

## Tesis de Posgrado

# Hidrogenación selectiva del aceite de pepita de uva

Antonissen, Rodolfo C.

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Antonissen, Rodolfo C.. (1947). Hidrogenación selectiva del aceite de pepita de uva. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0487\\_Antonissen.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0487_Antonissen.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Antonissen, Rodolfo C.. "Hidrogenación selectiva del aceite de pepita de uva". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0487\\_Antonissen.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0487_Antonissen.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

-----

H I D R O G E N A C I O N   S E L E C T I V A  
D E L   A C E I T E   D E   P E P I T A   D E   U V A

-----

Trabajo de tesis presentado por  
Rodolfo C. Antonissen  
para optar al título de Doctor en Química

*Basal* 487

Deseo hacer presente al Dr. Pedro Cattaneo, mi agradecimiento por la ayuda prestada, lo mismo que a las autoridades de Molinos Río de la Plata S. A., por las facilidades dispensadas para realizar en sus laboratorios el presente trabajo.

Buenos Aires, 1947.

## I

ANTECEDENTES RELACIONADOS CON LA HIDROGENACION DE LAS  
MATERIAS GRASAS

=====

Durante muchos años constituyó para los químicos un problema insoluble la conversión del ácido oléico en ácido esteárico, por simple adición de una molécula de hidrógeno sobre la doble ligadura del ácido oléico. Observando las cosas desde un punto de vista superficial, el problema parecía de fácil solución, ya que siendo el ácido oléico un pariente tan cercano del esteárico, bastaría que aquél adicionara una pequeña cantidad de hidrógeno (menos de 1%) para que se convirtiera en éste. Sin embargo, la práctica se encargó de demostrar que el ácido oléico resistía tenazmente a la introducción de una molécula de hidrógeno en su doble ligadura y durante décadas se luchó infructuosamente en la solución del problema.

Finalmente, con el desenvolvimiento de los catalizadores, se llegó a alcanzar la meta tan ansiosamente buscada y ello permitió que la hidrogenación fuera implantada en gran escala en el campo industrial, sobre todo en la rama de los aceites comestibles y la productora de jabones.

Para darse una idea de las dificultades que presentaba la hidrogenación de las materias grasas sin el uso de catalizadores adecuados, basta transcribir unas líneas de un artículo del célebre Lewkowitsch (1) quien sostenía que "el ácido oléico resiste a cualquier intento de hidrogenación", recalcando más adelante que él "había realizado un gran número de experiencias, bajo las más variadas condiciones, obteniendo siempre resultados negativos".

Sin embargo, ya Goldschmidt (2) había reducido ácido oléico me-

diante la acción combinada de ácido iodídrico en presencia de fósforo amorfo, trabajando a 200-210°C. Basándose en el mismo proceso, Wilde y Revchler (3) proponen calentar ácido oléico a 200°C en contacto de 1% de iodo, y luego someter el todo a la acción de agua acidulada, hirviente. Se destilaba finalmente el ácido esteárico.

También fué propuesto sustituir el iodo por cloro y así Imbert(4) y Zurrer(5) solicitaron patentes de invención en U.S.A. y Alemania, respectivamente. Tissier (6) propuso reducir ácido oléico por acción del hidrógeno nascente, tratando en autoclave, bajo presión a la materia grasa, agua y zinc metálico en polvo.

Un método muy interesante de conversión del oléico en esteárico es interponer en el camino de una descarga eléctrica, una delgada capa de ácido oléico, mientras una corriente de hidrógeno gaseoso atraviesa dicha capa. Basándose en este principio se han solicitado diversas patentes (7).

El panorama en el campo de la hidrogenación de las materias grasas comienza a cambiar cuando SABATIER y sus colaboradores (1897-1905) demuestran que muchos compuestos orgánicos, que contienen dobles ligaduras en sus moléculas, son capaces de combinarse con el hidrógeno y formar los correspondientes derivados saturados, cuando se los expone al estado de vapor, a la acción de diversos metales reducidos, especialmente "níquel". Sabatier pudo convertir así el ácido oléico en esteárico, pero técnicamente el proceso no era practicable dadas las enormes dificultades de mantener al estado de vapor el ácido oléico, así como también era evidentemente imposible vaporizar en gran escala substancias no volátiles como los glicéridos.

Apartándose un poco de las teorías de Sabatier (reacciones en fase vapor), pero utilizando catalizadores reducidos, se logra finalmen

te hidrogenar ácidos y glicéridos en la fase líquida, y así se solicitan patentes de invención tanto en Alemania como en Inglaterra entre los años 1902 y 1903 (8). Con motivo de estas dos patentes se produjo una célebre controversia a los efectos de su prioridad, entre los técnicos de la Herforder Maschinenfett und Oelfabrik (tenedores de la patente Alemana) y Mr. Norman (quien ret-nía los derechos de la patente inglesa), particularmente interesante dada la polémica entablada sobre la cuestión del catalizador níquel versus óxido de níquel.

A partir de esta época, y en el curso de unos pocos años, fueron conocidos los detalles técnicos esenciales para realizar este proceso de hidrogenación de las materias grasas al estado líquido, y ya desde 1911 enormes cantidades de aceites han sido transformadas en grasas sólidas de mayor valor comercial, puesto que mediante la hidrogenación de un aceite no sólo se logra un producto de consistencia sólida a la temperatura de 20°C, sino que también se aumenta la resistencia de los glicéridos a la oxidación, evitándose el rápido deterioro por rancidez o la reversión del sabor. Tanto en Europa como en los E.E.U.U. este proceso es el que mayor influencia ha tenido en el mercado de las materias grasas, puesto que ha permitido que triglicéridos líquidos extraídos de oleaginosas baratas y grasas de animales marinos, fueran transformados en adecuados substitutos de productos más valiosos, tales como grasa de cerdo, etc. Sería erróneo, sin embargo pensar que estos productos son meros substitutos, ya que en muchos casos los triglicéridos hidrogenados son superiores en ciertos aspectos a las grasas naturales.

En cuanto a la hidrogenación propiamente dicha del aceite de pepita de uva, no se ha encontrado antecedentes que informaran sobre dicho

particular, a pesar de una larga búsqueda entre la bibliografía dedicada a temas similares. Alemania e Inglaterra, países donde se ha desarrollado una intensa industria de los glicéridos hidrogenados, aparentemente no se han interesado sobre el tema. Francia e Italia, países donde la vitivinicultura ha alcanzado una gran importancia, no se han dedicado a la hidrogenación en gran escala de los glicéridos (ya que sus poblaciones se inclinan preferentemente por los triglicéridos líquidos) y en la correspondiente bibliografía tampoco han publicado trabajos sobre hidrogenación del aceite de pepita de uva.

E.E.U.U., que en América es el mayor y más interesante productor de glicéridos hidrogenados, posee en California una zona vitivinícola de importancia, pero aparentemente, tampoco se ha ocupado mucho por el aceite de pepita de uva (probablemente por el bajo contenido de aceite de la pepita). La bibliografía consultada no aportó antecedentes. Nuestro país, si bien se ha dedicado a la extracción del aceite contenido en la pepita de uva, lo comercializa en forma líquida, ya que por razones económicas (sebo y manteca) la industria local de las materias grasas no se ha dedicado a la hidrogenación de los triglicéridos líquidos.

## II

## TEORIA Y NATURALEZA DEL PROCESO

=====

Estrictamente hablando, el término hidrogenación debe aplicarse únicamente a aquellos procesos en los cuales el hidrógeno se adiciona a un elemento o a un compuesto no saturado. Cuando hablamos de la hidrogenación de grasas y aceites vegetales, aplicamos este término en su sentido estricto, ya que el proceso consiste simplemente en la adición directa de hidrógeno sobre las dobles ligaduras que poseen en su cadena hidrocarbonada, los ácidos grasos que forman parte de la estructura de los glicéridos.

De lo expuesto, se deduce inmediatamente que la hidrogenación de un glicérido está relacionada estrechamente con el índice de iodo del mismo, puesto que la absorción de un mol de hidrógeno corresponde exactamente a la de un mol de iodo.

Ahora bien, como ya se explicó en párrafos anteriores, la hidrogenación de los glicéridos por acción directa del hidrógeno es una reacción sumamente lenta si no se recurre al uso de catalizadores. Un catalizador (según la clásica definición de Oswald), es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química, sin afectar los valores energéticos de la misma o ser consumidos en la reacción, vale decir que un catalizador no puede iniciar una reacción sino que únicamente acelera la velocidad de la misma (esto no ha sido todavía universalmente aceptado). Hay que tener presente que el término aceleración es usado en su sentido matemático o sea que puede ser positiva o negativa y aunque casi todas las reacciones catalíticas de importancia tienen aceleración positiva existen algunos procesos suma-

mente interesantes de catálisis negativas (tales como la del alcohol sobre el cloroformo para evitar la formación de cloruro de carbonilo, o la de ciertos ácidos que impiden la descomposición del peróxido de hidrógeno (9)).

El hecho de que un catalizador no inicie una reacción (esto no ha sido todavía universalmente aceptado), no significa que la introducción de él en un sistema de reacción no pueda influir en la composición final de los productos de reacción, o que catalizadores distintos no puedan producir productos diferentes, puesto que en muchos casos la reacción puede producirse simultáneamente siguiendo diferentes caminos y en consecuencia la composición final dependerá de las velocidades relativas de cada una de esas diferentes reacciones simultáneas. Cuando (partiendo de un sistema dado de productos reactivos) ocurre que varias reacciones pueden producirse, la adición de un catalizador puede acelerar una o algunas de estas reacciones en mucha mayor extensión que otras, y además cada catalizador puede diferir de otro en su efecto relativo sobre las velocidades de reacción. Precisamente, la hidrogenación catalítica de las grasas y aceites presenta varios ejemplos de dichas acciones específicas de los catalizadores y en particular puede citarse la adición de hidrógeno a la cadena hidrocarbonada del ácido linoléico (formando parte de un glicérido) que puede producir ácido oléico normal o formas isoméricas del mismo ácido.

El tipo de catálisis usado en la hidrogenación de los glicéridos (y el de mayor importancia en la industria) es el que se distingue con la denominación de catálisis heterogénea, la cual por definición es aquélla en la cual los reactivos y el catalizador existen en diferentes estados físicos. Debe ser agudamente distinguida de la catáli-

sis homogénea, en la cual reactivos y catalizador forman una sola fase y éste último actúa bajo forma de moléculas distribuidas uniformemente en toda la fase. En la catálisis homogénea la cuestión de la estructura física del catalizador y los fenómenos de superficie no tienen ninguna importancia, mientras que estos factores son fundamentales en la catálisis heterogénea. Un catalizador en un sistema homogéneo puede ser definido en base a su constitución química y a su concentración en el sistema y controlando todos los factores, su efecto puede ser predicho en base a su concentración, mientras que si el catalizador es un sólido y actúa en un sistema heterogéneo, su comportamiento no dependerá únicamente de su composición química, sino que desempeñará también un papel capital tanto la naturaleza como la extensión de su superficie.

El hecho de que la acción de un catalizador esté determinado tan grandemente por el carácter y naturaleza de su superficie hace muy difícil su estudio y control, lo que implica también que catalizadores aparentemente similares puedan diferir fundamentalmente en su actividad y acción específica.

En cuanto a la naturaleza del fenómeno se refiere, durante mucho tiempo se ha discutido si el proceso era de índole química o física, habiéndose elaborado sobre ésta base dos teorías principales, las cuales con el correr del tiempo se han ido a su vez dividiéndose cada una en dos corrientes de ideas bien definidas.

La teoría netamente química de la hidrogenación sostenía que el catalizador se unía a los reactivos mediante valencias primarias, con formación de compuestos químicos que rápidamente se descomponían con regeneración del catalizador y producción de nuevas combinaciones.

Bajo este punto de vista ha sido sugerido que la hidrogenación en presencia de un catalizador metálico, era precedida por la combinación del hidrógeno con aquél, formándose un hidruro metálico. Más tarde, esta primera concepción fué modificada, desechándose la hipótesis de la formación de compuestos químicos por valencias primarias y aditiéndose en cambio la de compuestos de composición indefinida por la acción de las valencias secundarias.

Las primeras teorías netamente físicas de la hidrogenación atribuyen el aumento de la velocidad de reacción, al enorme incremento de la concentración de los reactivos producido por la adsorción de los mismos sobre la superficie del catalizador.

Reactivos + Catalizador  $\xrightarrow{\text{adsorción}}$  Complejo Reactivos-Catalizador  $\xrightarrow{\text{deadsorción}}$  Productos Reacción + Catalizador Regenerado.

Los más conspicuos defensores de esta teoría, Armstrong y Hilditch (10) postularon la formación por adsorción de un complejo glicérido insaturado-níquel-hidrógeno, el cual se descomponía luego produciendo un glicérido de mayor saturación y dejando en libertad el catalizador (níquel).

Otra corriente de ideas, sostenida principalmente por Lewis (11) y conocida con el nombre de teoría de la radiación, está basada en el incremento de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura. Para que las moléculas reaccionen, su energía interna debe ser elevada por encima de un nivel crítico mediante la absorción de una cierta cantidad de energía y Lewis sostiene que las moléculas adsorbidas sobre el catalizador se hallan en un estado tal que les permite alcanzar fácilmente ese nivel crítico cuando se les suministra una energía tal como la calorífica.

Esta energía, conocida con el nombre de "energía de activación", es la concebida gráficamente como siendo la requerida para elevar el sistema hasta por encima de una barrera de potencial que se opone a la reacción (12), de modo que la acción catalítica esté íntimamente ligada a esta energía de activación o si se quiere expresar de otra manera, a la altura de esta barrera de potencial.

En cuanto a la forma de cómo actúa la superficie de un catalizador, Langmuir supone que la actividad de la misma depende de la disposición de los átomos sobre ella y de los choques de las moléculas del gas sobre los mismos. Suponiendo a estas colisiones un carácter no elástico y una subsiguiente condensación sobre la superficie, existirá un cierto lapso ~~de tiempo~~ antes de que las moléculas vuelvan a evaporarse y se producirá temporariamente un aumento de concentración sobre la superficie favoreciendo la adsorción. Por lo tanto, la velocidad de la reacción dependerá del número de choques contra la porción activa de la superficie y la reacción tendrá lugar entre las moléculas adyacentes a la superficie o adsorbidas sobre las mismas.

Taylor (13) por su parte, supone que la superficie de un catalizador está formada por un cierto número de protuberancias que él denomina "centros de actividad". Estos "centros de actividad" serían átomos metálicos ubicados en posiciones especiales sobre la superficie del catalizador, y que por razón de su ubicación poseerían un grado mayor de insaturación, ya que mientras unos se encuentran completamente rodeados por otros átomos hallándose sus mutuas fuerzas de atracción recíprocamente compensadas, aquellos poseen un exceso de fuerzas de atracción no contrabalanceadas, que son las que ponen en juego en los fenómenos de catálisis. En general, el número de átomos o conjunto

de átomos superficiales que forman esos "centros de actividad" sobre la superficie de los catalizadores, son muy pocos, y serían los únicos capaces de entrar en combinación temporaria con el hidrógeno y los glicéridos insaturados adsorbidos sobre la superficie activa. De acuerdo con esto, la actividad catalítica de cada átomo "insaturado" dependerá del grado o extensión de su insaturación, puesto que habrá átomos que por razón de su ubicación estén atraídos por un solo átomo, mientras que otros lo estarán por dos, tres o más.

