada vez.
- Los extractos clorofórmicos obtenidos se colocaron en un erlenmeyer. Estos extractos corresponden a la fase orgánica (capa inferior), dicha fase contiene el aceite con el solvente.
- El erlenmeyer se colocó en una estufa calentada con vapor de agua. La finalidad era eliminar el solvente (cloroformo) y obtener el aceite de comino.
- Se observó que había agua condensada en las paredes del erlenmeyer, la cual caía nuevamente al fondo del erlenmeyer. Esto indica que durante la extracción parte de la fase acuosa se recogió junto con la orgánica, por tanto éste metodo de calentamiento indirecto no hará que el agua se evapore. Sin embargo se observaban las gotas de aceite disueltas en el agua, con un color amarillento y un olor penetrante a comino. Esta muestra se guardó tapada durante una semana.

Parte II. Condensación con derivados de amoníaco, obtención de semicarbazona.

- Se disolvieron 0,2 g de cloruro de semicarbazida y 3 g de acetato de sodio anhidro en 2 ml de agua, luego se añadieron 3 ml de etanol. Esta solución de aspecto transparente, presentaba unos filamentos blandos pertenecientes al acetato.
- Esta solución se agregó al aceite cuyos componentes se quería determinar, la muestra de aceite de comino obtenida hace una semana se evaporó y se empleó aceite comercial.
- La mezcla obtenida se calentó en un baño de vapor hasta que se disolvieron completamente los filamentos, tenía un aspecto lechoso.
- Se colocó en un baño de hielo y se observó la formación de unos cristales de aspecto grumoso y color blanco.
- Los cristales obtenidos se sometieron a una filtración al vacío. Luego se secaron en la estufa. Se notó la presencia de cristales de color blanco y otros de color amarillo en menor cantidad.

– Se llenó un tubo capilar con cristales blancos y otro con los cristales amarillos. Las muestras presentaron puntos de fusión diferentes: P.f (cristales blancos) = 200 oC.

P.f (cristales amarillos) = 210 oC.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La primera parte de la experiencia consistió en la obtención del aceite esencial de la semilla de comino mediante arrastre con vapor de agua. Se obtuvo que la destilación se realizó a una temperatura constante de 94 oC. Aunque se recogieron 125 ml de destilado (aceite y agua), luego de las extracciones y la evaporación del solvente, sólo se obtuvo una gota de aceite, de color amarillento y olor muy penetrante a comino. Esta muestra se evaporó al cabo de una semana, por tanto fue necesario utilizar aceite comercial para la segunda parte.

En la segunda parte se hizo reaccionar el aceite con el cloruro de semicarbazida, se obtuvieron dos tipos de semicarbazonas: cristales de color amarillo y otros de color blanco mucho mas abundantes.

La determinación de los puntos de fusión permitió remitirse a la bibliografía e identificar los componentes del aceite utilizado, los cuales pueden ser un aldehído o una cetona. Los resultados fueron los siguientes:

Cristales amarillos: punto de fusión 210 oC. Este punto de fusión corresponde a la semicarbazona (sólida) obtenida tanto a partir del 3 cloro 4 hidrox benzaldehído ($C_7H_5ClO_2$; PM=156,5) como de la 2 hidrox acetofenona ($C_8H_8O_2$; PM= 136).

Cristales blancos: punto de fusión 200 oC. Este punto de fusión corresponde a la semicarbazona proveniente del 3 metoxi 1 naftaldehído ($C_{11}H_8O_2$; PM= 172).

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

La destilación del aceite de comino mediante arrastre con vapor se llevó a cabo a una temperatura constante de 94 oC. Esto ocurre siempre y cuando exista al menos algo de cada uno de los componentes. La mezcla que destila consistía en aceite de comino y vapor de agua. En una mezcla de dos líquidos insolubles entre sí, cada líquido ejerce su propia tensión de vapor característica, independientemente de la del otro. La tensión de vapor total se calcula con la suma de las tensiones de vapor de cada uno de los componentes a una misma temperatura. El punto de ebullición de la mezcla es aquella temperatura en la que la tensión de vapor total es igual a presión atmosférica. Esta temperatura será mas baja que los puntos de ebullición que pudiesen tener el aceite o el agua por separado. Esto es una gran ventaja porque la mayoría de los compuestos orgánicos tienen puntos de ebullición altos, y para hacer que destilen es necesario invertir mucha energía, inclusive llegando a riesgos operativos (a nivel industrial). Todo esto puede evitarse utilizando la ventaja que el punto de ebullición de la mezcla es menor y hacer que el compuesto de interés (aceite), codestile con el agua a presión atmosférica con una temperatura inferior a los 100 OC y en una cantidad suficientemente grande para ser destilados con cierta rapidez. Esto se debe a que el peso molecular del aceite es elevado con respecto al del agua.

Luego de hacer las extracciones correspondientes para separar el aceite del agua, la cantidad de extracto obtenida fué muy pequeña en comparación con la cantidad de destilado que se recogió. Esto puede haber sucedido porque el comino utilizado estaba en forma de un polvo muy fino, el cual había sido sometido a un proceso de secado industrial, por lo que se presume que la cantidad de aceite que puede extraerse del mismo es muy poca en comparación con la que hubiese podido extraerse si se utilizan las semillas previamente pulverizadas, que contienen una mayor cantidad de aceite.

