

## Tesis de Posgrado

# Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos : Influencia de las condiciones operatorias de obtención, ensayos de acetilación

Rotsztein de Cymeryng, Fanny

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Rotsztein de Cymeryng, Fanny. (1961). Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos : Influencia de las condiciones operatorias de obtención, ensayos de acetilación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1093\\_RotszteindeCymeryng.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1093_RotszteindeCymeryng.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Rotsztein de Cymeryng, Fanny. "Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos : Influencia de las condiciones operatorias de obtención, ensayos de acetilación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1093\\_RotszteindeCymeryng.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1093_RotszteindeCymeryng.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

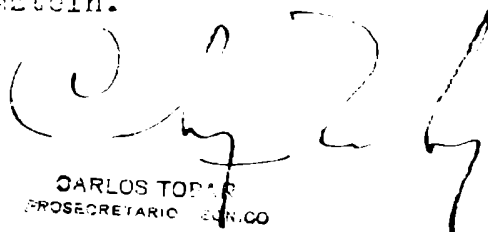
Universidad de Buenos Aires

Buenos Aires de noviembre de 1961  
Presentada en la fecha.

OSCAR H. BUFFON

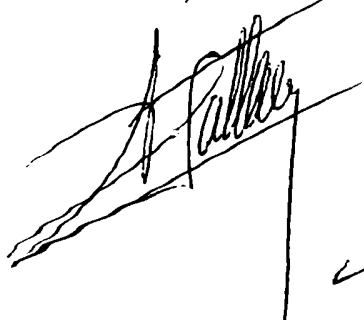
Buenos Aires, 27 de noviembre de 1961  
Por disposición del señor Decano pase a la Comisión Examinadora Grupo VI, para que sirva considerar la tesis presentada por la ex-alumna de la carrera del Doctorado en Ciencias Químicas, D.Fanny Lotenstein.

nt.-



CARLOS TOMÁS  
PROSECRETARIO TÉCNICO

*Buenos Aires; diciembre 13 de 1961.  
En la fecha la Comisión Examinadora respectiva procedió a considerar la presente tesis, resolviendo aceptarla.*



TESIS!

"Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos-  
Influencia de las condiciones operatorias de obtención- Ensa-  
yos de acetilación"

Fanny Rotsztein de Cymeryng

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Ciencias Qu  
micas, Orientación Química Analítica

Año 1961

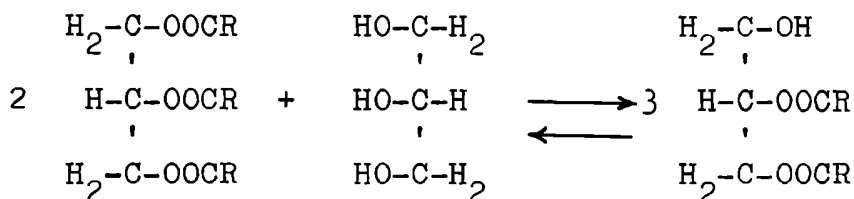
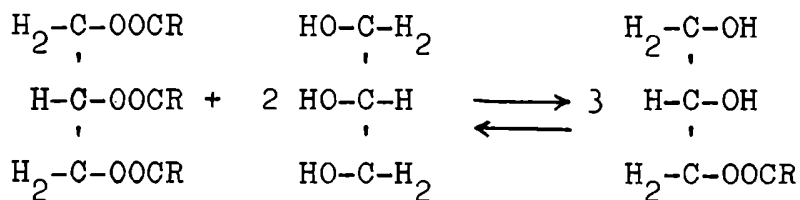
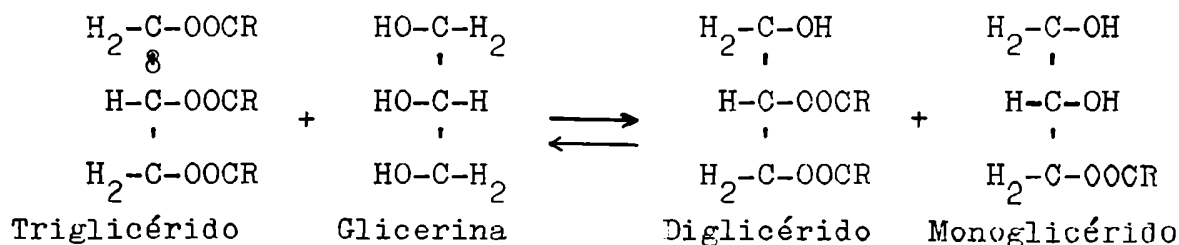
a mis padres

