

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

EXTRACCION DE ACEITE ESENCIAL.

D E

MENTA A PARTIR DEL TORONJIL.

(SATUREJA MEXICANA)

T E S I S.

que para su exámen profesional de

I N G E N I E R O Q U I M I C O .

p r e s e n t a

ALBERTO LEYVA HERNANDEZ.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978

LAB. U.C. 256 248

FECHA _____

PROF. _____

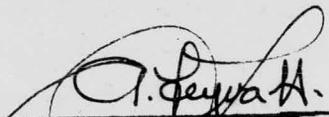


JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE.

| | |
|--------------------|---------------------------|
| PRESIDENTE PROFR. | JULIO TERAN ZAVALA. |
| VOCAL: PROFR. | ANTONIO REYES CHUMACERO. |
| SECRETARIA PROFRA. | SOCORRO SALAS TAVARES. |
| 1er. SUPL. PROFR. | ROLANDO BARRON RUIZ. |
| 2do. SUPL. PROFRA. | MARGARITA GONZALEZ TERAN. |

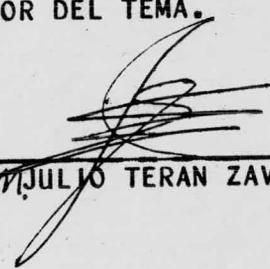
EL TEMA EN SU PARTE EXPERIMENTAL SE DESARROLLO EN EL LOCAL UBICADO EN: PEDRO ASENCIO No. 13 CHILPANCINGO, GRO.

SUSTENTANTE:



ALBERTO LEYVA HERNANDEZ

ASESOR DEL TEMA.



QUINTA JULIO TERAN ZAVALA.

Con amor a mis padres,
esposa e hijos.

A mis maestros, compañeros
y amigos con estimación y
gratitud.

C O N T E N I D O.

- I.- INTRODUCCION.
- II.- GENERALIDADES.
 - 2.1.- Descripción de las Mentas Industriales.
 - 2.1 1 Mentas Piperitas
 - 2.1 2 Mentas Arvensis (Japonesas)
 - 2.1 3 Condiciones de Cultivo de las Mentas.
 - 2.1 4 Posibles Regiones Productoras de México.
 - 2.2.- Aceites Esenciales de Menta.
 - 2.2 1 Generalidades de Aceites Esenciales
 - 2.2 2 Descripción de los aceite esenciales de Menta.
 - 2.2.3 Composición de los principales Aceites Esenciales de Menta.
 - 2.2 4 Propiedades Físicas de las Esencias de Menta.
 - 2.3.- Mentol.
 - 2.3 1 Características generales del Mentol.
 - 2.3 2 Mentol Sintético.

2.4 Obtención de los Aceites Esenciales de Menta.

III.- ESTUDIO DE MERCADO DE MENTOL Y ACEITES ESENCIALES DE MENTA EN MEXICO.

3.1 Mercado de Mentol en México.

3.2 Mercado de los Aceites Esenciales de Menta Menta Piperita Cruda y Menta Arvensis en México.

IV.- MATERIALES Y METODOS.

4.1 Materiales

4.11 Materiales para obtener aceite.

4.12 Materiales para el análisis del Aceite de Torongil.

4.2 Métodos.

4.21 Método de obtención de Aceite Esencial de Toronjil.

4.22 Métodos de Análisis de Aceites Esenciales de Menta.

4.22.1 Análisis de sus principales Propiedades Físicas.

a) Peso Específico

b) Poder rotatorio

c) Índice de refracción.

4.22 2 Análisis químico de un aceite esen
cial de Menta.

- a) Determinación de ésteres totales
- b) Determinación de Mentol total.
- c) Determinación de Mentol libre.
- d) Determinación de Cetonas.

V.- RESULTADOS DE LA FASE EXPERIMENTAL.

5.1 Resultados obtenidos de la extracción por solvente.

5.2 Resultados obtenidos de la extracción por arrastre de vapor.

5.3 Resultados del análisis del aceite esencial de Toronjil.

5.4 Tabla comparativa de propiedades de las principales mentas comerciales con el - Toronjil.

VI.- ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA EXTRACTORA DE ACEITE ESENCIAL DE TORONJIL.

6.1 Cálculo del destilador.

6.2 Cálculo del calor perdido a través de las paredes aisladas del destilador.

6.3 Cálculo de la cantidad necesaria de vapor.

6.4 Cálculo de caldera.

6.5 Cálculo del condensador-enfriador.

VII.- CALCULO ECONOMICO DEL PROYECTO.

7.1 Costo de terrenos y edificios

7.2 Costo de equipo.

7.3 Gastos anuales de operación.

7.4 Valor de la producción anual.

7.5 Gastos fijos anuales.

7.6 Ganancia anual.

VIII.- CONCLUSIONES.

IX.- BIBLIOGRAFIA.

II.- GENERALIDADES .

En este capítulo haremos un brevísimo estudio de las mentas que actualmente se emplean en la industria, sus características y sus condiciones de cultivo, con el objeto de precisar, el tipo de plantas con las que competiría el toronjil y sus costosas condiciones de cultivos, que emplean tierras fértiles y planas que podrían en México ocuparse para otros cultivos. Además haremos un breve estudio de los diferentes aceites esenciales de menta y del mentol que son los productos finales, lo mismo que un estudio sobre como se obtienen actualmente -- los aceites esenciales de menta en el mundo.

2.1.- DESCRIPCION DE LAS MENTAS INDUSTRIALES.

Los aceites esenciales de menta se obtienen principalmente a partir de la Menta Piperita y de la Menta Arvensis. La Menta Piperita se caracteriza por tener olor y sabor muy agradable, y la menta Arvensis tiene un olor no tan agradable pero es muy rico en mentol.

2.1.1 Mentas Piperitas.- Son las mentas mas conocidas e explotadas que actualmente se cultivan;

su aceite esencial se emplea para aromatizar dulces, chicles, pastas dentífricas, medicamentos, etc., en general se pueden clasificar en dos variedades que son : La Vulgaris (menta negra) La Oficinalis (menta blanca), sin embargo lo común es clasificarlas según el lugar de donde proceden, por ejemplo: En general, las esencias inglesas son las más estimadas por su finura y potencia, las esencias francesas le siguen en calidad y las esencias italianas se caracterizan por su extraordinaria dulzura, las esencias que se producen en E.U. no son muy finas: Como puede verse las anteriores apreciaciones son generales y un tanto subjetivas pues actualmente en un mismo país las esencias tienen una gran cantidad de variedades y modificaciones.

2.1 2 Mentas Arvensis (Japonesas) Estas mentas Hace unos pocos años sólo se cultivaban en Japón y en China su olor es rancio y su sabor desagradable, sin embargo es de gran importancia por su alto contenido de mentol y son la fuente principal del mentol natural. En 1936 se introdujo en Brasil el cultivo de mentas japonesas y ha

adquirido gran desarrollo industrial, ya que actualmente es uno de los principales exportadores de mentol en el mundo. La *Menta Arvensis* tiene varias especies de las cuales las principales son: Aumaru, La Akayanogi y la Aoyanogi, la primera variedad produce de 25 a 70 kgs./ha.

21.3 Condiciones de cultivo de las Mentas.- Para que puedan cultivarse adecuadamente las mentas - que actualmente se explotan para extraer mentol y aceites esenciales de menta y obtener buenos rendimientos se deben de tener en cuenta los siguientes factores: Suelo, Clima, Vientos, Cantidad de agua, Temperatura, etc. Describiremos previamente estas condiciones.

SUELO.- Las mentas se adaptan a diferentes tipos de suelo pero en general sólo se obtienen buenos resultados en terrenos apropiados para el cultivo de cereales y papas. Los mejores suelos para este cultivo son aquellos muy húmedos y de tipo orgánico, los suelos de tipo mineral que pueden adaptarse a este cultivo son: el migajón limoso y las tierras francas.

CLIMA.- El clima más adecuado para el cultivo de

las mentas es templado.

Heladas, Vientos y Altura.- Las heladas afectan mucho los cultivos de menta, a cero grados centígrados sequema el follaje. Los vientos fuertes acaban con los plantíos, por lo que hay que proteger con cortinas de árboles; respecto a la altura se pueden cultivar desde el nivel del mar hasta 2,200 mts., con la diferencia de que en los lugares altos, es mayor el contenido de mentol en el aceite pero en los lugares bajos el contenido de aceite en la planta es menor.

21.4 Posibles regiones productoras de México.- Según lo descrito anteriormente para el cultivo de las mentas los lugares adecuados para su cultivo en la República Mexicana, son ciertas regiones de los estados de Veracruz, Guerrero, Chiapas, Tabasco, Tamaulipas, Oaxaca, Nayarit Sinaloa y Michoacán. Sin embargo a pesar de que se han hecho cultivos experimentales en diversos lugares han fracasado y las tierras dedicadas a dichos cultivos se han dedicado al cultivo de cereales principalmente maíz.

2.2.- ACEITES ESENCIALES DE MENTA.

2.21 Generalidades de aceites esenciales.- Los aceites esenciales se encuentran en muchas y di

ferentes plantas. Estos aceites se distinguen de los aceites grasos o fijos por el hecho de ser volátiles y poder separarse de la planta por medio de una corriente de vapor sin cambio importante en su composición, en la mayor parte de los casos.

No todas las plantas olorosas deben su aroma a los aceites esenciales, pero, en general las plantas que son aromáticas contienen estos aceites.

La mayoría de los aceites esenciales son mezclas complejas de compuesto orgánicos y su valor depende, generalmente, de la presencia de uno o más de éstos compuestos importantes que les dan propiedades características. (8)

Muchos aceites esenciales poseen propiedades terapéuticas y se usan mucho en medicina, pero pueden tener otras aplicaciones importantes, por ejemplo; industriales proporcionando olor y sabor agradable a algunos productos como: Perfumes, Jabones, Artículos de tocador, confitería, alimentos, etc.

En ciertas ocasiones interesa aislar de las esencias naturales, mediante tratamientos algo más complicados aquellos componentes que como el geraniol, citral, linalol, mentol, etc., presentan características acen-

tuadas de la esencia natural. Son compuestos aislados o definidos que se utilizan como materias para la preparación de otras especies químicas, difíciles de preparar por otro camino. Por mezcla de esencias naturales y estos compuestos se obtienen perfumes concentrados denominados composiciones o esencias artificiales que reproducen con mayor o menor acierto la fantasía y gusto del perfumista o de algún olor o aroma natural. Estas composiciones son de dos tipos: las totalmente acabadas y listas para su empleo y las no terminadas o bases, que se usan dentro del complicado conjunto de la composición total.

Los aceites esenciales se encuentran en varias partes de las plantas. En las rosas sólo se encuentran en las flores; en el naranjo y en el limón, la flor y el fruto contienen el aceite aunque en diferente proporción; en las mentas se encuentra en la porción aérea, en la valeriana sólo se encuentra en la raíz, el aceite de cedro se encuentra en la madera y, en algunos casos, el aceite, esencial no existe como tal en la planta pero se produce por medio de reacciones, en determinados compuestos, cuando el material picado es macerado. Como ejemplos de estos aceites tenemos el de abedul y gualteria.

2.22 Descripción de los Aceites Esenciales de Menta.

En general los aceites esenciales de menta son de color amarillento, amarillo verdoso o incoloro, de olor agradable y fresco parecido al mentol y sabor también fresco, aunque variable, según la procedencia. Los olores más finos y agradables corresponden a las, esencias inglesas, francesas, e italianas, luego vienen los productos americanos, cuya menor calidad se debe a la falta de selección y, por último, las japonesas, que tienen un olor inicial a pescado. Su olor y su sabor no proceden únicamente del mentol sino también de sus otros componentes, más o menos peculiares de cada variedad, por ejemplo, su gusto áspero proviene de la mentona componente muy abundante en las flores de tal manera que al contrario de lo creído usualmente, los mejores aromas se obtienen destilando hojas, exclusivamente. Se debe también a la mentona el sabor amargo característico de las esencias procedentes de las hojas caídas, que llegan a tener un 34% de mentona, debido a la oxidación que sufre el mentol en estas condiciones (2) (4)

Los principales constituyentes del aceite esencial de menta son: mentol, acetato de mentilo, isovaleniarato de mentilo, mentona, cineol y pequeñas cantidades de -

de distintos terpenos.

Los adulterantes más usados para este aceite esencial son, además de los diluyentes: aceite de menta japonesa dementolizado, aceite esencial de poleo más o menos hidrogenado, alcanfor y esencia de cedro.

