

Tesis de Posgrado

Composición en ácidos grasos de ácidos esteáricos comerciales nacionales

Casal, María Nélica

1955

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Casal, María Nélica. (1955). Composición en ácidos grasos de ácidos esteáricos comerciales nacionales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0818_Casal.pdf

Cita tipo Chicago:

Casal, María Nélica. "Composición en ácidos grasos de ácidos esteáricos comerciales nacionales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0818_Casal.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y NATURALES

Composición en ácidos grasos de
ácidos esteáricos Comerciales Nacionales

Tesis presentada por
MARIA HELENA CASAL

Para optar al título de
DOCTOR EN QUÍMICA

TESIS. 818

BUENOS AIRES.

818

El sincero agradecimiento
al Doctor PEDRO CATIANO, bajo cuya dirección
fué realizado este trabajo.

A la Dra. Germaine K. de Sutton, mi reconocimiento por su efectiva colaboración.

Agradesco a la Dirección Nacional de Química en cuyos laboratorios se realizó el presente estudio.

Para mis compañeros, que en todo momento prestaron su valiosa ayuda, mi cordial gratitud.

A la memoria de mi padre.-

A mi madre.-

P A R T E I

- I N T R O D U C C I O N -

La obtención de los llamados ácidos "estearico" y "oleico" comerciales constituye un importante procedimiento de cristalización de los ácidos totales de los sebos no comestibles.- Durante muchos años y aún hoy, este procedimiento se ha realizado por aplicación de la presión, refusión y represión en condiciones adecuadas, de los ácidos totales de tales sebos.

El material sólido cristalino residual, se denomina "ácido estearico comercial" y el líquido "ácido oleico comercial", "oleina" o "aceite rojo".

El ácido "estearico comercial" es en realidad un producto cristalino formado principalmente por los ácidos palmítico y estearico, dependiendo de su composición de la composición de los ácidos de partida y del grado de presión y temperatura empleados, es decir de la mayor o menor eliminación de los ácidos no saturados.-

Peterson E. M. y Clark W. G. (1) señalan las siguientes composiciones normales para ácidos estearicos norteamericanos de doble y triple presión:

	<u>DOBLE</u>	<u>TRIPLE</u>
Acido estearico	41,0	46,8
" palmítico	51,0	50,9
" mirístico	2,0	0,5
" oleico	6,0	3,0
Relación estearico-palmítico	45/55	48/52

Estos productos se obtienen a partir de los ácidos totales tal cual de sebos incomedibles, o mejor aún por previa destilación de los mismos, con lo que se mejora sensiblemente su color. Es una coincidencia afortunada que los sebos incomedibles contengan a los ácidos palmítico y estearico en una relación favorable para la obtención de productos cristalinos que permitan, por aplicación de la presión a distintos grados de

temperatura, la obtención de productos finales de composición y características físicas adecuadas a su utilización.-

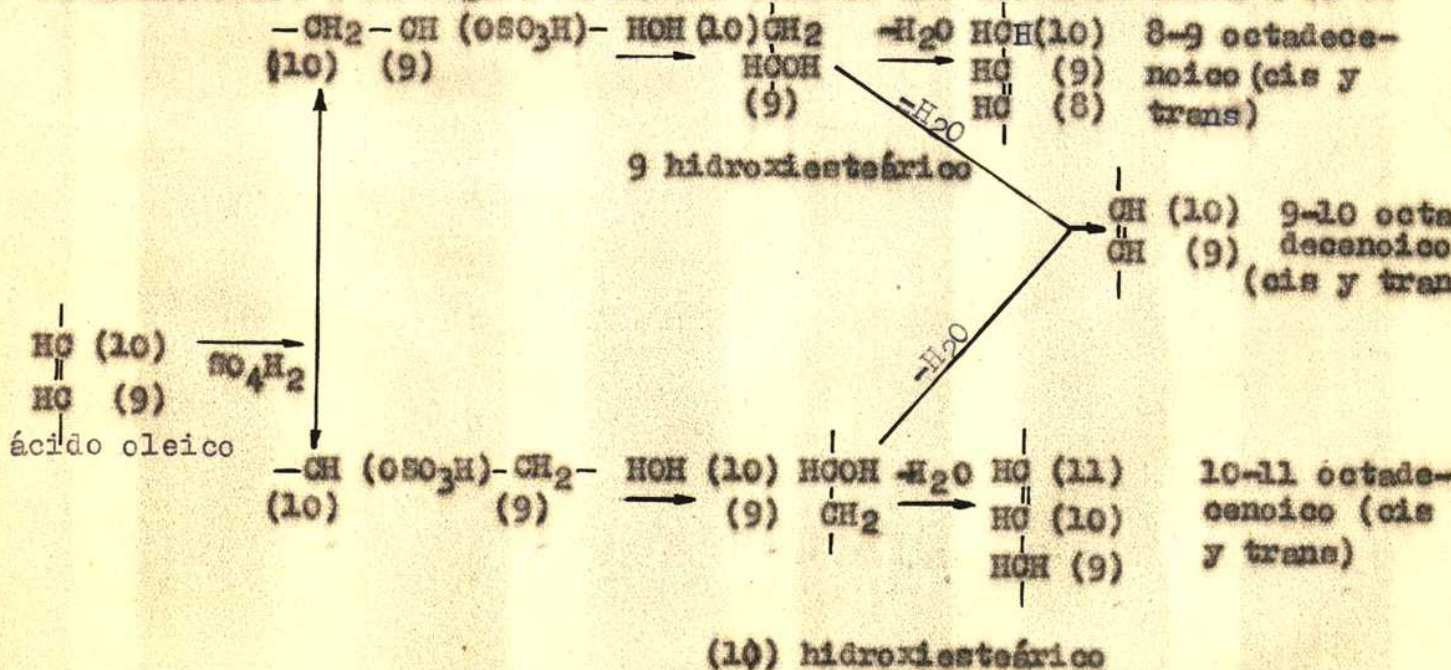
Cuando se opera con grasas que contienen a los ácidos palmítico y esteárico en proporciones muy diferentes y en baja concentración, se obtienen productos cuya naturaleza cristalina no es apta para la separación de los ácidos insaturados por efectos de la presión. El método de prensado lleva mucha mano de obra y es lento. En la práctica (2) (3) y según un proceso que varía poco de fábrica a fábrica, los ácidos grasos totales de sebos no comestibles se funden por calentamiento a unos 54 - 60 °C y transfieren a moldes de aluminio donde se dejan solidificar por enfriamiento a temperatura de 2 - 3 °C (8 horas) o a 4 - 7 °C (12 a 20 horas). Los panes obtenidos se envuelven en alpilleras y en forma de pila se prensan (prensas hidráulicas) a 10 - 17 atmósferas. Esta operación de "prensado en frío" elimina a la mayor parte de los ácidos líquidos, que llevan en solución ácidos sólidos en proporciones dependientes de la temperatura usada en la presión. Corrientemente esta fracción líquida (ácido oleico comercial o "aceite rojo") se comercializa sobre la base del color y Título (este último oscila alrededor de los -10 °C) y ocasionalmente se lo suele enfriar para precipitar ácidos saturados que se eliminan por filtración en frío, con lo que el Título baja a 0 - 5 - °C .-

Con el objeto de elevar la temperatura de Fusión y Título y disminuir el contenido en ácidos líquidos, los ácidos sólidos separados en el prensado en frío se vuelven a fundir y solidificar en moldes de aluminio, prensándose los en prensas horizontales muy semejantes a los filtros prensas, a presiones y temperaturas moderadas, repitiéndose dos veces más este proceso. Ello conduce a los ácidos esteáricos de "simple", "doble" o "triple" prensado cuyos Títulos oscilan respectivamente entre 52,8 - 53,3; 53,9 - 54,4 y 54,7 - 55,3 °C registrando Índices de Iodo entre 12-15; 6-8 y 3-4.-

Los ácidos líquidos eliminados en los prensados en caliente contienen considerables cantidades de ácidos sólidos y debido a ello se los mezcla con nuevas cantidades de ácidos totales de sebos a tratar. De éste modo ocurre que alrededor del 40% de los ácidos originalmente tratados son vueltos a la fabricación.

De acuerdo a HILDITCH (4) los productos de saponificación de sebos por el método del autoclave (empleando Zn ó Ca como catalizadores) contienen alrededor del 2% de glicéridos no hidrolizados. Cuando se emplea este proceso de hidrólisis, los ácidos resultantes suelen ser oscuros, por lo que antes de procesarlos se los destila habiéndolos sometido previamente a una completa saponificación por el método del ácido sulfúrico.

La destilación posterior conduce a ácidos de muy poco color, que rinden un 10% más de ácido esteárico comercial que cuando no se opera la saponificación ácida, seguida de destilación con vapor sobrecalentado. Este aumento en el rendimiento de ácidos sólidos es debido a la parcial conversión del ácido oleico, por acción del ácido sulfúrico y vapor en derivados sólidos que comprenden ácidos hidroxisteárico, el ácido eláidico (trans 9-10 octadecenoico) y los ácidos trans y cis 8-9 y 10-11 octadecenoicos. La mezcla de ácidos sólidos así formados funde a 45°C.