a mi esposo

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Profesor Doctor Pedro Cattáneo, sin cuya guía y orientación este trabajo no hubiera sido posible. Quedo también reconocida a las doctoras Germaine K. de Sutton y María Helena Bertoni por su ayuda y colaboración de todo momento.

I - INTRODUCCION - MONOGLICERIDOS  
Y GRASAS ACETILADAS

La interesterificación de un alcohol polivalente<sup>(1)</sup> con poliésteres se denomina glicerolisis; la reacción de la glicerina con triglicéridos para la producción de mono y diglicéridos es un caso especial. En 1853 Berthelot (1) había probado que los triglicéridos reaccionaban con la glicerina a 180-290°C para formar mono- y diglicéridos. La reacción puede ocurrir en diferentes caminos:



Según estas ecuaciones se observa que, al menos teóricamente, una molécula de triglicérido puede reaccionar con  $\frac{1}{2}$ , 1 ó 2 moléculas de glicerina para formar respectivamente 1 mol $\frac{1}{2}$  de diglicérido, 1 mol de cada uno de di- y monoglicérido y 3 moles de monoglicérido. Admitiendo un peso molecular medio de 860 para el tri-

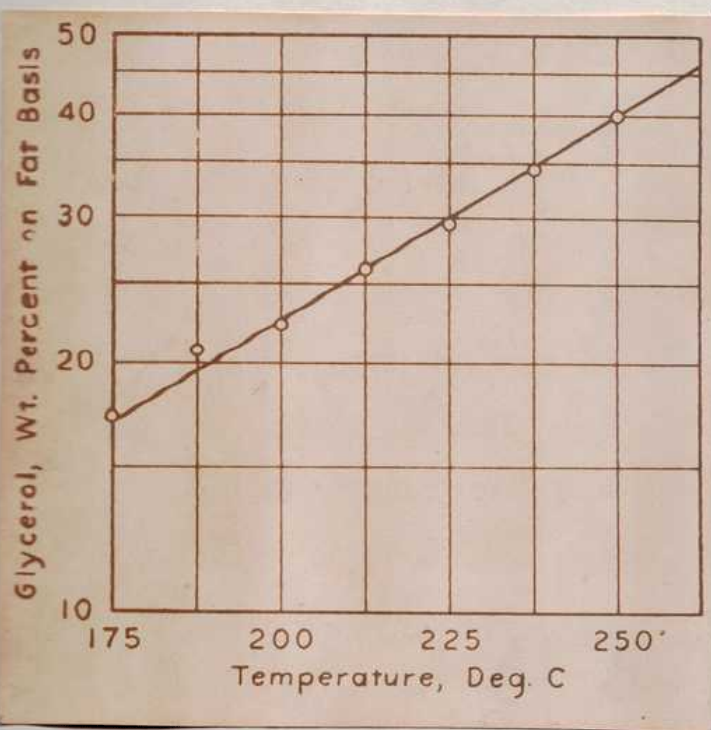
(1) GLYCEROL

glicérido y de 92 para la glicerina, estas tres reacciones requerirían respectivamente 5,3; 10,7 y 21,4% de glicerina sobre la base del peso de triglicérido. En la práctica los mono-, di- y triglicéridos coexisten independientemente de la relación triglicérido:glicerina empleada, aunque pueden seleccionarse condiciones tales para obtener predominio de uno de los glicéridos y reducir la proporción de triglicéridos en los productos de reacción. La reacción es acelerada por distintos tipos de catalizadores entre los que predominan los alcalinos, que incluyen hidróxidos de calcio y de sodio, fosfato trisódico, carbonato de potasio, alcoholatos de sodio, etc. y de los que el hidróxido de sodio es probablemente el más satisfactorio. Estos catalizadores se emplean en la proporción de 0,05 - 0,20% del peso de triglicéridos.