2.23 Composición de los principales aceites de Menta. Comúnmente en todos los aceites esenciales de menta, se encuentran como componentes principales: mentol, mentona (que en japonés se encuentra en la forma iso) y ésteres de mentilo (acetato e isovalerianato) Además de pequeñas cantidades de pineno, felandreno y limoleno. (5)

En las esencias francesas y americanas se encuentran los aldehídos etílico e isovalerianico y el cineol; en la francesa sólo el acetato de amilo y en la americana sólo hay 1% de meomentol junto a etil - n - amil - carbinol, un hexanol y mentofurano. (5)

El acetato de isometilo tiene un p.e. = 142°C y PE = 0.857.

El etil-n-amil-carbinol tiene p.e. = $178 - 179^{\circ}\text{C}$ IR = 1,4277, PR = $+ 6^{\circ}17'$. El mentofurano que a veces se encuentra en la planta hasta en un 10% desapareciendo conforme se forma el mentol tiene p.e. = 80°C .

P.E. = 0972 ; P.R. = + 92° IR = 1.4890 y color azul.

(5)

En la menta japonesa se encuentra el etil - n - amil - carbinol, una mentona, fenil acetato de hexenilo, canfeno, ácidos fórmico, acético, isovaleriánico, caproico, pelargónico, etc., cariofileno y furfural.

(5)

Las esencias brutas suelen contener, al menos las americanas, cierta cantidad de sulfuro de metilo, de olor desagradable, que se elimina por reactivación.

(5)

TABLA COMPARATIVA DE COMPOSICIONES DE LAS PRINCIPALES MENTAS COMERCIALES. (5)

| | <u>Francesa</u> | <u>Inglesa</u> | <u>Japonesa</u> | <u>EE.UU.</u> | |
|-----------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-------|
| | | | | Total Desmentol. | |
| % Mentol | 25-58 | 39-57 | 62-87 | 28-51 | 36-52 |
| % Esteres | 7-20 | 13-21 | 3-8 | 4-17 | 8-14 |
| % Mentona | 7-10 | 8-12 | --- | --- | 9-19 |

| | <u>Española</u> | <u>Italiana</u> | |
|-----------|-----------------|---------------------|-------|
| | | Corriente Italo - M | |
| % Mentol | 45-57 | 34-62 | 17-67 |
| % Esteres | 8-12 | 3-11 | 3-29 |
| % Mentona | 12-19 | 8-20 | 12-18 |

2.24 PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESENCIAS DE MENTA

Es importante la determinación de las constantes físicas de un aceite esencial, ya que nos da una idea de sus características las constantes que se determinan con mayor frecuencia son: Peso específico, poder rotatorio, índice de refracción y solubilidad en alcohol etílico de 70° (5)

| J A P O N | | | | | | | |
|-------------|----------------|--------------|--------------|----------------|--------------|---------------|--------------|
| | FRANCIA | INGLATERRA | ITALIA | DESMENTCLIZADA | E E U U. | ITALO MITCHAM | BRASILEÑA |
| PE. | 0.9-0.93 | 0.9-0.915 | 0.9-0.91 | 0.95-0.905 | 0.9-0.915 | 0.9 a 0.92 | 0.876-0.898 |
| P.R. | -5° a -18° | -23° a 33° | -26° a -42° | -24° a 36° | -18° a -35° | -12 a -26 | -29° a -43° |
| I R. | 1.461-1.469 | 1.46 a 1.464 | 1.46 - 1.464 | 1.46 - 1.465 | 1.462 -1.465 | 1.462-1.465 | 1.4577-1.469 |
| Solubilidad | 3.5 a 4.5 vol. | 3 a 4 vol. | 2 a 5 vol. | 5 vol. | 3 a 5 vol. | 3 a 5 vol. | ---- |

PE=Peso específico; PR=Rotación específica; IR=Índice de Refracción

La rotación específica del aceite es especialmente significativo ya que el aceite esta compuesto por sustancias ópticamente activas con propiedades organolépticas diferentes. Por ejemplo: el mentol levógiro tiene un sabor y olor mejor y más potente que el mentol dextrogiro, además el mentol natural es levógiro mientras que el sintético es racémico.

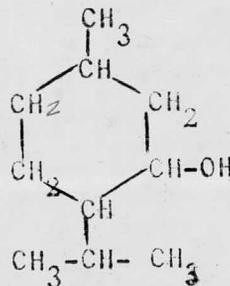
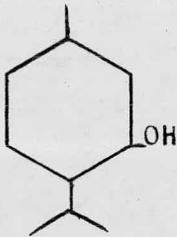
Además de las propiedades anteriores se analizan sus características de olor y sabor que son determinantes en su valor comercial.

2.3 MENTOL.

2.3.1 Características Generales del Mentol.

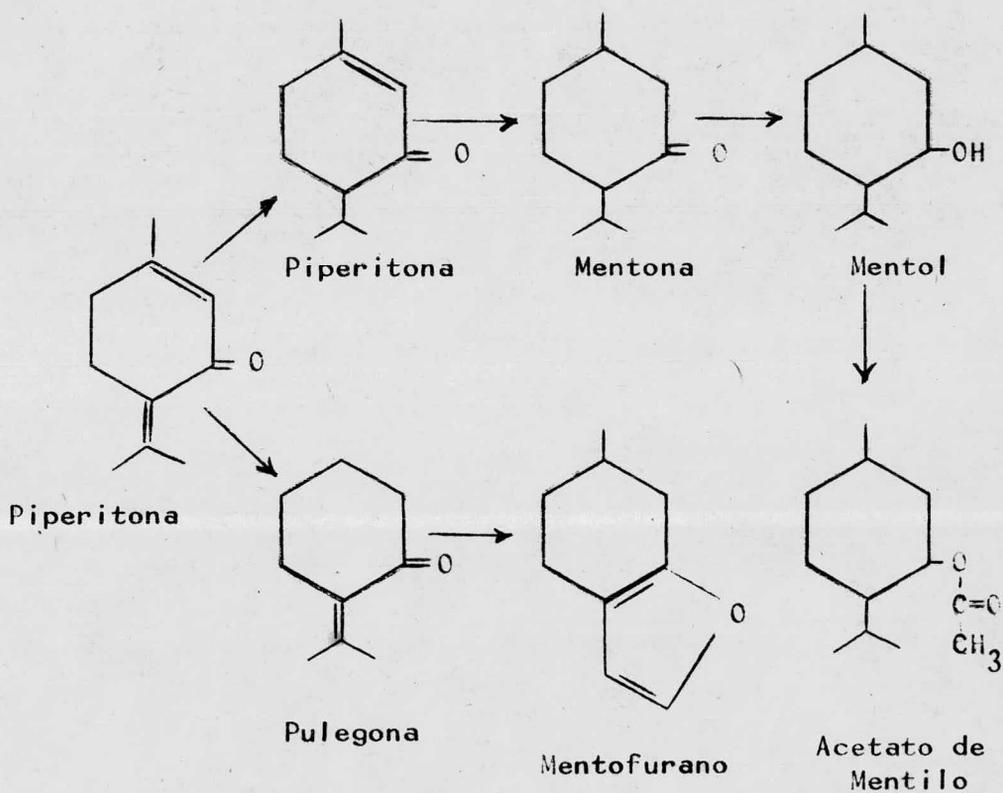
El mentol es el componente principal de los aceites esenciales de menta, debido a ésto, merece que se es tudie detenidamente en esta tésis.

El mentol también puede ser llamado alcohol metil--nafténico, alcohol isopropilnafténico, hexahidro timol, p-mentanol 3, etc. Su fórmula condensada es -- $C_{10}H_{20}O$ y desarrollada:



El mentol se presenta en forma de cristales incoloros transparentes, brillantes de forma hexagonal y en general aciculares, tiene olor agradable y sabor refrescante y picante. También puede presentarse como ma - sas fusionadas o como un polvo cristalino incoloro. (9)
Los componentes terpénicos de las esencias de menta sufren interconversiones que dan por resultado el mentol, esto ha sido estudiado extensamente por Reitsema,

(10) que propuso la secuencia hipotética que se desarrolla a continuación:



El mentol es un alcohol secundario, terpénico monocíclico saturado, que contiene tres carbonos asimétricos y que puede presentarse teóricamente en ocho formas, activa ópticamente, sin embargo, sólo se han identificado y aislado seis de ellas que son: l-mentol, d-mentol, l-neomentol, d-neomentol - l-isomentol y d-isomentol, las otras dos serían el l y d-neoisomentol (11)

Las propiedades físicas del mentol dependen del isómero que se trate. (12) Por ejemplo:

| Estereoisomero | p.f. (°C) | Rot. Esp. | p. Eb.(°C) |
|----------------|-----------|-----------|------------|
| l- mentol | 43.0 | - 50. 1 | 216 |
| d- Mentol | 43 | 49. 5 | 216 |
| l- neomentol | Líquido | - 19. 6 | 212 |
| d- neomentol | 17.0 | 19. 6 | 212 |
| l- isomentol | 80.5 | - 24. 1 | 218 |
| d- isomentol | 85.0 | 26.3 | 218 |

El mentol es muy soluble en alcohol, cloroformo y éter además es fácilmente soluble en ac. acético glacial y aceites fijos y volátiles.

2.3 2 Mentol Sintético

El mentol sintético es un líquido espeso, de olor a mentol, con densidad de 0.9052 a 20° C. A 10° C, se solidifica formando una masa cristalina. A diferencia del mentol natural, que es levórgico, el mentol sintético es racémico y su rotación específica es de - 2 a + 2. El olor y sabor del mentol sintético es semejante al natural (13)

Es de gran importancia hablar en éste tema de mentol sintético ya que nuestra esencia bruta tiene un gran contenido de mentona y podría ser de interés convertirla en mentol, mediante una reducción.

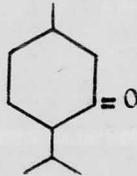
La primera síntesis del mentol se hizo en el siglo - pasado, sin embargo, aún no se ha perfeccionado un método mediante el cual se elabore un mentol que compita con el natural, el principal obstáculo para la aceptación del mentol sintético en la industria nacional, - son sus desventajas organolépticas. (14) Esta primera síntesis se realizó por reducción de la mentona con sodio metálico.

Se encuentra en la literatura una serie de experimentos cuyo fin es obtener mentol sintético, los más importantes utilizan como materia prima el timol mentona pulegona, piperitona y alfa pineno. Aquí describi-

remos a grandes rasgos solo como se obtiene mentol a partir de mentona.

La mentona es una cetona cuyo nombre sistemático es p - mentan - 3 - ona ó 1-metil- 4-isopropil - ciclohexano - 3 - ona. Es un líquido incoloro de olor parecido al de la menta piperita y de sabor semejante al mentol, se encuentra en diferentes aceites esenciales en diferentes proporciones, especialmente en el aceite esencial de menta.

La fórmula condensada de la mentona es $C_{10}H_{18}O$ y su fórmula estructural es la siguiente :



Siendo la mentona un producto relacionado químicamente con el mentol resulta por tanto una materia prima útil para una síntesis parcial.

El método seguido por Borisynk, (15) hidrógena catalíticamente el aceite de Menta Piperita transformando la mentona en mentol. La hidrogenación, se puede efectuar directamente en el aceite o sobre una solución, etanólica del mismo. El catalizador empleado fué óxido de níquel al 2 a 3% de concentración y se introdu-

jo hidrógeno a una velocidad de 8 a 10 l/h. el rendimiento obtenido con éste método fue de 63%.

Se pueden utilizar catalizadores como níquel Raney, cobalto Raney, níquel esponja y cromito de cobre.

Puede usarse como reductor hidruro de litio y, aluminio empleando como disolvente alcohol etílico y obtener un rendimiento de 71%. También puede usarse sodio metálico como reductor en una solución alcohólica de la esencia y poniendo el conjunto a ebullición y a reflujo.

2.4 OBTENCIÓN DE LOS ACEITES ESENCIALES DE MENTA.

Actualmente se practican tres métodos para obtener aceites esenciales de menta: el primero es el antiguo método de poner la planta en un alambique con agua y someterlo a ebullición destilando aceite y vapor, que posteriormente, se enfría y se separa, estos alambiques primitivos, a fuego directo, se cargan con 1000 kg, de plantas, durando la operación cinco- seis horas al cabo de las cuales se obtiene de 1% a 1.8% de esencia sobre planta seca y de 0.1% a 0.5% sobre planta húmeda. En Italia se usan alambiques de cobre estañado que cargan 500 kg. de planta y, en dos horas, producen 1.250 kg., aproximadamente de aceite esencial. (5)

El segundo método consiste en introducir vapor directo en grandes cubas de madera repletas de planta. Las cubas de madera tienen capacidad para dos toneladas o más y, normalmente, se tienen baterías de ellas conectadas a un generador de vapor. (5)

El método que podríamos considerar más moderno, es el que se emplea en los Estados Unidos y que consiste en introducir vapor en destiladores cilíndricos de acero provistos de cestones metálicos para contener la plan

ta y poder meterla y sacarla con facilidad del destilador. Estas instalaciones están formadas por un generador de vapor y un alambique en forma de cilindro, hecho de acero galvanizado, con una altura de 1.75 - 2.5 m y un diámetro de 1.75 - 2 m. la entrada del vapor se realiza por abajo, por un orificio de 4 cm. - de diámetro y la salida por la parte superior después de haber atravesado la masa de plantas, por un orificio mayor.