Esta teoría de Taylor (13) está fuertemente confirmada por el hecho de que los catalizadores muy raramente se preparan partiendo directamente del metal, sino que para obtenerlos se reune a sus combinaciones con otros elementos. El níquel activo que se usa en la hidrogenación de glicéridos se prepara partiendo de su óxido, hidróxido, carbonato, o formiato, etc. La reducción con hidrógeno de estos compuestos, hace que se eliminen los otros átomos combinados con el níquel, de modo que al ser aquéllos desalojados de su posición en la red cristalina (14) dejan que ciertos átomos de níquel ocupen posiciones especiales, en las cuales las fuerzas de atracción no se han compensado mutuamente. Un átomo de níquel catalíticamente muy activo sería aquel que estuviere unido a otro de la superficie por una sola fuerza de atracción. Esta teoría de Taylor ha sido también fecunda en la explicación de porqué cantidades tan pequeñas de "venenos" podían inactivar un catalizador, ya que resultaba difícil de ver como cantidades mínimas de "venenos" que no podían materialmente llegar a cubrir toda la superficie libre del catalizador, eran capaces de inactivarlo (15).

Mediante la hipótesis de Taylor no resulta imprescindible cubrir

toda la superficie, sino que basta que el veneno actúe sobre el número relativamente pequeño de "centros activos" para que su acción se haga evidente. También esta teoría explica satisfactoriamente porqué se puede inactivar un catalizador cuando se lo calienta a temperaturas bastante inferiores a la de fusión, puesto que una elevación de temperatura favorecería la movilidad de esos átomos activos, débilmente unidos a la superficie, los cuales pasarían a ocupar posiciones más estables sobre la misma, perdiendo así su condición de "centros activos".

En base a la teoría de Taylor y a los estudios de Bredig (14) sobre estructura cristalina de los catalizadores de níquel, Schwab y Pietsch (16) sostienen que las moléculas de hidrógeno se adsorben a lo largo de líneas o aristas cristalinas de la red del catalizador (en lugar de hacerlo sobre toda la superficie) produciéndose una especie de alineación. Eisner (17) confirmó fotográficamente esta hipótesis al demostrar que el plomo radioactivo era adsorbido únicamente sobre las aristas del cromato de plomo cristalino (crocoisita).

En resumen, hoy día existe un acuerdo general sobre la teoría de la catálisis heterogénea, que consiste en admitir que la misma está precedida por el fenómeno de adsorción sobre los "centros activos" del catalizador, produciéndose un compuesto químico de composición indefinida y variable denominado "complejo de adsorción".

La actividad de un catalizador sólido se debería a la distribución sobre la superficie del mismo, de un cierto número de "centros activos", los cuales no se encuentran diseminados al azar, sino que están localizados a lo largo de determinadas líneas y aristas de la red cristalina de los catalizadores.

En el caso nuestro de la hidrogenación de triglicéridos, este "complejo de adsorción" sería, según Armstrong y Hilditch (10), el for

modo por "glicérido insaturado-níquel-hidrógeno".

Muy recientemente y basándose en relaciones de energía, Grosse (18) ha presentado una interpretación sencilla de los fenómenos catalíticos. Para ello partió de la ecuación integrada de Arrhenius, que dice que la velocidad de una reacción química "k" está dada por la expresión

$$k = a \cdot e^{-E_{act}/RT}$$

a: factor relacionado con la concentración de los reactivos.

E<sub>act</sub>: energía de activación.

T: temp. absoluta.

Debido al carácter exponencial de esta ecuación, un ligero cambio de la energía de activación puede tener un gran efecto sobre la velocidad de reacción, de ahí que los catalizadores aumentarían esta última por la influencia que ejercerían sobre la energía de activación.

Un catalizador haría que una reacción se realizara en dos etapas, las cuales serían sucesivamente la combinación del catalizador con los reactivos para formar un compuesto intermediario inestable y la inmediata descomposición del compuesto dando origen a un nuevo cuerpo y dejando libre al catalizador. Esto tendría el efecto de permitir sobrepasar la barrera de potencial en dos pequeños pasos en lugar de uno solo mayor, lo cual, se podría expresar, diciendo que dos reacciones de pequeña energía de activación permiten substituir a una de gran energía de activación. La alteración de la velocidad de reacción estaría medida por la diferencia que existe entre la energía de activación de la reacción no catalizada y la de más len-

ta de los dos pasos de la reacción catalizada.

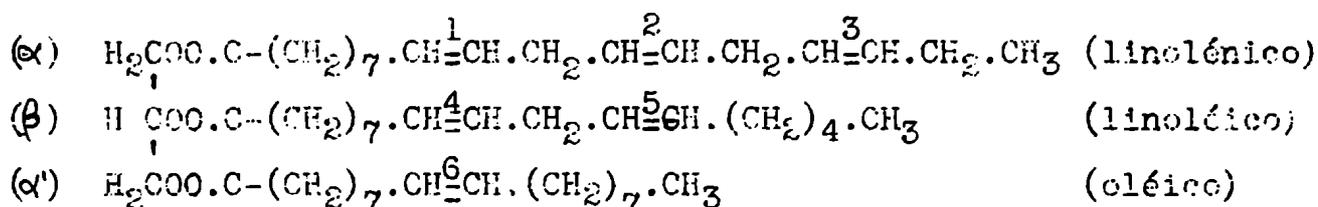
Dado el carácter exponencial de la ecuación es fácil comprender que la reacción catalítica puede producirse a una velocidad que exceda en mucho a la no catalizada.

## III

## HIDROGENACION SELECTIVA

=====

La hidrogenación de las grasas y aceites es bastante complicada debido a las extraordinarias mezclas de glicéridos que los constituyen y al hecho de que los ácidos grasos que entran en su composición contienen en su cadena más de una doble ligadura, de modo que el hidrógeno puede fijarse en varias posiciones a lo largo de dicha cadena. La variedad de productos que la hidrogenación puede producir se apreciará desarrollando la fórmula de un glicérido que contenga en su molécula ácido oléico, linoléico y linolénico.



Dado que existe una tendencia a que el hidrógeno se fije sobre el ácido más insaturado, es muy probable que la primera adición se efectúe sobre la cadena del ácido linolénico produciéndose oleo-dilinoleína. Sin embargo, como lo dicho no es absoluto puede ocurrir que el hidrógeno se fije sobre el linoléico con formación de dioleo-linolenina, o que lo hiciera sobre la cadena del ácido oléico con producción de estearo-linoleo-linolenina. Suponiendo que se hubiera obtenido oleodilinoleína, por adición de una segunda molécula de hidrógeno podría originarse linoleo-dioleína, si aquella se fijara sobre la cadena del ácido linoléico, o también existe la posibilidad de que se produjera estearodilinoleína en el caso de que se adicionara el hidrógeno sobre la cadena del ácido oléico.

Cuando se piensa que cualquier aceite natural consiste probablemente en una mezcla de docenas de glicéridos individuales, cada uno de ellos presentando diferentes posibilidades de fijación de hidrógeno, puede apreciarse la enorme variación de productos hidrogenados que pueden ser originados.

Pero ello no es todo, ya que la segunda complicación aparece cuando la adición de hidrógeno se hace sobre los ácidos que ocupan la posición  $\alpha$  (externa) o  $\beta$  (interna). Refiriéndonos al caso concreto de que una molécula de hidrógeno se hubiera fijado sobre la ligadura que identificamos como "3" produciéndole oleo-dilinoleína, podría suceder que una segunda molécula de hidrógeno se alojara sobre la cadena del ácido linoléico que ocupa la posición  $\alpha$ , dando lugar a la formación de  $\beta$ -linoleo-dioleína, o que la molécula de hidrógeno se adicionara sobre la doble ligadura de la cadena que ocupa la posición  $\beta$ , con lo cual se obtendría  $\alpha$ -linoleo-dioleína.

La tercera complicación durante la hidrogenación se tiene en la tendencia a la formación de ácidos isómeros con propiedades distintas a las que presentan los de igual insaturación que se hallan presentes en los aceites o grasas naturales. Existe una tendencia general orientada en el sentido de que las doble ligaduras más alejadas del carboxilo entren más fácilmente que las cercanas a él en combinación con el hidrógeno, de modo que en el caso de las doble ligaduras del ácido linoléico el hidrógeno tendería a adicionarse en el orden "3", "2", "1" y en el caso del radical del ácido linoléico dicho orden sería "5", "4".. En consecuencia, de proceder los cosas siempre de esta manera, la hidrogenación del ácido linoléico produciría ácido linoléico normal  $\Delta$  9:10,  $\Delta$  12:13 y la del ácido linoléico daría

ácido oléico normal  $\Delta$  9:10. Sin embargo, sucede invariablemente que conjuntamente con lo predicho se producen hidrogenaciones en sentido inverso. Así la hidrogenación del ácido linoléico produce junto con ácido oléico  $\Delta$  9:10, la formación de oléico con la doble ligadura en  $\Delta$  12:13.

Muy poco es lo que se conoce hoy día con respecto a los ácidos isómeros, con más de una doble ligadura producidos durante las hidrogenaciones, pero indudablemente dichos ácidos existen, como lo han puesto en evidencia Toyama y Tsuchiya (19).

Muy recientemente, Lemon (20) hidrogenando aceite de lino, ha demostrado la formación de un isómero del ácido linoléico, cuyas ligaduras no estarían ubicadas en las posiciones  $\Delta$  9:10,  $\Delta$  12:13, sino que la posición de ellas sería  $\Delta$  9:10,  $\Delta$  15:16. Esto confirma lo que se decía en párrafos anteriores ya que el hidrógeno se adiciona en el ácido linoléico sobre la ligadura  $\Delta$  12:13 en lugar de hacerlo sobre la más alejada al grupo carboxilo, o sea la  $\Delta$  15:16.

También Moore (21) y Hilditch-Vidyanthi (22) hidrogenando oleato de metilo y oleato de etilo han observado la presencia de ácido eláidico (forma trans- del ácido  $\Delta$  9:10 octadecanoico), así como la de ácidos oléicos con la doble ligadura en  $\Delta$  8:9,  $\Delta$  10:11 y  $\Delta$  11:12, lo que estaría indicando que se han formado durante la hidrogenación no sólo isómeros geométricos del ácido oléico sino también isómeros posicionales.

Todo lo dicho hasta ahora demuestra claramente las complicaciones que se originan al hidrogenar un glicérido, las que son motivadas por las diversas formas y posibilidades de adición del hidrógeno sobre las dobles ligaduras que poseen los ácidos grasos que constituyen los glicéridos. Pasemos ahora a considerar la hidrogenación selec-

tiva. Una "hidrogenación selectiva" de un triglicérido podría definirse como aquella que cumpliera la condición de que, durante su desarrollo, no se fijará hidrógeno sobre la cadena de un ácido insaturado, mientras existiera todavía presente otro más insaturado que el anterior. Esto equivale a decir que en el caso de que existan simultáneamente en un triglicérido ácido linolénico, linoléico y oléico, una hidrogenación selectiva del mismo será aquella donde nada de hidrógeno se fije sobre los ácidos linoléico y oléico, mientras aún haya presente algo de linolénico, y que luego la hidrogenación prosiga sin que nada de ácido oléico pase a esteárico, antes de que todo el linoléico presente no se haya transformado en oléico.

La hidrogenación de las grasas y aceites es generalmente "selectiva" en el sentido de que (como ya habíamos dicho) el hidrógeno tiende a adicionarse sobre la cadena de los ácidos grasos más insaturados, pero desafortunadamente esa tendencia se manifiesta mucho más débilmente cuando como en el caso de los triglicéridos, los ácidos grasos insaturados se hallen combinados con la glicerina.

Los primeros trabajos efectuados, parecían demostrar que los glicéridos eran altamente selectivos en lo que a su hidrogenación se refiere, y así Richardson-Knuth-Milligan (23) llegaron, después de un extenso estudio, a la conclusión de que la selectividad de los aceites vegetales era muy grande, y que una mezcla de triglicéridos que contuvieran ácidos linolénico, linoléico y oléico se hidrogenaba selectivamente, ya que los ácidos de mayor grado de insaturación eran transformados en ácido oléico antes de que se hubiera transformado algo de éste en esteárico.

Esta teoría simplista de la hidrogenación de los aceites vegetales fué sufriendo una paulatina modificación, ya que sucesivos traba-

jos en el laboratorio y en la industria iban demostrando la gran influencia que sobre la marcha de la hidrogenación ejercían variables como la temperatura a la que se realiza el proceso, la presión bajo la cual se trabaja, la cantidad, calidad y actividad del catalizador empleado, la forma de agitación, etc. Todas estas condiciones determinaban la selectividad de la hidrogenación así como también condicionaban la formación de ácido iso-oléico y otras características de los productos hidrogenados.

Trabajos de Marcusson-Meyerheim (24) ya habían demostrado en 1914 que cuando se hidrogenaba aceite de pescado se producían grandes cantidades de esteárico antes de que desaparecieran los ácidos insaturados. Investigaciones posteriores de Richardson y sus colaboradores (25) sobre aceite de ballena demostraron que si bien en un principio había selectividad, luego se producían grandes cantidades de palmítico y esteárico cuando aún existían presentes ácidos insaturados de una y dos dobles ligaduras.

Mediante un trabajo muy interesante Hilditch-Moore (26) demuestran que cuando la cantidad de linoleína, en un aceite natural, está en la proporción de 10%, la hidrogenación produce un aumento notable del contenido en glicéridos saturados.

Williams (27) realizó un estudio crítico de los trabajos publicados llegando a la conclusión de que no hay hidrogenaciones absolutamente selectivas de los glicéridos y que la mayor o menor selectividad de las mismas es una función de la proporción de dobles ligaduras originalmente presente en el sistema.

Muy recientemente Bushell-Hilditch (28) han indicado que los glicéridos tri-insaturados se hidrogenan más fácilmente que los di-insaturados y éstos a su vez más que los mono-insaturados. Hacen

notar, sin embargo, que hay una notable tendencia a que ocurran las dos cosas simultáneamente, lo cual demuestran hidrogenando trioleína. Si la operación fuese perfectamente selectiva, cuando se llega a un índice de iodo de 82, se debe tener 11,5% de glicérido disaturado y 88,5% del monosaturado, no debiendo existir glicérido trisaturado. Realmente encuentran que la mezcla consiste de 57% de disaturados, 29% de monosaturados y 15% de trisaturado.

Todas estas comprobaciones han llevado a la conclusión de que la hidrogenación de los glicéridos tiende a ser selectiva al comienzo del proceso, para luego ir transformándose paulatinamente, a medida que disminuye la concentración de los glicéridos más insaturados, en una reacción no selectiva. De ahí que hoy día, en la industria todos los esfuerzos se dirijan a controlar al máximo las variables que intervienen en este proceso, a los efectos de lograr hidrogenaciones de aceites lo más selectivas posibles, ya que ello redundará en la mayor transformación y conversión de los ácidos linolénico y linoléico en oléico, que es precisamente la meta buscada.

La no selectividad de las hidrogenaciones de los glicéridos y la inevitable formación de iso-ácidos durante la misma, explica el porqué no es posible obtener grasas y aceites hidrogenados equivalentes a algunos de los glicéridos que se encuentran en la naturaleza y da cuenta también de la imposibilidad de reproducir exactamente aceite de oliva hidrogenando el de maní, lo que teóricamente parece tan factible.

## IV

CARACTERISTICAS GENERALES DE LA HIDROGENACION DE  
GLICERIDOS

-----

Como la hidrogenación de un glicérido no consiste de una, sino de una serie de reacciones, no se puede asignar al total de ellas un orden perfectamente definido o determinado. Por otra parte, cabe esperar que exista una cierta relación entre la velocidad de reacción y el grado de insaturación del glicérido. El estudio de esta cuestión ha indicado que bajo las distintas condiciones, la hidrogenación toma un carácter aproximado al de una reacción monomolecular, siendo la velocidad de reacción en cualquier instante groseramente proporcional al grado de insaturación del aceite. Sin embargo, el carácter de la reacción está influenciado grandemente por las condiciones bajo las cuales se realiza la misma.

Cuando se representa gráficamente el logaritmo del índice de iodo del aceite que se está hidrogenando, respecto del tiempo de hidrogenación, si la reacción es verdaderamente monomolecular o de primer orden, su representación será una línea recta. En el gráfico N<sup>o</sup> 1, que reproducimos a continuación se dan las curvas obtenidas hidrogenando aceite de semilla de algodónero (29).

