

Determinación de propiedades térmicas de aceites esenciales

Estefania Calvachea, Roman Rodriguez, Johana Troyaa

Energía y Mecánica/Petroquímica/ Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Sangolquí, Ecuador
calvachestefy@gmail.com, mrodriguez@espe.edu.ec, johastr@hotmail.com

Resumen—Se determinaron las propiedades térmicas en 14 aceites esenciales: energía de activación, frecuencia de colisiones, calor específico, entalpía de vaporización, temperatura de ebullición, temperatura de evaporación y tipo de reacción, utilizando termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y considerando las variables: velocidad de calentamiento y flujo de temperatura. La propuesta de clasificación de aceites esenciales se expresa en función de la volatilidad (Energía de activación y entalpía de evaporación) para tres grupos: alta, media y baja.

Palabras Claves—Aceites esenciales, volatilidad, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido.

Abstract—The thermal properties were determined in 14 essential oils: activation energy, frequency of collisions, specific heat, enthalpy of vaporization, boiling temperature, evaporation temperature and type of reaction, using thermogravimetry and differential scanning calorimetry and considering the variables: speed of heating, and temperature flow. The proposed classification of essential oils is expressed in terms of volatility (activation energy and enthalpy of evaporation) for three groups: high, medium and low.

Keywords—Essential oils, volatility, thermogravimetry, differential scanning calorimetry.

I. INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales (AEs) son sustancias químicas volátiles que se encuentran constituidas por varias moléculas orgánicas como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y fenoles [1]. Los AEs pasan fácilmente de estado líquido a estado gaseoso a temperatura ambiente, teniendo puntos de ebullición entre 150 a 300 °C [2]. Las composiciones de los aceites esenciales abarcan dos grandes grupos, el primero, que se encuentra constituido por compuestos no terpenoides (sustancias aromáticas, sustancias que poseen azufre y nitrógeno); y el segundo grupo, formado por compuestos terpenicos: monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C15) y diterpenos (C20). Las características físicas, térmicas y aromáticas de los aceites esenciales dependen de los diferentes grupos funcionales que forman parte de su composición [3].

El análisis térmico proporciona características únicas que son necesarias para la diferenciación entre productos, ya que permiten establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. El resultado de las medidas térmicas se presenta en curvas específicas llamadas termogramas, en donde se pueden visualizar picos, discontinuidades, cambios de pendientes, etc, lo que permite relacionar los eventos térmicos con una determinada propiedad de la muestra bajo análisis [4].

Existen dos técnicas térmicas: la termogravimetría (TGA), basada en el cambio de peso en función de la

temperatura; y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual se basa en la medida de la transferencia de calor en función de la temperatura [5].

Por medio del TGA se pueden realizar algunos análisis, si se trata de pérdida de masa se encuentran: reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, combustión, reducción de óxidos metálicos), y transformaciones físicas (evaporación, sublimación, desorción, desecación); por el contrario si existe una ganancia de masa se estudia: reacciones químicas (reacción con componentes gaseosos del gas de purga, como O₂, CO₂ con formación de compuestos no volátiles o poco volátiles) y transformaciones físicas (adsorción de productos gaseosos en las muestras, como carbón activo) [6]. Por otro lado, la técnica DSC involucra la medición de flujo de calor y temperatura, para determinar propiedades como: cristalización, fusión, evaporación y reacciones químicas (oxidación, hidrólisis)[7].

El comportamiento de las sustancias frente a la acción de calor y temperatura se pueden estudiar a través de propiedades térmicas; ya que permiten determinar características específicas de las mismas [8]. La formación de nuevas sustancias requiere condiciones específicas que faciliten la transformación de las mismas; si en dichos requerimientos están involucrados procesos de reordenamiento y redistribución de los átomos se ha efectuado una reacción química. Para conocer como ocurre dicho proceso se estudia el modo y mecanismo, cambios físicos y energéticos, y la velocidad con que se forman los nuevos productos [9].

La mayoría de métodos usados para determinar los parámetros cinéticos utilizan la ecuación (1), propuesta por [10]:

$$-\frac{dw}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta Ea}{RT}\right) \cdot w^n \quad (1)$$

donde w es el peso fraccional de la muestra residual, $\frac{-dw}{dt}$ es velocidad de descomposición-evaporación, T es la temperatura absoluta, A es el factor pre-exponencial, ΔEa es energía de activación, n el orden de la reacción y t es el tiempo. Si la reacción es de orden cero la ecuación (1) puede ser escrita como [11, 12]:

$$-\frac{dw}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

La ecuación propuesta por Arrhenius.

Combinando la ecuación (2), con la ecuación de la teoría de Arrhenius [10], se obtiene la ecuación en forma logarítmica (3):

$$-\frac{dw}{dt} = \frac{dw/dt}{wi - wf} = k; \ln(k) = \ln(A) + \frac{-\Delta Ea}{RT} \quad (3)$$

donde k es la constante de velocidad y $\frac{dw/dt}{wi - wf}$ es la relación

entre la velocidad de descomposición- evaporación y la diferencia del peso inicial (wi) con el peso final (wf) de la muestra. La ecuación (3) implica que para procesos de evaporación de orden cero, la gráfica de la velocidad de descomposición- vaporización provee la energía de activación y el factor pre-exponencial para dicho proceso.