La tapa es de tipo autoclave, y se usan también tubos de cemento de dimensiones parecidas. Una vez cargado, se hace pasar un poco de vapor, se abre y se agrega otra carga igual, aprovechando la disminución de volumen de la primera carga. Las plantas secas sólo necesitan 30-50 kg. de vapor por cada kg. de planta, -- mientras que las frescas requieren hasta 250 y 350 kg. La esencia bruta, así preparada se rectifica en columna de - platos, Blooberg (16) describo un aparato formado por dos columnas rectificadoras, una para las cabezas y otra para las colas, donde se somete la esencia a varias rectificaciones por fraccionamiento; posteriormente se elimina la humedad los sólidos en suspensión, y los alquitranes formados durante el proceso

(2-4%), mediante centrifugaciones.

Wang y Bang (17) han preconizado la eliminación de ciertos componentes perjudiciales por absorción cromatográfica en columna de alúmina, de carbonato de magnesio o del producto llamado norita.

En el Japón se aísla el mentol de la esencia bruta -- por simple reposo de la esencia en lugar frío, siendo el producto parcialmente desemntolizado, el que se -- vende como esencia japonesa.

El tratamiento brasileño es muy parecido, bajando del 80% de mentol al 40-50%, que es como se usa comercialmente (5)

El Método que emplearemos en este experimento va a ser el el primer método que es el de destilación.

III.- ESTUDIO DE MERCADO DEL MENTOL Y ACEITES ESENCIALES DE MENTA EN MEXICO.

El estudio de mercado de mentol y los aceites esenciales de menta en México se reduce a un análisis de las importaciones de los mismo, ya que en México, no se producen a escala industrial, aunque exista un cultivo experimental en donde se trata de explotar la variedad de Menta Arvensis (3) para la obtención de mentol y aceite esencial de menta.

En las gráficas y tablas que se encuentran a continuación se dan datos sobre el consumo y precio del mentol, así como las variaciones de consumo y precio de los aceites esenciales de Menta, de Menta Piperita y de Menta Arvensis en los últimos años.

3.1.- MERCADO DE MENTOL EN MEXICO.(18)

En la tabla 1 y gráfica 1 y 2, se encuentran los datos de importaciones anuales totales de mentol y puede observarse en ellos que, en los diez últimos años, el consumo del mentol ha tenido considerables variaciones, especialmente en 1968 donde se incrementó hasta 118,408 kg. L., debido a una disminución de precio promedio en el mercado mundial, hasta \$ 30.63 el Kg.

que es uno de los precios más bajos que ha tenido el mentol. También puede observarse en 1975, un descenso considerable en las importaciones y ésto se debió a un enorme aumento de precio promedio del mento hasta \$ 306.80 kg. Sin embargo, se puede apreciar que existe un consumo constante de mentol, que en promedio, es de 59 toneladas anuales y que la tendencia de precios es hacia el alza y que tomando en cuenta la devaluación de la moneda en Septiembre de 1976 se espera que el precio actualmente esté variando entre \$ 400.00 y \$ 600.00

En la tabla 2, en donde se tienen los datos de importaciones de mentol por países de origen, se observa, claramente, que en los diez últimos años a Brasil se le ha comprado el 60.92% del mentol consumido en México y le sigue en importancia Estados Unidos, al que se le compró el 27.88%. Con sólo estos dos países tenemos el 88.8% de las importaciones totales.

Después, en órden de importancia, los principales proveedores son el Japón, del que importamos el 4.56%, Francia con el 3.28%, y la Rep. Fed. Alemana con .93%

3.2 MERCADO DE LOS ACEITES ESENCIALES DE MENTA, MENTA PIPERITA CRUDA Y MENTA ARVENSIS EN MEXICO. (18)

Consideramos a los tres aceites juntos en éste análisis de mercado ya que, aunque tienen diferentes calidades y cualidades organolépticas pueden ser usa-- dos para elaborar los mismos productos y los consumi-- dores en México pueden preferir una u otra, en fun-- ción de varios factores entre ellos los económicos. De otra manera, sí consideramos aisladamente, cada uno de los aceites esenciales de Menta, nos parecería que no existe un consumo constante de él y serían - inexplicables sus variaciones.

En la tabla 3 y en las gráficas 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, se encuentran los datos de las importaciones anuales totales de los mencionados aceites y puede observarse que han tenido variaciones notables. Se puede ver en la gráfica 3 que la importación de aceites esenciales de menta, ha disminuído notablemente, esto se debe a que es el más caro de los tres aceites, pues su precio promedio en los últimos once años es de \$ 238.78 y su precio ha aumentado considerablemente como puede ob-- servarse en la gráfica 4, y en 1976 su precio promedio subió a \$ 621.23. Sin embargo esta baja en la importa-- ciones es compensada con aumentos en las importaciones de los otros aceites esenciales.

En las gráficas 5 y 6, puede observarse la variación de las cantidades importadas de aceite esencial de Menta Piperita cruda y sus precios promedios y se puede ver que los precios tienden a subir y las importaciones también. En los últimos once años, el consumo promedio de este aceite es de aproximadamente 12 tons. anuales y su precio promedio es de --- \$ 136.54 el kg.

En las gráficas 7 y 8 puede verse un enorme aumento de la importación de aceite esencial de menta Arvensis, a pesar del considerable aumento de su precio en los últimos tres años. En los últimos once años su consumo promedio fué de aproximadamente 14 tons, y su precio promedio de \$ 146.42 el kg. En el último año su precio se elevó a \$ 474.80 por kg.

La enorme variación de consumo de estos aceites esenciales, sólo podrían explicarse en función de sus calidades y sus precios, desgraciadamente no tenemos datos de las calidades ofrecidas.

En la gráfica 9 tenemos el consumo anual total de los tres aceites esenciales de menta y puede verse que -- tiene un aumento de importaciones notables en 1968, que es explicable por la baja de precios en general

de los aceites esenciales de menta en ese año; también observamos una disminución de consumo en 1975, que se puede explicar por el enorme aumento de precios de los aceites esenciales de mente en ese año, sin embargo, puede verse que las importaciones son constantes y que giran alrededor de un consumo promedio anual de 66 toneladas.

En la tabla 4 puede verse que los principales países de los que importamos aceite esencial de Menta Arvensis, en los últimos 10 años, son Estados Unidos, de donde importamos el 50.59% y Brasil, de donde importamos el 46.56% del total.

En la tabla 5 podemos observar que los últimos 10 años, Estados Unidos nos exportó el 74.18% del total de aceite esencial de Menta Piperita Cruda, siguiendo en importancia Brasil, que nos exportó el 14.65% del consumo total en México.

En la tabla 6 se observa que Estados Unidos nos exportó el 97.06% del consumo total, en los últimos años, de aceites esenciales de Menta Natural o Artificial y que el proveedor que le sigue en importancia es la República Federal Alemana, que nos exportó el 1.41% de nuestro consumo.

En síntesis, los principales países proveedores de aceites esenciales de Menta son Estados Unidos y Brasil.

En este estudio estadístico podemos concluir que con vendría a México, tratar de suprimir las importaciones de Mentol y Aceites esenciales de Menta, produciéndolos aquí.

IMPORTACIONES ANUALES TOTALES DE MENTOL

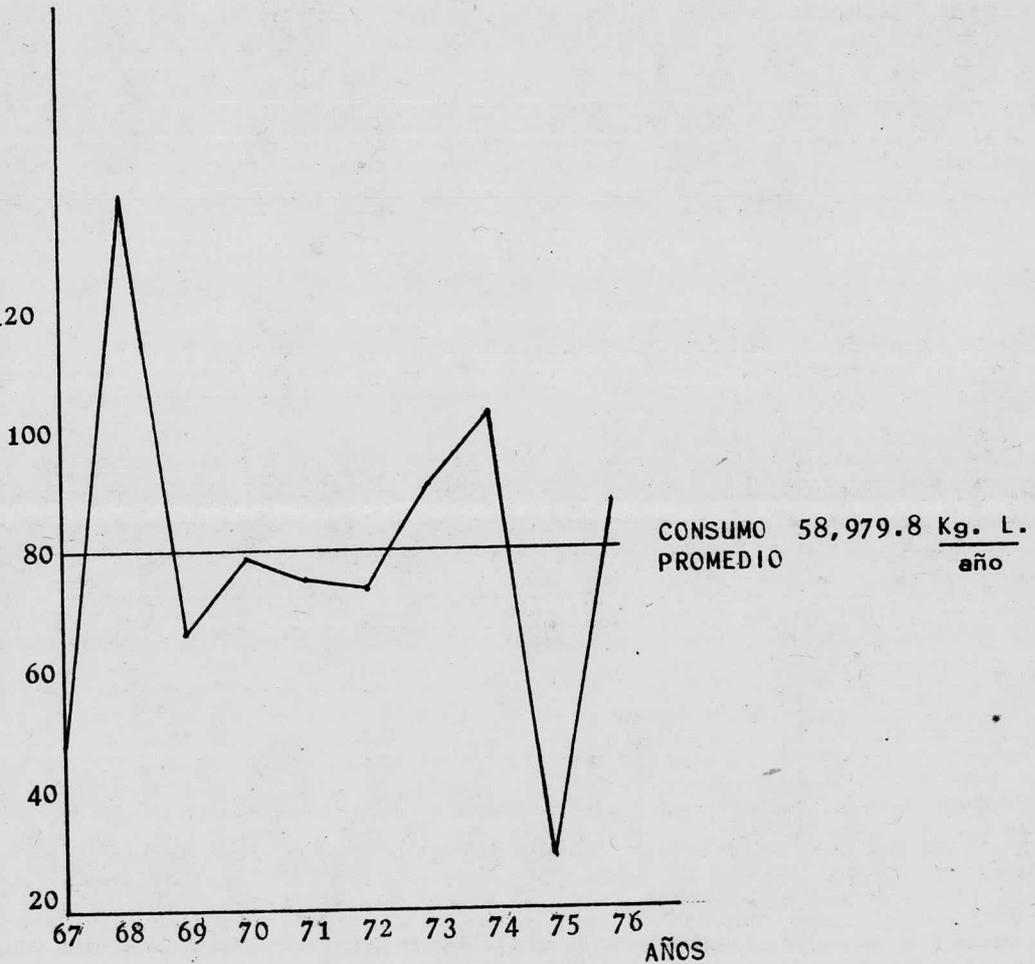
| AÑOS | IMPORTACIONES EN Kg. L. | VALOR TOTAL (PESOS) | PRECIO PROMEDIO POR Kg. L. |
|------|----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 1967 | 27,694 | 2,445,574.00 | 88.30 |
| 1968 | 118,408 | 3,627,395.00 | 30.63 |
| 1969 | 46,191 | 3,024,119.00 | 65.46 |
| 1970 | 58,947 | 4,861,920.00 | 82.47 |
| 1971 | 55,089 | 5,674,384.00 | 103.00 |
| 1972 | 53,640 | 5,186,865.00 | 96.69 |
| 1973 | 70,692 | 5,476,229.00 | 77.46 |
| 1974 | 82,943 | 15,293,207.00 | 184.38 |
| 1975 | 34,410 | 10,557,044.00 | 306.80 |
| 1976 | 54,621 | 13,526,627.00 | 247.64 |

