

## DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE ACQUEO DEGLI OLLI ESSENZIALI

### CARATTERISTICHE DELLA DISTILLAZIONE

<b>Fase iniziale</b>	<b>prodotto vegetale solido + acqua</b>
<b>Scopo della distillazione</b>	separare dal prodotto vegetale l'olio essenziale in esso contenuto e valutare la sua purezza mediante misure di IDR.
<b>Metodo di distillazione</b>	<p><b>Metodo A) in corrente di vapore acqueo, con produzione di vapore interna al pallone da distillazione</b></p> <p><b>Metodo B) in corrente di vapore acqueo, con produzione di vapore esterna al pallone da distillazione</b></p>
<b>Principio del metodo</b>	<p>il prodotto vegetale in esame viene portato all'ebollizione insieme a dell'acqua in un'apparecchiatura chiusa che permette di ricondensare il vapore che si libera da esso.</p> <p>Quando il miscuglio bolle, il vapore che si libera da esso contiene, oltre al vapor acqueo, tutti i componenti insolubili in acqua volatili alla TEB del sistema contenuti nel prodotto vegetale, denominati "olio essenziale".</p> <p>Questo vapore (i cui componenti olio e acqua, allo stato gassoso, sono perfettamente miscibili fra loro) giunge al refrigerante dove viene condensato e raccolto in un unico recipiente.</p> <p>Il vapore condensato, ovvero il distillato, appare come un miscuglio eterogeneo liquido costituito dall'acqua + l'olio essenziale; una piccola parte dell'olio è sciolta nell'acqua, mentre la maggior parte è emulsionata o stratificata sopra all'acqua, in quanto meno denso dell'acqua.</p> <p>Per separare l'olio essenziale dall'acqua contenuta in grande quantità nel distillato non è possibile ricorrere ad una semplice disidratazione con disidratante solido (data la grande quantità di acqua presente, molto superiore a quella dell'olio), ma occorre adottare la tecnica dell'estrazione con solvente in imbuto separatore, secondo gli stessi principi già visti nel corso dell'Esperienza: Estrazione di un composto organico liquido da una fase iniziale acquosa.</p>
<b>Distillato</b>	<p>è il vapore condensato che si libera all'ebollizione dalla fase iniziale.</p> <p>È costituito da un miscuglio eterogeneo formato dall'olio essenziale emulsionato con acqua.</p> <p>L'olio essenziale (diverso per ciascun vegetale) è costituito da una miscela di composti organici, sia solidi che liquidi, immiscibili in acqua e alto bollenti, però volatili quando la fase iniziale viene portata all'ebollizione insieme a dell'acqua.</p> <p>Il distillato mantiene una composizione costante per tutta la durata della distillazione, in quanto bolle ad una temperatura costante inferiore alla TEB dell'acqua (ovvero ad una temperatura inferiore ai 100°C), perciò viene raccolto in un unico recipiente e non occorre frazionarlo in più porzioni come nel caso delle distillazioni semplice e frazionata.</p>
<b>Residuo della distillazione</b>	è costituito dalla fase iniziale provata dell'olio essenziale.