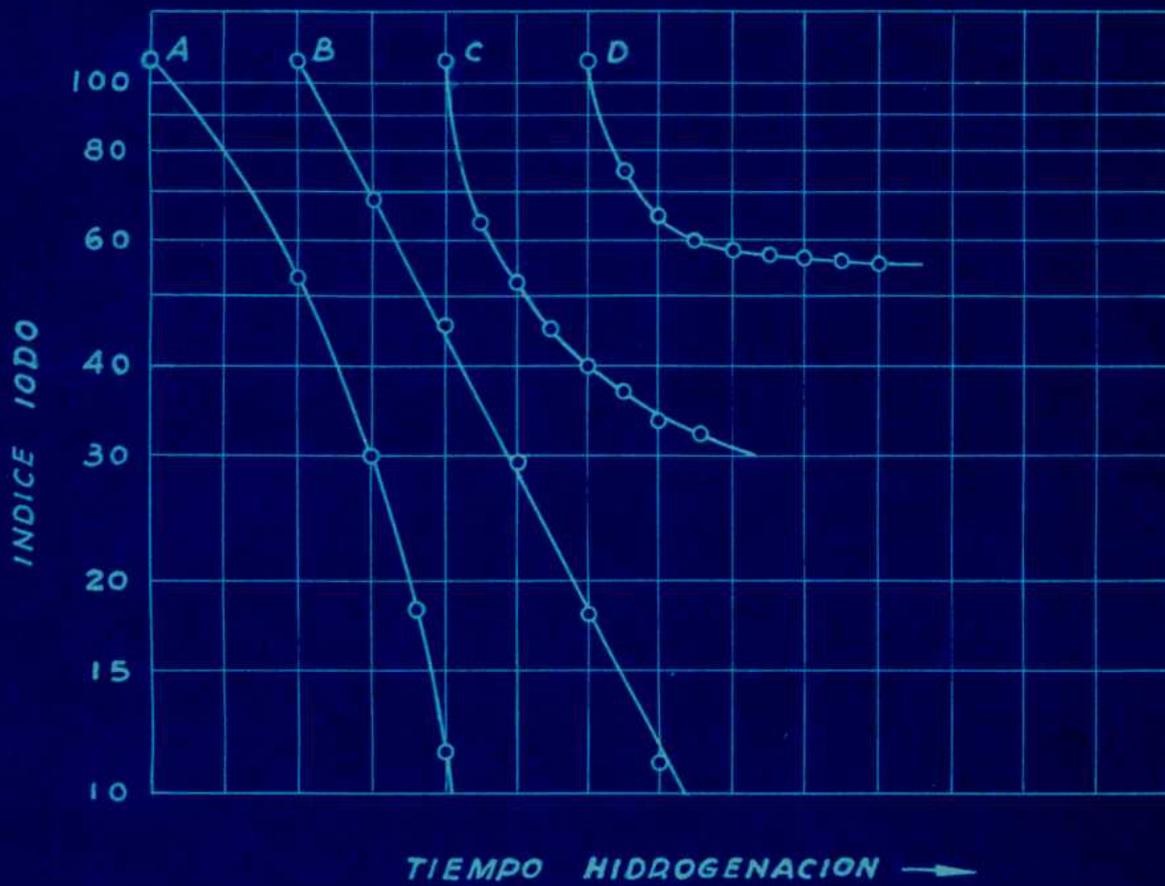


GRAFICO N° 1

La curva A representa una hidrogenación muy rápida, con alta concentración de catalizador, y donde la velocidad de reacción esté determinada por la de disolución del hidrógeno en el aceite.

La línea B es la obtenida trabajando bajo condiciones moderadas de presión, agitación y concentración de catalizador. Como se ve es una típica reacción monomolecular.

La curva C es la característica de una hidrogenación efectuada ya sea 1) a muy alta temperatura, 2) en una pequeña concentración de catalizador, o 3) aquélla en la cual hay un envenenamiento lento y progresivo del catalizador.

La D representa una hidrogenación con envenenamiento rápido del catalizador.

Al hacer las consideraciones relativas a la hidrogenación selectiva, dijimos que existiendo ácido linoléico en presencia de oléico, la hidrogenación tendría aquel caracter cuando todo el linoléico se hubiera transformado en oléico antes de que algo de éste pasara a esteárico, sin especificar si se trataba de la producción de oléico normal o iso-oléico.

Al respecto parece probable que la formación de ácidos iso-oléicos de alto punto de fusión ocurre principalmente durante la hidrogenación del ácido linoléico, ya que tales iso-ácidos se producen durante las primeras etapas de la hidrogenación, o sea en los momentos en que la reacción predominante es la de conversión del linoléico en oléico. El término "ácidos iso-oléicos" se usa aquí para referirse a los iso-ácidos que poseen un punto de fusión superior al del oléico normal. No han sido identificados los miembros individuales que comprenden esta fracción de ácidos iso-oléicos, los cuales podrían consistir de "cis-ácidos" que en lugar de tener la doble ligadura en posición  $\Delta$  9:10, como la posee el oléico normal, la tendrían en

otra parte (ya que el otro ácido que forma la doble ligadura en  $\Delta$  9:10 debe ser "trans" o sea será ácido eláidico).

En el caso de que existan ácidos con la doble ligadura corrida hacia el extremo libre de la cadena del ácido graso se sospecha que los mismos han de consistir de formas "trans" puesto que en general el punto de fusión de un ácido graso disminuye cuando la doble ligadura se desplaza en el sentido indicado.

La investigación y la práctica industrial han demostrado que la selectividad y la formación de ácidos iso-oléicos están marcadamente influenciadas por la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso, la presión a la que actúa el hidrógeno, la velocidad de agitación, la concentración y la naturaleza del catalizador. El efecto de estas variables ha sido estudiada para varios aceites vegetales, sobre todo para aquellos en los cuales predominan en su composición los ácidos oléico y linoléico.

Moore-Richter-Van Arsdel (30) han estudiado la hidrogenación incompleta del aceite de la semilla del algodónero y utilizando el método de las sales de plomo de los ácidos grasos y su distinta solubilidad en éter etílico han efectuado la separación de las fracciones de ácidos saturados e iso-oléico, de los insaturados. Estos autores fueron los primeros que formularon interesantes revelaciones respecto a la acción de las variables mencionadas anteriormente sobre la selectividad de la hidrogenación, y aunque las conclusiones a que arribaron han sido posteriormente revisadas, este trabajo es considerado clásico en esta rama del conocimiento. También fueron los que primero usaron un diagrama triangular para seguir el curso de la reacción.

Dhingra-Hilditch-Rhead (31) han presentado un extenso trabajo sobre la hidrogenación selectiva del aceite de la semilla de algodónero

habiendo llegado estos autores a la conclusión de que catalizando el proceso con níquel reducido, un aumento de la temperatura de reacción y un ~~anare~~ aumento de la concentración del catalizador trae como consecuencia una mayor selectividad y simultáneamente una tendencia a favorecer la formación de ácidos iso-oléicos. Richardson-Knuth-Milligan (23) hidrogenaron, además de aceite de algodónero, el de soya y el de maní, usando níquel como catalizador, observando que la selectividad era favorecida por altas temperaturas y concentraciones de catalizador, agregando que tanto la agitación como la presión del hidrógeno no tienen influencia sobre la composición del producto hidrogenado.

Bailey-Feuge-Smith (32) presentaron un estudio sobre las variables que afectan el rendimiento de ácido oléico cuando se hidrogena catalíticamente los aceites de semilla de algodónero y de maní, indicando que un aumento de temperatura, y de concentración de catalizador, combinado con una disminución de la agitación y de la presión, favorecen la formación de oléico e iso-oléico. Hacen resaltar que el aceite de maní es el que mayor rendimiento de oléico produce..

Mediante los trabajos realizados hasta el presente, la influencia de las variables que afectan el curso de la hidrogenación de los glicéridos, pueden resumirse en los siguientes párrafos:

#### a) Influencia de la temperatura

La hidrogenación catalítica de los triglicéridos es acelerada por el aumento de temperatura, aunque con menor intensidad que en la mayoría de las reacciones químicas comunes. Para un dado índice de iodo, y dentro del intervalo de temperatura comprendido entre 50°-150°C, el tiempo de hidrogenación puede ser reducido a la mitad, aumentando la temperatura de hidrogenación en 20/25°C. Este dato de-

be ser considerado como relativamente aproximado, máxime si se tiene en cuenta que entre  $180^{\circ}$  -  $185^{\circ}\text{C}$  el efecto de aumentar la temperatura es mucho menor y que alrededor de los  $215^{\circ}$ - $220^{\circ}\text{C}$  ya comienza a disminuir la velocidad de reacción.

Dentro del campo habitual de las temperaturas de hidrogenación, un aumento de la misma favorece la transformación de ácido linoléico en oléico sobre la de conversión de oléico en esteárico. Por lo tanto, la selectividad es aumentada cuando se incrementa la temperatura.

#### b) Influencia de la presión y la agitación

Puesto que el hidrógeno debe disolverse en el aceite para alcanzar la interfase aceite-catalizador, cualquier factor que afecte la velocidad de disolución del gas tendrá efecto sobre la velocidad de reacción. Los factores que específicamente afectan dicha velocidad de solución son la presión a que está sometida el gas hidrógeno y el grado de agitación de la suspensión aceite-catalizador. Dentro de las presiones comprendidas entre 1-6 atmósferas las velocidades de hidrogenación son groseramente proporcionales a las presiones. En cuanto a la agitación es difícil sinó imposible poder valorarla cuantitativamente ya que variando la misma se producen grandes diferencias en la velocidad de reacción. Teóricamente, la agitación tiende a servir dos propósitos, ya que renueva continuamente el aceite en contacto con la superficie del catalizador y extiende la interfase aceite-hidrógeno presentando un incremento de superficie que facilita la difusión del gas en el aceite. La experiencia acumulada indica que la velocidad de hidrogenación es afectada mucho más intensamente por la magnitud de la superficie que presenta el aceite al gas que por el grado de mezcla alcanzada entre el catalizador y el aceite,

de modo que para aumentar la velocidad de reacción hay que hacer lo más eficiente posible el contacto entre hidrógeno y aceite.

Por lo general un incremento de la presión o del grado de agitación disminuye la selectividad de la hidrogenación e inhibe la formación de ácidos iso-oléicos.

### c) Influencia del catalizador

En la hidrogenación de los triglicéridos, el catalizador casi universalmente usado es níquel reducido. Otros metales tales como Cu o Pt, también han sido ensayados, pero como el Ni es de todos ellos el más selectivo y el más eficaz, todos los otros fueron relegados a un segundo plano. Todavía, en algunos casos, se usa una mezcla de Ni y Cu, pero ello en pequeña escala y con no mucho éxito.

Al considerar el comportamiento de los diferentes catalizadores de Ni, debe de tenerse muy en cuenta que la comparación sobre la base de un contenido total de Ni es válida cuando los catalizadores poseen igual actividad, ya que la característica primordial de un catalizador no radica en el contenido total de Ni, sino en su contenido de Ni activo.

Otra de las variables importantes que determina la composición de un glicérido hidrogenado es la concentración del catalizador. También al comparar dos catalizadores con igual concentración total de Ni, se pueden obtener diferentes productos hidrogenados, simplemente porque uno de los catalizadores es más activo que el otro.

Bajo las condiciones corrientes de hidrogenación de glicéridos, la velocidad de reacción es más o menos proporcional a la concentración del catalizador. Es posible, sin embargo, usar una cantidad tan grande del mismo que la velocidad de hidrogenación sea gobernada enteramente por la velocidad de disolución del hidrógeno en el aceite.

Bajo tales condiciones el tiempo requerido para reducir el índice de iodo de un aceite hasta un valor dado puede no variar con el aumento de concentración del catalizador.

Los catalizadores se caracterizan por una fuerte afinidad hacia las trazas de jabones y otras impurezas que se encuentran en los aceites, con el resultado de que la superficie del catalizador que entra en contacto con estas impurezas pierde la capacidad de actuar catalíticamente, vale decir que el catalizador se "envenena". Por lo tanto, en toda operación de hidrogenación, hay una cierta cantidad de níquel activo que se pierde para el proceso, por la acción de esos "venenos". En aceites bien refinados, el níquel activo que se destruye no pasa del 0,01 %, de ahí que haya que operar con concentraciones de Ni superiores a dicha cifra, de modo que siempre se esté lo suficientemente lejos de ese "umbral" como para que la acción catalítica no se entorpezca.

Como condensación de todo lo aquí expuesto y como norma general para la hidrogenación de glicéridos se puede indicar que con catalizadores de igual actividad, un aumento en la concentración de los mismos (por encima del "umbral" mínimo) se traduce en un incremento simultáneo de la selectividad y una mayor formación de ácido iso-oléico.

## V

## . PARTE EXPERIMENTAL

=====

El aceite que se usó en la realización de este trabajo fué obtenido de pepitas de uva provenientes de los tipos denominados "criollas" y "francesas" y proceden de la cosecha de la provincia de Mendoza correspondiente al año 1946. El aceite fué extraído de la pepita de uva molida, mediante un solvente industrial cuya composición era aproximadamente de 85% hexane, 10% heptane y 5% pentane. Previa a la extracción del aceite, la pepita de uva que viene mezclada con orujo, fué lavada con agua hirviente y tratada con vapor directo. En esa forma se destilaron los alcoholes y productos volátiles y se extrajo las materias tartáricas. Luego se pasó la masa por prensas continuas para eliminar la mayor parte del agua embebida y finalmente, luego de separar por zarandeo el orujo de la pepita, la misma fué secada hasta reducir su humedad a un 10% en un horno de parrillas móviles, que trabaja con gases de combustión.

La pepita de uva limpia y seca, fué luego molida y tratada industrialmente en una planta de extracción por solvente, sistema Egrot, compuesta por extractores rotativos del tipo discontinuo. El aceite crudo, del cual se partió para ejecutar este trabajo era de color verde oscuro, turbio por la presencia de materias insolubles en suspensión, y presentaba un sedimento bastante voluminoso, formado por productos cerosos y fosfátidos.

Como un aceite crudo de dichas características no se presta para efectuar hidrogenaciones, dado que se envenenarían rápidamente los catalizadores, fué necesario proceder a una refinación a fondo del aceite, con el fin de librarlo de esas impurezas.