Varios investigadores (2,3,4,5,6) han mencionado que la composición final de una reacción de este tipo depende de la temperatura, del tiempo de reacción, de la cantidad y naturaleza de los catalizadores usados y de la proporción de ácidos grasos y glicerina en la mezcla reaccionante.

En el caso de una mezcla de triglicéridos que reaccionan con un pequeño exceso de glicerina, en presencia de un catalizador apropiado, ha sido probado que los radicales de ácidos grasos se distribuyen alcanzando una disposición "random" (al azar) entre las moléculas de triglicéridos, esto es, resulta una composición glicerídica de los triglicéridos acorde con lo que señala el cálculo de probabilidades. Feuge y Bailey (7) han demostrado que las proporciones de tri-, di- y monoglicéridos en el estado de equilibrio dependen únicamente de las proporciones de los ácidos grasos y la glicerina que han reaccionado y que tales proporciones

son calculables por métodos estadísticos. Admitiendo que todos los grupos OH se esterifican con la misma facilidad, la composición teórica en mono-, di- y triglicéridos puede ser calculada sobre la base de una distribución al azar de los radicales de ácidos grasos entre los OH del glicerol presente. Hilditch y Rigg (3,8) llaman la atención sobre la limitación que ocurre en una reacción de este tipo debido a la relativa inmiscibilidad de los triglicéridos con el glicerol. La reacción tiene lugar en la fase que comprende ácidos grasos y glicerina en solución mientras que la glicerina que forma una segunda fase no participa de la misma. Feuge y Bailey (7) han determinado las cantidades máximas de glicerina que son miscibles con triglicéridos en una reacción llevada a equi-



librio a diferentes temperaturas mostrando que en el ámbito 175-270°C existe una relación lineal entre la temperatura y el logaritmo de la cantidad de glicerina miscible (gráfico 1).

Los mismos autores han efectuado una serie de experiencias operando con un aceite de algodón hidrogenado y glicerina a temperaturas comprendidas entre 200-250°C para alcanzar distintas

GRAFICO 1- Del trabajo de Feuge Y Bailey (7)

proporciones de glicerina soluble.

Los productos de reacción, una vez alcanzado el equilibrio, fueron analizados para establecer sus composiciones en mono-, di- y triglicéridos y los valores hallados comparados con los calculados sobre la base del cálculo de probabilidades. El gráfico 2 muestra



los resultados que obtuvieron y es suficientemente ilustrativo para demostrar que las composiciones experimentales concuerdan, prácticamente, con los valores calculados. En la práctica industrial la reacción se realiza a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 200-235°C usando

recipientes de aluminio o de acero inoxidable provistos de agitación mecánica. Los aceros ordinarios contaminan los productos con jabones de hierro y producen productos oscuros. Se recomienda también eliminar el aire del espacio muerto de los recipientes y crear atmósferas inertes a base de hidrógeno u otros gases. Se emplean los catalizadores en las proporciones ya mencionadas y el tiempo de reacción oscila entre 1 y 2 horas (equilibrio). Cuando se desea una máxima producción de monoglicéridos es preferible usar la cantidad teórica de glicerina (alrededor del 20%); Excesos mayores no tienen ventaja práctica ya que equilibrio se alcanza cuando alrededor del 13,5% de la glicerina ha reaccionado.