**CARATTERISTICHE DELL'ESTRAZIONE**

<b>Scopo dell'estrazione</b>	<i>separare l'olio essenziale dal distillato ottenuto dalla distillazione in corrente di vapore, valutare la sua purezza mediante misurazione dell'indice di rifrazione e calcolare la Resa% m/m del processo di separazione eseguito.</i>
<b>Principio del metodo</b>	<i>l'etere etilico scioglie l'olio essenziale ed essendo immiscibile in acqua e meno denso dell'acqua, fa sì che la fase estratta si stratifichi al di sopra della fase acquosa esausta. La fase organica estratta contenente l'olio essenziale disciolto in etere viene separata dalla fase esausta acquosa, viene disidratata ed infine evaporata: ciò che rimane è l'olio essenziale inizialmente contenuto nel prodotto vegetale in esame. Si pesa quindi l'olio fino a massa costante per determinare la Resa% (che in questo caso rappresenta anche la concentrazione % m/m dell'olio essenziale nel prodotto vegetale) del l'intero processo di distillazione-estrazione eseguito. Si valuta infine la purezza dell'olio mediante misura dell'Indice di Rifrazione confrontandolo con quello riportato sul Merck Index. Essendo l'olio essenziale una miscela di diversi componenti organici il suo Indice di Rifrazione è spesso riportato come Intervallo di Rifrazione; in questo caso l'olio essenziale ottenuto si ritiene puro se il suo IDR cade all'interno dell'intervallo di IDR tabulato.</i>
<b>Estrazione con solvente</b>	<i>di tipo liquido-liquido, discontinuo in imbuto separatore con solvente estrattore inerte aggiunto più volte (estrazione multipla)</i>
<b>Fase iniziale</b>	<i>È costituita da un miscuglio eterogeneo liquido formato da: (a) componente principale, cioè presente in % maggiore: acqua; (b) componente secondario, cioè presente in % minore: olio essenziale del prodotto vegetale in esame, costituito a sua volta da diversi composti organici. La fase iniziale deve essere salata con NaCl prima di eseguire l'estrazione con solvente e renderla più efficace.</i>
<b>Componente da estrarre</b>	<i>olio essenziale liquido o solido</i>
<b>Solvente estrattore</b>	<i>etere etilico</i>
<b>Fase estratta</b>	<i>è una soluzione di olio essenziale sciolto in etere etilico; dato che l'etere etilico è immiscibile in acqua e possiede una densità minore dell'acqua, la fase estratta costituisce lo strato liquido superiore.</i>
<b>Fase esausta</b>	<i>è la fase iniziale liquida contenente via via una quantità sempre minore di olio essenziale.</i>

**OLI ESSENZIALI**

Le essenze o aromi dei prodotti vegetali in genere sono dovuti a sostanze volatili, chiamate **oli essenziali**, molti dei quali apprezzati fin dall'antichità (ad esempio l'incenso e la mirra). L'elenco degli oli essenziali in commercio supererebbe il numero di 250; ricordiamo solo alcuni esempi di prodotti vegetali contenenti ciascuno un olio essenziale caratteristico: aglio, alloro, aneto, anice, arancio, basilico, cannella, chiodi di garofano, cumino, eucalipto, lavanda, gelsomino, ginepro, legno di sandalo, mandorla, menta piperita, pepe della Giamaica, rosa, rosmarino, timo, violetta, ecc.

Per il loro aroma e sapore piacevole gli oli essenziali sono usati nei profumi, incensi, spezie e come aromatizzanti nei cibi; alcuni di essi hanno anche azione antibatterica, antifungina e repellente (olio di geranio e citronella per le zanzare), così vengono talvolta usati anche in medicina. L'olio di trementina è usato come solvente in molte vernici.

I componenti degli oli essenziali si trovano spesso nelle ghiandole o negli spazi intercellulari dei tessuti vegetali e spesso sono concentrati nei semi o nelle radici; molti di essi sono volatili e possono essere separati per distillazione in corrente di vapore, mentre altri, non volatili, devono essere separati mediante estrazione con solvente o con metodi di spremitura.

Il Merck Index riporta la composizione e le relative caratteristiche chimico-fisiche di numerosi oli essenziali alla voce "oil of....". Ogni olio essenziale è costituito da diversi composti di natura organica, i principali dei quali sono riportati nella successiva Tabella.

TABELLA - Principali costituenti delle essenze e delle resine.