## 1) Refinación del aceite crudo de pepita de uva

Este proceso consistió en una a) neutralización de los ácidos grasos libres, mediante el agregado de una solución acuosa de hidróxido de sodio, y subsiguiente eliminación del precipitado de los jabones sódicos insolubles; b) lavado a fondo del aceite neutro a los efectos de eliminar, por solubilización en agua caliente, los jabones no agrumados, que en forma de pequeñas partículas insolubles permanecían en suspensión en el aceite; c) secado por calentamiento y bajo vacío del aceite neutro y libre de jabones; d) blanqueo del aceite, en caliente y bajo vacío, mediante la acción de una tierra decolorante, activada artificialmente en ácido sulfúrico; e) eliminación de los productos cerosos, por enfriamiento, cristalización y filtración. A continuación daremos un detalle de la técnica seguida en cada uno de los procesos enumerados más arriba:

a) Neutralización. La técnica empleada en esta operación es la indicada por la American Oil Chemists' Society (33). Se determinó previamente la acidez libre del aceite, siguiendo las instrucciones de la American Cottonseed Products Association (33bis) para aceites del tipo obscuro. El contenido de ácidos grasos libres del aceite crudo en examen expresado como ácido oléico, fué de 1,9%. Para esa acidez, se recomienda usar una solución acuosa de hidróxido de sodio, de 14° a 16° Bé (9,5% a 11% de OHNa), de modo que se eligió la concentración término medio de los límites aconsejados, o sea 15° Bé (10,2% de OHNa). El exceso a agregar de hidróxido de sodio, sobre la cantidad teórica necesaria para neutralizar la acidez libre (indicado en las tablas respectivas), era de 80%. Sobre esta base se neutralizó el aceite crudo procediendo de la siguiente forma: en un recipiente cilíndrico, de fondo cónico, provisto de agitador a

paletas y serpentina de calefacción, a vapor indirecto, se calentó suavemente el aceite hasta unos 30°C. Luego, en forma de lluvia se añadió la solución de hidróxido de sodio teórica más el 80% de exceso, agitando mientras tanto el aceite fuertemente a unas 120 r.p.m. del agitador. Después de unos cinco minutos, cambió de color el aceite hasta parecer verde claro. Se redujo entonces la velocidad del agitador a unas 60 r.p.m. y se calentó despacio el aceite hasta 50°C. A esta temperatura ya se observa la aparición de grumos finos de jabón. Se prosigue calentando, agitando a unas 30 r.p.m. y a los 60°C. se observaron grumos grandes y bien formados de jabón que tienden a decantar. En este momento se detuvo la agitación y se permitió que precipitaran los jabones. La operación tuvo una duración total de 40 minutos. Se dejó decantar 16 horas y luego se extrajo el residuo acumulado en el fondo cónico (soap stock) formado por jabones de sodio que arrastraban mecánicamente aceite neutro, mucílagos, fosfátidos y colorantes.

b) Lavado. El aceite neutralizado, turbio por la presencia de pequeñas partículas de jabón en suspensión, de color verde claro y con una pequeña cantidad de agua emulsionada, fué calentado nuevamente hasta 90°C y agitando a razón de 30 r.p.m., se lavó repetidas veces con agua caliente también a 90°C. Después de cada lavado, (cada uno de los cuales se efectuaba con porciones que representaban el 20% en volumen del aceite en tratamiento), se permitía decantar al agua durante 20 minutos antes de extraerla. Cuando el agua de lavado acusó una reacción débil a la fenolftaleína, se efectuó un lavado más, dándose por terminada esta fase del proceso. En total se hicieron 10 lavados.

c) Secado. Esta operación se realizó en un aparato similar al anterior, pero que tenía una tapa de cierre hermético y estaba conectado a una bomba de vacío. Una vez que se lo cargó con el aceite neutro y lavado, se hizo vacío hasta lograr en el interior del aparato una presión de 50 mm. de mercurio. Luego se calentó lentamente, agitando a 30 r. p. m., y al cabo de 40 minutos se alcanzó la temperatura de 105°C. Se siguió agitando, y después de 15 min. más se dió por terminado el secado.

d) Blanqueo. Se efectuó en el mismo aparato. Como agente decolorante se usó tierra de blanqueo de origen norteamericano, llamada "Special Filtrol" que fué activada artificialmente con ácido sulfúrico. Manteniendo la temperatura a 105°C, se agregó la tierra decolorante en la proporción del 3% respecto del peso del aceite. La agitación, bajo vacío, se realizó a razón de 120 r.p.m., reinando dentro del recipiente una presión de 50 mm. de mercurio, con el fin de evitar la oxidación del aceite y de los colorantes, acción que se acentúa en presencia de tierra si no se toman las debidas precauciones. Después de 20 minutos de contacto entre tierra decolorante y aceite, se enfrió al aceite (bajo vacío) hasta 80°C, temperatura a la cual se procedió a filtrar el aceite a través de filtro de tela de algodón.

e) Enfriamiento. El material blanqueado, se enfrió, agitando lentamente hasta 15°C. Luego, manteniendo dicha temperatura, y con el aceite en reposo, se permitió cristalizar a los productos cerosos durante 14 horas, después de lo cual se procedió a separar el material cristalizado por filtración a través de papel de filtro. Se obtuvo así un aceite de color verde claro, de aspecto brillante y límpido a la temperatura ambiente, libre de impurezas y apto para realizar las experiencias de hidrogenación

## 2) Determinación de las constantes físicas y químicas del aceite neutro

La mayor parte de las determinaciones se efectuaron siguiendo las técnicas indicadas por la American Oil Chemists' Society (33), revisadas en enero de 1941, e indicadas bajo el rubro de Methods of Analysis of Commercial Fats and Oils. También se consultaron los métodos oficiales de los Químicos del Departamento de Agricultura de los E.E.U.U. (34) y las directivas dadas por Jamieson (35). A continuación se dan en la Tabla I los resultados hallados para el aceite de pepita de uva refinado:

TABLA I

Peso Específico 25°C/25°C	0,9195
Índice de Refracción a 25°C $n_D$	1,4730
Índice de Acidez	0,3
Ácidos grasos libres (expresados como ácido oléico)	0,15%
Humedad y volátiles a 105°C (1h.30m.)	0,08%
Índice de Iodo (Wijs) (A.O.C.S.)	134,0
Índice de Saponificación	189,0
Índice de Acetilo (Andre-Cook)	8,8
Índice de Tiocianógeno (Martin-Stillman) (A.O.A.C.)	82,5
Viscosidad 25°C (Höppler) en centipoises	49,7
Insaponificable (A.O.C.S.)	0,95%
Ácidos grasos totales (A.O.C.S.)	92,5%

El índice de iodo del aceite en examen, de 134, que es el valor promedio de cuatro determinaciones, concuerda bastante bien con los valores hallados para los aceites de origen mendocino, ya que Rouzaut (36) y Comastri (37) encontraron 133,7 y 133,1, respectivamente. Lo mismo puede decirse para el índice de saponificación de 189, puesto

que Rouzaut (36) encontró 189,6 y Comastri (37) 190. Para el índice de acetilo la única referencia que se tiene es la de Comastri (37), quien trabajando sobre aceite crudo halló 10, 14, algo más alto que el 8,8 encontrado en este caso para el aceite refinado. Con el índice de tiocianógeno se igualaron los resultados pues mientras Comastri dá 82,5 (Rouzaut no realizó esta determinación), se encontró como valor promedio de cuatro determinaciones 82,5.

### Determinación del Índice de Iodo

La técnica seguida en la determinación del índice de iodo fué la misma tanto en el caso del aceite refinado de pepita de uva como en todas aquellas determinaciones efectuadas sobre las muestras del mismo aceite en sus diferentes etapas de hidrogenación. El método empleado se detalla a continuación:

#### Soluciones

Preparación Solución de Wijs. Pesar 13 gramos de iodo resublimado y disolver, calentando suavemente a reflujo, en 1000 ml. de ácido acético glaciel recristalizado y destilado, de 99,5% de pureza. Luego pasar por burbujeo en esta solución una corriente de gas cloro, bien seco, hasta que el número de mililitros de solución de tiosulfato de sodio 0,1 N gastados en la titulación del original se haya casi duplicado. La solución se guarda en frasco color caramelo, con tapa de vidrio de cierre esmerilado y se sella con parafina hasta el momento de usar.

Preparación Solución 0,1 N de Tiosulfato de Sodio. Disolver 24,8 grs. de tiosulfato de sodio pro-análisis, en agua destilada recién hervida y llevar a 1000 ml.

Preparación Solución de Almidón. Pesar 2 grs. de almidón, 6 grs. de ácido bórico y agregar 200 mililitros de agua destilada. Colocar

en autoclave y tratar a  $1 \text{ kg/cm}^2$  de presión durante 15 minutos.

Preparación Solución de Ioduro de Potasio. Pesar 150 grs. de ioduro de potasio para análisis y disolver llevando a 1.000 mililitros con agua destilada.

#### Método

Pesar 0,15 - 0,25 grs. de la materia grasa, seca y filtrada, y colocar en un frasco de unos 350-450 mililitros de capacidad, provisto de tapa de vidrio de cierre esmerilado. Disolver la materia grasa en 15-20 mililitros de tetracloruro de carbono redestilado. Luego agregar 25 mililitros de la solución de Wijs, medidos con una bureta bien calibrada, y dejando escurrir siempre entre dos marcas previamente establecidas. Cerrar el frasco, sellar el cierre con un poco de solución de ioduro de potasio (verificando que nada de este último escurra dentro del frasco) para evitar pérdidas de halógeno. Se coloca el frasco en una cámara oscura a  $\pm 25^\circ\text{C}$  y se deja en reposo durante 30 minutos. Luego se agrega 20 ml. de la solución de ioduro de potasio al 15% y 100 mililitros de agua destilada. Titular con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N, agitando constantemente, y cuando la solución adquiere un color amarillo claro agregar algunas gotas de la solución de almidón. Seguir titulando hasta que la solución decolore. Agitar violentamente (con el frasco tapado) hacia el final de la titulación. Conducir simultáneamente dos titulaciones en "blanco".

Los gramos de iodo absorbidos por cien gramos de materia grasa expresan el índice de iodo de la misma.

### Determinación del Índice de Acetilo

Se denomina índice de acetilo al número que expresa los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido acético obtenido por saponificación de un gramo de una grasa acetilada. El método se basa en determinar el índice de saponificación de la materia grasa tal cual y el de la misma acetilada. El índice se calcula mediante la fórmula de André-Cook (38) (38 bis).

#### Soluciones

a) Anhidrido Acético. Se toma anhidrido acético de 99-100% para análisis y se lo destila.

b) Hidróxido de potasio alcohólico. Disolver 40 grs. de hidróxido de potasio, para análisis, en 1.000 mililitros de alcohol etílico de 95%, redestilado. El alcohol, antes de destilarse debe ser hervido a reflujo, durante 3 horas, en presencia de hidróxido de potasio.

c) Acido clorhídrico 0,5 N.

#### Método

Acetilación. Hervir a reflujo durante 2 horas, 50 grs. de aceite con 50 mililitros de anhidrido acético. Verter este producto sobre 500 ml. de agua destilada y hervir 15 minutos, mientras se hace burbujear una corriente de gas carbónico a través de la solución. Se sifona el agua. Se agregan 500 ml. de agua destilada y se hierve 15 minutos. Repetir la operación y luego de enfriar, separar la tercera porción de agua que debe dar reacción neutra al papel de tornasol. Sinó, repetir lavados. Transferir el material acetilado a un embudo de decantación y lavar con 200 ml. de agua destilada caliente. Separar el agua, secar con 5 grs. de sulfato de sodio anhidro, agitando ocasionalmente. Después de 1 hora, filtrar a través de papel de filtro plegado, preferiblemente dentro de estufa a 95-105°C y retirar cuando el producto filtrado es claro y brillante.

### Determinación del Índice de Saponificación

Pesar exactamente 5 grs. del producto acetilado y colocar un Erlenmeyer de 300 ml. de capacidad. Agregar 50 ml. exactos de hidróxido de potasio en solución alcohólica. Conectar con refrigerante de aire y hervir a reflujo 30 minutos. Enfriar y titular con ácido clorhídrico 0,5 N, usando fenolftaleína. Conducir simultáneamente dos blancos. Calcular el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar 1 gr. de aceite acetilado.

Repetir la operación indicada más arriba para el aceite original y determinar el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar 1 gramo de aceite original.

#### Cálculo:

Sea S el índice de saponificación del aceite original  
 S' " " " " " " " acetilado,  
 según la fórmula de Andre-Cook, el índice de acetilo será

$$\text{Índice de Acetilo} = \frac{S'}{1,000 - 0,00075 \times S}$$

### Índice de Tiocianógeno

Esta determinación ha sido estudiada por Kaufmann (39) y discípulos. Posteriormente fué revisada por Martin y Stilman (40), Matthew-Brode-Brown (41), etc. Se basa en la fijación del ditiocianógeno sobre las dobles ligaduras de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos al estado libre o de los mismos esterificados formando glicéridos. Así el ácido oléico libre o combinado, fija una molécula de ditiocianógeno, lo mismo que el ácido linoléico. El ácido linolénico fija dos moléculas de ditiocianógeno. La técnica seguida es la indicada por la A.O.C.S. y la A.O.A.C. (33;34) y consiste en lo siguiente:

### Soluciones y reactivos

a) Sulfocianuro de plomo (42). Se toman 136 ml. de una solución 10 M. de sulfocianuro de amonio para-análisis. Se agregan 500 ml. de una solución 1 M. de nitrato de plomo pro-análisis, en porciones de 50 ml. cada una, mientras se agita mecánicamente. Ambas soluciones han de estar a 5°C. Se sigue agitando 30 minutos después de añadir la última porción. Se deja decantar y se lava el precipitado por decantación, con agua destilada a 5°C hasta eliminar nitratos. Filtrar y sobre embudo lavar sucesivamente con alcohol y eter etílico. Secar lo mejor posible aspirando aire a través de la pasta y luego dejar 10 días en desecador cargado con anhídrido fosfórico. Si los cristales de sulfocianuro de plomo no presentan un color blanco-verdeo so o blanco-amarillento, deben descartarse.

b) Preparación de ácido acético glacial anhidro. En un balón de 3 lt. y dotado de condensador, colocar 2.000 ml. de ácido acético glacial de 99-100% y 100 ml. de anhídrido acético (99/100%), y hervir a reflujo durante 3 horas con baño de aceite a 135°C. Luego enfriar y guardar en frasco con tapón esmerilado.

c) Preparación de solución 0,2 N de ditiocianógeno. Suspender 50 grs. de sulfocianuro de plomo en 500 ml. de ácido acético anhidro; disolver 5,1 ml. de bromo purísimo en 500 ml. de ácido acético anhidro. Ambas soluciones se preparan en recipiente de vidrio de suficiente capacidad y provisto de cierre esmerilado. Agregar a la suspensión de sulfocianuro la solución de bromo, en pequeñas porciones, agitando vigorosamente después de cada adición, hasta que la solución se decolora. Cuando se terminó de agregar el bromo, se permite decantar al precipitado de bromuro de plomo y sulfocianuro de plomo no combinado, y se filtra lo más rápidamente posible por un embudo de

Buchner, haciendo succión. Se refiltra a través de papel de filtro cuantitativo, por otro embudo de Buchner y kitasato. La solución, que debe ser clara y prácticamente incolora, se guarda en frasco caramelo, de cierre esmerilado, y deberá mantenerse en sitios donde la temperatura no exceda de 20°C. Se recomienda no usar soluciones cuya descomposición exceda los 0,2 ml. de tiosulfato de sodio 0,1 N para 25 ml. en un período de 24 hs. Asimismo no conviene emplear soluciones de ditiocianógeno que tengan una antigüedad superior a diez días de preparada.

Cabe llamar la atención de que para evitar la descomposición de la solución todos los recipientes y materiales de vidrio deben ser cuidadosamente limpiados y estar rigurosamente secos antes de usarlos. En todos los casos se recomienda secar en estufa dos horas a 105°C.

#### Determinación del Índice de Tiocianógeno

Pesar con exactitud 0,1 - 0,3 grs. de la materia grasa y colocar en un Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad, con tapa esmerilada. Agregar con bureta 25 ml. de solución de ditiocianógeno y mantener en la obscuridad, durante 24 hs., cuidando que la temperatura no exceda de 20°C. El peso de la materia grasa debe ser elegido de tal modo que el exceso de ditiocianógeno no sea inferior al 100% ni superior al 150% del ditiocianógeno absorbido. A las 20 hs. de agregada la solución, se añade 1 gr. de ioduro de potasio sólido y se agita durante dos minutos. Para los blancos, agitar 3 minutos. Luego añadir 30 ml. de agua destilada y titular el iodo liberado con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador. Por lo menos deben hacerse tres blancos en paralelo con la muestra examinada. El índice se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Ind. Tiocianógeno} = \frac{1,269 (b-a)}{p} \quad \text{donde}$$

b = titulación blanco

a = titulación muestra

p = peso de la muestra

### 3) Cálculo de la composición química del aceite de pepita de uva refinado.

Hemos efectuado la determinación del índice de tiocianógeno y del índice de iodo porque mediante ambos es posible calcular la composición química de glicéridos cuyos ácidos grasos no son más insaturados que el linoléico, como sucede en el caso que estamos examinando.

Conocidos dichos índices y los correspondientes a los triglicéridos puros de los ácidos linoléico y oléico se plantea el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} x + y + z &= 100 & (1) \\ 173,2 x + 86,01 y + 0,2 z &= 100 \text{ (I.I.)} & (2) \\ 90,59 x + 86,01 y + 0,2 z &= 100 \text{ (I.T.)} & (3) \end{aligned}$$

donde

x = Porcentaje de trilinoleína

y = " " trioleína

z = " " triglicéridos de ácidos saturados

I.I. = Índice de iodo

I.T. = " " tiocianógeno.