El estudio del comportamiento térmico de aceites esenciales es limitado y requiere profundización y mayor alcance. No se ha realizado de manera clara, sino que se han realizado por separado, es decir investigaciones preliminares han utilizado solamente una técnica calorimétrica o metodologías empíricas basándose en algunas suposiciones; pero en esta investigación se emplea dos técnicas calorimétricas que permitieron plantear una clasificación de estas sustancias.

II. MÉTODO

A. Materiales

Se obtuvieron 14 AEs (Isabrubotanik S.A.) que abarcan especies leñosas, cítricas, herbales, florales, mentoladas, entre otras.

B. TGA

Se utilizó un TGA Pyris 1 (Perkin Elmer – USA). Las muestras se analizaron entre 40°C a 900°C, a una velocidad de calentamiento dinámico de 10 °C/min, bajo atmósfera inerte de nitrógeno (N2) con flujo de 100 mL/min. Se utilizaron crisoles de platino, con una cantidad referencial de 7.5 mg de muestra.

C. DSC

Se utilizó un DSC 1 (Mettler Toledo – Suiza). Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C/min, desde 40°C a 600°C, bajo flujo de atmósfera inerte de N2 a 50 mL/min. Se utilizaron crisoles de aluminio, con una cantidad referencial de 10 mg de muestra.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A. TGA análisis

Los resultados pueden ser visualizados de dos formas: la primera, cuando la curva está representada por la masa o porcentaje en masa versus la temperatura, denominada curva termogravimétrica (TG); y la segunda, la tasa de pérdida de masa con respecto a la temperatura, denominada derivada termogravimétrica (DTG) [13]. La Fig. 1 muestra el detalle de las dos curvas, donde se aprecia un valor Onset X inicial de 81,64 °C en la curva TG, y el valor de 156,02 °C del pico de la primera derivada Peak X en la curva DTG.

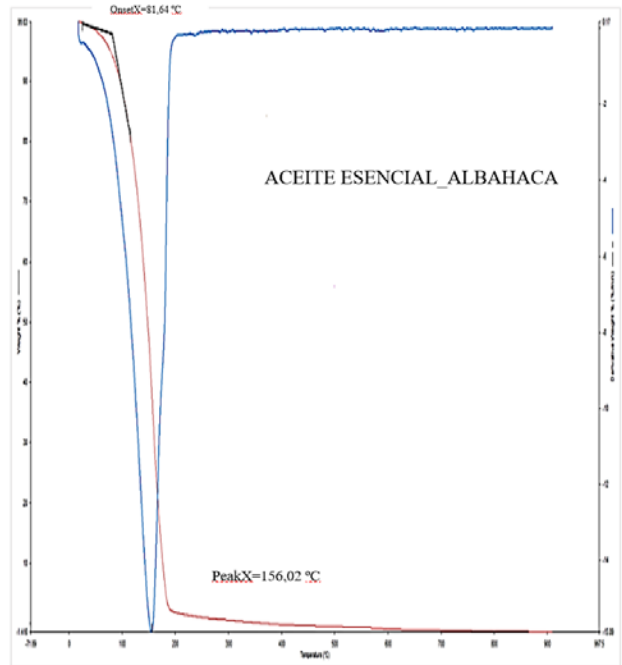


Fig. 1. Termograma TG (curva roja) y DTG (curva azul) del aceite esencial de albahaca.

Con los valores Onset de cada aceite esencial se prepara una gráfica $\frac{1}{T} \ln \left(\frac{dw/dt}{wi - wf} \right)$ como se evidencia en la Fig. 2,

lo que permite determinar la Ea y el factor A . El análisis realizado anteriormente se aplica para los 42 aceites esenciales restantes.

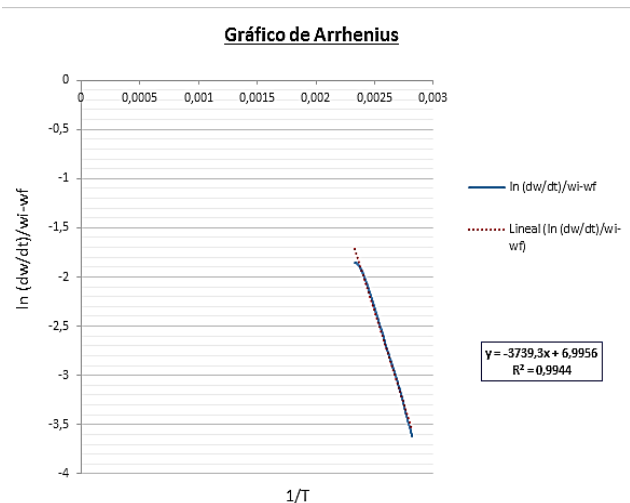


Fig. 2. Gráfico de Arrhenius para el aceite esencial de albahaca

B. DSC análisis

Las propiedades determinadas a través del termograma proporcionado por el DSC fueron: temperatura de evaporación, calor específico a la temperatura de evaporación, entalpía de vaporización (H -vap), temperatura de ebullición y tipo de reacción química. En la Fig. 3, se muestra un termograma DSC típico.