		MONOTERPENI				SESQUITERPENI									
IDROCARBURI															
		H <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	α-Pinene	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>					
ALCOOLI E OSSIDI								AZULENI 							
		H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH(OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>								
ALDEIDI E CHETONI						FENOLI 									
		H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>					OH	OH	OH	OH	OH	OH			
ETERI E ESTERI FENOLICI										ACIDI E ALDEIDI AROMATICI 					
		H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	CH=CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>						COOH			
		H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NCS]	CH <sub>3</sub> SCN	COOCH <sub>3</sub>										
						OH	OH	OH							

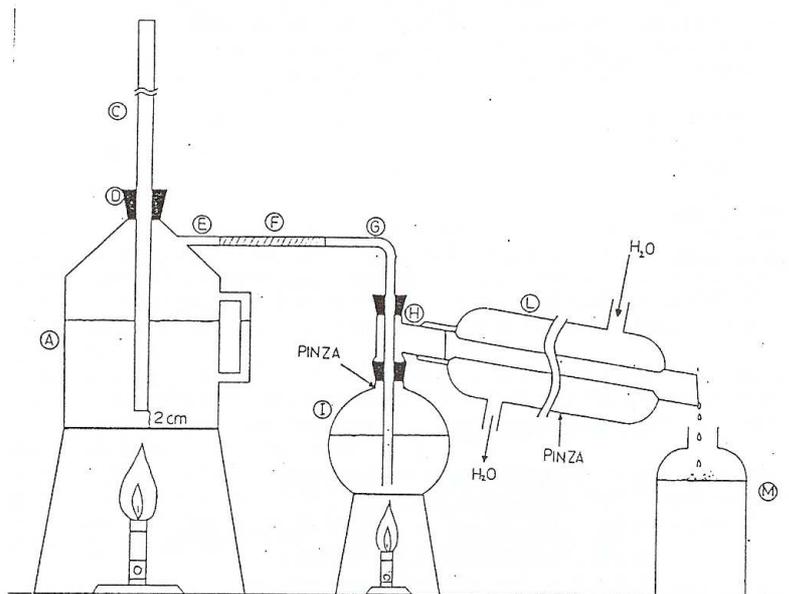
## PREPARAZIONE DELLA FASE INIZIALE

- Ricercare sul Merck Index alla voce "**Oil of .....**" le caratteristiche dell'olio essenziale contenuto nel prodotto vegetale in esame e riportarle in Tabella Dati.
- All'interno di un pallone da distillazione da 2000 mL secco esternamente (*può contenere all'interno poche gocce d'acqua*) pesate una quantità di prodotto vegetale in esame tale da riempire circa 1/3 del pallone, annotando la massa effettivamente prelevata.
- Aggiungere acqua distillata (**ricordare di addizionarla all'ultimo momento, appena prima di montare l'apparecchiatura di distillazione**) in quantità tale da ottenere un miscuglio abbastanza fluido, senza però superare i 2/3 della capacità complessiva del pallone da distillazione.

## MONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA DI DISTILLAZIONE

### Metodo A: Con produzione interna di vapore

- **Predisporre sul banco di lavoro tutto il materiale necessario, del tutto identico a quello per la distillazione semplice a parte la fonte di riscaldamento che può essere un bunsen data la non infiammabilità della fase iniziale:**
  - Pallone da distillazione contenente la fase iniziale appena preparata.
  - Bunsen, treppiedi con reticella.
  - 2 pinze e 2 morsetti.
  - Raccordo a tre vie pulito; può essere bagnato di acqua distillata.
  - Termometro smerigliato a bulbo corto pulito e secco.
  - Refrigerante di Liebig con camicia interna pulita; può essere bagnata di acqua distillata.
  - 2 gomme rosse da refrigerante.
  - Alcuni elastici.
  - 1 becher da almeno 400 mL per la raccolta del distillato.
- **Il montaggio dell'apparecchiatura di distillazione in corrente di vapore con produzione interna di vapore deve procedere come quello della distillazione semplice. L'unica differenza consiste nella fonte di riscaldamento. Procedere come segue:**
  - Appoggiare il pallone su un treppiedi con reticella, fissarlo alla griglia di metallo con pinza e morsetto, quindi montare su di esso le restanti parti di un'apparecchiatura per distillazione semplice (raccordo a tre vie, termometro, refrigerante di Liebig con circolo di acqua avviato).
  - Collocare un bunsen sotto la reticella.
  - Porre sotto al refrigerante di Liebig un becher da 400 mL per la raccolta del distillato.