Los valores 173,2 y 86,01 son los índices de iodo de los triglicéridos puros de los ácidos linoléico y oléico respectivamente, mien

tras que 90,59 y 86,01 son los correspondientes índices de tiocianógeno. Resolviendo las incógnitas "x", "y" entre las ecuaciones (2) y (3), hallamos las siguientes expresiones:

$$(4) \quad x = 1,21 (\text{Ind. Iodo} - \text{Ind. Tiocianógeno})$$

$$(5) \quad y = 2,438 (\text{Ind. Tiocianógeno}) - 1,274 (\text{Ind. Iodo})$$

$$(6) \quad z = 100\% - (x + y).$$

En consecuencia, conociendo los valores del índice de iodo y del índice de tiocianógeno, podemos calcular mediante (4), (5) y (6) la composición química del aceite en examen, cuando el mismo no posee glicéridos más insaturados que los del linoléico. Este método, aunque no tan exacto como el basado en la destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, desarrollado por Hilditch (43) y colaboradores, tiene la gran ventaja de ser relativamente muy rápido y permite efectuar un gran número simultáneo de determinaciones de composiciones químicas. Por estas últimas razones lo hemos adoptado en la ejecución del presente trabajo, ya que se estudió la marcha de las hidrogenaciones realizando un gran número de determinaciones de composición química de los productos resultantes. Asimismo la A.O.C.S. y la A.O.A.C. lo recomiendan como método oficial en 1941/1942.

Aplicando las fórmulas (4), (5) y (6) para el aceite de uva refinado, y utilizando los valores del índice de iodo e índice de tiocianógeno que figuran en la tabla N<sup>o</sup> I, llegamos a las siguientes expresiones:

$$x_1 = 1,21 (\text{II} - \text{IT}) = 1,21 (134 - 82,5) = 62,3\%$$

$$y_1 = 2,438 (\text{IT}) - 1,274 \cdot (\text{II}) = 2,438 \times 82,5 - 1,274 \times 134 = 29,5\%$$

$$z_1 = 100\% - (62,3 + 29,5) = 8,2\%$$

Vale decir que la composición química del aceite de pepita de uva refinado (utilizado en este trabajo de hidrogenación selectiva), expresada como triglicéridos era la siguiente:

Trilinoleína	62,3%
Trioleína	29,5%
Triglicéridos de ácidos saturados	8,2%

Trabajando con aceite de pepita de uva no refinado, de la misma procedencia, pero perteneciente a una cosecha anterior, Comastri (37) encontró, utilizando el método de la destilación fraccionada de los ésteres metílicos los siguientes valores:

Trilinoleína	63,0%
Trioleína	25,7%
Triglicéridos de ácidos saturados	9,7%

Como se deduce de la comparación de los valores hallados, la composición química del aceite de pepita de uva argentina, proveniente de las cosechas 1941 y 1946 no varió fundamentalmente y en realidad dicha composición es bastante constante atendiendo a los valores hallados.

#### 4) Preparación del catalizador de níquel

El metal que más se presta como catalizador para la hidrogenación de grasas y aceites es el níquel, aunque también demuestran ser bastante buenos el paladio y el platino. Sin embargo, por ser el níquel el más adecuado para dicha operación lo hemos adoptado en la realización del presente trabajo.

Se han preparado varios catalizadores de níquel, siguiendo diferentes técnicas, con el objeto de seleccionar entre ellos el más activo y resistente al envenenamiento. Para ello se utilizaron tanto

la vía húmeda como la seca. En general, los preparados por vía seca se obtienen a partir de sales de níquel, precipitando este último como carbonato o hidróxido, secando, moliendo y reduciendo con gas hidrógeno a altas temperaturas, o sino descomponiendo por calcinación nitrato de níquel y el óxido luego es reducido en corriente de hidrógeno. Los preparados por vía húmeda son obtenidos recurriendo a sales orgánicas de níquel, fácilmente descompuestas por el calor. Estas sales son suspendidas en aceite y por calentamiento y pasaje de hidrógeno se transforman en níquel metálico catalíticamente activo. Aquí debe cumplirse como condición indispensable que la descomposición de la sal se realice a temperaturas inferiores a la de descomposición térmica del aceite en el cual está suspendida.

La preparación de los catalizadores obtenidos por vía seca difiere fundamentalmente de los logrados por vía húmeda, ya que la actividad de los primeros está determinada por la forma en que se lleva a cabo la precipitación, mientras que la de los segundos depende principalmente de la manera en que se conduce la reducción.

Por la vía seca hemos preparado los siguientes catalizadores:

Catalizador "A". Se disolvió 250 g. de  $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 1.100 ml. de agua destilada y se calentó hasta ebullición. Se agregó 60 g. de tierra filtrante Filtrol y siguiendo la ebullición, se añadió, poco a poco, en una hora, 145 g. de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  disueltos en 300 ml. de agua destilada. Se agregan nuevamente 60 gr. de Filtrol y se hierve 20 minutos más. La solución en este momento es ligeramente alcalina a la fenolftaleína. Se filtra. El precipitado se suspende en 1.000 de agua destilada y se hierve 10 minutos. Se filtra y se repite dos veces más la operación anterior. Se seca y muele el precipitado obtenido. Se reduce a  $480-490^\circ\text{C}$ , en corriente suave de hidrógeno seco (burbujeo por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.), durante 8 horas. Se enfría en corriente de hidrógeno y se suspende inmediatamente en aceite. Se obtuvo una suspensión en aceite de 10% de níquel reducido (en volumen).

Catalizador "B". Se disolvieron 55 g. de  $\text{NiNO}_3$  en 500 ml. de agua destilada. Se agregó 25 g. de Filtrol. Se preparó aparte una solución formada por 50 g. de hidróxido de sodio en solución de  $16^\circ\text{Bé}$ , que se mezcló con 20 g. de aluminio en polvo, y una vez desaparecida la espuma se agregó 60 g. de bicarbonato de sodio y agua hasta llegar a 300 ml. Esta solución, poco a poco, y durante 1 hora, se agregó a la de  $\text{NiNO}_3$ , la cual hirvió constantemente. Se filtró, el precipitado se suspendió en 1.000 ml. de agua destilada y se hirvió 10 minutos. Se filtró y repitió la operación anterior tres veces. Se secó y molió el precipitado así lavado. Se redujo en corriente suave de hidrógeno seco, a  $525^\circ\text{C}$ . durante 8 horas. Se enfrió en corriente de hidrógeno, e inmediatamente se suspendió en aceite suficiente cantidad para lograr una suspensión de 10% de níquel reducido (en volumen).

Catalizador "C". Se pesó 52 g. de  $\text{CO}_2\text{Ni}$ . Se disolvió en 500 ml. de agua destilada. Se agregó 25 g. de Filtrol. Se llevó a ebullición y lentamente, durante 1 hora se agregó 300 ml. de una solución formada por agua destilada y 40 g. de hidróxido de sodio. Se filtró. El precipitado se suspendió en 1.000 ml. de agua destilada y se hirvió 10 minutos. Se filtró y repitió la operación 4 veces, hasta reacción débil a la fenoltaleína. Se filtró, secó el precipitado y se redujo en corriente de hidrógeno a  $500^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Se enfrió y se suspendió enseguida en aceite, en cantidad suficiente para tener 10% de níquel reducido (en volumen).

Por vía húmeda hemos preparado los siguientes catalizadores:

Catalizador "D". 125 g. de formiato de níquel y 45 g. de tierra Filtrol se suspendieron en 600 g. de aceite de coco. Se colocó en un autoclave, calentado por calefacción eléctrica, provisto de agitador mecánico, y con admisión de hidrógeno por la parte inferior. Se calentó, agitando, hasta  $100^\circ\text{C}$ . Se comenzó a burbujear hidrógeno y se siguió calentando hasta  $190^\circ\text{C}$ , lo que se logró en 45 minutos. En 120 minutos se alcanzó  $250^\circ\text{C}$ ; se reguló la calefacción para mantener esta temperatura y se siguió pasando hidrógeno. Al cabo de 4 horas, se cortó la calefacción y se enfrió en corriente de hidrógeno. Se filtró a  $70^\circ\text{C}$  y el precipitado se suspendió en 600 g. de aceite de pepita de uva refinado. Se filtró nuevamente y se repitió una vez más esta operación. La torta resultante, después de aplicar vacío sobre el kitasato y Buchner, se utilizó tal cual como catalizador. El análisis dió un contenido de níquel reducido de 24,5%.

Catalizador "E". Se preparó en la misma forma que el "D" pero usando aceite de pepita de uva refinado (en lugar de aceite de coco) como medio de suspensión durante la reducción del formiato de níquel. La torta tenía 22% de níquel reducido.

Como se observará, en todos los casos se agregó un material inerte que facilitara la distribución y que actúa como núcleos donde pudiera depositarse el níquel reducido. En esa forma no sólo

se mejora la distribución, sino que también se aumenta la superficie que presenta el catalizador. Se recurrió a la tierra Special Filtrol (de la Filtrol Corporation, U.S.A.), para utilizar como "carrier" porque se trata de un material muy uniforme, formado por gránulos de diámetro muy parejo y que pasan el 95% por malla de 200.

Para determinar cual de estos cinco catalizadores preparados era el más activo y adaptable al trabajo que se está presentando, se realizaron, bajo las mismas condiciones, y utilizando cantidades equivalentes de níquel reducido, hidrogenaciones de aceite de pepita de uva refinado. Los resultados obtenidos se presentan más abajo, en un gráfico donde se trazaron las curvas experimentales así logradas. En ordenadas figura el logaritmo decimal del índice de iodo y en abscisas el tiempo de reacción.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Aceite de pepita de uva	1.000 g.
Níquel reducido	1 g.
Temperatura reducción	180°C.
Velocidad agitación	200 r.p.m.
Presión de hidrógeno	1 kg/c <sup>2</sup>

Las hidrogenaciones se efectuaron en el mismo autoclave donde se hicieron las hidrogenaciones selectivas, para que la forma de agitación y la relación de superficie libre a volumen fuera constante, tanto en estos ensayos como en los que se detallarán más adelante.

A continuación se presenta el gráfico N<sup>o</sup> 2, con las curvas correspondientes:

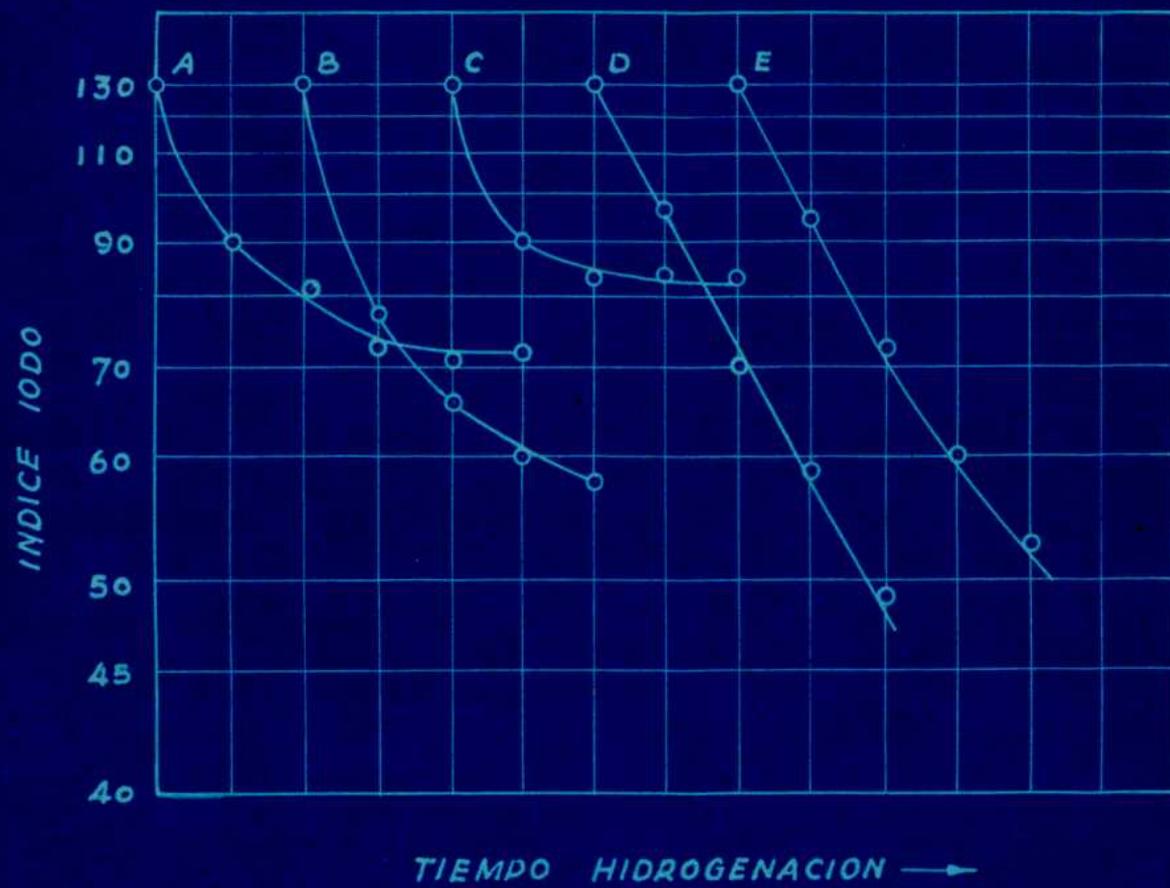


GRAFICO N° 2

Las curvas que dan los catalizadores "A" y "C" corresponden a productos que se envenenan rápidamente y cuya actividad se reduce en forma notable. Por dicha circunstancia fueron desechados. La curva correspondiente al catalizador "B" demuestra que se trata de un material más resistente al envenenamiento que "A" y "C", pero es indudable que este catalizador "B" se envenena lentamente y que su actividad también se reduce en forma apreciable. También se desecha.

Las curvas de los catalizadores "D" y "E" son bastante similares y en su mayor parte son líneas rectas, comportándose la reacción como una de primer orden. Ambos catalizadores son buenos ya que muestran una gran actividad y son pocos sensibles al envenenamiento, pero la curva correspondiente al catalizador "D" es mejor que la del "E", ya que no presenta en su comienzo inflexión alguna y su actividad es algo superior a la del último catalizador "E". Por las razones antedichas hemos seleccionado para la ejecución de este trabajo el catalizador "D".

#### 5) Estudio de las condiciones a cumplir para lograr hidrogenaciones selectivas.

En párrafos anteriores hicimos notar que una hidrogenación selectiva era aquella en la cual se cumplía la condición de que el hidrógeno transformara todo el linoléico en oléico, antes de que nada de este se haya transformado en esteárico. En la práctica resulta imposible conseguir cumplir con la condición teórica anterior; por lo tanto, lo que nos propusimos en este trabajo fué estudiar las condiciones bajo las cuales nos acercamos más a la definición teórica de hidrogenación selectiva. También vimos que factores tales como la temperatura de hidrogenación, presión de hidrógeno, velocidad de agitación y concentración y naturaleza del catalizador ejer-

cían influencia apreciable sobre la marcha de una hidrogenación, de modo que este trabajo consistió en estudiar la forma en que se debían modificar dichos factores para que la conjunción de todos ellos diera como resultado una hidrogenación altamente selectiva.

a) Descripción del aparato de hidrogenación.