Los aceites esenciales pueden dividirse en dos grupos, de acuerdo a los elementos que los componen: aquellos que contienen sólo hidrógeno y carbono; y los que tienen carbono, hidrógeno y oxígeno. Se han hallado

alcoholes, aldehídos, cetonas, y ésteres, compuestos saturados y no saturados, alifáticos y aromáticos, fenoles, lactonas, óxidos, éteres fenólicos, etc, como componentes de estos aceites. Para poder identificar algunos de estos componentes se ha utilizado la técnica de condensación con derivados de amoníaco, y a través de la determinación del punto de fusión del producto cristalino obtenido, se identifica el compuesto desconocido. Tal es el caso de la reacción del aceite comercial con cloruro de semicarbazida utilizando los solventes adecuados para permitir la cristalización del producto (semicarbazona). La formación de una semicarbazona puede provenir tanto de un aldehído, como de una cetona junto a una semicarbazida. Se obtuvieron cristales de semicarbazona de dos tipos, unos amarillos y otros de color blanco, más abundantes. Según su punto de fusión (210 °C), los cristales amarillos pueden corresponder a dos compuestos: el 3 cloro 4 hidroxibenzaldehído (PM= 156,5), o a la 2 hidroxiacetofenona (PM=136). Mientras que los cristales blancos, cuyo punto de fusión corresponde a 200 °C, provienen del 3 metoxi 1 naftaldehído (PM= 172). El aceite utilizado estaba compuesto en su mayoría por el 3 metoxi 1 naftaldehído y con una poca cantidad de los otros compuestos mencionados, en cualquier caso se observa que estos aldehídos tienen pesos moleculares mucho más elevados que el agua. Además el aceite utilizado era en realidad una mezcla, no ocurrió una separación total de los aceites que integraban dicha mezcla puesto que se formaron cristales de características diferentes en cuanto a forma, color, y puntos de fusión. Sin embargo es de notar que por tratarse de una mezcla, al momento de determinar el punto de fusión de cada muestra, no puede asegurarse la pureza de la misma, por tanto es posible que la temperatura de fusión obtenida para cada tipo de cristales sea ligeramente menor a la verdadera.

CONCLUSIONES.

- La destilación por arrastre de vapor permite que aquellos compuestos orgánicos, (como el aceite esencial del comino) que tienen puntos de ebullición altos, codestilen con el agua a una temperatura mucho menor a los 100 °C, y en una cantidad suficiente como para que el proceso sea rápido.
- A pesar de haber recogido suficiente destilado y usado un buen solvente en la extracción (cloroformo) la cantidad de aceite de comino obtenida fue de unas cuantas gotas solamente. Puede deberse a que el comino en polvo utilizado ha sido sometido a un proceso de secado industrial donde es despojado de todo resto de humedad, probablemente el utilizar semillas previamente molidas, pero sin secar permita extraer más aceite de las mismas.
- La reacción del aceite con el cloruro de semicarbazida, usando los solventes apropiados produjo la formación de cristales (semicarbazona). Dicha reacción solo se produce ante la presencia de aldehídos o cetonas, los cuales conjuntamente con los alcoholes, compuestos saturados, insaturados, aromáticos y alifáticos, forman parte de los aceites esenciales que se extraen de organismos vegetales y tienen aplicaciones diversas en la industria.
- Mediante la determinación de los puntos de fusión de los cristales obtenidos y remitiéndose a la bibliografía pudieron identificarse los compuestos carbonílicos presentes en aceite utilizado. El componente mayoritario es el 3 metoxi 1 naftaldehído (cristales de semicarbazona de color blanco, p.f. 200 °C). Sin embargo la presencia de otros cristales de color amarillo demostró que se trataba de una mezcla de aceites; según el punto de fusión de estos (210 °C), el otro componente presente puede ser el 3 cloro 4 hidroxibenzaldehído o la 2 hidroxiacetofenona. Sin embargo por tratarse de una mezcla donde no pudo lograrse una separación completa de ambos componentes, las muestras de semicarbazona no se encontraban completamente puras, aunque se hizo lo posible por apartar unos cristales de los otros; por tanto los puntos de fusión obtenidos podrían ser ligeramente menores a los verdaderos.

RECOMENDACIONES.

- Llenar con abundante agua el balón generador de vapor, y cuidar que no se evapore toda el agua, a fin de asegurar la producción continua de vapor y que el proceso de destilación no se detenga.
- Calentar con cierta regularidad el balón de arrastre para fomentar la producción de burbujas y el mayor despojamiento del aceite por parte del vapor de agua en el seno de la mezcla. Colocar lana de

vidrio en las conexiones para evitar la condensación del aceite y el posible taponamiento de los conductos, lo que provocaría un aumento de la presión en el sistema y un posible estallido, con la consecuente pérdida de muestra.

- Utilizar semillas de comino bien trituradas, de las cuales se supone que podrá extraerse mucho más aceite, en vez de usar el comino en polvo que ha sido sometido a un proceso de secado industrial donde se ha despojado de la humedad y posiblemente de la mayor parte de su aceite esencial.
- Cuidar que sea eliminada toda el agua luego de realizar la extracción, ya que mediante calentamiento indirecto se evapora el solvente (cloroformo) pero el agua sigue mezclada con el aceite, debe separarse por otro método.
- Luego de realizar la condensación con cloruro de semicarbazida y fomentar la formación de los cristales, debe secarse muy bien la muestra para poder hallar el punto de fusión de la misma. La presencia de agua hace que la temperatura de fusión sea inferior a la verdadera, lo que provoca una identificación incorrecta del compuesto carbonílico del cual se ha originado.

BIBLIOGRAFÍA.

- CRC Press, The Chemical Rubber; Handbook of tables for organic compound identification; 3a edición; Noviembre 1972; Cleveland, Ohio.
- Guía de Laboratorio de Orgánica QM-2487 (Ingenieros), División de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Química, vigencia desde 1976.
- Morrison y Boyd, Química Orgánica, quinta edición, 1990, editorial Addison-Wesley Iberoamericana.