En la Fig. 3 se visualiza un típico termograma DSC, que permite determinar la entalpía de vaporización, temperatura de ebullición, temperatura de evaporación, calor específico, y tipo de reacción.

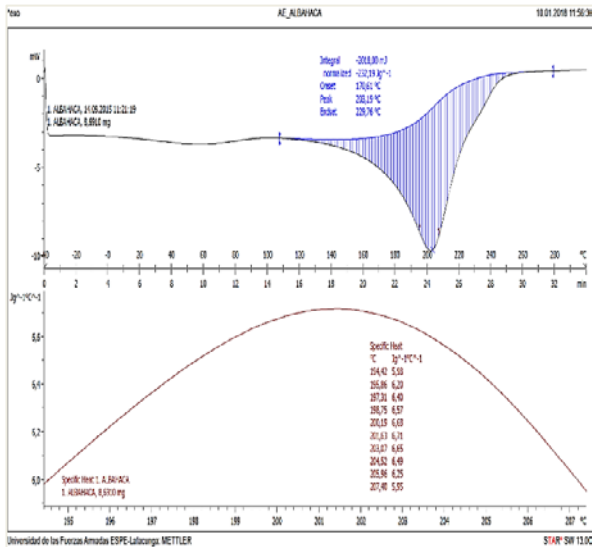


Fig. 3. Termograma DSC del aceite esencial de albahaca.

C. Clasificación de los Aceites Esenciales.

Un factor importante de los aceites esenciales es la volatilidad, propiedad que identifica la velocidad con la que se evapora cuando se expone al aire. Las propiedades térmicas determinadas a través del TGA y DSC son útiles para identificar que aceite esencial se evapora con mayor rapidez y la cantidad de energía requerida para llevar a cabo dicho proceso. Por lo tanto, a partir de la energía de activación y entalpía de vaporización se realizó la clasificación, la cual se reporta en la tabla 1.

TABLA I
CLASIFICACIÓN DE ACEITES ESENCIALES A PARTIR DE EA Y H-VAP

Tipo de volatilidad	Propiedades Térmicas
	Ea y H-vap
Volatilidad alta	Manzanilla, pachullí, palo de rosa y sándalo.
Volatilidad media	Albahaca, cúrcuma, eucalipto, hierba buena y muña
Volatilidad baja	Árbol de té, bergamota, cardamomo, lima, tomillo

En la Tabla I se aprecia los aceites esenciales que constituyen cada grupo de volatilidad en función de energía de activación y entalpía de vaporización.

IV. CONCLUSIONES

La propuesta de clasificación de aceites esenciales en función de la volatilidad se definió para tres grupos: baja, media y alta, considerando los valores de 39,553-58,985 kJ/mol; 29,968-38,786 kJ/mol; y 5,327-28,523 kJ/mol para EA y 5,795: -67,449 kJ/mol; -69,255: -111,24 kJ/mol; y 111,78:150,663 kJ/mol para H-vap, respectivamente.

REFERENCIAS

[1] Zekaria, D., Los aceites esenciales: una alternativa a los antimicrobianos. Laboratorios Calier, 2006.
 [2] Cadavid, M. and G. de Jesus, Aceites esenciales: una alternativa de diversificación para el eje cafetero. 2010, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

[3] Van Ginkel, A., Apuntes del máster diplomatura de posgrado de la uab Plantas medicinales y fitoterapia. Módulo 2. Cultivo de plantas medicinales. Tech. Prod, 2003.
 [4] Manals-Cutiño, E., M. Penedo-Medina, and G. Giralt-Ortega, Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. Tecnología Química, 2011. 31(2): p. 180-190.
 [5] Martínez, L.R., Calorimetría y análisis térmico. Laboratorio de Termofísica, 2006. 1: p. 111.
 [6] Widmann, G., Información TA: Interpretación de curvas TGA. User Com, 2001. 1: p. 1-20.
 [7] Márquez, A.J., et al., Aplicación de la calorimetría diferencial de barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen. Grasas y aceites, 2003. 54: p. 403-409.
 [8] Cengel, Y.A., et al., Termodinámica. 2003.
 [9] Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas. 2002: Reverté.
 [10] Hazra, A., et al., Characterization of some essential oils and their key components: thermoanalytical techniques. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2004. 75(1): p. 317-330.
 [11] Hazra, A., D. Dollimore, and K. Alexander, Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. Thermochimica Acta, 2002. 392: p. 221-229.
 [12] Martins, P., et al. Thermal characterization of orange, lemongrass, and basil essential oils. in International Conference on Chemical and Process Engineering. 2011.
 [13] Wagner, M., Thermal analysis in practice e Mettler Toledo collected applications. Schwerzenbach, Switzerland: Mettler Toledo AG. 2009, Analytical.