Como lo indica la figura N<sup>o</sup> 3 se trata de un recipiente cilíndrico de hierro, de paredes gruesas, donde se pueden producir presiones de hasta  $15 \text{ kg/c}^2$ . Está dotado de una tapa desarmable que cierra herméticamente, mediante ocho bulones y sus correspondientes tuercas. El agitador que atraviesa la tapa está formado por una paleta ancha colocada en el extremo del vástago y una más pequeña ubicada en la parte inmediatamente superior a la anterior. Un prensa estopa bien ajustado permite asegurar el hermetismo del aparato en la zona donde la tapa es atravesada por el vástago. Un tubo de hierro, abierto por la parte superior, y cerrado por la inferior está soldado a la tapa y se usó para colocar el termómetro. Además el fondo del recipiente cilíndrico se ha perforado y conectado con una cañería que se utilizó para la inyección del hidrógeno. El aparato posee además un manómetro graduado hasta presiones de  $10 \text{ kg/c}^2$ , una válvula de seguridad, y sobre la admisión de hidrógeno una derivación lateral, con llave, que permite la sacada de muestra en cualquier momento de la operación.

La calefacción es eléctrica. Hay conectadas tres resistencias en paralelo que calientan el fondo, medio y parte superior del aparato. Cada una de las resistencias tiene llave independiente sobre el correspondiente tablero y además la central está dotada de un reóstato a los efectos de poder regular a voluntad la temperatura de dicha resistencia.

AUTOCLAVE

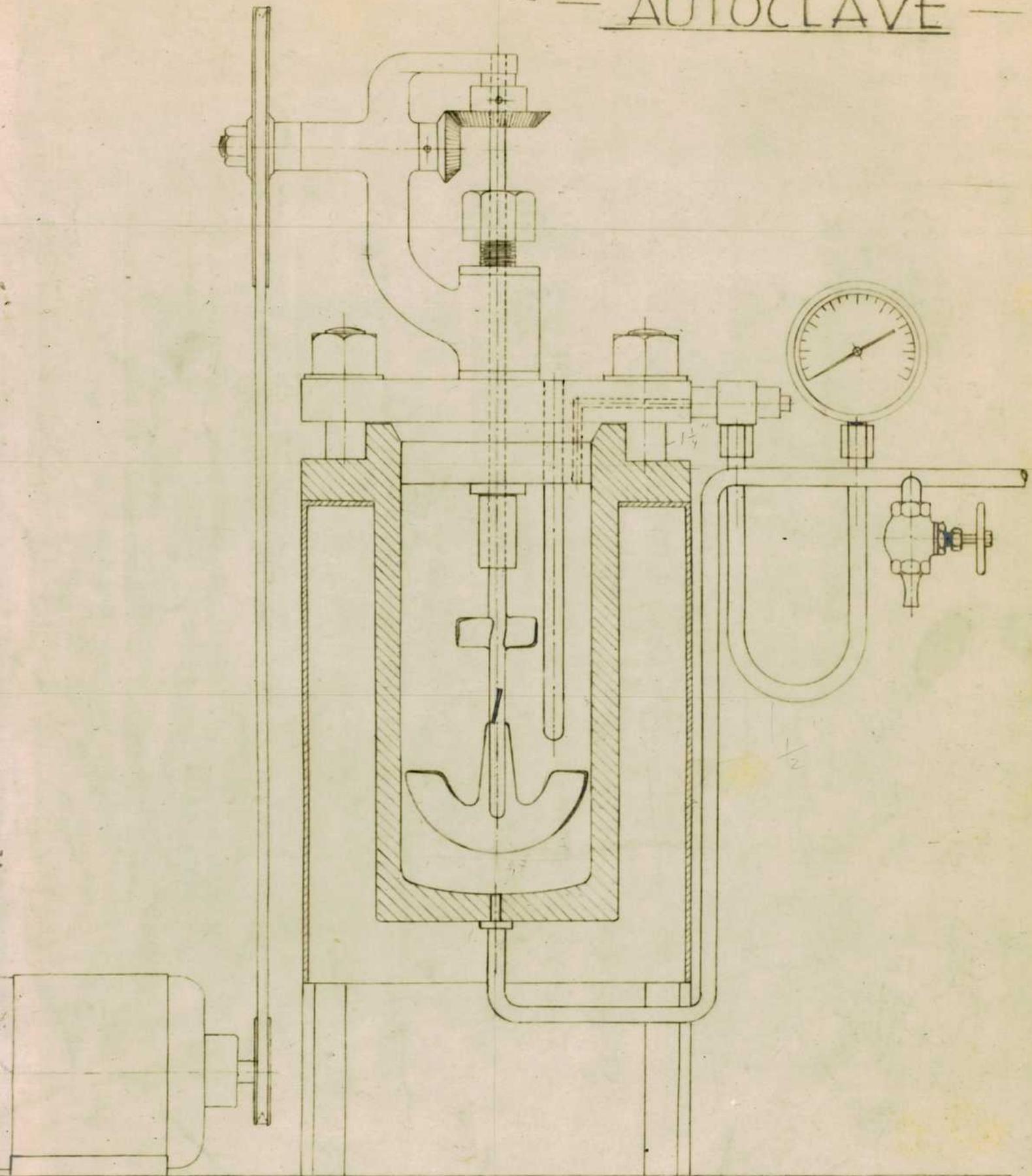


FIGURA N° 3

La agitación es mecánica. Un motor de 1/8 de HP, de 1.500 r.p.m. acciona mediante correa una polea que está vinculada al agitador del aparato hidrogenador por su correspondiente piñón y corona. La velocidad de agitación se varió cambiando la relación de los diámetros de las poleas del motor y del agitador. El aparato posee un volumen libre total de 1.500 ml. y se lo cargó en todos los casos con 1.000 g. de aceite.

El caño que permitía la admisión del hidrógeno se lo conectó directamente al balón de hidrógeno, y se reguló la presión de este último mediante dos manómetros, uno para alta y otro para baja presión. Este último estaba graduado hasta  $4 \text{ kg/c}^2$ , de décima en décima de  $\text{kg/c}^2$ . Por un manejo adecuado de la válvula de seguridad se podía trabajar a "escape" libre de gases, manteniendo constante la presión, o cerrar por completo esta válvula y trabajar a presión constante, mediante una admisión de hidrógeno igual a la adicionada por el aceite. Esto se lograba cómodamente por ajuste de la llave de registro del balón de hidrógeno y controlando con el manómetro de baja presión.

b) Técnica seguida en las operaciones de hidrogenación.

Se cargó en todos los casos el aparato con 1.000 g. de aceite de pepita de uva refinado (de acuerdo con lo indicado en V, (1)) y cuyas constantes físicas y químicas figuran en la tabla I. Se calentó con agitación lenta, haciendo burbujear hidrógeno para desalojar el aire disuelto en el aceite y el que ocupaba el volumen libre encima del mismo (a los efectos de evitar oxidación durante el calentamiento) y una vez llegado a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , se agregó el catalizador. Se siguió haciendo burbujear hidrógeno durante 3-5 minutos más. Se cortó la inyección de hidrógeno, y con el aparato hermé-

ticamente cerrado, se prosiguió calentando hasta llegar a la temperatura estipulada de hidrogenación. Se graduó la calefacción para mantener la temperatura constante y se varió la relación de diámetro de poles para alcanzar la velocidad deseada. Luego se admitió nuevamente hidrógeno, y mediante válvula de seguridad y manómetro se mantuvo la presión del gas hidrógeno al valor deseado.

Al principio de la reacción se debió cuidar con mucho celo la calefacción, dado el carácter exotérmico de la reacción. Luego se pudo ajustar bien el número de resistencias aplicadas para compensar la pérdida de calor por radiación, a los efectos de mantener constante la temperatura.

Durante la hidrogenación se iban extrayendo las muestras a analizar, las cuales debían ser previamente filtradas a través de papel de filtro doble, para eliminar completamente el níquel y el "carrier". El avance de la operación de hidrogenación fué seguido mediante la variación del índice de refracción ya que se comprobó que prácticamente, a un determinado índice de iodo correspondía un dado índice de refracción, dentro de una aproximación lo suficiente estrecha como para constituir un índice de la marcha de la hidrogenación. En el gráfico N<sup>o</sup> 4 se ha representado en abscisas el índice de iodo y en ordenadas el índice de refracción, de la operación de hidrogenación llevada a cabo a 170°C. bajo una presión de 2 kg/c<sup>2</sup>, a 200 r.p.m. y con 0,25% de níquel activo. Se puede observar la correspondencia bastante estrecha entre ambos índices, lo cual resulta una coincidencia afortunada, ya que de lo contrario hubiera resultado harto difícil seguir de cerca el avance de la hidrogenación, teniendo en cuenta que la determinación del índice de iodo demanda por lo menos una hora. En cambio, el índice de refracción se determina en cinco minutos.



c) Comparación de resultados experimentales y gráficos correspondientes

Para valorar el efecto que sobre la composición de los productos hidrogenados producían las diferentes variables, como ser temperatura, presión de hidrógeno, agitación y concentración de catalizador, fué necesario seleccionar una base común de comparación entre los diferentes experimentos realizados. Parecerá lógico que tal base fuera un dado grado de absorción de hidrógeno, o en otras palabras, un dado valor del índice de iodo de los aceites hidrogenados. Sin embargo, era impracticable con un aparato como el utilizado, hidrogenar cada carga de aceite precisamente hasta un específico índice de iodo, y por lo tanto hubo que apelar a un resultado equivalente, sacando varias muestras de aceite durante el curso de la hidrogenación (con índices de iodo decrecientes), cercanos del índice buscado, y luego determinar gráficamente por interpolación la composición del producto hidrogenado, para ese dado índice de iodo. En realidad, esta forma de trabajar es más ventajosa que la de examinar una sola muestra, ya que se puede controlar la seguridad de los resultados individuales. La interpolación gráfica de los resultados se hizo usando diagramas triangulares de Roozeboom.

En el gráfico N<sup>o</sup> 5 se representa sobre BC el porcentaje de triglicéridos saturados, a lo largo de CA el porcentaje de triglicéridos del ácido linoléico y sobre AB el porcentaje de triglicéridos del ácido oléico. Un punto N cualquiera colocado dentro del diagrama indica una composición dada, perfectamente definida, que en el diagrama corresponde a un aceite cuya composición es

20% de triglicéridos saturados

30% de triglicéridos del ácido oléico

50% de triglicéridos del ácido linoléico.

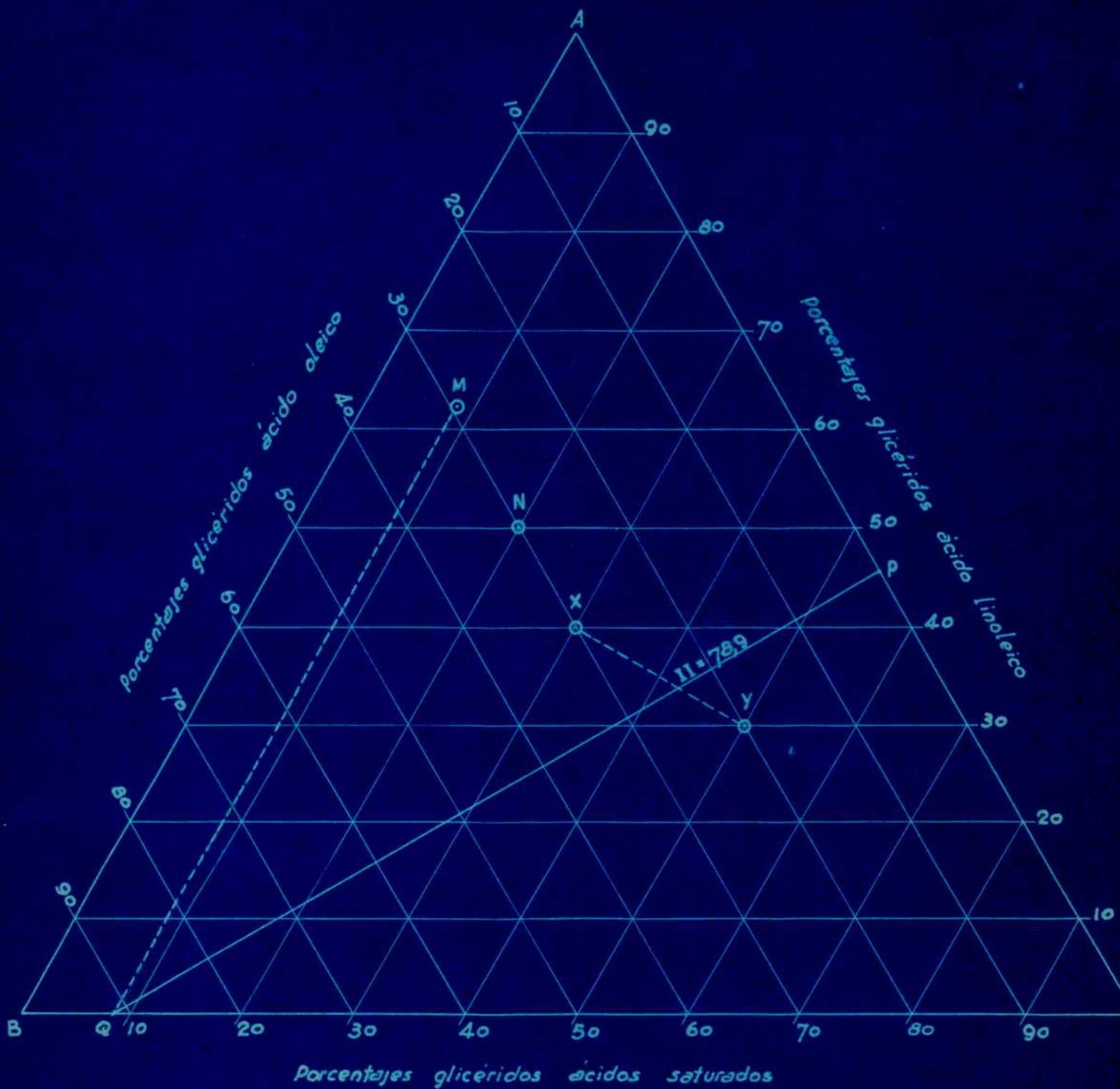


GRAFICO N° 5

El diagrama se interpreta lo mismo para el caso de analizar los ácidos grasos obtenidos por hidrólisis de los triglicéridos correspondientes, y en ese caso BC indicaría ácidos grasos saturados, CA ácido linoléico y AB ácido oléico. La composición del aceite refinado de pepita de uva estudiado en el presente trabajo estaría determinada dentro del diagrama triangular de Roozeboom por el punto M. Evidentemente, la tendencia es que los puntos que indican la composición de los aceites líquidos, aparezcan cerca del lado AB, mientras que para grasas semi-sólidas o sólidas, dichos puntos corren hacia el lado AC del triángulo. Cualquier aceite, cuando se lo hidrogena completamente, terminará por confundirse con el vértice C, pero durante el progreso de la hidrogenación, los sucesivos puntos que van indicando la composición, estarán ubicados sobre una curva que conecte el punto de partida con el vértice C.

Ciertas propiedades de los diagramas triangulares son muy valiosas para la resolución de problemas vinculados con la composición de los aceites. En primer lugar, todas las posibles mezclas entre dos puntos X e Y, yacen sobre una línea recta  $\overline{XY}$ . Todos los puntos de igual índice de iodo también yacen sobre una línea recta y, por lo tanto, las mezclas de triglicéridos de igual índice de iodo estarán representadas por puntos que yacen sobre una línea recta. Dichas líneas de igual índice de iodo se ha encontrado que son paralelas y que todas forman un ángulo de  $90^{\circ}14'$  con el lado AC del triángulo. Como sobre dicho lado se indica el porcentaje de triglicéridos del ácido linoléico, cuyo índice de iodo es de 173,2, graduando dicho lado desde cero (vértice C) hasta 173,2 (vértice A), las líneas que representan las diferentes composiciones de mezclas de triglicéridos de ácidos grasos de igual índice de iodo pueden ser dibujadas,

desde AC, conservando ese ángulo de  $90^{\circ}14'$ .