La presencia de ácidos monohidroxiesteáricos y de los isómeros sólidos del ácido oleico (llamados "iso" oleicos) modifica la estructura cristalina de las mezclas palmitico - esteárico y conduce, luego de procesos de expresión en frío y en caliente mencionados, a la obtención de productos más adecuados y preferidos para la elaboración de bujías.-

Hasta el presente el método de la presión es el sistema utilizado en el país para la obtención de los ácidos esteáricos comerciales. Sin embargo existen ya, procedimientos continuos de separación por cristalización fraccionada en solventes, que permiten una gran simplificación de este viejo proceso (5) (6). En esencia los ácidos totales se disuelven en un solvente apropiado (metanol 90%, etc.) y por enfriamiento adecuado (próximo a 0 °C) se logra la cristalización máxima de los ácidos saturados de un sebo, en forma tal que la filtración y el lavado con solvente frío sean fáciles y rápidos. Así se evitan procesos de recristalización que resultan onerosos. La elección del solvente radica en 2 factores principales: producir la máxima cristalización de los ácidos saturados a la mayor temperatura posible (disminución de gastos de refrigeración) y conducir a una estructura cristalina tal, que permita filtración y lavado rápido y muy poca retención del líquido madre. Estos métodos tienen la ventaja de permitir el empleo de materias primas muy variadas, como ser aceites vegetales y de pescado, que no podrían ser utilizados con éxito por aplicación del procedimiento clásico de prensado.-

El controlador de calidad de los ácidos esteáricos comerciales exige, en algunos casos, el conocimiento de su composición en ácidos principalmente en palmitico, esteárico y oleico. Tal problema no es de fácil solución por métodos sencillos. Este aspecto de composición es el que se discute en las siguientes páginas.-

P A R T E I I

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

La literatura química nacional no registra ningún antecedente sobre la composición química en ácidos grasos de los llamados "ácidos esteáricos comerciales".-

Tales productos se obtienen en el país exclusivamente por sucesivas presiones en frío y en caliente de los ácidos totales provenientes de la hidrólisis catalítica de sebos de cualquier clase y también de aceites vegetales. La comercialización de estos productos se rige fundamentalmente por los valores de Título y de Temperatura de Fusión.-

La Cámara de Sub-Productos Ganaderos de la Bolsa de Comercio de Buenos Aires (7) define a los ácidos esteáricos comerciales del siguiente modo:

"El ácido esteárico es una mezcla de ácidos grasos, de los cuales los principales son el ácido esteárico y el ácido palmítico, con residuos de ácido cálcico. Este producto se obtiene mediante sucesivas presiones en frío y caliente de los ácidos provenientes de sebos de cualquier clase, grasas o aceites ya sean animales o vegetales".

Fija tres categorías para su comercialización que responde a los siguientes valores de Temperaturas de Fusión (en la publicación mencionada no se especifica la técnica para determinar estas Temperaturas).

Simple Presión	= 54 °C	Punto de Fusión mínimo
Doble Presión	= 55 °C	" " " "
Triple Presión	= 56 °C	" " " "

Por su parte el Instituto Argentino de Racionalización de Materiales en su Norma I.R.A.M. 5504 (B) define a los ácidos esteáricos comerciales

como:

"mezclas constituidas fundamentalmente por ácidos esteárico y palmítico pudiendo contener pequeñas cantidades de ácidos oleico y mirístico".-

Esta Norma fija las siguientes características para los tres tipos de ácidos esteáricos comerciales que se producen actualmente.-

CARACTERISTICAS	TIPO I *	TIPO II **	TIPO III ***	METODO DE ENSAYO
Punto de solidificación de los ácidos grasos (titer)	55 °C mín.	54 °C mín.	55 °C mín .	Según la Norma I.R.A.M. 5552
Indice de Yodo (Wijs)	10 máx.	6 máx.	4 máx.	Según la Norma I.R.A.M. 5515
Materia Insaponificable	0,3 máx.	0,3 máx.	0,3 máx.	Según la Norma I.R.A.M. 5517
Indice de Saponificación	205 mín.	205 mín.	205 mín.	Según la Norma I.R.A.M. 5516
Pérdida por calentamiento	1% máx.	0,7% máx.	0,5% máx.	Según la Norma I.R.A.M. 5510
Indice de Acides	205 mín.	205 mín.	205 mín.	Según la Norma I.R.A.M. 5512

* Corresponde al tipo conocido comercialmente como "simple presión"

** " " " " " " " " "doble presión"

*** " " " " " " " " "triple presión"

Se establece además que los ácidos esteáricos comerciales de cualquier tipo serán de color claro, fijándose exigencias de color para el tipo III con valores máximos de Amarillo 5 y Rojo 0,5 Lovibond.- Como se observa la Norma I.R.A.M. establece categorías sobre la base principal del Título, mientras que la Bolsa de Comercio se refiere a Temperaturas de Fusión. Ninguna de las Reglamentaciones Nacionales en vigor se refiere

a valores de composición en ácidos grasos.-

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACIDOS ESTEARICOS COMERCIALES

El objeto principal de este trabajo ha sido fundamentalmente, el de establecer la composición en ácidos grasos de numerosas muestras de ácidos estearicos comerciales de distintos grados de presión, obtenidos en el comercio y en las plantas productoras.-

Con ese fin y teniendo en cuenta la composición más probable de estos productos se ha utilizado la técnica que se funda en la destilación en vacío de aproximadamente 1 mm. de Hg. de los ésteres metílicos de los ácidos totales. Previamente las muestras se homogenizan por fusión y se analizan determinando los Índices de Yodo, Índices de Saponificación y los valores de Título y Temperatura de Fusión.-

Con el objeto de determinar su composición en ácidos se procedió a la preparación de los respectivos "ésteres metílicos" (trabajando sobre aproximadamente 200 g. de ácidos y verificando en todos los casos rendimientos de esterificación del orden del 90%). Los ésteres fueron resueltos, por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5mm. de Hg., en serie de fracciones cuyas composiciones se encontraron por cálculo sobre la base de sus Índices de Yodo y de Saponificación, lo que permitió conocer, en cada caso, los valores finales de composición de los ésteres metílicos totales y de los ácidos estearicos de partida. El cuadro IV (parte experimental) se refiere a las características fisicoquímicas determinadas sobre las muestras y el cuadro I, a los valores finales de composición, expresados en ácidos por ciento de ácidos totales. Se incluyen también los valores de Título, Temperatura de Fusión e Índices de Yodo. Todos los valores han sido ordenados según valores crecientes del Título.-

El cuadro II resumiendo los valores de composición establece los máximos y mínimos de contenido en cada ácido para los tres tipos que se fijan según la Norma I.R.A.M. mencionada.

CUADRO II

	TIPO I		TIPO II		TIPO III	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Mirístico	5,2	2,4	2,8	1,8	8,8	1,6
Palmitico	49,2	42,0	45,1	46,2	41,4	37,4
Estéarico	45,4	38,5	50,0	43,2	51,2	49,7
Araquídico	0,8	0,5	1,2	0,6	0,7	0,4
Oleico	14,0	6,5	9,0	4,6	9,2	5,0
Norma Oleico % Máximo	← 11,1 →		← 6,6 →		← 4,4 →	

El examen de estos valores revela que para los márgenes de Título fijados en la Norma corresponden productos, que dentro de cada tipo, presentan sensibles variaciones de composición que comprenden a los "componentes mayores" (ácidos palmítico y estearico). Los tres productos del Tipo III que fueron analizados caen fuera de la Norma I.R.A.M. ya que exceden al máximo de contenido en ácido oleico fijado en la misma (Índice de Yodo máximo 4,0; oleico por ciento 4,4); de los cinco productos del Tipo II, solamente dos responden a esta Norma, pues contienen menos del 6,6 por ciento de ácido oleico (Índice de Yodo máximo 6,0; oleico máximo por ciento 6,6); mientras que ^{de} los productos del Tipo I analizados, dos caen fuera de Norma por contener más del 11,1 por ciento de ácido oleico que es el máximo admitido en la misma al fijar un valor máximo del Índice de Yodo de 10,0.-

Norma IRAM 5554	Fuera de Norma	TIPO I					TIPO II				TIPO III						
		10	6	12	5	2	11	13	14	1	4	8	5	7			
Muestra N°	Norma 9																
Mirístico	5,1	3,2	2,9	2,4	2,9	5,2	2,8	1,5	2,1	1,8	2,1	1,6	1,9	3,3			
Palmitico	36,8	45,7	45,4	42,0	49,2	46,9	44,4	44,2	42,8	45,1	42,6	37,4	39,6	41,4			
Estedrico	34,5	38,3	41,0	45,4	40,6	40,8	43,2	46,5	46,8	46,7	50,0	51,1	51,2	49,7			
Araquídico	-	0,8	0,7	0,5	0,8	0,8	0,6	1,2	1,0	1,2	0,7	0,7	0,4	0,6			
Oléico	25,6	14,0	12,1	9,9	6,5	6,3	9,0	6,8	7,3	5,2	4,6	9,2	6,9	5,0			
Índice de Iodo	21,2	12,6	10,9	8,9	5,8	5,7	8,2	6,2	6,6	4,6	4,0	8,2	6,1	4,6			
Título	50,8	55,0	53,5	53,9	53,9	53,9	54,0	54,4	54,4	54,5	54,8	55,3	55,6	55,6			
Temperatura de Fusión	52,4	54,6	54,7	55,2	54,9	55,4	55,4	55,4	55,4	55,8	56,3	56,8	57,3	56,8			

CUADRO -I- Composición en ácidos grasos y características de

"ácidos estedricos comerciales" nacionales

CALCULO DE COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS POR MEDIOS
SENCILLOS

-10-

Dado que para determinados fines industriales se hace necesario conocer la composición de ácidos esteáricos comerciales con cierta aproximación para sus componentes principales (ácidos esteárico y palmítico) se consideró conveniente buscar un camino que condujese a esa solución, dentro de las posibilidades de laboratorios corrientes de análisis. El cuadro I establece que para los productos analizados, el contenido promedio en ácido mirístico es 3,3; 2,0 y 2,5 por ciento para los ácidos de Tipo Simple, Doble y Triple Prensado respectivamente, siendo el promedio en los tres Tipos de 2,5.- Igualmente los contenidos promedio en ácido araquídico son: 0,7; 0,9 y 0,6 para los productos de Simple, Doble y Triple Prensado, siendo el promedio general de 0,7 por ciento.- Aunque reconocemos que el número de análisis practicados no es muy grande, hemos intentado los cálculos de composición en ácido esteárico y palmítico admitiendo que en todos los productos el contenido en ácido mirístico es de 2,5 por ciento y de 0,7 por ciento el contenido en ácido araquídico.-