T A B L A 1

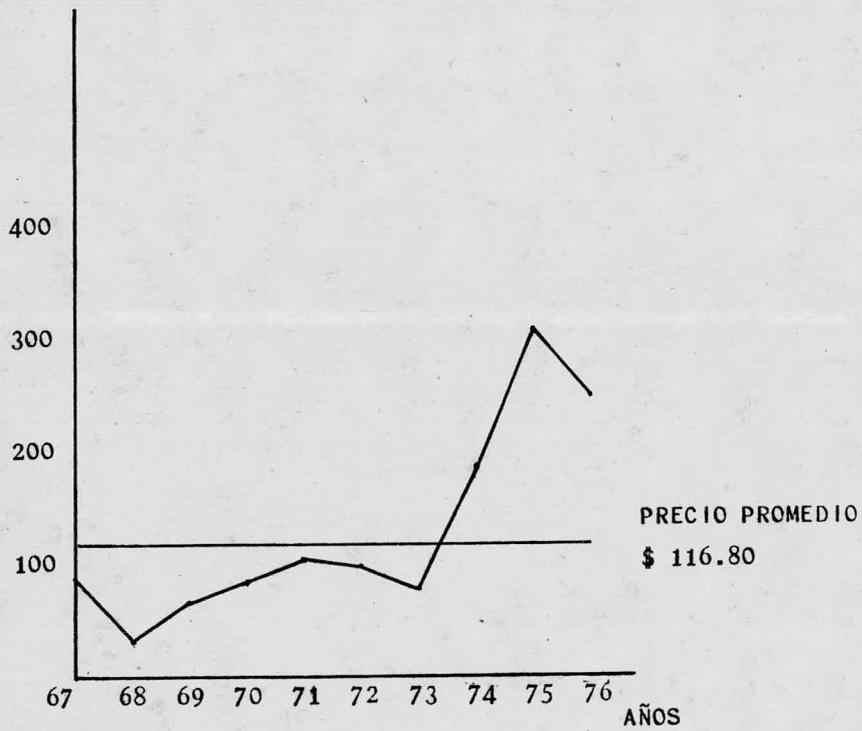
IMPORTACIONES DE MENTOL POR PAISES DE ORIGEN.

| PAISES | Precio Cant. | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | Kg. L SUMA | ¢ |
|----------------------|-----------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------|
| BRASIL | \$ Kg. | 1,325,917 16,539 | 1,726,165 24,962 | 1,848,510 29,611 | 3,587,674 46,377 | 5,216,967 50,876 | 4,822,572 49,313 | 4,977,894 64,166 | 9,382,517 35,096 | 3,501,230 9,671 | 9,415,278 35,250 | 361,861 | 60.92 |
| JAPON | \$ Kg. | | | | | | | 1,141,696 5,620 | | 1,950,848 7,500 | 2,611,405 14,000 | 27,120 | 4.56 |
| EE.UU. | \$ Kg. | 894,144 9,159 | 1,612,215 90,215 | 695,257 9,248 | 928,934 8,873 | 354,666 2,864 | 85,892 524 | 172,824 1,497 | 3,947,446 33,890 | 2,081,287 7,769 | 443,796 1,571 | 165,610 | 27.88 |
| CHINA | \$ Kg. | | | | | | | | | | 406,629 2 000 | 2,000 | 0.33 |
| PAISES BAJOS | \$ Kg. | 23,283 235 | | | | | | | | | | 235 | 0.39 |
| SUIZA | \$ Kg. | 2,674 28 | 164 1 | 67 1 | 4,762 29 | 450 6 | 1,970 12 | | 3,366 13 | | | 90 | 0.015 |
| FRANCIA | \$ Kg. | 18,188 168 | 66,126 618 | | 81,500 1,204 | 97,375 1,313 | 216,593 3,285 | 255,078 3,287 | 546,425 5,475 | 662,164 4,190 | | 19,540 | 3.28 |
| REINO UNIDO | \$ Kg. | 2,057 22 | 544 12 | 4,903 47 | 7,734 63 | | | | | | | 146 | 0.024 |
| REP. FED. ALEMANA | \$ Kg. | 173,061 1,484 | 221,688 2,597 | 130,880 1,528 | 193,943 1,849 | | 3,277 31 | 2,804 26 | 280,949 978 | 940,019 3,020 | | 11,513 | 1.93 |
| OTROS | \$ Kg. | 6,250 59 | 493 ITALIA 3 | | 57,373 ARGENTINA 552 | 4,926 30 | 134 CANADA 2 | | 550,765 993 | 606,250 815,246 1,000 1260 | 12,836 649,519 123 1 800 | 5,822 | 0.98 |
| SUMA | \$ | 2,445,574 27,694 | 3,627,395 118,408 | 3,024,119 46,191 | 4,861,920 58,947 | 5,674,384 55,089 | 5,186,865 53,640 | 5,476,229 70,692 | 15,923,207 82,943 | 10,557,044 34,410 | 13,526,627 54,621 | 593,937 | |

T A B L A 2



Gráfica 1
IMPORTACIONES DE MENTOL.



Gráfica 2

PRECIOS ANUALES PROMEDIO DE MENTOL POR Kg. L.

| AÑOS | ACEITE ESENCIAL DE MENTA | | ACEITE ESENCIAL DE MENTA PIPERITA CRUDA | | ACEITE ESENCIAL DE MENTA ARVENSIS | | SUMA |
|------|--------------------------|--------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------|
| | Kg. L | Precio Prom por Kg. L | Kg. L | Precio Prom. por Kg. L | Kg. L | Precio Prom. por Kg. L | Kg. L. |
| 1966 | 52,482 | 169.61 | 9,120 | 91.20 | 5,849 | 215.94 | 67,451 |
| 1967 | 57,739 | 177.52 | 5,104 | 131.24 | 982 | 56.09 | 63,625 |
| 1968 | 59,420 | 173.09 | 6,779 | 99.88 | 2,225 | 43.24 | 98,424 |
| 1969 | 51,461 | 146.35 | 5,939 | 91.14 | 3,487 | 30.01 | 60,887 |
| 1971 | 34,904 | 172.75 | 20,055 | 178.05 | 7,586 | 59.26 | 62,345 |
| 1970 | 50,390 | 183.25 | 9,754 | 149.9 | 9,309 | 58.59 | 69,453 |
| 1972 | 47,076 | 137.83 | 5,352 | 102.95 | 12,445 | 53.21 | 64,873 |
| 1973 | 16,211 | 93.45 | 37,299 | 146.46 | 14,254 | 48.02 | 67,694 |
| 1974 | 30,639 | 215.48 | 34,629 | 229.50 | 18,403 | 112.6 | 83,671 |
| 1975 | 567. | 536.39 | 1,844 | 124.92 | 10,840 | 458.92 | 13,260 |
| 1976 | 2,204 | 621.235 | 2,811 | 159.64 | 70,871 | 474.80 | 75,886 |

T A B L A 3

IMPORTACIONES DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA ARVENSIS POR PAISES DE ORIGEN

| PAISES | Precio Cant. | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | Kg. L SUMAS | % |
|--------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-------------|------|
| BRASIL | \$ Kg. | 33,967 900 | 60,445 2 093 | 95,144 3 399 | 525,131 9 160 | 442,380 7 508 | 635,134 12 382 | 598,035 12,199 | 1,967,759 16,592 | | 987,894 4,954 | 69,187 | 46.5 |
| COLOMBIA | \$ Kg. | | | | | | 1 998 COLOMBIA 11 | | | | 12 731 ITALIA 27 | 38 | 0.02 |
| EE.UU. | \$ Kg. | 6,021 28 | 34,456 125 | 1,402 7 | 17,650 93 | 1,394 19 | 5,104 52 | 85,589 2,034 | 105,096 1,811 | 6,556,913 13,969 | 31,990,361 57,044 | 75,182 | 50.9 |
| SUIZA | \$ Kg. | | | 3,332 53 | | | | 930 2. | | 8,938 34 | 18,975 25 | 133 | 0.08 |
| ESPAÑA | \$ Kg. | | | | | 5,827 59 | | | | 60,563 350 | 54,319 170 | 579 | 0.39 |
| FRANCIA | \$ Kg. | | | 92 1 | 100 1 | | | | | 79,119 259 | 6,774 11 | 272 | 0.18 |
| REINO UNIDO | \$ Kg. | 3,508 52 | | | 2,625 55 | | | | | | | 107 | 0.07 |
| ARGENTINA | \$ Kg. | | | | | | | | | 316,150 1 000 | 511,515 1 260 | 2,260 | 1.52 |
| PAISES BAJOS | \$ Kg. | | 1,323 7 | | | | | | | 80,872 540 | 62,558 239 | 786 | 0.52 |
| ALEMANIA | \$ Kg. | | | 4,711 27 | | | | | | | 5,124 23 | 50 | 0.03 |
| SUMAS | \$ Kg. | 45,866 982 | 96,224 2,225 | | 545,506 3,309 | 449,601 7,586 | 642,236 12,445 | 684,549 14,254 | 2,072,855 18,403 | 7,105,155 16,152 | 33,650,251 63,753 | 148,596 | |

T A B L A 4

IMPORTACIONES DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA PIPERITA POR PAISES DE ORIGEN.

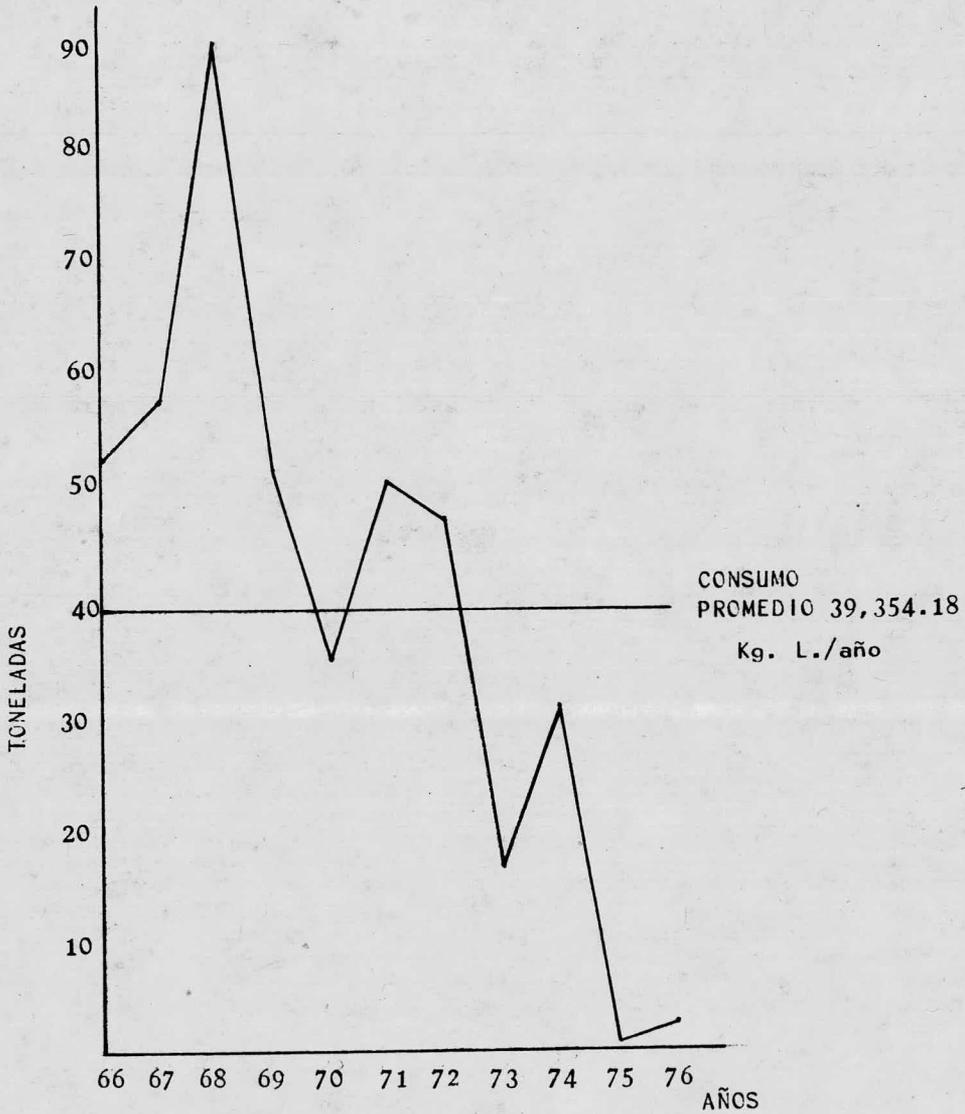
| PAISES | Precio Cant. | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | Kg. L SUMA | % |
|----------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|---------------|--------|
| ALEMANIA REP. FED | \$ Kg. | 52,638 579 | | | | 52,323 167 | 12 1,724 | 66,784 1,436 | | | 3,630 33 | 3,939 | 5.05 |
| BRASIL | \$ Kg. | 42,209 1,149 | 72,234 2,398 | 109,569 3,310 | 86,864 1,911 | 66,150 1,212 | 122,436 2,481 | | 1,028,250 6,463 | | | 18,924 | 14.65 |
| CANADA | \$ Kg. | | | | | | 546 3 | | | | | | 30.002 |
| ESPAÑA | \$ Kg. | 21,563 150 | 29,455 204 | 30,313 250 | 135,939 878 | 15,450 111 | 29,625 200 | 44,657 319 | 561,353 1,637 | | | 3,749 | 2.9 |
| EE.UU. | \$ Kg. | 463,252 2,314 | 509,297 3,670 | 310,887 1,824 | 1,177,643 6,275 | 3,186,856 17,290 | 317,228 2,239 | 5,197,751 33,994 | 6,257,211 26,269 | 148,480 668 | 232,699 1,231 | 95,774 | 74.8 |
| FRANCIA | \$ Kg. | 26,126 300 | 18,876 200 | 9,626 115 | 414 3 | 15,583 108 | 800 6 | 832 3 | | 32,400 74 | 69,474 179 | 988 | 0.76 |
| ITALIA | \$ Kg. | 13,000 50 | 29,902 100 | 30,000 54 | | 15,114 50 | 28,431 106 | 24,928 42 | 17,353 26 | | | 428 | 0.33 |
| PAISES BAJOS | \$ Kg. | 31,081 425 | 13,238 200 | 12,188 200 | 24,082 268 | 35,063 400 | 23,854 211 | 26,243 225 | 74,393 216 | 120,308 1,180 | 106,730 970 | 4,295 | 3.3 |
| SUECIA | \$ Kg. | | | 2,904 -12 | | 580 2 | 1,296 7 | 2,846 10 | | | | 31 | 0.024 |
| SUIZA | \$ Kg. | 19,989 137 | 4,134 7 | 1,096 7 | 3,905 12 | 168,052 514 | 24,995 87 | 18,869 54 | 8,840 18 | 9,494 10 | 36,223 125 | 971 | 0.75 |
| SUMAS | \$ Kg. | 669,858 5,104 | 677,136 6,779 | 541,321 5,939 | 1,462,692 9,754 | 3,570,886 20,055 | 551,015 5,352 | | 7,947,400 34,629 | 310,682 1,932 | 448,756 2,538 | 129,102 | |