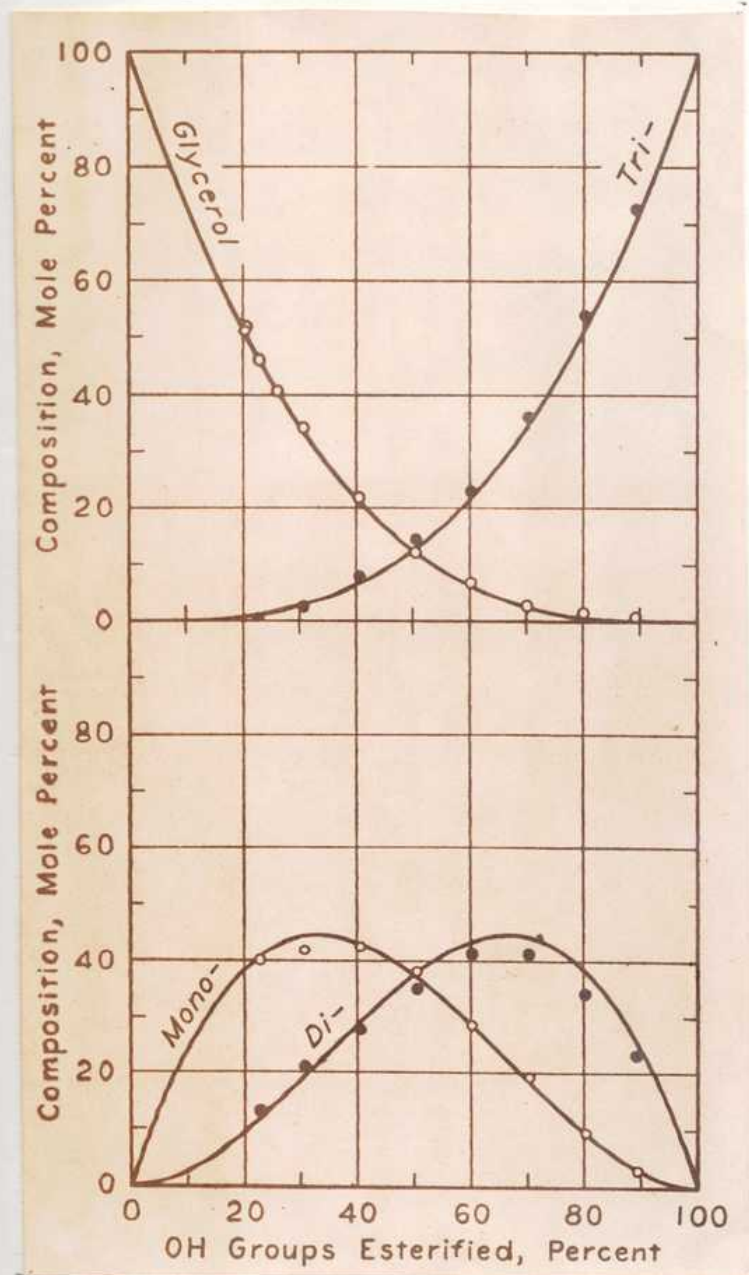


GRAFICO 2- Del trabajo de Feuge y Bailey (7)

Las curvas representan valores teóricos de composición y los círculos y puntos negros los valores hallados experimentalmente.

En ausencia de cantidades apreciables de triglicéridos, el consumo de glicerina corresponde a la formación de mono- y diglicéridos en la proporción de 70 : 30.

Si los productos están destinados a ser ingredientes de alimentos, los jabones formados durante la glicerolisis por los catalizadores alcalinos deben ser eliminados, ya que tienen efecto nocivo sobre la estabilidad del material. La eliminación de estos jabones no está libre de inconvenientes pues los mono- y diglicéridos tienen propiedades emulsionantes que dificultan lavados acuosos corrientes. La eliminación del exceso de glicerol debe hacerse utilizando el sistema de desodorización por vapor; este procedimiento debe realizarse a baja temperatura durante el menor tiempo posible, debido a que los mono- y diglicéridos pueden descomponerse originando triglicéridos y perdiendo glicerol.

Los productos de la glicerolisis de triglicéridos encuentran aplicación directa para varios fines. Sin embargo, para determinados usos se recomiendan productos de mayores concentraciones en monoglicéridos. Ross, Bell, Arrowsmith y Gebhart(9) han mostrado que los monoglicéridos pueden ser destilados a 0,2-1 mm de mercurio (según el peso molecular del ácido combinado) a partir de sus mezclas con di- y triglicéridos, recomendando la eliminación de álcalis y jabones antes de proceder a la destilación. Modernos procedimientos permiten la producción en esa escala industrial, por destilación molecular, de concentrados que responden a un 99% de 1-monoglicéridos. Estos métodos conducen, además, a productos de bajo color y mejores características generales (10) (11) .