Tales concentraciones pueden resumirse en el contenido de un sólo ácido, cuyo Índice de Saponificación, S_x , se deduce de la expresión:

$$2,5 \times 245,7 + 0,7 \times 179,8 = 3,2 S_x$$

donde: 245,7 y 179,8 son los Índices de Saponificación de los ácidos mirístico y araquídico respectivamente. El valor hallado es 231,2. En cada producto se puede calcular el contenido en ácido oleico (x) sobre la base de su Índice de Yodo, I_y , según la expresión:

$$100 I_y = 89,9 x$$

donde 89,9 es el Índice de Yodo del ácido oleico. Por lo tanto el contenido global en ácidos palmítico más esteárico (y) se deduce de:

$$y = 100 - (x + 3,2)$$

donde x y 3,2 son respectivamente los contenidos en ácido oleico y en ácido mirístico más araquídico (estos últimos son valores promedio). El índice de Saponificación (S_y) de la mezcla palmítico-esteárico presente se

deduce de:

$$100 S_v = 198,6 x + 3,2 x 231,2 + y S_y$$

donde S_v es el Índice de Saponificación de cada producto. Hemos aplicado este sistema de cálculo a los catorce ácidos esteáricos comerciales cuyas composiciones fueron encontradas por destilación en columna. Los valores hallados para ácidos palmítico y esteárico figura en el cuadro III donde también se consignan las concentraciones encontradas por destilación:

CUADRO III

Acido No	ACIDO PALMITICO			ACIDO ESTEARICO		
	Cálculo %	Columna %		Cálculo %	Columna %	
1	43,7	45,1	-1,4	47,9	46,7	+0,2
2	53,0	46,9	+6,1	37,5	40,8	-3,3
3	50,0	49,2	+0,8	40,5	40,6	-0,5
4	42,0	42,6	+0,6	50,2	50,0	+0,2
5	38,5	39,6	-1,1	51,4	51,2	+0,2
6	44,5	43,4	+1,1	40,2	41,0	-0,8
7	43,2	41,4	+1,8	48,6	49,7	-1,1
8	35,5	37,4	-1,9	52,1	51,1	+1,0
10	41,8	43,7	-1,9	41,6	38,3	+2,7
11	42,9	44,4	-1,5	44,9	43,2	+1,7
12	38,0	42,0	-4,0	46,9	45,4	+3,5
13	43,5	44,2	-0,7	46,5	46,5	0
14	42,5	42,8	-0,3	47,0	46,8	+0,2

CUADRO III - Contenido en ácidos palmítico y esteárico determinado por destilación en columna y por el cálculo descripto.

Los valores logrados por cálculo según lo expuesto para los contenidos en ácidos palmítico y esteárico son en la mayoría de los casos muy aceptables si se los compara con los respectivos contenidos determinados

en columna. Las desviaciones máximas corresponden al ácido esteárico comercial N° 2 cuyo contenido en ácido mirístico determinado en columna dista mucho del valor promedio utilizado en estos cálculos; el ácido esteárico N° 12 ofrece desviaciones significativas y en este caso el análisis en columna muestra que este producto contiene mucho menos ácido araquídico que los demás, lo que da para este producto un valor de Índice de Saponificación para el total de ácidos mirístico más araquídico de 233,4 que se aleja sensiblemente del valor promedio utilizado (231,2). De todos modos, para fines industriales los valores obtenidos son de utilidad y es evidente que convendría analizar en columna un mayor número de ácidos esteáricos comerciales de distintos tipos para tomar valores promedio de los contenidos en ácidos mirístico y araquídico que sean más representativos y de ser posible dentro de cada tipo. Es evidente que el Índice de Saponificación del producto debe ser determinado con toda corrección por lo que se recomienda utilizar la técnica descrita en la parte experimental y operar siempre sobre producto seco y filtrado en caliente. Así mismo al efectuar la pesada para la determinación de este Índice se debe fundir el producto para garantizar absoluta homogeneidad.-

TECNICAS PARA VALORES DE COMPOSICION BASADAS
SOBRE LA DETERMINACION DE TITULO Y TEMPERATURA
DE FUSION

Las mezclas de ácidos palmítico y esteárico que cubren las relaciones 0 a 100 presentan curvas para los valores de Título y de Temperatura de Fusión que han sido objeto de cuidadoso estudio. El Gráfico 1 se refiere a los valores de Título y Temperatura de Fusión de mezclas de estos dos ácidos en el que las concentraciones están expresadas en moles por ciento; los valores de Título y Temperatura de Fusión se deben a los trabajos de Francis, Collins y Pinar (9) y a los de Vissar (10) (una re-

producción de estos valores puede verse en la obra de Bailey A.E. (2)

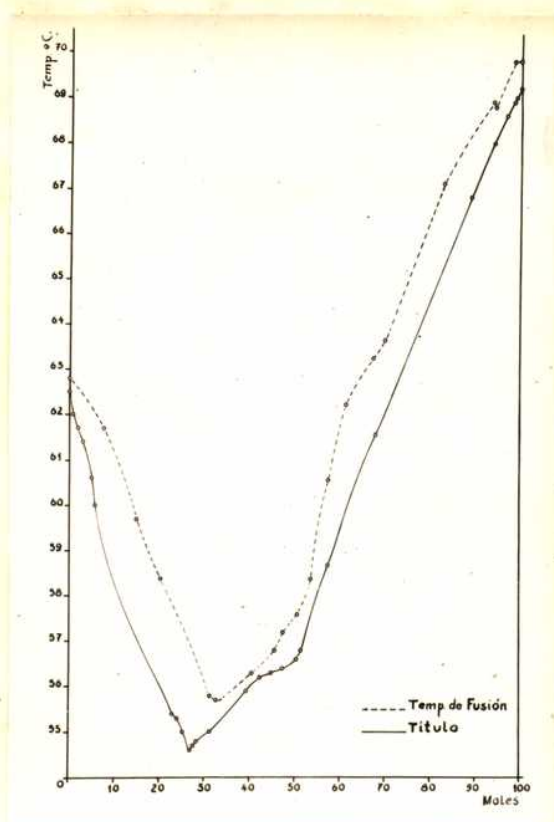


GRAFICO N° 1

Como se observa existe la formación de eutécticos en la relación molar palmítico/estéarico de 30/70. Esta característica dificulta la utilización de estas gráficas para determinar la composición de mezclas palmítico-estéarico en una amplia zona de composiciones, pues a cada valor del Título o Temperatura de Fusión pueden corresponder dos composiciones distintas. El problema de la composición de ácidos estéaricos comerciales se complica aún más cuando se trata de utilizar los valores del título o Temperatura de Fusión en razón de la presencia de cantidades variables de otros componentes ácidos: ácidos mirístico, oleico y araquídico.

Sobre la utilización de los valores de Título para determinar y la composición de ácidos esteáricos comerciales Peters R.M. y Clark W.C. (1) han elaborado un metódico trabajo en el que tienen en cuenta la influencia de los contenidos en ácidos oleico y mirístico sobre los valores de Título de mezclas de esteárico y palmítico.

Experimentalmente se ha comprobado que la adición de 1,0 por ciento de ácidos oleico o mirístico o mezcla de ambos disminuye en alrededor de 0,2 °C los valores de Título de mezclas de ácidos esteárico-palmítico; así construyeron una gráfica que fija los valores de Título para sistemas esteárico-palmítico y para estos mismos sistemas conteniendo : 2 ; 4 ; 6 y 10 por ciento de ácidos oleico más mirístico (Gráfico No 2)

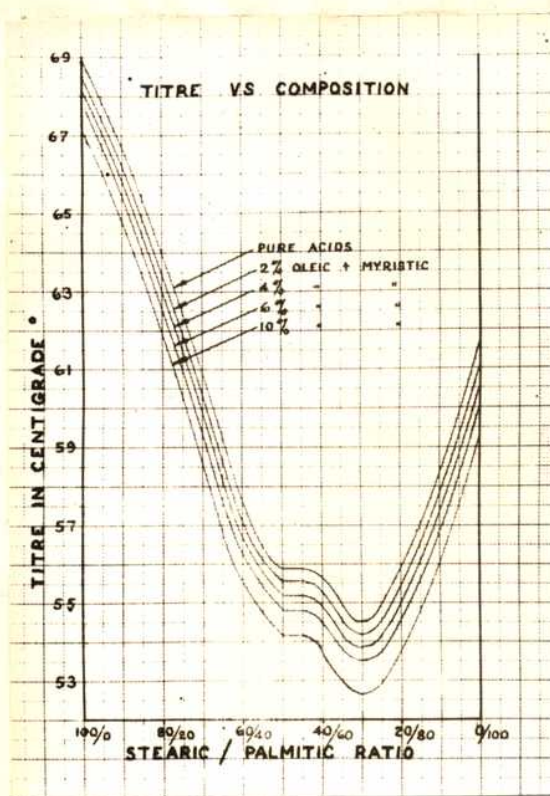


GRAFICO N° 2

Como la mayoría de los ácidos esteáricos comerciales tienen valores de Título coincidentes con la zona eutéctica, la directa utilización de estos gráficos es incorrecta. Por esa razón los autores desplazan la composición de los productos problema por mezclado intenso con ácido esteárico de alta concentración y composición conocida.-

Así el Título de la mezcla cae sobre las zonas de las gráficas que permiten una aplicación más exacta logrando además con ello, saber que parte de la curva deben utilizar.- Por análisis de numerosas muestras han establecido valores promedio de contenido en ácidos mirísticos para productos de distintos grados de prensado y conocen el contenido en ácidos oleico sobre la base de su Índice de Yodo. De este modo la suma oleico más mirístico les permite utilizar la gráfica correspondiente al total de impurificantes (2, 4, 6 y 10%), determinando así la relación esteárico-palmitico de la mezcla con esteárico de alta concentración y deduciendo la composición del ácido esteárico comercial de partida teniendo en cuenta la composición del ácido esteárico añadido.-

Los valores que estos autores logran en ácidos esteáricos de Triple Presión, para los contenidos en ácidos esteáricos difieren entre + 0,4 y -2,8 con respecto a los contenidos hallados por destilación en columna.