**Metodo B: Con produzione esterna di vapore**

Al posto di questo bunsen si può utilizzare anche una piastra elettrica

- A. Caldaia di rame per la produzione del vapor d'acqua
- B. Indicatore estero di vetro per il controllo del livello d'acqua all'interno della caldaia
- C. Canna barometrica
- D. Zona di inserimento della canna barometrica
- E. Raccordo di rame per la fuoriuscita del vapore
- F. Tubo di gomma di collegamento tra il raccordo di rame E e il tubo a L G
- G. Tubo a L per l'immissione del vapor d'acqua all'interno del miscuglio da distillare
- H. Raccordo di vetro a tre vie per distillazione.
- I. Pallone da distillazione contenente il miscuglio da separare
- L. Refrigerante di Liebig
- M. Recipiente di raccolta del distillato

**Procedere per il montaggio come segue:**

- ▶ Riempire la caldaia di rame con acqua (*meglio se distillata per evitare incrostazioni all'interno*) per circa 2/3, controllando il livello con l'apposito indicatore esterno di vetro, quindi sistemarla sopra ad un treppiedi (*si può anche utilizzare una piastra elettrica*). Prima di iniziare il riscaldamento controllare che non ci siano perdite di acqua soprattutto vicino alle saldature.
- ▶ Inserire sull'imboccatura della caldaia la canna barometrica (*un tubo di vetro lungo circa 1 metro*), sistemandola a circa 2 cm dal fondo della caldaia stessa. Premere il tappo di gomma della canna in modo da chiudere per bene l'imboccatura della caldaia: occorre evitare che durante la distillazione fuoriesca vapore da questa zona.
- ▶ **Iniziare a scaldare** l'acqua della caldaia così predisposta, (*che per il momento non deve essere collegata alla restante parte dell'apparecchiatura*), il più velocemente possibile, anche con due bunsen, fino a quando dal tubo di gomma F fuoriesce un getto continuo di vapor d'acqua.
- ▶ **Nel frattempo montare** la restante parte dell'apparecchiatura, seguendo le seguenti istruzioni.
- ▶ Sistemare il pallone da distillazione (*già contenente il miscuglio da distillare*) sopra ad un treppiedi con reticella e agganciatelo ad un sostegno con pinza e morsetto.
- ▶ Inserire sul pallone il raccordo a tre vie e, dentro a questo, infilare il tubo a L: l'estremità più lunga del tubo a L non deve toccare il fondo del pallone (*questo per evitare che, una volta avviata la distillazione, il vapore proveniente dalla caldaia di rame non riesca ad uscire, provocando un pericoloso innalzamento della Pressione all'interno della caldaia stessa*), ma deve essere completamente immersa nel miscuglio da distillare. Se la lunghezza del tubo a L non dovesse rispettare queste condizioni si deve:
  - spostare il tappo di gomma inserito sul tubo a L fino a raggiungere l'altezza desiderata.

**ATTENZIONE**

**Questa operazione è molto pericolosa se viene eseguita senza le necessarie precauzioni perché il tubo a L può spezzarsi molto facilmente e conficcarsi nel palmo della mano (è il cosiddetto "segno del chimico" di Primo Levi).**

**Occorre perciò proteggersi le mani con uno spesso strato di stracci da laboratorio, quindi ingrassare leggermente il tubo a L e ruotare il tappo per provocarne lo spostamento. MAI limitarsi solo a spingerlo o a tirarlo.**

- se ciò non dovesse bastare è possibile prolungare il tubo a L con un pezzetto di tubo di gomma;
- **oppure** aumentare il livello del miscuglio all'interno del pallone da distillazione aggiungendo un po' di acqua dist., senza però che il livello complessivo superi i 2/3 all'incirca della capacità del pallone, in quanto durante la distillazione il livello del liquido al suo interno tenderà sicuramente ad aumentare.
- ▶ Sistemato il tubo a L, controllare che questo si trovi all'incirca allo stesso livello del tubo di gomma proveniente dalla caldaia di rame (*vedi figura*): se così non fosse, regolare l'altezza del pallone da distillazione, anche togliendo il treppiede sottostante, pur lasciando lo spazio necessario per il riscaldamento con bunsen.