Los monoglicéridos comerciales se utilizan como productos intermedios en la manufactura de varios productos grasos, para

la producción de resinas alkyd modificadas y son eficientes agentes emulsionantes liposolubles. Una de sus más difundidas aplicaciones se refiere a la producción de "shortenings", grasas plásticas, también designadas "grasas superglicerinadas". Recientemente han encontrado importante empleo en la producción de ciertos productos de panadería y en especial para producir pan cuyo envejecimiento esté notablemente retardado.

Coppock, Cookson, Laney y Axford (19) se refieren al empleo de estos agentes "detersivos" en la elaboración de productos especiales de panadería que requieren más azúcar y agua que los productos normales; como consecuencia la estructura de estos productos se debilita, pero la incorporación de monoglicéridos corrige estas deficiencias. Adjuntan un cuadro que se transcribe a continuación (cuadro 1) con características analíticas y de composición de productos comerciales en Inglaterra.

PRODUCTO	A	B	C	C	D	B.P.C.
Monoglicéridos%	97,8	91,2	35,0	33,3	13,9	32,5
Estearato de sodio%	0	0	2,6	0	4,0	2,5-7,0
Glicerina libre%	-	-	6,4	6,4	2,7	4-7
I. de acidez(mg KOH/g)	1,1	1,1	2,2	6,5	5,6	18
Indice de iodo	89,5	2,3	1,3	2,3	47,8	8
Punto de fusión (°C)	45,5	72,5	25,5	55,7	39,5	54-57

CUADRO 1 - CARACTERISTICAS DE ALGUNOS MONOGLICERIDOS COMERCIALES (INGLATERRA).

Los productos A y B son "concentrados" en monoglicéridos obtenidos por destilación molecular (A:rico en monooleato, B:en monoestearato) y no contienen jabones ni glicerina libre. Los productos C responden a composiciones típicas de monoglicéridos resultantes de la glicerólisis de aceite vegetal hidrogenado(con-

tienen jabones y glicerina libre); el producto D es probablemente del mismo origen que C pero de muy bajo contenido en monoglicéridos. La columna señalada como B.P.C. (20) se refiere a los valores especificados por el British Pharmaceutical Codex de 1949 para los emulsificantes a base de monoglicéridos.

Recientemente y en el país, la Comisión Permanente de Reglamento Alimentario ha fijado las características que deben reunir los monoglicéridos técnicos para uso alimentario.

Una de las aplicaciones potencialmente más importantes de los monoglicéridos se halla en la elaboración a base de ellos de derivados acetilados llamados "acelin fats". Los acetoglicéridos poseedores de características especiales que los hacen sumamente útiles pertenecen a dos grupos: los triglicéridos diacetilados y los diglicéridos monoacetilados (12). Algunas de las mezclas usuales contienen también triglicéridos monoacetilados, pero éstos no poseen las propiedades antedichas.

La primera mención de preparación de un acetoglicérido se halla en una patente de 1920 (13). En esta patente figura una breve descripción de una interesterificación entre triestearina y triacetina, seguida de cristalización fraccionada de solventes. Recién en estos últimos años se observaron algunas propiedades valiosas de estos productos y se comenzó su estudio intensivo.

Los métodos empleados para la preparación de grasas acetiladas en gran escala son los siguientes:

- 1)- interesterificación de triacetina y glicéridos de ácidos grasos de cadena larga,
- 2)- acetilación de monoglicéridos de ácidos grasos de cadena larga con anhídrido acético y
- 3)- esterificación directa con glicerol de ácidos grasos y á-

cido acético.

Una vez preparados, estos productos deben ser purificados con fines alimenticios hasta que tienen colores claros y sabor y olor suaves. Esto se realiza por blanqueado con arcilla o carbón activados, seguido por desodorización con vapor durante aproximadamente 1 hora a 175°C y una presión de 1mm de mercurio.

La característica fundamental de los acetoglicéridos, que los hace potencialmente valiosos para una gran cantidad de aplicaciones, es la simultaneidad de presencia de dos factores: plasticidad y consistencia no grasosa. Una sustancia grasa semejante no había sido preparada con anterioridad a la aparición de los "acetin fats". (14)

La flexibilidad de las grasas acetiladas se debe a la blandura de sus cristales y también a su forma, pues cristalizan en una estructura de cintas entrelazadas que semejan un fieltro.