El Método de estos autores es práctico y de suficiente exactitud pero su aplicación a productos argentinos requiere modificar los valores promedio de contenido en ácido mirístico, que son sensiblemente superiores en productos nacionales.- Además, es necesario considerar la presencia de ácido araquídico, registrado en los análisis mencionados en el presente estudio para productos argentinos y que los autores mencionados no han tenido en cuenta.

No cabe duda que la mejor técnica de análisis es la de destilación de esteres metílicos en columna apropiada (ver parte experimental), pues

un análisis completo puede lograrse en unas seis horas siempre que se dispongan los equipos montados y en condiciones. Para los fines de asesoramiento industrial el Método rápido utilizado en este trabajo, que comprende una determinación de Índice de Saponificación y una de Índice de Yodo es suficientemente apropiada, pero sería conveniente fijar valores promedio de contenido en ácido mixístico más exactos, como así también un Índice de Saponificación a través del análisis de saponificación en columna de un gran número de productos de cada tipo. Asimismo el Método de Peters y Clark (1) adaptado a nuestros productos debe ser muy recomendable. Este método exigirá disponer permanentemente de ácido estabírico de alta concentración y resolverá el problema mediante la determinación de dos valores de Título y una de Índice de Yodo.-

P A R T E I I I

P A R T E E X P E R I M E N T A L

- 1º) Materias Primas: Como tales se disponen ácidos esteáricos comerciales de distintos grados de prensado obtenidos en el comercio y en la propias fábricas.-
- 2º) Determinaciones Analíticas: Con carácter previo a los análisis de composición, se determinan sobre los productos homogenizados por agitación y filtrados en caliente (x) los Índices de Yodo (Hanus), de Saponificación (A.O.A.C.) (11) y los valores de Título (A.O.C.S.) (12) y Temperatura de Fusión (A.O.C.S.) (13). Sobre la base de los Índices de Saponificación se calculan los respectivos Pesos Moleculares Medios. El cuadro IV se refiere a los valores encontrados para estas características.
- 3º) Determinación de la composición en ácidos grasos a).- Transformación en ésteres metílicos: Según Hilditch (14) aproximadamente 200 gramos de producto se esterifican con cuatro veces su peso de alcohol metílico puro, conteniendo el 1% en peso de ácido sulfúrico concentrado como catalizador.- Después de hervir a reflajo por tres horas se recupera por destilación la mayor parte del metanol y el residuo, tomado por éter etílico, se lava en ampolla de decantación, con agua hasta eliminación total del ácido sulfúrico y alcohol metílico; luego se lava con solución de carbonato de potasio al 5%.(eliminación

(x) Podría ocurrir la presencia de pequeñas cantidades de glicéridos en cuyo caso, el Índice de Saponificación resulta ligeramente bajo. Este puede demostrarse si el Número de Ácidos del producto (expresado en mgr de KOH por gramo) es menor que el Índice de Saponificación.
En este caso, conviene saponificar una parte del producto, recuperar los ácidos totales, determinar el Índice de Saponificación sobre ellos y utilizar este último valor.-

de ácidos no esterificados) y finalmente con agua. Luego de secar con sulfato anhidro de sodio, filtrar, lavar con éter, recuperar el éter por destilación y calentar en estufa de vacío a 100 °C y 50 mm. de Hg. de presión hasta constancia de peso, se aíslan los esteres metílicos. El Quadro V, se refiere a los rendimientos de esterificación observados y a las características analíticas de los esteres obtenidos.

4º) Destilación Fraccionada de los Esteres Metílicos: Aproximadamente 100 gramos de los esteres metílicos de cada ácido esteárico comercial se someten a un proceso de destilación fraccionada en un equipo de funcionamiento aproximadamente adiabático construido sobre un modelo Langenckar (15), cuyo material de relleno son hélices de vidrio de una vuelta ("single turn glass Hélices") y cuya eficacia es de doce platos teóricos, medida con el método gráfico de Ma Caba y Thiela (16) con mezcla de bencol - tetracloruro de carbono. En estas destilaciones se obtuvieron nueve o diez fracciones y un residuo en cada caso. El fraccionamiento se rige por las temperaturas de cabeza, aunque estos valores sirven de indicación al operador durante el mismo y no deben tomarse como temperaturas de destilación en razón de la dificultad en medir con precisión las presiones en cabeza.-

Nº	Índice de Yodo de los ácidos	Índice de Saponif. de los ácidos	Peso Molecular Medio de los ácidos	Temperatura de Fusión (A.O.C.S.)	Índice de Titulo (A.O.C.S.)	Temperatura Fus. - Índice de Titulo Δ
1	4,68	207,7	207,1	55,8	54,5	1,3
2	5,70	209,6	267,4	55,4	55,9	1,5
3	5,85	209,2	268,2	54,9	55,9	1,0
4	4,00	207,5	270,3	56,3	54,8	1,5
5	6,10	206,7	271,4	57,3	55,6	1,7
6	10,95	208,1	269,6	54,7	53,5	1,2
7	4,72	207,7	270,1	56,8	55,6	1,2
8	8,25	206,1	272,1	56,8	55,3	1,5
9	21,2	207,9	269,9	52,4	50,8	1,6
10	12,75	208,9	268,6	54,6	53,0	1,6
11	8,22	207,7	270,1	55,4	54,0	1,4
12	8,94	206,7	271,4	55,2	55,9	1,3
13	6,20	207,8	270,0	55,4	54,4	1,0
14	6,61	207,6	270,2	55,4	54,4	1,0

CUADRO IV Características analíticas de los Ácidos Estéaricos Comerciales.

Nº	Acidos en este rificación (g)	Esteres metilicos de esterificación (g)	Rendimiento de Esterificación(%)	Indice de Iodo de los esteres	Indice de Sapon ificación de los esteres	Peso Molecular medio de los esteres	Título A.O.C.S.
1	215,0	219,6	96,0	4,45	197,7	285,7	26,6
2	235,9	240,7	96,9	5,51	199,6	281,0	25,9
3	221,7	228,6	98,0	5,58	198,9	282,1	26,0
4	206,5	213,6	98,3	5,92	196,3	285,7	27,2
5	206,7	210,3	98,1	5,84	197,0	284,4	27,4
6	206,7	210,8	97,4	10,28	197,5	284,1	25,4
7	212,1	216,8	97,2	4,27	197,0	284,8	27,6
8	206,8	212,8	98,3	7,86	196,7	286,7	26,9
9	212,6	216,6	96,6	20,2	197,9	285,4	23,1
10	201,0	206,9	97,8	12,23	198,1	283,1	25,0
11	201,3	208,2	98,5	7,75	197,2	284,4	26,1
12	204,9	208,2	96,6	8,50	197,4	284,2	26,2
13	206,8	215,5	98,0	5,94	197,4	284,2	26,5
14	206,8	208,9	96,5	6,30	197,5	284,0	26,5

CUADRO V Transformación en Esteres Metilicos.

Las fracciones se obtienen según el orden creciente de sus Pesos Moleculares Medios y en cada caso se pesan y se les determinan los Índices de Yodo y de Saponificación. Como residuo de destilación se computan los materiales resultantes del lavado etéreo de la columna, sistema de separación de fracciones y balón luego de concluida la destilación. Estos residuos, una vez pesados se analizan (Índices de Yodo y Saponificación) y en algunos casos se determina sobre ellos el insaponificable.-

Los cuadros VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, se refieren a la marcha de estas destilaciones, a las características químicas y peso de cada fracción de destilación y a sus composición en ésteres de distintos ácidos encontrados por cálculo. Al pié de las mismas figuran las composiciones finales de los ésteres metílicos y de los ácidos. El cuadro XI se refiere a las temperaturas registradas en baño de aceite, parte media de la columna y en cabeza de la destilación de los ésteres del ácido esteárico N° 1, que incluimos a título de ilustración.