- ▶ Collegare al raccordo a tre vie il refrigerante di Liebig, avviare il circolo d'acqua al suo interno e sistemare sotto ad esso un recipiente per la raccolta del distillato (becher o beuta abbastanza capienti, 400-500 mL).
- ▶ Prima di collegare la caldaia alla restante parte dell'apparecchiatura, scaldare leggermente il pallone da distillazione con un bunsen a fiamma bassa: il contenuto del pallone non deve assolutamente bollire, ma solo riscaldarsi leggermente, per evitare che il primo vapore che poi arriverà dalla caldaia condensi trovando un miscuglio completamente freddo (se ciò accadesse il livello del liquido nel pallone aumenterebbe eccessivamente), ma sia già in grado di far bollire il miscuglio.
- ▶ Quando dalla caldaia di rame fuoriesce un getto di vapore continuo, collegare il tubo di gomma al tubo a L (**protegersi le mani dal vapore bollente**); togliere il bunsen sotto al pallone da distillazione solo quando il vapor d'acqua proveniente dalla caldaia è in grado di far bollire il miscuglio in modo regolare e continuo.
- ▶ Regolare il riscaldamento della caldaia, togliendo eventualmente uno dei due bunsen (o abbassando il termostato della piastra), in modo che l'ebollizione del miscuglio sia regolare, ma non eccessiva: schizzi o frammenti di solido non devono arrivare al refrigerante.

## DISTILLAZIONE

**NORMA DI SICUREZZA  
DURANTE LA DISTILLAZIONE È OBBLIGATORIO INDOSSARE GLI  
OCCHIALI DI PROTEZIONE**

- ▶ Quando i vapori giungono sul bulbo del termometro regolare il riscaldamento in modo che la distillazione proceda in maniera costante ad una velocità di discesa del distillato di 2-4 gocce al secondo (si devono "vedere le gocce" di liquido scendere dal refrigerante e non a "filo continuo"), inoltre si deve osservare una goccia di liquido appesa al bulbo del termometro: se questi due parametri non vengono rispettati, significa che la distillazione è troppo veloce e poco efficiente, fornendo risultati sbagliati. **Appena inizia a scendere il distillato annotare la temperatura iniziale dei vapori in Tabella Dati.**
- ▶ Il distillato deve essere raccolto fino a quando dal refrigerante di Liebig non scende solo acqua. Per verificare se tutto il componente volatile poco solubile in acqua è stato separato e se il liquido che scende dal refrigerante è effettivamente acqua si devono eseguire i seguenti controlli:
  - aspettare che il distillato scenda limpido e incolore;
  - prelevare 1-2 mL dell'ultimo distillato all'interno di una provetta: se questo liquido è perfettamente incolore, limpido e inodore e se ha un Indice di Rifrazione uguale a quello dell'acqua distillata **significa che la distillazione è terminata e può perciò essere interrotta**, in caso contrario proseguite la distillazione.
- ▶ **Al termine della distillazione spegnere il bunsen e rilevare la temperatura finale dei vapori.**
- ▶ **Conservare il distillato per la successiva estrazione con solvente.**
- ▶ **Smaltire il residuo della distillazione versando il contenuto del pallone da distillazione nell'apposito recipiente di raccolta predisposto in Laboratorio, senza buttarlo negli scarichi dei lavandini.**