La solidificación de un acetoglicérido fundido produce la forma polimórfica  $\alpha$ , que no es termodinámicamente estable, pero que puede ser estabilizada durante varios años por adición de pequeñas cantidades de otros glíceridos. Esta forma  $\alpha$  es la de consistencia cerosa y su punto de fusión varía, para los diferentes acetoglicéridos, entre -18,3 y 47,5°C. Es posible preparar mezclas con puntos de fusión intermedios entre estos extremos.

La flexibilidad se mide por la capacidad de estiramiento de una muestra en un aparato especial. Algunas acetoestearinas sobrepasan el 800% de estiramiento. El valor más bajo observado para una acetoestearina es 6 veces mayor que el obtenido con parafina (14). Esta propiedad se mantiene durante años, más cuanto más acetilados son los productos.

Los puntos de fusión de los triglicéridos de ácidos grasos

naturales son función de la longitud de cadenas del grado de no saturación. Para obtener aceites de buena estabilidad y bajo punto de fusión, que no existen en la naturaleza se recurre a los acetoglicéridos del ácido oleico o acetooleinas. Estos productos tienen un valioso empleo como plastificantes de mezclas de grasas duras para dar productos de buena plasticidad a bajas temperaturas y que mantienen dicha plasticidad en un gran ámbito (15). Una medida de la plasticidad de estos productos es la determinación de la consistencia de mezclas de éstos con un aceite de algodón altamente hidrogenado, con un penetrómetro de grasas A.S.T.M. Las margarinas preparadas con acetooleinas tienen, a temperatura ambiente, una consistencia similar a la manteca, pero además, son más blandas que ésta a menores temperaturas y más duras a mayores (gráfico 3).

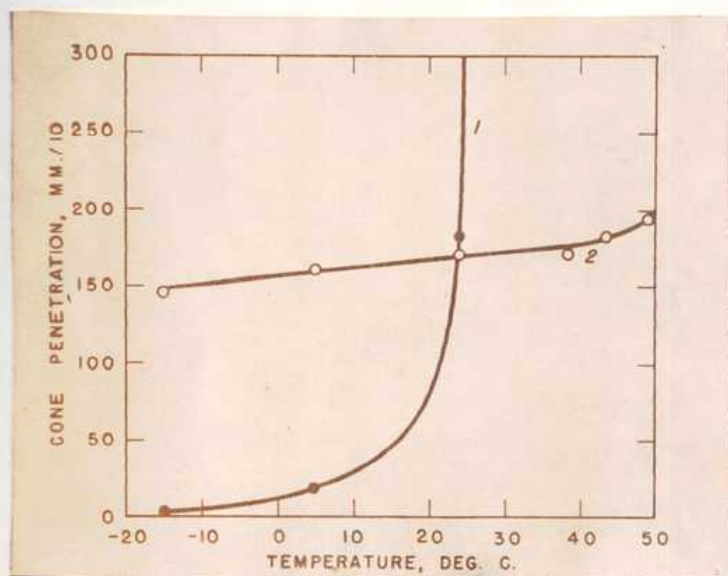


GRAFICO 3- Del trabajo de Feuge, Gros y Vicknair(15).

Curvas consistencia-temperatura.

1)- margarina

2)- producto similar a la margarina que contiene esencialmente 79% de acetooleína, 18,5% de aceite de semilla de algodón hidrogenado y 2,5% de sal.

Otra propiedades de los acetoglicéridos, como densidad, viscosidad, expansibilidad, solubilidad y capacidad calorífica son en general semejantes a los de los glicéridos de grasa y aceites comunes. Las diferencias halladas son las que se podrían esperar al substituir ácidos grasos por acético en un glicérido. Con respecto a las acetoestearinas, se ha demostrado(16) que poseen gran resistencia a la oxidación, debido a su alto grado de saturación, una

buena estabilidad a temperaturas elevadas, medida por las variaciones en color, viscosidad y contenido de ácidos grasos libres, como también una aceptable resistencia a la hidrólisis.