TABLA 5

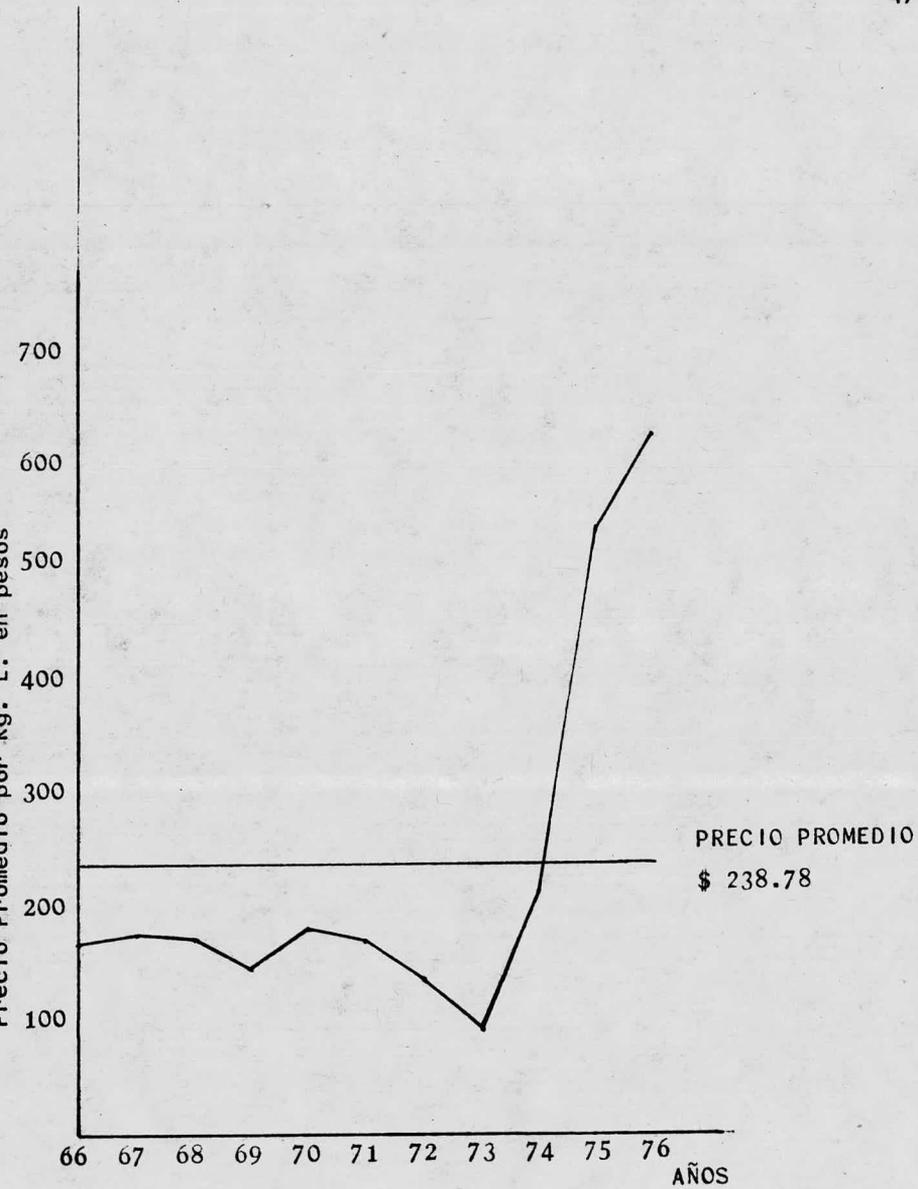
IMPORTACIONES DE ACEITES ESENCIALES DE MENTA NATURALES O ARTIFICIALES

| PAISES | Precio Cent. | 1967 | 1968 | 1969 | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | Kg. L SUMAS | % |
|-----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|--------|
| ALEMANIA REP. FED. | \$ Kg. | 130,912 1800 | 146,877 2,424 | 13,720 267 | 39,611 450 | 28,347 200 | 199 4 | 1 361 19 | 35 1 | 33,500 82 | 71,373 122 | 5,369 | 1.41 |
| CANADA | \$ Kg. | | | | | | 589 3 | | | | | 3 | 0.0007 |
| EE.UU. | \$ Kg. | 10,057,892 55,122 | 15,251,493 86,084 | 7,464,355 50,595 | 9,142,604 49,514 | 5,931,502 34,391 | 6,461,781 46,840 | 2,825,123 15,867 | 6,373,016 30,008 | 101,133 154 | 434,124 647 | 369,222 | 97.06 |
| FRANCIA | \$ Kg. | | 7,778 6 | | 1,553 26 | 1,298 10 | 1,045 11 | 859 12 | 3,153 17 | | 367,032 747 | 829 | 0.21 |
| PAISES BAJOS | \$ Kg. | 36,979 541 | 59,412 750 | 32,889 371 | 50,449 400 | 10,180 103 | 20,212 67 | 19,000 200 | | 11,045 30 | | 2,462 | 0.64 |
| REINO UNIDO | \$ Kg. | 479 26 | 2,819 56 | | | | | | 830 7 | | 35,045 100 | 189 | 0.049 |
| SUIZA | \$ Kg. | 20,209 200 | 10 174 100 | 20,283 226 | | 24,108 200 | 13,724 113 | 17,152 113 | | 114,764 117 | 461,629 403 | 1,472 | 0.38 |
| ESPAÑA | \$ Kg. | 3,656 50 | | | | | | 213,509 606 | | | | 656 | 0.17 |
| IRLANDA | \$ Kg. | | | | | | | | | 56,975 165 | | 165 | 0.04 |
| SUMAS | \$ Kg. | 10,250,127 57,739 | 15,478,553 89,420 | 7,531,339 51,461 | 9,234,217 50,390 | 5,995,435 34,904 | 6,488,708 47,076 | 2,863,495 16,211 | 6,594,543 30,639 | 117,417 548 | 1,369,203 2,019 | 380,367 | |

T A B L A 6

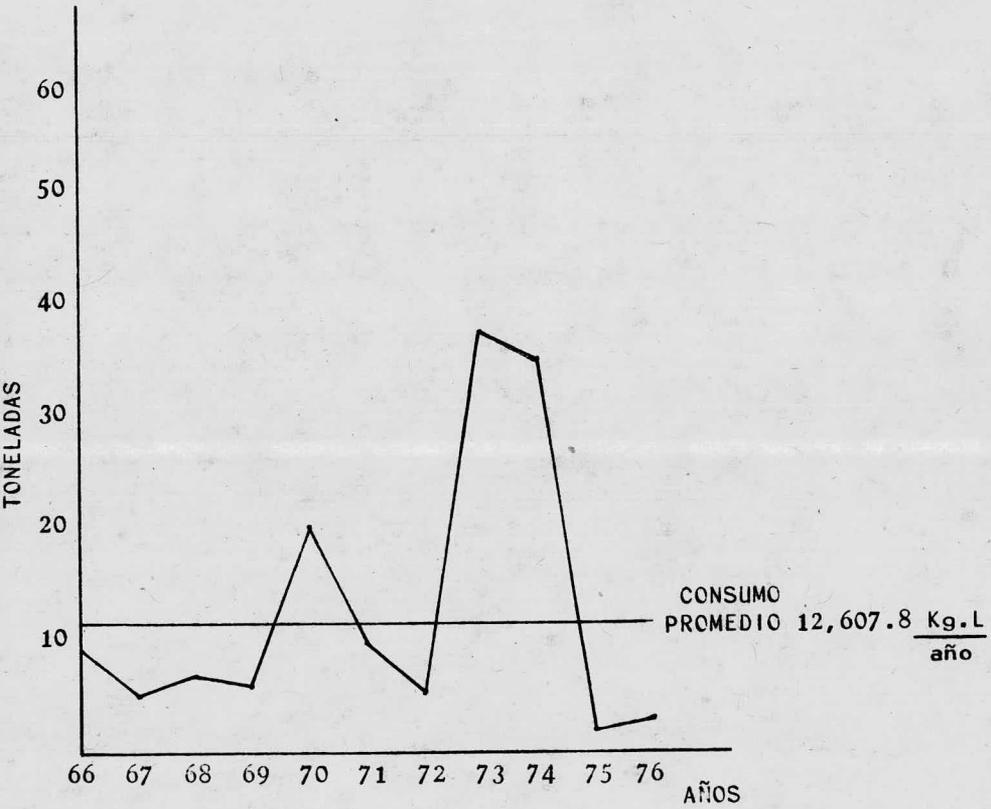


Gráfica 3
IMPORTACIONES DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA.



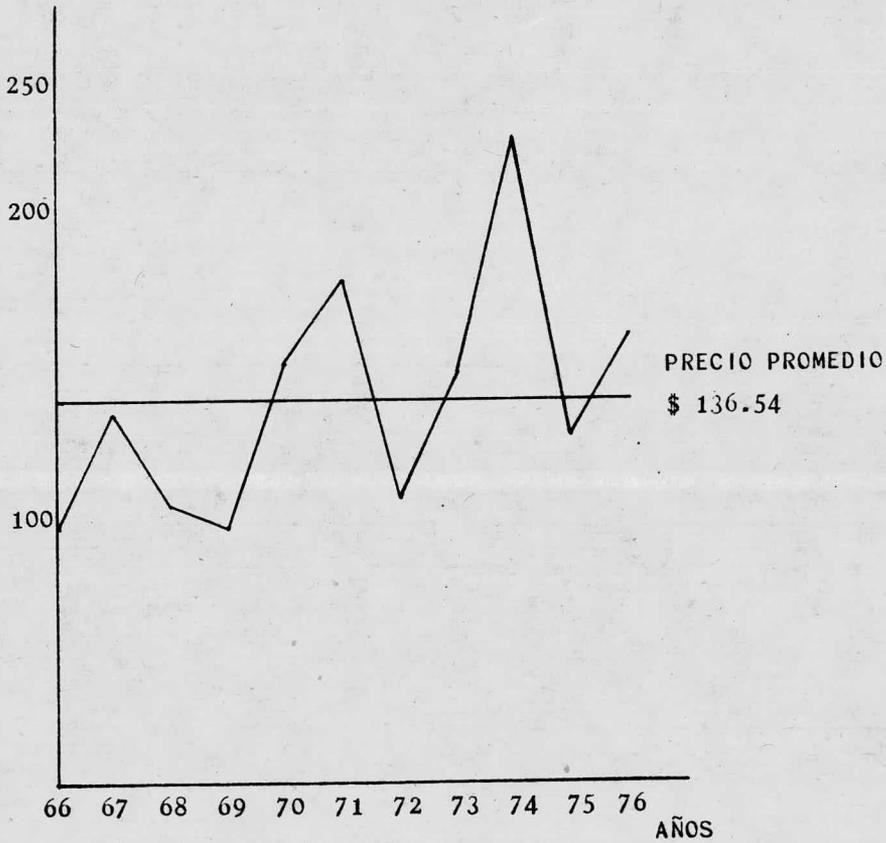
Gráfica 4

PRECIOS ANUALES PROMEDIO DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA.