5º) Detalle de los cálculos de composición de las Fracciones de destilación de los Esteres Metílicos: Sólo nos referimos a una de las destilaciones (ácido esteárico N° 12) ya que los demás son similares.-

a).- Parte no saturada: En todas las fracciones se calcula la parte no saturada en oleato de metilo (x) según la expresión:

$$85,7 x = W \cdot I_y$$

donde 85,7 e I_y son los Índices de Yodo del oleato de metilo y de la fracción respectivamente.

b).- Parte saturada: El total de esterios saturados (y) de cada fracción está dado por las diferencias:

$$y = W - x$$

El Índice de Saponificación de los esteres saturados (S y) se deduce de la expresión:

$$W S_w = 189,2 x + y S_y.$$

donde: S_w y 189,2 son los Índices de Saponificación de la fracción y del oleato de metilo respectivamente. El cálculo se completa repartiendo los valores de (y) entre dos esteres metílicos saturados consecutivos (z) (p), cuyos Índices de Saponificación S_z y S_p comprenden a S_y ., resolviendo sistemas del tipo:

$$z + p = y$$

$$z S_z + p S_p = y S_y$$

Quando existe insaponificable en los residuos de destilación, se aíslan los ácidos presentes en estos residuos, aprovechando los líquidos resultantes de las determinaciones de sus Índices de Saponificación (ver más adelante). Sobre los ácidos libres de insaponificable así recuperados se determina el Índice de Saponificación, con el que se calcula el Peso Molecular Medio de esos ácidos. Sumando 14,1 a este último valor se tiene el Peso Molecular Medio corregido de los esteres reales presentes en el residuo (Me). El contenido en esteres reales (x) del residuo, se deduce de la expresión:

$$\frac{M_w}{W} = \frac{M_a}{X}$$

donde W es el peso total del residuo bruto y M_w el Peso Molecular Medio del mismo deducido del Índice de Saponificación determinado originalmente sobre el residuo. El contenido en insaponificable del residuo se deduce de las diferencias: $W-X$. Para el cálculo de composición en esteres de estos residuos se aplica lo señalado para las demás fracciones pero operando con el valor de esteres reales y con el Índice de Saponificación de los mismos, determinado como se acaba de explicar.-

6^a) Determinación del contenido en Esteres Reales y en Insaponificables del Residuo de Destilación: Los líquidos resultantes de las determinación del Índice de Saponificación de estos residuos (soluciones hidro-alcohólicas de jabones neutros a la fenolftaleína) se transfieren a una ampolla de decantación utilizando 80 ml. de agua destilada. Se alcaliniza fuertemente con solución concentrada de hidróxido de potasio en agua y se extrae el insaponificable mediante tres extracciones con 50 ml. de éter etílico por vez. Los extractos etéreos reunidos se lavan por tres veces con 20 ml. de solución acuosa de hidróxido de potasio al 10% (recuperación de jabones y jabones ácidos) reuniendo estos líquidos de lavado con la solución de jabones libres de insaponificable. Se acidifica a estos últimos líquidos con ácido clorhídrico (1:1) (heliantina) y se extraen los ácidos liberados con éter etílico hasta agotamiento. Los líquidos etéreos se lavan con agua hasta neutralidad al tornasol, se filtran, se recupera el éter por destilación y calientan en estufa de vacío a 100 °C y 50mm. de presión - hasta constancia de peso. Sobre los ácidos así aislados se determina el Índice de Saponificación como ha sido señalado.-

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	2,26	1,04	216,9	259,6	0,05	0,91	1,32	-	-
2	5,55	0,50	211,0	285,9	0,02	0,59	3,24	-	-
3	8,92	0,55	206,7	269,8	0,06	0,51	8,35	-	-
4	15,49	0,85	207,4	270,5	0,15	-	15,36	-	-
5	10,88	2,77	202,8	276,7	0,35	-	8,26	2,27	-
6	14,54	4,18	198,1	285,2	0,70	-	7,41	6,23	-
7	11,15	5,39	195,5	287,5	0,70	-	4,17	6,26	-
8	12,67	6,75	190,5	294,5	1,00	-	1,61	10,06	-
9	15,23	7,24	189,1	296,7	1,28	-	0,86	13,09	-
10	9,14	7,12	187,9	296,6	0,76	-	-	8,38	-
Residuo	5,67	9,36	184,5	304,1	0,58	-	-	3,82	1,27
Total	107,58				5,61	2,01	49,58	50,11	1,27
Esteres % de Esteres									
Acidos % de Acidos									

I. Iodo Acido: Estérrico Nº 1 determinado 4,68; calculado 4,69

CUADRO VI Destilación y Composición del ácido estérrico Nº 1

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	F.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS			
						C14	C16	C18	C20
1	2,92	1,05	220,2	254,7	0,05	1,58	1,51	-	-
2	4,69	0,70	211,6	264,9	0,04	0,95	5,92	-	-
3	10,40	1,00	206,2	269,4	0,12	0,43	9,95	-	-
4	11,69	1,41	207,2	270,7	0,19	-	11,50	-	-
5	14,18	3,67	203,1	272,6	0,61	-	10,99	2,59	-
6	15,41	6,48	197,0	284,7	1,01	-	6,17	6,23	-
7	15,61	6,17	192,6	281,3	1,50	-	5,15	9,16	-
8	15,20	8,92	190,0	285,2	1,57	-	1,55	10,50	-
9	11,50	9,26	189,1	286,6	1,22	-	0,62	9,46	-
Residuo	3,46	12,09	185,4	302,6	0,49	-	-	2,19	0,76
Total	99,06				6,38	2,94	48,84	40,12	0,78
Esteres % Esteres					6,45	2,95	49,52	40,52	0,76
Acidos % Acidos					6,44	2,92	49,22	40,65	0,79

I. Todo ácido estérico Nº 3 determinado 5,65; calculado 5,60

CUADRO VIII. Destilación y composición del ácido estérico Nº 3

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS				Insaponi- ficable
						C 14	C 16	C 18	C 20	
1	5,68	0,46	218,2	257,1	0,02	2,00	-	-	-	-
2	6,45	0,77	208,9	268,6	0,06	5,92	-	-	-	-
3	11,90	0,74	207,1	270,9	0,10	11,68	0,12	-	-	-
4	14,07	2,24	202,4	277,2	0,57	10,40	5,30	-	-	-
5	15,27	5,56	198,8	282,2	0,52	7,59	5,36	-	-	-
6	15,12	4,77	192,9	290,7	0,76	5,30	9,09	-	-	-
7	12,75	5,72	190,2	294,9	0,85	1,46	10,42	-	-	-
8	11,74	6,22	188,6	297,5	0,85	0,54	10,55	-	-	-
9	9,20	6,25	188,3	297,9	0,67	0,15	8,40	-	-	-
Residue	5,81	9,56	185,9	305,1	0,42	-	2,66	0,69	0,04	-
Total	99,95				4,59	42,62	49,90	0,69	0,04	-
Esteres %					4,59	42,66	49,95	0,69	0,04	-
Acidos %					4,60	42,55	50,06	0,69	0,04	-

I. Iodo ácido estadrico Nº 4 determinado 4,0; calculado 4,1

CUARO IX. Destilación y composición del ácido estadrico Nº 4.

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.H.	Clorato de Metilo	ESTERES SATURADOS			Insoluble
						C14	C16	C18	
1	2,36	2,19	217,9	257,5	0,05	0,96	1,15	-	-
2	4,94	1,08	209,5	257,8	0,06	0,47	4,41	-	-
3	10,13	1,04	206,3	239,3	0,12	0,46	9,55	-	-
4	11,03	2,34	205,5	272,9	0,30	-	9,90	0,85	-
5	14,30	5,34	199,4	291,3	0,89	-	9,39	5,02	-
6	14,18	7,16	194,5	298,4	1,18	-	4,76	9,27	-
7	14,55	7,78	189,1	296,7	1,30	-	0,80	12,25	-
8	13,07	8,15	188,9	297,1	1,24	-	0,61	11,22	-
9	8,86	7,90	188,6	297,4	0,81	-	0,25	7,80	-
Residuo	7,16	11,14	185,6	302,0	0,95	-	-	5,81	0,39
Total	100,19				6,88	1,91	39,77	51,20	0,39
Esteres % de Esteres					6,87	1,91	39,71	51,12	0,39
Acidos % de Acidos					6,88	1,90	39,61	51,25	0,39

I. Iodo ácido esteárico Nº 5 determinado 6,10; calculado 6,16

CUADRO X Destilación y composición del ácido esteárico Nº 5.

Fracción No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS				Inaspon- dificable
						C14	C16	C18	C20	
1	5,71	5,71	218,4	256,9	0,16	1,71	-	-	-	-
2	6,07	2,00	209,4	267,9	0,19	7,06	-	-	-	-
3	12,50	1,72	207,5	270,5	0,24	11,86	-	-	-	-
4	11,06	3,51	206,5	271,9	0,45	10,41	0,22	-	-	-
5	15,57	11,61	198,1	255,2	1,86	6,98	4,75	-	-	-
6	15,86	14,60	192,2	251,8	2,56	2,89	8,61	-	-	-
7	15,61	15,56	190,2	234,9	2,44	1,45	9,74	-	-	-
8	11,61	15,22	189,5	296,4	2,10	0,69	9,02	-	-	-
9	7,10	14,19	186,7	237,5	1,17	0,22	5,71	-	-	-
Residuo	4,59	20,52	182,7	507,0	1,07	-	2,72	0,72	0,07	0,07
Total	99,64				12,00	2,82	43,25	40,77	0,75	0,07
Esteres %					12,05	2,83	45,44	40,95	0,75	-
Acidos %					12,08	2,81	45,53	41,04	0,74	-

I. Iodo Acido Estadrico No 6 determinado 10,93; calculado 10,86

CUADRO XI - Destilación y Composición del ácido esteárico No 6

Fracción No	Peso (g)	I. i.	I. s.	P. M. M.	Oleato de Etilo	ESTERES SATURADOS			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	4,54	0,02	225,2	251,3	0,04	2,38	1,42	-	-
2	9,36	0,09	208,6	268,9	0,06	0,50	6,80	-	-
3	10,34	0,02	207,2	270,7	0,10	-	10,24	-	-
4	15,28	2,50	202,4	277,2	0,25	-	12,08	0,85	-
5	15,85	5,28	195,0	287,7	0,35	-	4,92	9,06	-
6	14,51	5,06	191,8	292,5	0,94	-	2,81	10,56	-
7	13,29	6,12	189,5	296,5	0,94	-	0,39	11,46	-
8	11,07	6,45	189,2	298,5	0,35	-	0,39	9,56	-
9	5,40	6,45	188,2	298,1	0,40	-	0,05	4,95	-
Residuo	5,76	8,56	186,2	301,5	0,57	-	-	4,54	0,35
Total	100,98				5,08	5,38	41,89	49,98	0,65
Esteres % de Esteres					5,02	5,35	41,50	49,52	0,65
Acidos % de Acidos					5,03	5,30	41,40	49,84	0,65