Teóricamente, cuando se hidrogena selectivamente aceite de pepita de uva, todo el linoléico se habrá transformado en oléico antes que nada de este último haya pasado a esteárico y, en consecuencia, en el gráfico N<sup>o</sup> 5, la hidrogenación selectiva producirá sucesivas mezclas de triglicéridos cuya composición estará dada por los puntos que yacen sobre la línea MQ. El punto Q corresponde a una mezcla formada por 91,8% de glicéridos del ácido oléico y 8,2% de glicéridos de ácidos saturados. Dicha mezcla tiene un índice de iodo de 78,9 y, por lo tanto, aprovechando las propiedades de los diagramas triangulares, se podrá trazar una recta que partiendo de Q corte a AC y cuyos puntos pertenezcan a mezclas de triglicéridos que posean todas un índice de iodo de 78,9.

Por ende, dividiendo a AC en 173,2 partes iguales, y uniendo mediante una recta el punto Q con el valor 78,9, tendremos la recta buscada. La podríamos haber encontrado también gráficamente, trazando la recta que con origen en Q forme con AC un ángulo de intersección QPC de  $90^{\circ}14'$ .

De todo lo expresado se deduce que al efectuar el presente trabajo, se debe hidrogenar el aceite de pepita de uva hasta alcanzar un índice de iodo de 78,9, pero dadas las características del aparato utilizado, se prefirió sacar muestras con índices de iodo cercanos al indicado y trazar las curvas correspondientes a la composición química de las muestras. Lógicamente la hidrogenación más selectiva será aquella que esté representada por la curva que más se acerque a MQ.

d) Efecto sobre la selectividad cuando se varía la concentración del catalizador.

En la tabla II se hacen figurar los valores experimentales obtenidos cuando, manteniendo constantes todos los otros factores que afectan la hidrogenación del aceite, se hace variar la concentración del catalizador de níquel. La misma se hizo variar entre 0,05 y 0,5% de níquel reducido. Las composiciones de las mezclas de triglicéridos que figuran en la tabla II corresponden a aquellas cuyos índices de iodo son cercanos al de 78,9 y la correspondiente a este valor fué hallada por interpolación gráfica. Como se observa, a partir de la concentración de níquel de 0,15%, mayormente no hay grandes ventajas en usar una u otra concentración. Como aparentemente la concentración de 0,25% tiene una pequeña ventaja sobre las demás, en las siguientes experiencias usaremos dicha concentración. En el gráfico N° 6 figuran las curvas correspondientes a la tabla II. (Véanse pgs. 56 y 57)

TABLA II

Efecto de la concentración del catalizador sobre la selectividad

Curva N°	Ensayo N°	Temperatura °C	Presión kg/cm <sup>2</sup>	Níquel %	Agitación r. p. m.	Composición química		
						S %	O %	L %
I	1	170	1	0,05	24,7	50,0	25,3	
	2	170	1	0,05	28,5	51,5	20,0	
	3	170	1	0,05	35,8	46,8	17,4	
II	4	170	1	0,15	21,2	63,5	15,3	
	5	170	1	0,15	22,5	63,4	14,1	
	6	170	1	0,15	26,7	61,1	12,2	
III	7	170	1	0,25	17,3	64,2	18,5	
	8	170	1	0,25	20,6	67,1	12,3	
	9	170	1	0,25	25,9	65,8	8,3	
IV	10	170	1	0,35	19,3	63,9	16,8	
	11	170	1	0,35	21,7	65,1	13,2	
	12	170	1	0,35	24,0	64,2	11,8	
V	13	170	1	0,50	19,5	64,0	16,5	
	14	170	1	0,50	21,6	65,4	13,0	
	15	170	1	0,50	24,2	63,8	12,0	

S = triglicéridos ácidos saturados

O = triglicéridos ácido oléico

L = triglicéridos ácido linoléico

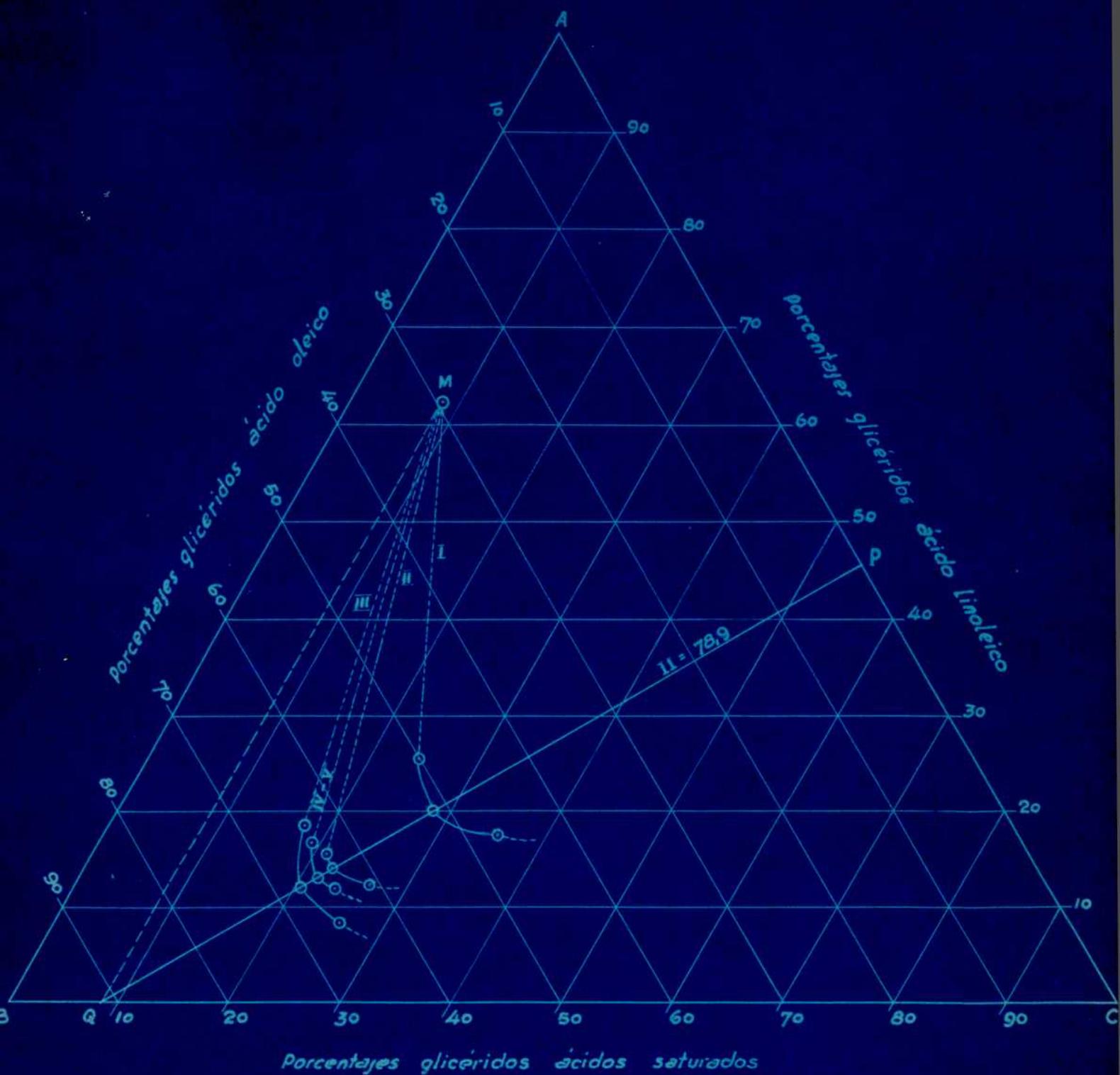


GRAFICO N° 6 (Tabla II)

e) Efecto de la velocidad de agitación sobre la selectividad

La tabla III (véase pg.59) presenta los datos experimentales logrados cuando manteniendo constantes todas las otras variables, se hidrogena aceite de pepita de uva a velocidades de agitación diferentes tales como 50, 100, 200 y 400 revoluciones del agitador por minuto. Como en el caso anterior, las composiciones químicas corresponden a mezclas de triglicéridos cuyo índice de iodo es cercano al de 78,9 y el que corresponde a dicha cifra fué encontrado por interpolación gráfica. Evidentemente, para el aparato usado la velocidad de 200 revoluciones por minuto es la que produce hidrogenaciones **más** selectivas. En consecuencia, junto con la concentración de níquel indicada en (d) se la usará en los siguientes ensayos. Los datos de tabla III se han representado en el gráfico N° 7. (Véase pg. 60)

f) Efecto de la temperatura sobre la selectividad

En la tabla IV (véase pg.61 ) se presentan los valores hallados cuando, manteniendo constantes las otras variables que afectan la hidrogenación del aceite en ensayo, se varía la temperatura de reacción. La misma se llevó a cabo a 160°, 170°, 180°, 190° y 200°. La composición química se halló en la misma forma que la indicada para (d) y (e). Indudablemente, el cotejo de los valores hallados indica que la temperatura más favorable resulta ser la de 180°C, de modo que junto con la concentración de níquel de 0,25% y la velocidad de agitación de 200 r.p.m. la emplearemos en los ensayos siguientes. Los valores de la tabla IV se representan gráficamente en el gráfico N° 8. (Véase pg. 62)

TABLA III

Efecto de la velocidad de agitación sobre la selectividad

Curva N°	Ensayo N°	Temperatura °C	Presión kg/c <sup>2</sup>	Niquel %	Agitación r. p. m.	Composición química		
						S %	O %	L %
I	16	170	1	0,25	50	32,0	40,0	28,0
	17	170	1	0,25	50	34,3	40,2	25,5
	18	170	1	0,25	50	37,0	38,8	24,2
II	19	170	1	0,25	100	22,8	59,8	17,4
	20	170	1	0,25	100	24,2	60,0	15,8
	21	170	1	0,25	100	26,3	59,2	14,5
III	7	170	1	0,25	200	17,3	64,2	18,5
	8	170	1	0,25	200	20,6	67,1	12,3
	9	170	1	0,25	200	25,9	65,8	8,3
IV	22	170	1	0,25	400	21,0	63,0	16,0
	23	170	1	0,25	400	22,7	63,0	14,3
	24	170	1	0,25	400	25,0	62,0	13,0

S = triglicéridos ácidos saturados  
 O = triglicéridos ácido oléico  
 L = triglicéridos ácido linoléico

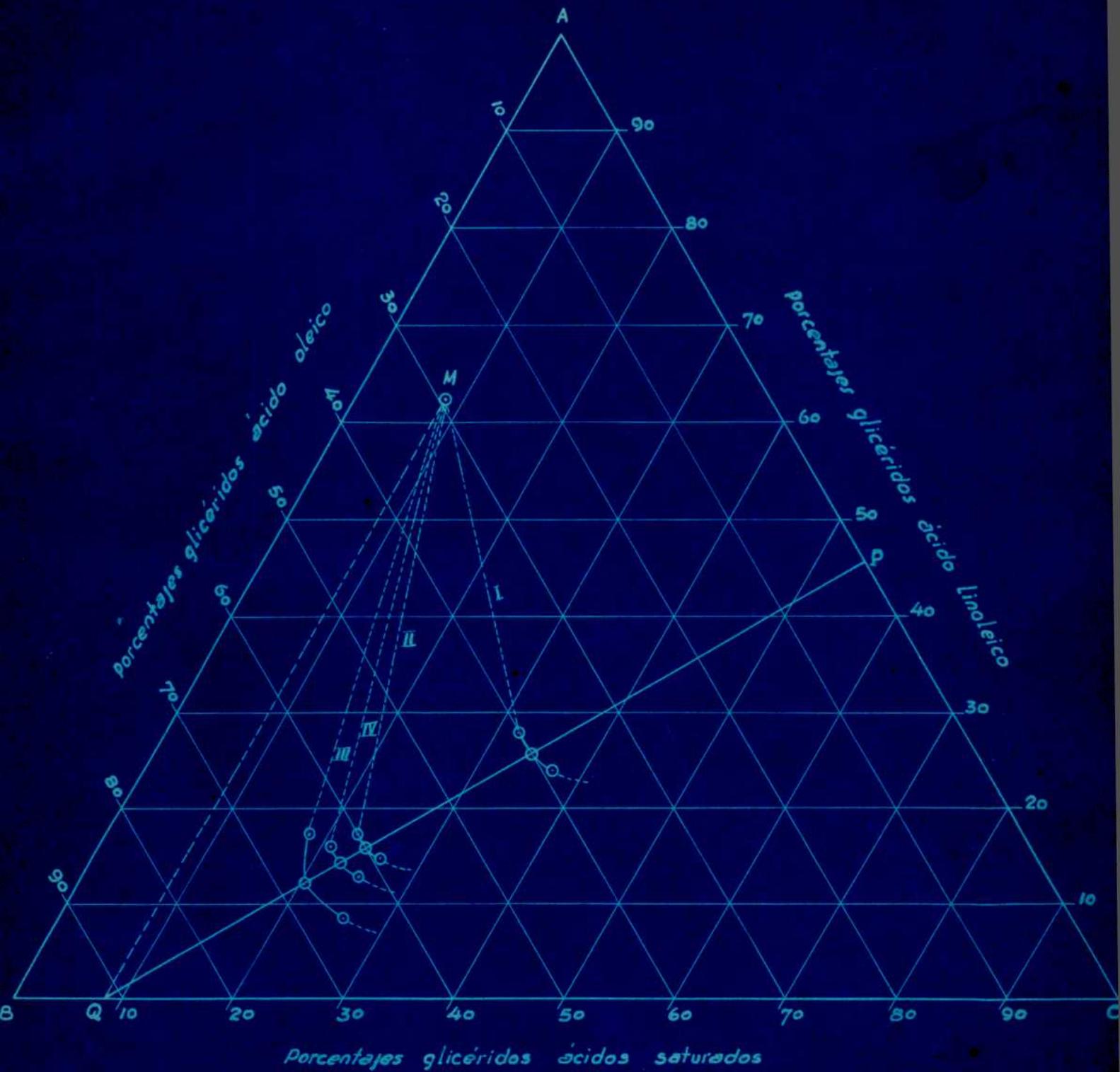


GRAFICO N° 7 (Tabla III)

TABLA IV

Acción de la temperatura sobre la selectividad

Curva N°	Ensayo N°	Temperatura °C	Presión kg/c <sup>2</sup>	Níquel %	Agitación r. p. m.	Composición química		
						S %	O %	L %
I	25	160	1	0,25	200	20,7	61,8	17,5
	26	160	1	0,25	200	22,7	63,0	14,3
	27	160	1	0,25	200	25,5	62,7	11,8
II	7	170	1	0,25	200	17,3	64,2	18,5
	8	170	1	0,25	200	20,6	67,1	12,3
	9	170	1	0,25	200	25,9	65,8	8,3
III	28	180	1	0,25	200	15,0	74,5	10,5
	29	180	1	0,25	200	17,1	74,5	8,4
	30	180	1	0,25	200	20,0	73,0	7,0
IV	31	190	1	0,25	200	23,8	57,1	19,1
	32	190	1	0,25	200	25,9	56,8	17,3
	33	190	1	0,25	200	28,0	56,0	16,0
V	34	200	1	0,25	200	29,7	44,8	25,5
	35	200	1	0,25	200	32,3	44,3	23,4
	36	200	1	0,25	200	34,6	42,7	22,7