## SEPARAZIONE DELL'OLIO ESSENZIALE DAL DISTILLATO MEDIANTE ESTRAZIONE CON SOLVENTE

Il distillato raccolto contiene l'olio essenziale (*liquido volatile insolubile o parzialmente insolubile in acqua*) all'interno di una fase acquosa (in piccola parte è disciolto in essa, mentre la maggior quantità è emulsionato o separato dall'acqua stessa sottoforma di pellicola oleosa che galleggia sull'acqua): è possibile separare l'olio dall'acqua (solvente iniziale) mediante estrazione con solvente inerte, eseguendo le seguenti fasi operative, **i cui dettagli sono già stati spiegati nel procedimento dell'Esperienza: Estrazione di un composto organico liquido da una fase iniziale acquosa.**

- ▶ salatura del distillato mediante saturazione della fase acquosa con Cloruro di Sodio;
- ▶ estrazione multipla in imbuto separatore utilizzando come solvente estrattore etere etilico; **ATTENZIONE che, in questo caso, la fase estratta costituisce lo strato liquido superiore, perciò conviene procedere con due imbuti separatori.**
- ▶ disidratazione della fase organica estratta;
- ▶ filtrazione e lavaggio del disidratante (**ricordatevi di pesare il pallone da distillazione vuoto secco internamente nel quale viene raccolta la fase estratta disidratata**);
- ▶ evaporazione del solvente dalla fase organica estratta all'evaporatore rotante;
- ▶ essiccamento **all'aria** dell'olio essenziale fino a massa costante: una volta completata l'evaporazione del solvente all'evaporatore rotante trasferire quantitativamente il residuo della distillazione in un **becher da 100 mL secco e pesato** lavando il pallone con piccoli volumi di etere etilico. Porre il becher siglato nel contenitore di classe posto sotto cappa aspirante e lasciar evaporare all'aria fino a massa costante fino alla successiva lezione di laboratorio.
- ▶ misura dell'IDR dell'olio essenziale.

<b>DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE DI UN SISTEMA ETEROGENEO</b>			
<b>PRODOTTO VEGETALE IN ESAME</b>		<b>CARATTERISTICHE DELL'OLIO ESSENZIALE</b>	
Nome		<i>Incollare la fotocopia del Merck Index e tradurre in italiano</i>	
Massa sottoposta a distillazione	g		
<b>DURANTE LA DISTILLAZIONE</b>			
Temperatura iniziale dei vapori	°C		
Temperatura finale dei vapori	°C		
<b>DOPO L'ESTRAZIONE CON SOLVENTE</b>			
<i>Misure di massa</i>		<i>Misure di indice di rifrazione</i>	
Becher vuoto	g	<i>Misure effettuate</i>	<i>IDR</i>
Becher + olio (1 <sup>a</sup> pesata)	g	Prima	
Becher + olio (2 <sup>a</sup> pesata)	g	Seconda	
Becher + olio (3 <sup>a</sup> pesata)	g	Terza	
Becher + olio (4 <sup>a</sup> pesata)	g	<b>Media</b>	
<b>Massa olio estratta</b>	<b>g</b>	<b>Temperatura di misura</b>	<b>°C</b>
<b>STRUMENTO UTILIZZATO PER LE MISURE DI INDICE DI RIFRAZIONE</b>			
Nome			
N° di contrassegno			
Radiazione luminosa utilizzata			
Portata della scala di misura			
Incertezza della scala di misura			

## Relazione

- **Titolo completo dell'Esperienza.**

### 1. Tabelle Dati

- Incollare la fotocopia del Merck Index per l'olio essenziale in esame e tradurre in italiano.
- Riportare la Tabella Dati con le informazioni richieste e le misure effettuate.

### 2. Valutazione dell'efficacia del processo di distillazione-estrazione eseguito

- Valutare la purezza dell'olio essenziale estratto in base al confronto tra il suo IDR misurato e quello tabulato;
- Calcolare la Resa % m/m del processo di distillazione-estrazione eseguito.