I. Iodo ácido esteárico No 7 determinado 4,92; calculado 4,51

CUADRO XII Destilación y composición del ácido esteárico No 7

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.N.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	3,20	2,61	216,4	259,2	0,10	1,28	1,84	-	-
2	6,88	1,18	208,4	269,2	0,09	0,54	6,45	-	-
3	11,66	2,11	208,9	271,2	0,20	-	11,25	0,12	-
4	10,16	6,53	200,9	279,2	0,77	-	6,69	2,70	-
5	11,66	7,40	196,9	284,9	1,00	-	5,50	5,38	-
6	13,78	8,82	195,1	290,5	1,42	-	5,55	8,81	-
7	14,26	10,13	190,7	294,1	1,68	-	1,98	10,65	-
8	10,76	10,70	189,0	296,9	1,34	-	0,53	8,89	-
9	15,06	10,56	188,1	298,3	1,58	-	-	11,48	-
Residuo	4,58	16,47	185,6	301,9	0,88	-	-	3,06	0,67
Total	100,00				9,15	1,60	37,54	51,04	0,67
Esteres % de Esteres					9,15	1,60	37,54	51,04	0,67
Acidos % de Acidos					9,17	1,59	57,43	51,14	0,67

I. Iodo acido esteárico Nº 8 determinado 8,25; calculado 8,24

CUADRO XIII - Destilación y composición del ácido esteárico Nº 8

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS			Insaponifi- cable
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	
1	5,90	7,25	224,1	250,5	0,53	2,96	0,61	-	-
2	6,54	4,54	211,1	265,7	0,53	1,25	4,78	-	-
3	9,02	4,51	209,0	269,4	0,45	0,95	7,64	-	-
4	15,41	15,90	202,2	277,4	2,17	-	9,68	1,56	-
5	14,51	21,09	197,7	265,7	5,52	-	6,97	5,82	-
6	15,95	24,84	192,8	291,0	4,04	-	5,25	6,66	-
7	12,86	27,02	190,8	294,0	4,05	-	1,62	7,19	-
8	6,75	27,75	190,0	295,2	2,85	-	0,76	5,16	-
9	6,89	27,86	189,0	296,8	2,89	-	1,00	5,00	-
Residuo	6,50	29,90	188,2	299,1	2,87	-	0,47	4,90	0,06
Total	99,75				25,48	5,12	36,78	54,29	0,06
Esteres %					25,56	5,14	36,90	54,40	-
Acidos %					25,61	5,09	36,82	54,43	-

I. Iodo ácido esteárico N° 9 determinado 21,2; calculado 21,2

CUADRO XIV - Destilación y composición del ácido esteárico N° 9

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES-SATURADOS			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	5,52	5,11	220,0	255,0	0,20	1,22	-	-	-
2	5,56	5,62	211,4	265,4	0,14	2,56	-	-	-
3	15,15	2,15	206,2	269,4	0,53	12,15	-	-	-
4	15,57	5,71	206,6	271,2	0,56	12,79	-	-	-
5	15,06	15,59	196,0	265,5	2,07	6,60	4,61	-	-
6	14,59	14,57	194,6	266,2	2,44	4,78	7,17	-	-
7	12,07	16,50	190,9	235,9	2,52	1,70	6,05	-	-
8	11,58	17,21	189,9	235,9	2,28	0,96	6,12	-	-
9	8,75	16,69	190,0	235,2	1,70	0,85	6,20	-	-
Residuo	6,66	29,01	186,9	301,7	1,79	-	4,05	0,82	-
Total	99,55				15,65	45,61	56,00	0,82	
Esteres % de Esteres					15,91	45,82	56,19	0,82	
Acidos % de Acidos					15,94	45,75	56,26	0,82	

I. Lodo ácido estérico Nº 10 determinado 12,75; calculado 12,55

CUADRO XV - Destilación y composición del ácido estérico Nº 10

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.N.	Oloro de Metilo	ESTERES - SATURADOS				Insaponi- ficable
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	
1	5,44	2,55	216,9	259,9	0,10	1,92	-	-	-	-
2	8,77	1,41	209,5	267,9	0,14	7,77	-	-	-	-
3	12,85	1,18	206,1	269,6	0,17	12,21	-	-	-	-
4	11,55	2,47	206,5	271,6	0,33	10,98	0,24	-	-	-
5	13,82	10,21	196,8	285,1	1,65	6,18	5,99	-	-	-
6	12,91	11,08	192,1	292,0	1,65	2,63	8,53	-	-	-
7	13,45	11,10	190,1	295,1	1,74	1,58	10,33	-	-	-
8	11,50	11,26	189,6	295,6	1,48	1,01	8,81	-	-	-
9	6,72	10,64	186,6	297,5	0,85	0,18	5,71	0,61	-	-
Residuo	4,79	15,42	184,5	304,1	0,85	-	5,29	0,61	0,04	-
Total	99,50				8,94	2,75	42,90	0,61	0,04	-
Esteres % de Esteres					8,99	2,77	44,50	0,61	-	-
Acidos % de Acidos					9,01	2,75	44,39	0,61	-	-

I. Iodo ácido estadrico Nº 11 determinado 8,22; calculado 8,10.

CUADRO XVI - Destilación y composición del ácido estadrico Nº 11

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Núcleo	ESTERES SATURADOS		
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈ C ₂₀
1	5,54	1,52	213,4	262,9	0,35	0,86	2,45	-
2	6,13	0,82	209,0	266,4	0,06	0,45	5,52	-
3	11,06	1,75	206,1	272,1	0,22	-	10,28	0,56
4	12,66	5,90	201,1	276,9	0,57	-	8,49	5,90
5	15,64	4,61	199,1	281,9	0,78	-	7,90	5,16
6	14,01	6,01	196,7	285,2	0,98	-	6,21	6,92
7	14,16	7,74	191,2	295,4	1,28	-	2,51	10,57
8	10,57	8,78	189,5	296,1	1,08	-	0,78	6,71
9	6,25	9,16	189,1	296,5	0,98	-	0,45	6,92
RESIDUO	6,56	12,94	185,3	302,8	0,95	-	-	4,25
Total	100,40				6,95	1,51	44,47	46,59
Esteres % Esteres					6,92	1,51	44,29	46,41
Acidos % Acidos Totales					6,94	1,29	44,18	46,51

I. Iodo ácido esteárico N° 15 determinado 6,20; calculado 6,15

CUADRO XVIII - Destilación y composición del ácido esteárico N° 15

Fracción Nº	Peso (g)	Temperatura		
		Baño	Mitad	Cabesa
1	2,26	210, - 218	178 - 178	95 - 115
2	5,85	218 - 220	178 - 178	115 - 123
3	8,92	220 - 220	178 - 182	123 - 124
4	15,49	220 - 221	192 - 194	124 - 128
5	10,88	221 - 223	194 - 200	128 - 131
6	14,54	223 - 224	200 - 200	131 - 135
7	11,13	224 - 230	200 - 205	135 - 143
8	12,67	230 - 245	205 - 212	143 - 148
9	15,23	245 - 246	212 - 214	148 - 148
10	9,14	246 - 246	214 - 240	148 -
Residuo	<u>5,67</u>			
Total	107,58			

CUADRO XX Destilación de Los Esteres Metílicos del Acido Estéarico
Nº 1 (Registro de Temperaturas)

C O N C L U S I O N E S

- 1º) En el presente trabajo se encara fundamentalmente, el conocimiento de la composición en ácidos grasos de los llamados "ácidos esteáricos comerciales". En ese sentido se han examinado, a través de la destilación fraccionada en vacío, catorce productos conocidos de "Simple", "Doble" y "Triple" prensado.
- 2º) En todos los casos son "componentes mayores" los ácidos palmítico y esteárico y en algunos el ácido oleico (contenidos en proporción mayor al 10% de los ácidos totales). Los valores máximo y mínimo de contenido en cada ácido para los tres tipos comerciales señalados, fueron los siguientes:

	TIPO I		TIPO II		TIPO III	
	MAXIMO	MINIMO	MAXIMO	MINIMO	MAXIMO	MINIMO
Mirístico	5,2	2,4	2,8	1,3	3,3	1,6
Palmítico	49,2	42,0	45,1	42,6	41,4	37,4
Esteárico	45,4	38,3	50,0	43,2	51,2	49,7
Araquídico	0,8	0,3	1,2	0,6	0,7	0,4
Oleico	14,0	6,3	9,0	4,6	9,2	5,0

- 3º) Las composiciones encontradas señalan sensibles variaciones, que comprenden a los ácidos palmítico y esteárico, dentro de cada tipo. Así mismo se observa idéntico comportamiento para los "componentes menores" (Ácidos mirístico, oleico y saturados en más de C_{18} expresados como araquídico).