S = triglicéridos ácidos saturados

O = triglicéridos ácido oléico

L = triglicéridos ácido linoléico

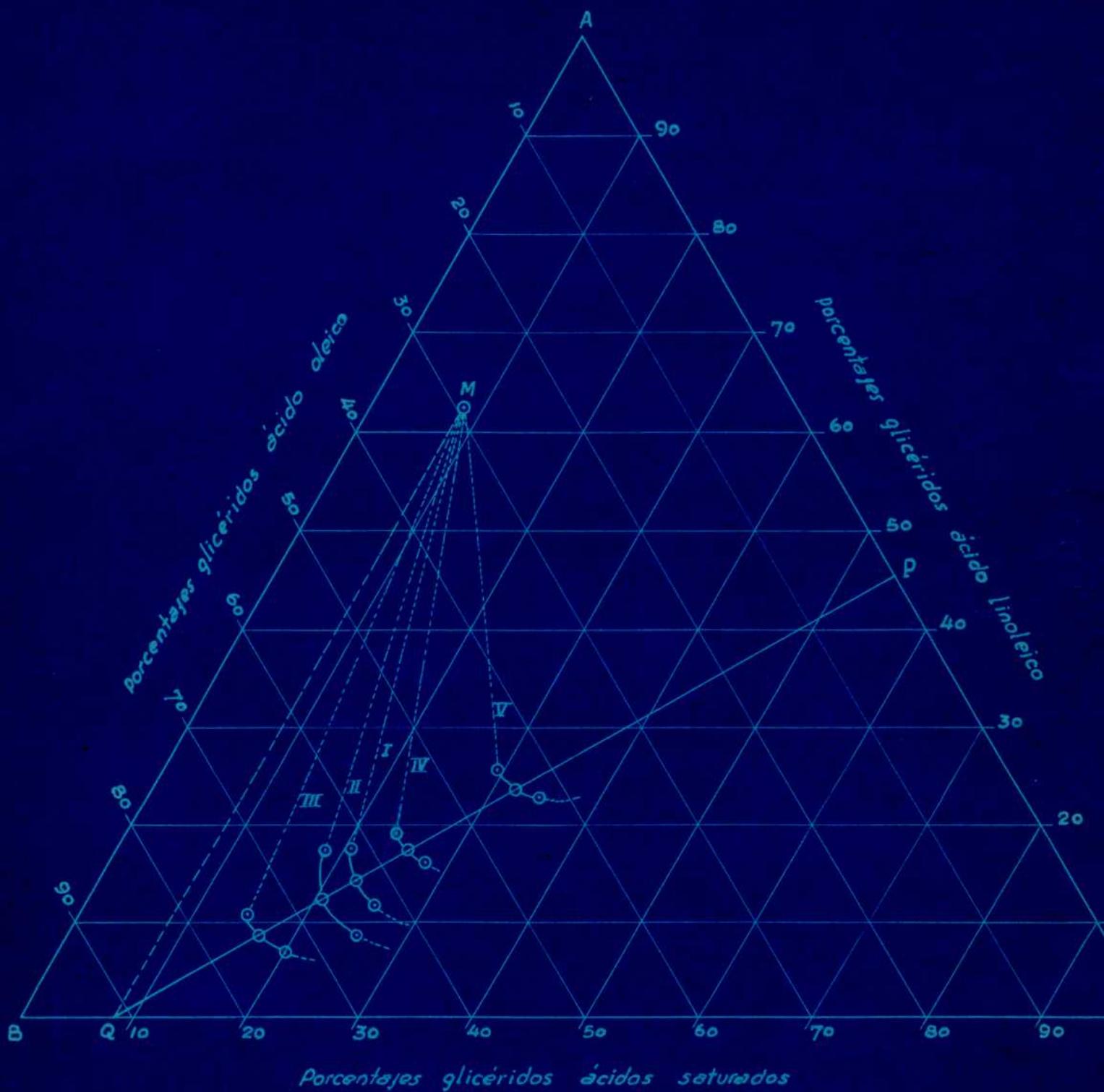


GRAFICO N° 8 (Tabla IV)

g) Efecto de la presión sobre la selectividad

Manteniendo invariables los factores indicados en (f), se procedió a hidrogenar aceite de pepita de uva, variando la presión de hidrógeno desde 1 hasta 4  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Al igual que en los casos anteriores se halló por interpolación gráfica los valores que daban la composición química de la mezcla de triglicéridos cuyo índice de iodo es de 78,9. Del examen de la tabla V (véase pg. 65) donde figuran esos datos, se desprende que la presión de 2  $\text{kg}/\text{cm}^2$  resulta ser aquella que da la hidrogenación más selectiva. En el gráfico N° 9 se representan los valores que da la tabla V. (Véanse pgs. 65 y 66)

h) Consideraciones generales

De los ensayos efectuados se desprende que la selectividad de la hidrogenación del aceite de pepita de uva refinado, aumenta con el incremento de la concentración de níquel, hasta llegar a un valor de 0,25%. A partir de dicha concentración, un aumento de la misma prácticamente no influye sobre la selectividad.

En el caso de la agitación, también con el incremento de la velocidad se consigue mayor selectividad, hasta llegar a 200 r.p.m. A partir de ese valor se produce un retroceso de la selectividad.

En cuanto a la temperatura se refiere, se consiguen hidrogenaciones más selectivas a medida que se aumenta, dentro de límites moderados, la temperatura de reacción, habiéndose observado que 180°C parece ser el límite superior ya que a partir de entonces comienza a reducirse la selectividad de la hidrogenación.

La presión de hidrógeno ejerce una influencia marcada sobre la selectividad, aumentando hasta alcanzar presiones de 2  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Luego comienza a disminuir en forma marcada con el incremento de la presión.

Concretando, podemos decir que en líneas generales, el aceite

de pepita de uva, usado en estos ensayos, puede ser hidrogenado en forma selectiva cuando se trabaja bajo condiciones moderadas de temperatura y presión, pero que para temperaturas superiores a 180°C y presiones de 2 kg/cm<sup>2</sup>, cae bastante rápidamente la selectividad. Esta característica lo aleja un poco de lo que presentan los aceites de algodónero y maní, los cuales según la bibliografía no son afectados tan intensamente.

TABLA V

-----  
 Varianción de la selectividad con la presión  
 -----

Curva N.º	Ensayo N.º	Temperatura °C	Presión kg/c <sup>2</sup>	Níquel %	Agitación r. p. m.	Composición química		
						S %	O %	L %
I	28	180	1	0,25	200	15,0	74,5	10,5
	29	180	1	0,25	200	17,1	74,5	8,4
	30	180	1	0,25	200	20,0	73,0	7,0
II	37	180	2	0,25	200	12,0	80,3	7,7
	38	180	2	0,25	200	13,3	81,7	5,0
	39	180	2	0,25	200	15,4	81,4	3,2
III	40	180	3	0,25	200	17,2	68,4	14,4
	41	180	3	0,25	200	19,3	69,7	11,0
	42	180	3	0,25	200	22,2	69,2	8,6
IV	43	180	4	0,25	200	22,3	58,5	19,2
	44	180	4	0,25	200	25,2	58,0	16,8
	45	180	4	0,25	200	30,1	54,9	15,0

S ■ triglicéridos ácidos saturados  
 O ■ triglicéridos ácido oléico  
 L ■ triglicéridos ácido linoléico

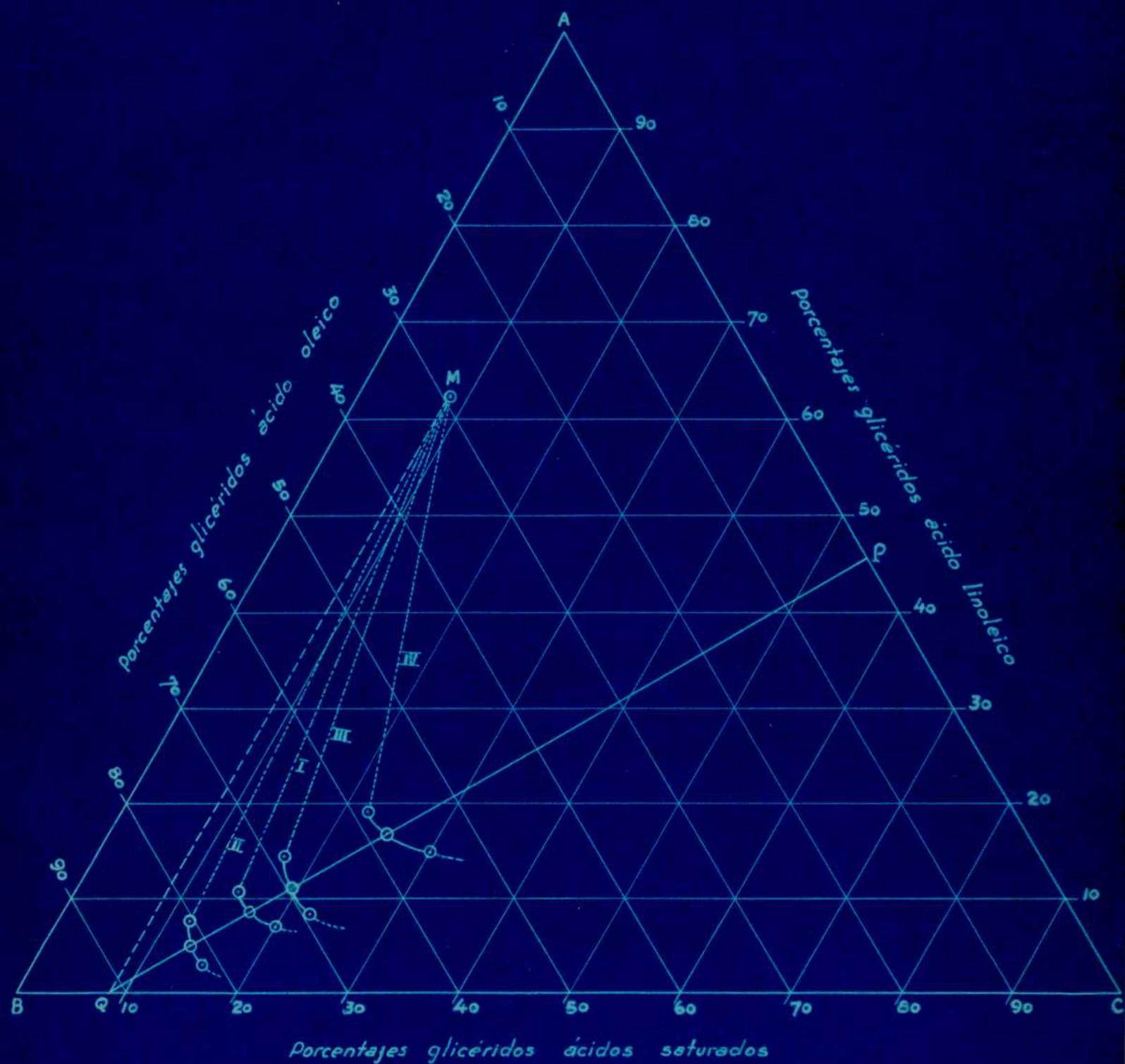


GRAFICO N° 9 (Tabla V)

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

=====

- 1<sup>o</sup>.- Aceite crudo de pepita de uva argentina, cosecha 1946, fué sometido a un proceso previo de refinación y blanqueo para eliminar impurezas.
- 2<sup>o</sup>.- Se determinaron las constantes físicas y químicas del aceite refinado.
- 3<sup>o</sup>.- Mediante los índices de nicoianógeno y iodo fué calculada la composición química centesimal del aceite, encontrándose los siguientes valores: triglicéridos de ácidos saturados: 8,2% ; triglicéridos del ácido oléico: 23,5%; triglicéridos del ácido linoléico: 68,3%.
- 4<sup>o</sup>.- Partiendo de sales de níquel se prepararon por reducción con hidrógeno, varios catalizadores, seleccionándose entre ellos el más resistente al envenenamiento, que fué el obtenido por el método húmedo partiendo de formiato de níquel.
- 5<sup>o</sup>.- Se estudió la influencia que sobre la selectividad de la hidrogenación ejercían la temperatura, presión de hidrógeno, concentración del catalizador y velocidad de agitación.
- 6<sup>o</sup>.- Comparando los resultados obtenidos se llega a la conclusión de que la hidrogenación más selectiva fué aquella que se condujo bajo las siguientes condiciones: temperatura de 180°C.; presión de hidrógeno 2 kg./c<sup>2</sup>; concentración de níquel reducido de 0,25% y velocidad de agitación de 200 r.p.m. La composición química centesimal del producto obtenido bajo estas condiciones fué:
- |                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| triglicéridos de ácidos saturados | 13,3% |
| triglicéridos de ácido oléico     | 81,7% |
| triglicéridos de ácido linoléico  | 5 %   |

B I B L I O G R A F I A  
=====

- (1) J. S. C. I. 389 (1827)
- (2) Sitz, b.d. Wiener Akad. d. Wiss 72, 366
- (3) Bull. Soc. Chim. 1 (3), 295 (1889)
- (4) Pat. U. S. A. 901.905 (1908)
- (5) Pat. Al. 62.407 (1891)
- (6) Ellis. C., Hydrogenation of Organic Substances, 3d.ed., 6 (1930)
- (7) Pat. U. S. A. 797.112 (1905)  
Pat. Ingl. 7.101 (1905)
- (8) Pat. Al. 141.029 (1902)  
Pat. Ingl. 1.515 (1902)
- (9) Ellis. C., Hydrogenation of Organic Substances, 3d.ed., 4 (1930)
- (10) Armstrong, E. F. and Hilditch T. P., Proc. Roy. Soc. London,  
98A, 27-40 (1920)
- (11) Lewis Mc. C., J.C.S. 109, 896 (1916)
- (12) Eyring und M. Polanyi, Z. Phys. Chem., 12, 279 (1931)
- (13) Taylor, Proc. Roy. Soc. 108 A, 105 (1925)
- (14) Bredig-Allolio, Z. Phys. Chem. 126, 41 (1927)
- (15) Vavon-Husson, Compt. Rend. 175, 277 (1922)  
Maxted, J.C.S. 121, 1760 (1922)  
127, 73 (1925)
- (16) Schwab, Pietsch, Z. Phys. Chem. 1B, 385 (1928)
- (17) Turk, Chemia X 65, 422 (1935)  
Ellis, Hidrog. Org. Subst. 21, 3d. ed. (1930)
- (18) Grosse, Ind. Eng. Chem. 35, 762 (1943)
- (19) Toyama-Tsuchiya, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 28, 1079 (1925)
- (20) Lemon, H W., Can. J. Resea rch, F 22, 191 (1944)
- (21) Moore, C. W., J. Soc. Chem. Ind. 38, 320 (1919)
- (22) Hilditch-Vidyarthi, Proc. Roy. Soc. London, A 122, 552 (1929)

- (23) Richardson-Knuth-Milligan, Ind. Eng. Chem. 16, 519 (1924)
- (24) Marcusson-Meyerheim, Zeit. f. angew. Chem., 28, 201 (1914)
- (25) Milligan-Knuth-Richardson, J. Am. Chem. Soc., 46, 157 (1924)
- (26) Hilditch-Moore, J. S. C. I. 42, 15T (1923)
- (27) Williams, J. S. C. I. 46, 456T (1927)
- (28) Bushell-Hilditch, J. Chem. Soc. 1767 (1937)
- (29) Bailey, A. E., Oil and Fats Products, pg. 569 (1945)
- (30) Moore- Ritcher-Van Arsdel, J. Ind. Eng. Chem. 9, 451 (1917)
- (31) Dhingra-Hilditch-Rhead, J. Soc.Chem.Ind. 51, 195 (1932)
- (32) Bailey-Feuge-Smith, Oil and Soap 19, 169,(1942)
- (33) Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society of January 1941.
- (34) Assoc. Official Agricultural Chem. "Official and Tentative Methods of Analysis" 5th. ed.(1940)
- (35) Jamieson, Vegetable Fats and Oils, Am.Chem.Soc.Monograph Series, 1943
- (36) Rouzaut, Revista de la Facultad de Química Industrial y Agrícola, Universidad del Litoral, Sta. Fé, 7, 192 (1934)
- (37) Comastri, Tesis: Composición Química del Aceite de Semilla de Uva Argentina, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (1942)
- (38) Andre, Compt. rend., 172, 984, 1413 (1921); 175, 107 (1922); 176, 668 (1922), 843 (1923)
- (38bis) Cook, Am. Chem. Soc. 44, 392 (1922)
- (39) Kaufmann y Fiedler, Fette und Seifen 44, 286 (1937)
- (40) Martin y Stillman, Oil and Soap 10, 29-31 (1933)
- (41) Matthew-Brode-Brown, Oil and Soap 18, 182 (1941)
- (42) Lambou and Dollear, Oil and Soap 23, 97 (1946)
- (43) Hilditch, The Chemical Constitution of Natural Fats, New York, 1941, pg. 403.