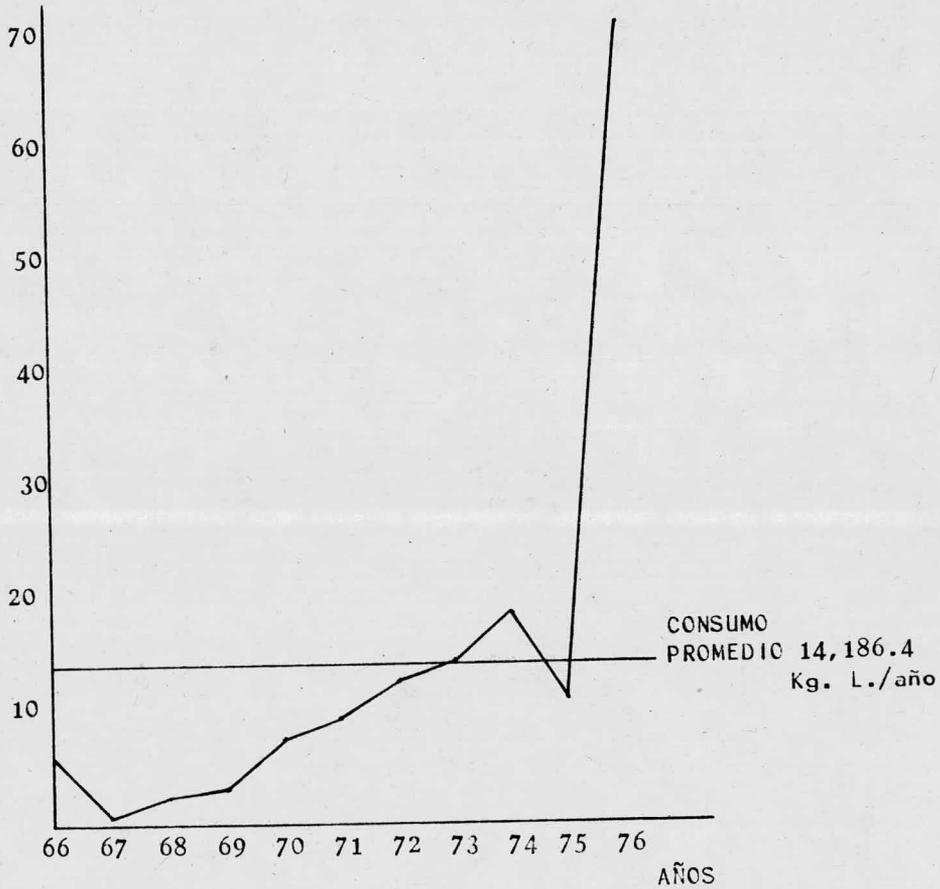
Gráfica 5

IMPORTACIONES DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA
PIPERITA CRUDA.



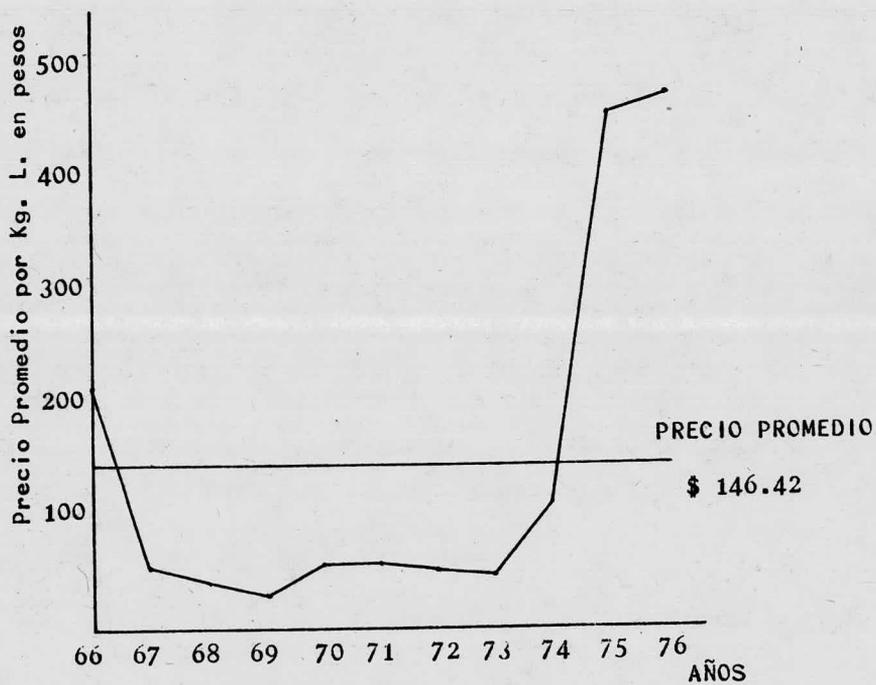
Gráfica 6

PRECIOS ANUALES PROMEDIO DE ACEITE ESENCIAL DE
MENTA PIPERITA CRUDA.



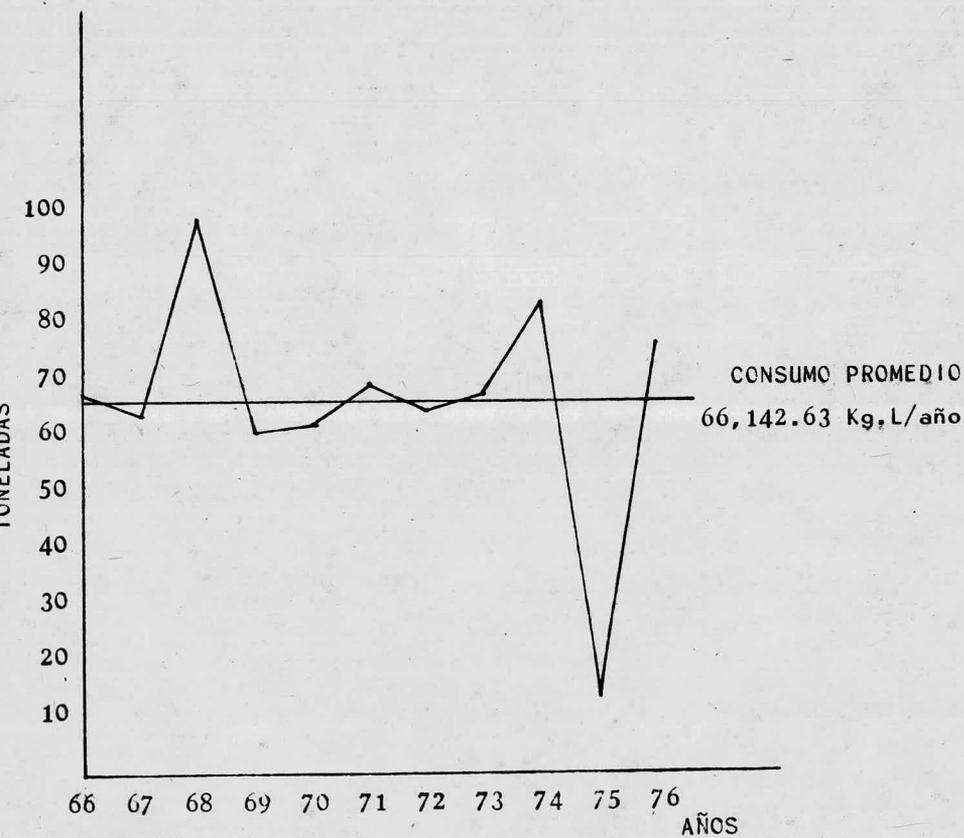
Gráfica 7

IMPORTACIONES DE ACEITE ESENCIAL DE MENTA ARVENSIS.



Gráfica 8

PRECIOS ANUALES PROMEDIO DE ACEITE ESENCIAL DE
MENTA ARVENSIS.



Gráfica 9
IMPORTACIONES ANUALES TOTALES DE ACEITES ESENCIALES
DE MENTA, MENTA PIPERITA CRUDA Y MENTA ARVENSIS.

IV.- MATERIALES Y METODOS .

4.1.- MATERIALES

4.1 1 Materiales empleados para obtener aceite esencial de Toronjil.

a) Equipo.

- Un generador de vapor
- Destilador de 55 l . de capacidad.
- Refrigerantes de aire y de vidrio.
- Embudo de separación.
- Probetas graduadas
- Soportes universales
- Pinzas para bureta
- Un aparato Soxhlet para extracción

b) Substancias.

- Toronjil de monte
- Eter anhidro

4.1 2 Materiales empleados para el análisis del aceite esencial de toronjil.

a) Equipo

- Matraces de diversos tamaños y tipos
- Vasos de precipitado
- Papel filtro
- Mechero Bunsen

- Soportes
- Pinzas para bureta
- Pipeta
- Un matraz de casia
- Embudos de Filtración

b) **Substancias**

Se emplearon las siguientes sustancias para cada una de las determinaciones que se indican a continuación:

1b) **Determinación de ésteres totales.**

10 cm³ de aceite esencial de toronjil.

25 cm³ de sol. alcohólica 0.5 N de KOH

25 cm³ de sol. 0.5 N de H₂SO₄

S.R. De fenolftaleína

2b) **Determinación de mentol total.**

10 cm³ de aceite esencial de Toronjil

10 cm³ de anhídrido acético

1 g. de acetato de sodio anhidro

3 g. de carbonato de sodio monohidratado

aprox. 0.2 g. de cloruro de calcio fundido

50 cm³ de solución alcohólica 0.5 N de KOH

50 cm³ de sol. 0.5 N de H₂SO₄

3b) Determinación de cetonas por el método al sulfito.

10 cm³ de aceite esencial de Toronjil

100 cm³ de sol. saturada de sulfito de sodio
(40 g. de 100 cm³)

100 cm³ de sol. saturada de bisulfito de -
sodio (5 g. en 100 cm³)

Sol. reactivo de fenolftaleína

4b) Determinación de cetonas por el método de oximación.

0.5 g. de aceite esencial de Toron il.

20 g. de clorhidrato de hidroxilamina.

C.S. De alcohol de 96°

300 ml. Potasa alcohólica 2. N

2.5 ml. de azul de bromofenol

Solución de HCl 2.0 N.

5b) Determinación de cetonas por el método de hidrogenación de Power y Kleber

15 ml. de aceite esencial de Toronjil.

6 ml. de alcohol absoluto

5-6 g. de sodio metálico

Acido acético

INTRODUCCION

4.2.- METODOS

4.2.1 Método de obtención del Aceite de Toronjil.-

El método que se emplea industrialmente, para la ob
tención del aceite esencial de menta, es por arras-
tre de vapor. (5)

Esto se debe a que como se forma un sistema hetero-
geneo agua-aceite durante la destilación, ésta se -
realiza a una temperatura inferior, pues sigue, a-
proximadamente, la ley de Dalton que dice:

"La presión total de una mezcla gaseosa, es igual a
la suma de las presiones que cada masa de gas tendría
al ocupar a la misma temperatura el volúmen total de
la mezcla". Por tanto, la presión parcial de cada va-
por será inferior a la presión externa y sus líquidos
hervirán a una temperatura inferior a su punto de ebu-
llición a la presión atmosférica; evitando con esto -
una posible descomposición de la esencia. Por otro
lado es un sistema más barato que una extracción por
solvente. En este caso se efectuó la destilación a -
la presión atmosférica en un tambo de acero con ta-
pa hermética de cincho, en donde se colocó la plan-
ta seca y comprimida, con entrada para el vapor por

la parte inferior y salida del vapor con aceite por la parte superior. La planta que se utilizó se dejó secar previamente a la sombra durante 1-2 semanas.

Se utilizaron tanto los tallos como las hojas para extraer el aceite. El productor de vapor fué un calentador de agua con un quemador de petróleo, acondicionado para producir vapor a la presión atmosférica y conectado con una tubería de cobre al destilador. Se usó un refrigerante de aire, consistente en un tubo de cobre de $\frac{1}{2}$ " de diámetro y 1.50 m. de longitud, conectado a un refrigerante Liebig.

El condensado se recibió en un embudo de separación donde se eliminó la fase acuosa.

El vapor al pasar a través de la planta produjo condensado dentro del destilador, en las primeras ocasiones; pero se remedió en parte, este problema aislando el destilador con lana de vidrio y aumentando un poco la presión del vapor a $0.8 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$ sobre la presión atmosférica.

4.2 1 1 Método de Extracción del Aceite Esencial de Toronjil por Solvente en un Equipo SOXHLET (19 P 337-338).

Este método se empleó para conocer la cantidad total de aceite esencial presente en las hojas tallos y -- planta entera de Toronjil.

Se empleó Toronjil secado durante 3 semanas, a la sombra y dividido lo más finamente posible. Se desecó durante 12 horas en un desecador con ácido sulfúrico, - se pesaron 5 g. de la planta y se preparó en un cilindro de extracción de papel filtro desecado.