- 4º) El examen comparativo de los valores de composición en función de las Temperaturas de Fusión y Título, revela que estas últimas son de por sí insuficientes para formar idea de la composición en ácidos.
- 5º) Admitiendo que los ácidos mirístico y araquídico estuviesen contenidos en igual proporción (resultante de promediar los valores hallados para los enteros ácidos considerados) y determinando el contenido en ácido oleico a través de los Índices de Yodo, es posible calcular las concentraciones en ácidos palmítico y estearico, para lo que se hace necesario considerar los valores de Índices de Saponificación, correctamente determinados. Se presentan en forma comparativa los valores así calculados con los determinados por destilación fraccionada en columna, concluyéndose que, para fines industriales, son aceptables. Así mismo se recomienda la realización de un mayor número de estudios de composición por destilación, para lograr valores promedio de los contenidos en ácidos mirístico y araquídico -que sean más representativos, de ser posible, establecer si caben valores promedio de contenido en esos componentes dentro de cada tipo comercial.
- 6º) Se recomienda que cuando se utilice el Método de Paterson, R.M. y Clark M.C. (1) (basado en el empleo de los valores de Índice de Yodo y Título), se tenga presente que los valores que los autores señalan como contenido medio en ácido mirístico son muy inferiores a los registrados, hasta el presente, en productos nacionales.

- BIBLIOGRAFIA -

- (1) PETERS R.M. y CLARK W.C.- J.Am. Oil Chem. Soc., 27-201- (1950)
- (2) BAILEY A.E.- "Melting and solidification of Fats" Interscience Publishers, N.York, (1950).
- (3) KISTLER R.E., MUCKERHEIDE V.J. y MYERS L.D.- Oil and Soap, 23-146- (1946)
- (4) HILDITCH T.P.- "Industrial Fats and Waxes", Bailliere, Tindall and Co. Londres (1941) 2ª edic.
- (5) MYERS L.D. y MUCKERHEIDE V.J.- U.S. Pat. 2.293.676
- (6) DENAMERIE R.L.- Ind. Eng. Chem, 39 - 126 - (1947)
- (7) Cámara de Subproductos ganaderos de la Bolsa de Comercio de Bs.As. 9ª Ed. (1951)
- (8) Inst. Arg. de Racionalización de Materiales (I.R.A.M.)- Norma 5554 "Acido esteárico comercial"
- (9) FRANCIS F. COLLINS J.E y PIPER S.H.- Proc. Roy Soc. A 158 - 691(1937)
- (10) VISSER I.E.O.- Rec. Trav. Chim 17 - 182 (1898)
- (11) A.O.A.C.- Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agric. Chemists 6ª Ed. (1945)
- (12) A.O.C.S.- Official and Tentative Methods of the American Chemist Soc. 2ª Ed. (1946) - Official Method Cc. 12-41.
- (13) A.O.C.S.- Obra citada en (12) Official Method Cc. 1-25
- (14) HILDITCH T.P.- "The Chemical Constitution of Natural Fats" Chapman, Hall Ltd . Londres 1947
- (15) LONGENECKER H.E.- J.Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T. (1937)
- (16) MAC. CABE y THIEDE.- Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1929)

-----000-----

Carta

Com. Felisa Casal

Fracción Nº	Peso (g)	I.I	I.S.	P.M.M.	Índice de Metilo	ESTERES SATURADOS			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	2,95	1,07	229,0	245,0	0,04	2,68	0,25	-	-
2	4,66	0,59	212,2	264,4	0,05	0,94	3,69	-	-
3	9,85	0,63	203,5	287,8	0,07	0,89	6,87	-	-
4	13,82	0,56	208,6	269,0	0,09	0,74	12,99	-	-
5	10,66	1,41	206,3	271,9	0,17	-	10,08	6,43	-
6	14,17	6,54	186,8	285,0	1,08	-	6,38	6,71	-
7	13,34	8,16	192,4	282,6	1,27	-	2,97	9,18	-
8	12,62	8,97	190,0	295,3	1,52	-	1,27	10,03	-
9	11,67	6,96	188,9	297,0	1,22	-	0,48	9,97	-
Residuo	6,16	13,71	187,7	298,9	0,96	-	-	4,34	0,84
Total	99,90				6,27	5,25	46,96	40,58	0,84
Esteres % Esteres					6,28	5,25	47,01	40,62	0,84
Acidos % Acidos					6,29	5,20	46,95	40,75	0,85

I. Iodo acido esteárico Nº 2 determinado 5,70; calculado 5,65

CUADRO VII - Destilación y composición del ácido esteárico Nº 2.

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.N.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS				Insaponi- ficable
						C14	C16	C18	C20	
1	4,08	5,11	217,3	253,2	0,15	1,79	2,12	-	-	-
2	8,90	1,45	203,8	263,7	0,15	0,62	6,13	-	-	-
3	12,78	1,85	207,0	271,0	0,27	-	12,51	-	-	-
4	12,45	6,12	202,4	277,2	0,36	-	9,18	2,57	-	-
5	14,21	9,29	195,9	286,3	1,54	-	5,72	6,95	-	-
6	14,49	11,05	191,9	292,3	1,37	-	2,85	9,77	-	-
7	15,07	12,00	189,7	295,8	1,35	-	1,09	10,15	-	-
8	9,57	11,80	180,8	297,2	1,32	-	0,34	7,91	-	-
9	6,14	11,99	187,9	296,5	0,36	-	-	5,28	-	-
Residuo	5,91	21,07	165,1	305,1	0,95	-	-	2,65	0,29	0,04
Total	99,56				9,82	2,41	41,49	45,03	0,29	0,04
Esteres %					9,87	2,42	42,14	45,28	0,29	-
Acidos %					9,89	2,40	42,04	45,38	0,29	-

I. Iodo ácido estérico Nº 12 determinado 8,54; calculado 8,90

CUADRO XVII - Destilación y composición del ácido estérico Nº 12

Fracción Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oloro de Metilo	ESTERES - SATURADOS			
						C14	C16	C18	C20
1	5,66	1,52	215,5	280,5	0,06	1,27	2,35	-	-
2	6,90	1,09	269,9	288,5	0,09	0,51	6,50	-	-
3	11,15	1,27	207,9	270,0	0,16	0,82	10,67	-	-
4	12,49	2,53	204,9	275,9	0,37	-	10,88	1,24	-
5	13,15	5,65	195,7	282,4	0,90	-	7,22	5,05	-
6	14,15	7,99	192,9	290,9	1,32	-	3,55	9,28	-
7	14,66	9,98	190,3	294,8	1,50	-	1,66	11,30	-
8	14,51	9,62	189,5	297,6	1,60	-	0,32	12,59	-
9	5,69	9,33	189,4	297,8	0,64	-	0,11	5,14	-
Residuo	4,25	14,79	153,7	505,4	0,75	-	-	2,54	0,96
Total	100,39				7,37	2,10	45,04	46,92	0,96
Esteres %					7,34	2,09	42,87	46,74	0,96
Acidos %					7,35	2,07	42,76	46,85	0,97

I. Iodo ácido estérico N° 14 determinado 6,51; calculado 6,61

CUARO XIX - Destilación y composición del ácido estérico N° 14

- BIBLIOGRAFIA -

- (1) PETERS R.M. y CLARK W.C.- J.Am. Oil Chem. Soc., 27-201- (1950)
- (2) BAILEY A.E.- "Melting and solidification of Fats" Interscience Publishers, N.York, (1950).
- (3) KISTLER R.E., MUCKERHEIDE V.J. y MYERS L.D.- Oil and Soap, 23-146- (1946)
- (4) HILDITCH T.P.- "Industrial Fats and Waxes", Bailliere, Tindall and Co. Londres (1941) 2ª edic.
- (5) MYERS L.D. y MUCKERHEIDE V.J.- U.S. Pat. 2.293.676
- (6) DENAMERIE R.L.- Ind. Eng. Chem, 39 - 126 - (1947)
- (7) Cámara de Subproductos ganaderos de la Bolsa de Comercio de Bs.As. 9ª Ed. (1951)
- (8) Inst. Arg. de Racionalización de Materiales (I.R.A.M.)- Norma 5554 "Acido esteárico comercial"
- (9) FRANCIS F. COLLINS J.E y PIPER S.H.- Proc. Roy Soc. A 158 - 691(1937)
- (10) VISSER I.E.O.- Rec. Trav. Chim 17 - 182 (1898)
- (11) A.O.A.C.- Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agric. Chemists 6ª Ed. (1945)
- (12) A.O.C.S.- Official and Tentative Methods of the American Chemist Soc. 2ª Ed. (1946) - Official Method Cc. 12-41.
- (13) A.O.C.S.- Obra citada en (12) Official Method Cc. 1-25
- (14) HILDITCH T.P.- "The Chemical Constitution of Natural Fats" Chapman, Hall Ltd . Londres 1947
- (15) LONGENECKER H.E.- J.Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T. (1937)
- (16) MAC CABE y THIEDE.- Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1929)

-----000-----

Carrión

Carrión Felisa Casal

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

- (1) PETERS R.M. y CLARK W.C.- J. Am. Oil Chm. Soc., 27-201- (1950)
- (2) BAILEY A.E.- "Melting and solidification of Fats" Interscience Publishers, N.York, (1950).
- (3) KISTLER R.E., MUCKERHEIDE V.J. y MYERS L.D.- Oil and Soap, 23-146- (1946)
- (4) HILDITCH T.P.- "Industrial Fats and Waxes", Bailliere, Tindall and Cox Londres (1941) 2ª edic.
- (5) MYERS L.D. y MUCKERHEIDE V.J.- U.S. Pat. 2.293.676
- (6) DENAMERIE R.L.- Ind. Eng. Chem, 39 - 126 - (1947)
- (7) Cámara de Subproductos ganaderos de la Bolsa de Comercio de Bs.As. 9ª Ed. (1951)
- (8) Inst. Arg. de Racionalización de Materiales (I.R.A.M.)- Norma 5554 "Acido esteárico comercial"
- (9) FRANCIS F. COLLINS J.E y PIPER S.H.- Proc. Roy Soc. A 158 - 691(1937)
- (10) VISSER L.E.O.- Rec. Trav. Chim 17 - 182 (1898)
- (11) A.O.A.C.- Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agric. Chemists 6ª Ed. (1945)
- (12) A.O.C.S.- Official and Tentative Methods of the American Chemist Soc. 2ª Ed. (1946) - Official Method Cc. 12-41.
- (13) A.O.C.S.- Obra citada en (12) Official Method Cc. 1-25
- (14) HILDITCH T.P.- "The Chemical Constitution of Natural Fats" Chapman, Hall Ltd . Londres 1947
- (15) LONGENECKER H.E.- J.Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T. (1937)
- (16) MAC. CABE y THIELE.- Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1929)