Muchos investigadores estudiaron las propiedades fisiológicas de las grasas acetiladas, por observación de los efectos causados en ratas. No hallaron evidencia de toxicidad. En las acetooleinas tampoco se observaron efectos nocivos sobre el crecimiento y la longevidad, no así en las acetoestearinas, donde se vió una acción sobre la progeñie; más tarde se atribuyó este efecto a una deficiencia en vitamina E de la dieta. En cuanto a la digestibilidad, es máxima para las acetooleínas, pero no muy buena para las acetoestearinas; es muy buena en mezclas de ambas.

Los usos potenciales de estos productos son sumamente variados. Desde ya pueden ser usados en la elaboración de cosméticos y, cuando los estudios fisiológicos den resultados positivos, para los alimentos.

Con fines de aplicación, se pueden dividir los "acetic fats" en tres grupos:

- 1)- Acetooleinas: se pueden obtener mezclas de muy bajo punto de fusión:  $-20^{\circ}\text{C}$  y al mismo tiempo con bajo índice de iodo. Estas características son importantes en la elaboración de margarinas y "shortenings". Otro uso puede ser como ingrediente para las grasas de cobertura, puesto que les reducen el resquebrajamiento cuando son llevadas a bajas temperaturas. Dentro de los cosméticos, se ha ensayado su uso en lápices labiales, shampoos y lociones alcohólicas.
- 2)- Acetoestearinas de bajo punto de fusión: permiten obtener aceites de fusión a temperatura ambiente y gran resistencia a la polimerización, oxidación y enranciamiento. Su uso está indicado en la manufactura de caramelos y dulces y también

como cubierta para la conservación en frío de ca

3)- Acetoestearinas de alto punto de fusión: su  
te sería el de proporcionar una cobertura pr  
ble en alimentos. Se aplican como películas  
sobre carnes procesadas y retardan la pérdi  
bor y olor. También se pueden aplicar sobre  
frutas y alimentos horneados. (17) (18).



## II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.

Como ha sido discutido en la Parte I, el principal inconveniente que se observa en la glicerólisis de triglicéridos de ácidos grasos o de otros ésteres de los mismos en presencia de catalizadores, es la falta de miscibilidad de los dos tipos de reaccionantes. En la práctica se logra una mayor miscibilidad elevando las temperaturas; no obstante, industrialmente, raramente se sobrepasan los 200°C en razón de la producción de ésteres de di- a poligliceroles (21). En efecto, a 250°C se observan mayores rendimientos en monoglicéridos, los que coexisten con glicéridos de poliglicerinas.

Este inconveniente se soluciona, en escala de laboratorio, empleando un solvente común para los ésteres y la glicerina. La primera información que aparece en este sentido y en relación con la producción de monoglicéridos, parece ser debida a Fischer (22) quien describe la producción de monobenzoato de glicerilo, haciendo reaccionar benzoato de metilo, glicerina y piridina, en presencia de metóxido de sodio como catalizador (la piridina como agente homogeneizador de ésteres y glicerina, es decir como solvente común). En 1935 Hilditch y Rigg (3) estudian la producción de monoglicéridos por esterificación directa de ácidos grasos con glicerol, empleando fenol como solvente y ácido canfórico  $\beta$  sulfónico como catalizador; los rendimientos en monoglicéridos aumentan para mayores valores de la relación glicerina/ácido graso, lo que se justifica en un sistema monofásico.

La técnica empleada es la siguiente:

Se mezcla el ácido graso con igual peso de fenol y el peso apropiado de glicerol en un balón que se calienta en baño de aceite y se hace pasar una corriente de dióxido de carbono para producir agitación y al mismo tiempo arrastrar el vapor de agua. Al finalizar la experiencia se elimina la mayor parte del fenol por destilación con vapor; el residuo se toma por éter etílico, el ácido graso que no ha reaccionado se elimina por lavado con solución acuosa de carbonato de potasio, en la solución etérea se extraen los jabones por lavado con agua, se elimina el solvente y se pesa.

Estos mismos autores han patentado un procedimiento(8) sobre la base de este método para la producción de monoglicéridos, utilizando fenol u otros fenoles mononucleares monohídricos como solventes y ácido canfórico $\beta$ sulfónico como catalizador. Otra patente(23) para el mismo fin utiliza dioxano como solvente y ácido sulfúrico como catalizador.

En 1952, Mattil y Sims (24) describen una serie de ensayos de glicerolisis de triglicéridos, empleando piridina y metóxido de sodio como catalizador.