La extracción se hizo en un aparato Soxhlet con 100 ml. de éter anhidro durante 20 horas. La solución etérea se hace pasar a una cápsula de porcelana tarada y se deja evaporar espontáneamente. Se desecó luego sobre ácido sulfúrico durante 18 horas y se pesó el extracto etereo total. Este extracto contiene resina, -- materia colorante, etc., por lo que se calentó hasta 110° C, para volatilizar la esencia y dejar el residuo no volátil, hasta peso constante. La diferencia - entre el peso del extracto total y el del residuo no volátil, es el del aceite esencial de Toronjil.

4.2 2 Métodos de Análisis de Aceites Esenciales de Menta.-

Análisis

4.22 1 Análisis de sus principales Propiedades Físicas
La pureza y calidad de los aceites de menta - puede juzgarse hasta cierto punto, por su apa-

riencia , olor, color, etc., pero son de mucha más importancia los datos que se otienen en la determinación del peso especffico, poder rotatorio, índice de refracción, punto de solidificación, solubilidad y temperatura de destilación.

a) PESO ESPECIFICO.- El peso específico, de un aceite de menta, puede determinarse con la balanza de Westphal o con el picnómetro; este último es el método oficial y el más exacto de los dos. En éste método del picnómetro, el peso específico se expresa como el cociente entre el peso de un volúmen de esencia y el peso de un volúmen igual de agua pura, determinados ambos pesos a 25°.

los pesos específicos de las esencias de menta varían aproximadamente entre 0.87 y 0.92

El peso específico, de una esencia no es absolutamente constante: depende, dentro de cierto límite, de diversos factores, como son la madurez de la planta de la que se obtuvo la esencia, la edad de la esencia así como de los métodos de preparación y purificación de la misma.

b) PODER ROTATORIO.- El poder rotatorio de un aceite volátil generalmente se mide con un polarímetro

de media-sombra de Laurent, usando luz de sodio y un tubo de 10 cm de largo, pero para las esencias, de color muy intenso, deben usarse tubos de 5 cm. y hasta 2,5 cm. de largo. La observación de la actividad óptica de las esencias officinales, debe hacerse a 25°. Las ligeras desviaciones, con relación a ésta temperatura no influyen mucho en el valor del poder rotatorio de la esencia.

El poder rotatorio de algunas esencias varía entre límites relativamente amplios. Sin embargo, esta determinación no debe omitirse nunca en los análisis de esencias, puesto que proporcionan un dato valioso para descubrir las adulteraciones con sustancias inactivas como el alcohol, o con sustancias de poder rotatorio distinto del que tiene el aceite que se examina -----
(19, P 247-55)

c) INDICE DE REFRACCION.- El índice de refracción de los aceites volátiles se determina, casi siempre, con el refractómetro de Abbe. El índice de refracción, no varía mucho para las diversas esencias officinales, y sus valores están comprendidos, aproximadamente entre 1.45 y 1.47 a 20°. Sin embargo, esta determinación puede servir, en algunos casos, para descubrir materias extrañas. (19, P 240-245)

4.22 2 Análisis químico de un aceite esencial de menta.

El análisis químico que se hace de una esencia de menta nos determina su riqueza en mentol, ya que su valor comercial depende de ésto además determina la cantidad de mentona y ésteres de mentib presentes. Sin embargo como posiblemente contenga otras cetonas como pulegona piperitenona, e isomentona, conviene analizar el % de cetonas en dos formas diferentes que nos permite tener una idea de su composición cetónica. Por tanto se propone analizar el aceite esencial siguiendo el siguiente orden:

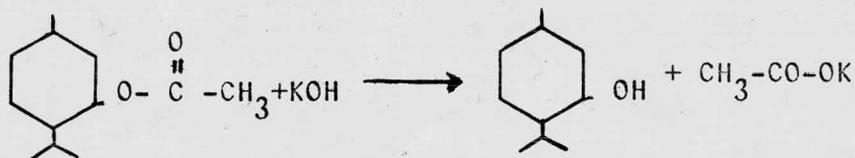
- a) Esteres Totales (acetato de mentilo)
- b) Mentol total.
- c) Mentol libre.
- d) Cetonas por el método Burgess para determinar pulegona, piperitona y el método de Oximación total o de hidrogenación que nos determina cetonas totales.

Los métodos de análisis propuestos a continuación -- fueron sacados de la Farmacopea de los Estados Unidos XIII y del Formulario Nacional VII.1950

- a) Determinación de Esteres Totales (Acetato de Mentilo).

Viértanse 10 cm³ de esencia de Menta Piperita en un matraz Erlenmeyer de 125 cm³, tarado, y pénsese exactamente. Añadiéndose 25 cm³ de solución alcohólica - seminormal de hidróxido de potasio, conéctese el matraz a un refrigerante de reflujo y hiérvase la mezcla en baño de maría durante 1 hora exactamente.

La reacción de saponificación se puede representar:



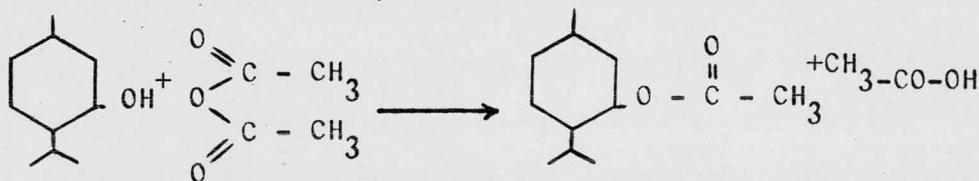
Déjese enfriar la mezcla y valórese el exceso de álcali con ácido sulfúrico seminormal, usando como indicador X gotas de S.R. de fenolftaleína. Determinése la normalidad de la solución alcohólica de hidróxido de potasio de la misma manera que en la prueba. El número de centímetros cúbicos de solución alcohólica seminormal de hidróxido de potasio gastados en la saponificación, multiplicados por 0,09915, representa el número de gramos de ésteres, calculados como acetato de mentilo en la muestra de esencia para la valoración.

(19, P 373-375)

b) Determinación de Mentol Total (19, P 376-378)

Procedimiento.- Viértanse 10 cm³ de esencia de menta

en un matraz de acetilación de 100 cm³, añádase 10 cm³ de anhídrido acético y 1 g. de acetato de sodio anhidro. Hiérvase la mezcla a ebullición moderada durante una hora, enfríese y transfírase la mezcla a un embudo de separación pequeño, enjuagando el matraz de acetilación con tres porciones sucesivas de 5 cm³ de agua caliente y añádase los líquidos de loción al embudo de separación.



Cuando los líquidos se han separado, deséchese la capa acuosa y lávese la capa oleosa restante con porciones sucesivas de S.R. de carbonato de sodio diluído - en un volúmen igual de agua, hasta que el último líquido de lavado ensayado con 11 gotas de S.R. fenolftaleína presente reacción alcalina. Deséchese la esencia resultante con sulfato de sodio anhidro y fíltrese.

Se transfiere la esencia acetilada a un Matraz Erlenmeyer de 100 cm³, tarado, anótese su peso exacto, añadiéndose 50 cm³ de solución alcohólica seminormal de hidróxido de potasio, conéctese un refrigerante de reflujo al matraz y hiérvase la mezcla en baño maría durante 1 hora. Use aproximadamente 5 cm³ de esencia

Déjese enfriar la mezcla y valórese el exceso de ál cali con ácido sulfúrico seminormal usando como indi cador diez gotas de S.R. de fenolftaleína.

Determínese la normalidad de la solución alcohólica de KOH de la misma manera que se hizo en la prueba.

Se hacen los cálculos (19 P 376-378)

c) Determinación del Mentol Libre.

El mentol libre se determina restando del valor obte nido de mentol total el valor obtenido de ésteres to tales

d) Determinación de Cetonas.

Para el análisis de cetonas en un aceite esencial de menta, no basta la determinación por el sulfito neutro (Método Burgess), ya con éste método se deter mina la pulegona, piperitona y piperitenona, pero no se determina la mentona isomentona, ya que reaccio-- nan mal con el sulfito netro, sino que tambien es ne cesario determinarlos por el método de Oximación en caliente (Método Stillman Reed), calentnado a refluj o seis horas se puede determinar todas las cetonas que pudieran tener o por el método de hidrogenación. El siguiente cuadro dá una idea de la composición de cetonas de un aceite de menta si se conocen los re-

sultados obtenidos en los dos procedimientos.

| | % Pulegona | % Piperitona | % Piperitenona |
|------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| Método al Sulfito Burgess | 100 | 100 | 99.5 |
| Método de Oximación | 99.8 | 97.5 | 90.5 |
| | % Mentona | % Isomentona | |
| Método al Sulfito Burgess | 2 | 7 | |
| Método de Oximación | 98.5 | 95.8 | |

Método Burgess (5 P 120-121)

Viértase 10 cm³ de aceite esencial en un matraz de --
cassia de 100 ml. anadiéndose 50 ml. de solución satu-
rada de sulfito de sodio que se ha neutralizado cuida-
dosamente con solución saturada de bisulfito de sodio
usando 11 gotas de SR. de fenolftaleína como indica-
dor. Caliéntese el matraz en baño maría y agítese re-
petidamente, neutralizando la mezcla de vez en cuando

mediante la adición de solución saturada de bisulfito de sodio.

Cuando después de añadir una gota más de S.R. de fenolftaleína y de calentar 15 minutos, no aparezca coloración, enfríese la mezcla a temperatura ambiente y una vez que se haya separado perfectamente las capas líquidas añádase solución de sulfito de sodio en cantidad suficiente para que el límite inferior de la capa oleosa asciende a la porción graduada del matraz. Anótese el volúmen del líquido oleoso residual y calcúlese el % de cetonas solubles en sulfito de sodio.

Método de Oximación (Stillman Reed). (5 P 246-247-102-136)

Se toma 5 g. de aceite esencial y se le agregan 7.5 m.l. de reactivo de hidroxilamina medidos exactamente (tomar ensayo en blanco con igual cantidad) poner la mezcla a ebullición a reflujo durante seis horas y acabado el tiempo de reacción se valora la hidroxilamina restante con clorhídrico N/2, hasta el viraje verde amarillento. La cantidad de cetonas se calcula por la siguiente fórmula:

$$\% = \frac{(V - V' M)}{20 \times G}$$

V=ml.de HCl N/2 gastados en la muestra.

M=Peso molecular de la cetona.

G=Peso de la muestra tomada en gramos.

El reactivo se prepara disolviendo 20 g. de clorhidrato de hidroxilamina recién cristalizado en agua, en 40 ml. de agua destilada y diluyendo esta solución en alcohol de 95° hasta 400 ml. se agregan 300 ml. de potasa alcohólica N/2 y luego 2.5 ml. de azul de bromofenol al 0.4% en alcohol de 50°; se deja reposar 30 minutos y se filtra.

Esta solución no se puede guardar mucho tiempo.

Otro método para la valoración de cetonas totales es el de hidrogenación en el que las cetonas se transforman en alcoholes secundarios, mismos que se valoran como en el método de determinación de mentol total -- por acetilación.

Método de Hidrogenación de Power y Kleber. (5P 127)

En un matraz de fondo redondo se introducen 15 ml. -- exactamente pesados de esencia y 6 ml. de alcohol absoluto y se pone el conjunto a ebullición a reflujo,

por la parte superior se van introduciendo de 5 a 6 g. de sodio metálico dividido en trozos pequeños y acabada la reducción, se acidula con ácido acético y se lava la capa aceitosa que decanta con solución saturada de sal hasta conseguir su neutralidad, momento en el cual se seca con sulfato sódico para luego valorar los alcoholes por acetilación.

El porcentaje de cetona primitivo se calcula por:

$$\% = \frac{(A' - A) M'}{M}$$

A = % de alcoholes en la esencia no reducida.

A' = % de alcoholes en la esencia reducida.

M = Peso molecular del alcohol formado.

M' = Peso molecular de la cetona valorada.

V.- RESULTADOS DE LA FASE
EXPERIMENTAL.

5.1.- RESULTADOS OBTENIDOS DE LA EXTRACCION POR
SOLVENTE.

Cantidades de aceite de Toronjil por Kg. de hierba (muestras tomadas en el mes de Octubre)

a) A partir de Toronjil Fresco (Planta Entera)

0.0070 - 0.0075 $\frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de hierba fresca}}$ e = 0.0075

b) A partir de Toronjil (Planta Entera) secado a la sombra dos semanas.

0.0172 - 0.0182 $\frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de hierba seca}}$ e = 0.0182

c) A partir de hojas de Toronjil secado dos semanas a la sombra.

0.0176 - 0.0188 $\frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de hojas secas}}$ 0.0188

d) A partir de tallos de Toronjil secado dos semanas a la sombra.