-----000-----

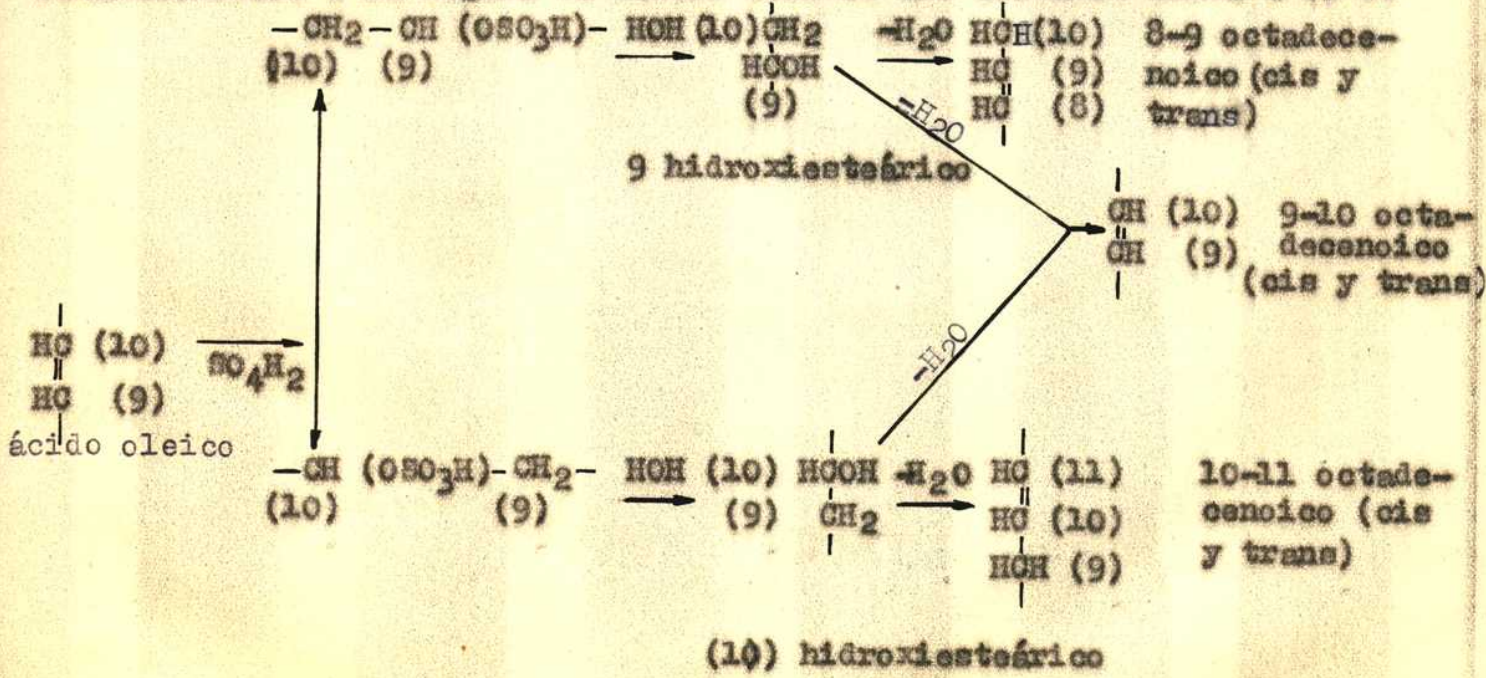
Carriera

Carriera Felicia Casal

Los ácidos líquidos eliminados en los prensados en caliente contienen considerables cantidades de ácidos sólidos y debido a ello se los mezcla con nuevas cantidades de ácidos totales de sebos a tratar. De éste modo ocurre que alrededor del 40% de los ácidos originalmente tratados son vueltos a la fabricación.

De acuerdo a HILDITCH (4) los productos de saponificación de sebos por el método del autoclave (empleando Zn ó Ca como catalizadores) contienen alrededor del 2% de glicéridos no hidrolizados. Cuando se emplea este proceso de hidrólisis, los ácidos resultantes suelen ser oscuros, por lo que antes de procesarlos se los destila habiéndolos sometido previamente a una completa saponificación por el método del ácido sulfúrico.

La destilación posterior conduce a ácidos de muy poco color, que rinden un 10% más de ácido esteárico comercial que cuando no se opera la saponificación ácida, seguida de destilación con vapor sobrecalentado. Este aumento en el rendimiento de ácidos sólidos es debido a la parcial conversión del ácido oleico, por acción del ácido sulfúrico y vapor en derivados sólidos que comprenden ácidos hidroxisteárico, el ácido eláidico (trans 9-10 octadecenoico) y los ácidos trans y cis 8-9 y 10-11 octadecenoicos. La mezcla de ácidos sólidos así formados funde a 45°C.



Como la mayoría de los ácidos esteáricos comerciales tienen valores de Título coincidentes con la zona eutéctica, la directa utilización de estos gráficos es incorrecta. Por esa razón los autores desplazan la posición de los productos problema por mezclado intenso con ácido esteárico de alta concentración y composición conocida.-

Así el Título de la mezcla cae sobre las zonas de las gráficas que permiten una aplicación más exacta logrando además con ello, saber que parte de la curva deben utilizar.- Por análisis de numerosas muestras han establecido valores promedio de contenido en ácidos mirísticos; para productos de distintos grados de prensado y conocen el contenido en ácidos oleico sobre la base de su Índice de Yodo. De este modo la suma oleico más mirístico les permite utilizar la gráfica correspondiente al total de impurificantes (2, 4, 6 y 10%), determinando así la relación esteárico-palmitico de la mezcla con esteárico de alta concentración y deduciendo la composición del ácido esteárico comercial de partida teniendo en cuenta la composición del ácido esteárico añadido.-

Los valores que estos autores logran en ácidos esteáricos de Triple Presión, para los contenidos en ácidos esteáricos difieren entre + 0,4 y -2,8 con respecto a los contenidos hallados por destilación en columna.

El Método de estos autores es práctico y de suficiente exactitud pero su aplicación a productos argentinos requiere modificar los valores promedio de contenido en ácido mirístico, que son sensiblemente superiores en productos nacionales.- Además, es necesario considerar la presencia de ácido araquídico, registrado en los análisis mencionados en el presente estudio para productos argentinos y que los autores mencionados no han tenido en cuenta.

No cabe duda que la mejor técnica de análisis es la de destilación de esteres metílicos en columna apropiada (ver parte experimental), pues

El Índice de Saponificación de los esteres saturados (S y) se deduce de la expresión:

$$W S_w = 189,2 x + y S_y.$$

donde: S_w y 189,2 son los Índices de Saponificación de la fracción y del oleato de metilo respectivamente. El cálculo se completa repartiendo los valores de (y) entre dos esteres metílicos saturados consecutivos (z) (p), cuyos Índices de Saponificación S_z y S_p comprenden a S_y ., resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{aligned} z + p &= y \\ z S_z + p S_p &= y S_y \end{aligned}$$

Cuando existe insaponificable en los residuos de destilación, se aíslan los ácidos presentes en estos residuos, aprovechando los líquidos resultantes de las determinaciones de sus Índices de Saponificación (ver más adelante). Sobre los ácidos libres de insaponificable así recuperados se determina el Índice de Saponificación, con el que se calcula el Peso Molecular Medio de esos ácidos. Sumando 14,1 a este último valor se tiene el Peso Molecular Medio corregido de los esteres reales presentes en el residuo (M_c). El contenido en esteres reales (x) del residuo, se deduce de la expresión:

$$\frac{M_w}{W} = \frac{M_c}{x}$$

donde W es el peso total del residuo bruto y M_w el Peso Molecular Medio del mismo deducido del Índice de Saponificación determinado originalmente sobre el residuo. El contenido en insaponificable del residuo se deduce de las diferencias: $W-x$. Para el cálculo de composición en esteres de estos residuos se aplica lo señalado para las demás fracciones pero operando con el valor de esteres reales y con el Índice de Saponificación de los mismos, determinado como se acaba de explicar.-

6^a) Determinación del contenido en Esteres Reales y en Insaponificables del Residuo de Destilación: Los líquidos resultantes de las determinación del Índice de Saponificación de estos residuos (soluciones hidro-alcohólicas de jabones neutros a la fenolftaleína) se transfieren a una ampolla de decantación utilizando 80 ml. de agua destilada. Se alcaliniza fuertemente con solución concentrada de hidróxido de potasio en agua y se extrae el insaponificable mediante tres extracciones con 50 ml. de éter etílico por vez. Los extractos etéreos reunidos se lavan por tres veces con 20 ml. de solución acuosa de hidróxido de potasio al 10% (recuperación de jabones y jabones ácidos) reuniendo estos líquidos de lavado con la solución de jabones libres de insaponificable. Se acidifica a estos últimos líquidos con ácido clorhídrico (1: 1) (heliantina) y se extraen los ácidos liberados con éter etílico hasta agotamiento. Los líquidos etéreos se lavan con agua hasta neutralidad al tornasol, se filtran, se recupera el éter por destilación y calientan en estufa de vacío a 100 °C y 50mm. de presión - hasta constancia de peso. Sobre los ácidos así aislados se determina el Índice de Saponificación como ha sido señalado.-