0.064 - 0.0690 $\frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de tallos secos}}$ 0.0690

e) Análisis de la planta entera secada cuatro semanas a la sombra (muestra tomada a fines del mes de Agosto)

- 1.72 % de aceite
- 42.8 % de agua
- 55.48 % de celulosa

Se puede observar una diferencia de cantidades de aceite esencial contenido en el Toronjil, y la variación de composición del mismo dependiendo de la época del año en que se hizo el corte, esto es debido a las condiciones a que estuvo sometida la planta.

5.2.- RESULTADOS OBTENIDOS DE LA EXTRACCION POR ARRASTRE DE VAPOR.

Resultados de muestras de Toronjil cortado en el mes de octubre, y secado dos semanas; y extraído por arrastre de vapor saturado a la presión atmosférica de la ciudad de Chilpancingo, Gro. a 94° C y 11.2 psia.

- a) Cantidades de aceite obtenido.
de 0.0057 a 0.0068 $\frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de planta seca}}$
- b) Cantidad de vapor de agua condensada.
0.6 a 0.75 $\frac{\text{kg. agua}}{\text{kg. de planta seca}}$
- c) Volúmen de la planta secada dos semanas, cortada y comprimida.

de 14 a 17 $\frac{\text{litros}}{\text{kg. de planta seca}}$

d) Cantidad de vapor de agua condensada dentro del destilador y que arrastró parte del aceite.

0.15 a 0.2 $\frac{\text{kg. de agua}}{\text{kg. de planta seca}}$

Se puede observar que por arrastre de vapor se obtiene un promedio de $0.00625 \frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de planta seca}}$ en vez de un promedio de $0.0177 \frac{\text{kg. de aceite}}{\text{kg. de planta seca}}$ esto representa un rendimiento del 35.3 % que posiblemente se pudiera mejorar variando las condiciones del arrastre por vapor y recuperando el aceite esencial disuelto en las aguas de condensado, sin embargo esto sería objeto de un minucioso estudio posterior.

5.3.- RESULTADOS DEL ANALISIS DEL ACEITE ESENCIAL DE TORONJIL.

Para estos análisis se utilizó aceite esencial de Toronjil obtenido de plantas cortadas en el mes de Octubre y destiladas por arrastre de vapor.

a).- Análisis de la Esencia Bruta.

| | |
|------------------------|---------------|
| % Esteres totales..... | 33.6 % a 35 % |
| % Mentol total..... | 37 % a 40 % |

| | |
|----------------------------|---------------------------------|
| % Mentol libre..... | 2 % a 6.4 % |
| % Cetonas (Burgess)..... | 9 % a 11 % |
| % Cetonas (Oximación).... | 47. % a 49 % |
| % Mentona e isomentona .. | 38 % a 47 % |
| % Pulegona y piperitona . | 2 % a 9 % |
| Peso específico. | 0.9178 a 0934 g/cm ³ |
| Indice de Refracción . . . | 1.459 a 1.465 |

Poder Rotatorio

El olor mentolado de la esencia bruta no es muy fuerte, su sabor amargo y ardiente, su color es amarillo pálido y con el tiempo se oscurece tornándose rojizo. Un aceite esencial, en estas condiciones no sería comercial, sin embargo puede observarse el elevado porcentaje de ésteres de mentilo que contiene si se realiza una reacción con una solución alcohólica de hidróxido de potasio con ebullición a reflujo, durante una hora, obtendremos una esencia de calidad comercial de agradable y fuerte aroma, que fué analizada en sus propiedades organolépticas por un especialista en estas esencias y le pareció muy buena. El análisis que se hizo de la esencia saponificada fué el siguiente:

| | | | |
|---|--------|---|------|
| Mentol libre..... | 42 % | a | 48 % |
| Cetonas (Mentona, Isomentona, Pulegona, etc.)... | 45 % | a | 54 % |
| Esteres. | 0 - 2% | | |

La esencia saponificada tiene un color amarillo pálido, olor y sabor bastante gratos, parecidos al del aceite esencial de Menta Piperita, aunque el sabor ligeramente más amargo y fuerte.

Se puede observar el elevado porcentaje de cetonas-- que contiene, esto puede ser debido a una característica especial de la planta, pero también pudiera ser causado por las condiciones de secado de la planta o las condiciones climatológicas y la época en que se efectuó el corte, esto es factible, ya que el mentol puede oxidarse a mentona con relativa facilidad. En el caso de otras mentas, como la japonesa, se han hecho estudios minuciosos sobre la fecha y condiciones de secado de tal manera que se evite que el mentol - se oxide a mentona. En el caso del Toronjil, el estudio minucioso de la forma como afectan las condiciones climatológicas y el secado al aceite esencial, sería tema de un estudio posterior a ésta tesis.

Se han hecho muchos estudios sobre como obtener mentol sintético y, en especial, a partir de mentona. Se podría pensar en hidrogenar la mentona, que contiene el aceite saponificado de 45 a 54 % y convertirlo en mentol para obtener, ya sea un aceite esencial muy rico en mentol en parte natural y en parte sintético (véase la parte referente a mentol sintético). En el laboratorio se realizó una hidrogenación del aceite esencial por el método Power y Kleber(5) descrito en métodos, hirviendo la esencia a reflujo con alcohol absoluto y sodio se obtuvieron los resultados siguientes:

| | |
|--------------|-----------|
| Mentol..... | 78 - 90 % |
| Cetonas..... | 10 - 20 % |

El aceite esencial resultante es de un olor sumamente agradable y fuerte, de un color amarillo pálido y cristaliza parte del mentol en pequeñas agujas a la temperatura de 0°C.

Se puede pensar en separar parte del mentol por enfriamiento y tener un aceite esencial parcialmente desmentolizado de muy buena calidad

5.4.- TABLA COMPARATIVA DE PROPIEDADES DE LAS
PRINCIPALES MENTAS COMERCIALES CON EL TO-
RONJIL.

| | <u>Francesa</u> | <u>Inglesa</u> | <u>Japonesa</u> Total Desmentol. | |
|-----------|-----------------|----------------|-------------------------------------|-------|
| % Mentol | 25-58 | 39-57 | 62-87 | 28-51 |
| % Esteres | 7-20 | 13-21 | 3-8 | 4-17 |
| % Mentona | 7-10 | 8-12 | --- | --- |

| | <u>E.E.U.U.</u> | <u>Española</u> | <u>Italiana</u> Corriente Italo-M | |
|-----------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|-------|
| % Mentol | 36-52 | 45-57 | 34-62 | 17-67 |
| % Esteres | 8-14 | 8-12 | 3-11 | 3-29 |
| % Mentona | 9-19 | 12-19 | 8-20 | 12-18 |

Esencia de Toronjil

| Esencia Bruta | Saponificada | Saponificada e Hidrogenada |
|---------------|--------------|----------------------------------|
| 3-7 | 44.5-52 | 78-90 |
| 33-35 | 0-2 | 0-2 |
| 49-50 | 45-54.5 | 10-20 |

VI.- ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA EXTRACTORA DE ACEITE ESENCIAL DE TORONJIL.

Los cálculos se efectuaron únicamente para diseñar el equipo industrial, necesario para obtener esencia - cruda de Toronjil, ya que las posteriores transformaciones que se pensara conveniente hacer, se efectuarían a escala de laboratorio.

La extracción se efectuará por arrastre, con vapor a la presión atmosférica (considerar 1 atm. de presión y 100°C) en destiladores de lámina de acero galvanizada con capacidad para una tonelada de hierba seca, con tapa de cierre hermético de tipo autoclave.

Los datos experimentales obtenidos y que tomaremos - como base para el diseño son:

a) Composición de la planta seca (cuatro semanas de - secado a la sombra).

1.72 % de aceite

48.2 % de agua

55.48 % de celulosa

b) Composición del aceite esencial de Toronjil (se to - mará el promedio de los datos obtenidos).

| | |
|--|--------|
| Acetato de Mentilo.- - - - - | 34.3 % |
| Mentol Libre.- - - - - | 4.2 % |
| Mentona.- - - - - | 42.5 % |
| Pulegona. - - - - - | 5.5 % |
| Otras sustancias (consideradas como limoneno | 13.5 % |

c) Densidad de la planta seca, cortada y comprimida.

$$S = \frac{1}{17} \frac{\text{Kg}}{\text{l}} = 0.059 \frac{\text{Kg}}{\text{l}}$$

d) Capacidades caloríficas de los componentes de la planta

$$C_p \text{ del aceite esencial de Toronjil} = 0.43 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

(Dato experimental)

$$C_p \text{ de la celulosa} = 0.32 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

$$C_p \text{ del agua} = 1.0 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

e) Calores latentes de vaporización de los componentes del aceite

$$\text{Mentol} - - - - - = 65.4 \frac{\text{kcal}}{\text{Kg}}$$

$$\text{Mentona} - - - - - = 64.5 \frac{\text{kcal}}{\text{Kg}}$$

$$\text{Acetato de Mentilo} - - - - - = 53.2 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Pulegona.- - - - - 64.3 $\frac{\text{Kcal}}{\text{kg}}$

El resto de las substancias que forman las esencia en un 13.5 %, a falta de más datos las consideraré como formando parte del ciclo de interconversiones de componentes terpénicos que dan como resultado el mentol y con un calor latente de vaporización equivalente al del limoneno $\lambda = 69 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

IX.- BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Zarza A.
Mentol a partir de menta Arvensis (Tesis)
Esc. Nal. de Agricultura
México.
- 2.- García Piñón P.G.
Obtención de mentol a partir de menta Japonesa
(Tesis)
Esc. Nal. de Ciencias Químicas UNAM
México 1947
- 3.- Aceites Esenciales
Revista Resistol
Año 3 Número 10 P. 4 y 5
México 1971
- 4.- T.E. Wallis
Manual de Farmacognosia
C E C S A P. 376 a 378
México 1966
- 5.- García Araez H.
Esencias Naturales
Aguilar
Madrid 1953

6.- Peltrone L.E.

Mentas del País (Tesis)

Esc. Nal. de Ciencias Químicas

México 1947

7.- Matons, A.

Diccionario de Agricultura Zootécnica y Veterinaria.

Tomo II P. 607 y 608

Ed. Salvat S.A. Barcelona 1939

8.- Guenther, E.

The Essential Oils

Vol. III P. 114

D. Van Nostrand Company Inc.

Nueva York 1949

9.- Ullmann

Enciclopedia Química Industrial

Mentol y Menta

Ed. Gustavo Gilli

Tomo V P. 212

10.- Reistema R.H.

Biogenetic Arrangement of Mint. Species

J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 47 - 1958

Pag. 267-269

11.- Claus, P.E., Tyler, E.U.

Farmacognosia

5a. Ed. P. 164-166

Ed. El Ateneo

Buenos Aires, Argentina

12.- Pinder, A.R.

The Chemist of the Terpens.

Chapman and Hall Ltd.

Londres 1960

13.- Winter F.

Tratado de Perfumería y Cosméticos

Pag. 52 y 211

Ed. Gustavo Gilli, S.A.

Barcelona, España 1957

14.-Pickard, R and Liff

J. Chem. Soc. 101 - Pág. 109 a 123

1912

15.- Yuk, B and Regilyant, R.E.

Farmatsiya Nos. 4, 5, 9

Japón 1940

Copiado de Chem. Abst. 35., 2676. (1941)

16.- Bloomberg

Food. Ind., 21.89 (V - 1949)

A través de Ind. Parf. 5, 37 (1, 1950)

17.- Wang y Bang

J. Am. Pharm Ass.

Scient. Sect., 40, 113 (III - 1951)

18.- Anuarios Estadísticos de Comercio Exterior

Secretaría de Industria y Comercio

Volúmenes 1966 a 1976

México D.F.

19.- Jenkins G., D. Mz. A., Christian J., y Hagerg

Química Farmacéutica Cuantitativa

Ed. Atlante, S.A.

México D.F. - 1951

20.- Kern, Donald Q.

Process Heat Transfer

Mc. Grow Hill Book Company, Inc.

Nueva York 1950

21.- Perry J.

Chemical Engineer's Hand Book

- 4a. Ed.
Mc. Graw Hill
Nueva York 1966
- 22.- Mc. Cabe Smith
Unit Operation of Chemical Engineering
Mc. Graw Hill Book Compañy Inc.
Nueva York 1956
- 23.- Mc. Adams William
Trasmisión de Calor
Mc. Graw Hill Book Compañy, Inc.
Madrid 1964
- 24.- Rautenstrauch, W., Villers, R.
Economía de las Empresas Industriales
Fondo de Cultura Económica
México 1953
- 25.- Vilbrandt, F. and Dryden, C.
Ingeniería Química del diseño de Plantas
Ed. Grijalbo
México, D.F. 1963