Estas mezclas homogéneas dan rendimientos por encima de 70% medidos por el método de Bohle y Mehlenbacher (25) de titulación con ácido periódico. El máximo rendimiento obtenido en esta serie de experiencias, llevadas a cabo en una variedad de condiciones, fué del 79%. Aunque estos resultados no se comparan muy favorablemente con el 90-95% que se obtiene por destilación molecular, éste método tiene ciertas ventajas de simplicidad.

Específicamente, el método consiste en mezclar grasas con un mínimo de 0,5 partes de glicerol en peso, 4 partes en peso de

solvente y por lo menos 0,003 partes de catalizador.

En un ámbito de temperaturas de 80-100°C, se consigue la homogeneidad y un porcentaje máximo de monoésteres en unos 5 min. y el producto puede ser aislado inmediatamente neutralizando el catalizador con ácido mineral, destilando el solvente a presión reducida y decantando el exceso de glicerol. Sin solvente, la reacción requiere varias horas a mucho mayor temperatura para completarse, y ello con un rendimiento de sólo 40-50% de monoésteres.

Las proporciones usadas en el proceso que emplea solvente son críticas. Si la relación de pesos glicerol/grasa se hace inferior a 0,5 no se obtienen rendimientos superiores a 60%. La relación solvente/grasa debe ser de por lo menos 4:1 o sino se necesita un mayor período de calentamiento. Por debajo de 2:1 es difícil obtener homogeneidad, y los rendimientos son bajos aún luego de varias horas de reflujo.

Otros solventes, además de la piridina, que han sido ensayados y hallados satisfactorios incluyen  $\beta$ -picolina,  $\gamma$ -picolina, 2-6-lutidina, quinolina e isoquinolina. Con  $\alpha$ -picolina, por alguna razón desconocida, los rendimientos son bajos.

El procedimiento descrito corresponde en su principio y en relación a su técnica al utilizado por Fischer (22) para el caso del monobenzoato de glicerilo.

Operando sobre grasas animales enteras o fraccionadas y sobre aceites de soya y de algodón y sobre estos mismos aceites sometidos a hidrogenación, describe una serie de experiencias que comprenden el uso de piridina, quinolina, isoquinolina,  $\alpha$ -,  $\beta$ - y  $\gamma$ -picolina y 2-6-lutidina como solvente común. En los ensayos con piridina obtiene entre 65,1 y 78,0% de 1-monoglicéridos, con tiempos de reacción que van desde 5 min. a 4 días, a temperaturas

prendidas entre 30 y 120°C, y variando las proporciones de cerol, solvente y catalizador. Este último en las relaciones remas de 0,003 a 0,02 partes por cada parte de grasa en glicolisis (0,049 a 0,33 mol/mol). Respecto de las cantidades de cerina utilizadas, oscilaron entre 0,5 y 2,2 partes por parte de grasa en glicerolisis, o sea entre 4,8 y 21,1 moles de glicina por mol medio de grasa tratada. En conclusión, no se observaron sensibles diferencias en los rendimientos en 1-monoglicéridos cuando se emplearon como mínimo 1 parte de glicerol y 0,3 partes de catalizador por cada parte en peso de grasa, habiendo sido el más bajo rendimiento obtenido cuando se emplearon partes de glicerina por parte de grasa. Asimismo, temperaturas bajas como 80°C fueron suficientes, con sólo 5 min. de tiempo de reacción, para lograr los valores más elevados.

Como observación a los resultados en 1-monoglicéridos seados por esos autores, obtenidos por aplicación del método de Le y Mehlenbacher (25) cabe sospechar que son erráticos por eso, desde que en compuestos no saturados (como son la mayoría de los ensayados) se ha señalado que el ácido periódico reacciona parcialmente con los grupos etilénicos (26) (27).

Con relación a la técnica operatoria empleada por Mattil y sus colaboradores, comprende, en varios de sus ensayos, el calentamiento de la mezcla reaccionante a la temperatura y tiempo elegidos, la neutralización del metóxido de sodio con ácido acético o clorhídrico, eliminación de la mayor parte de la piridina por destilación a presión reducida, la decantación de la glicerina separada en esta parte de los ensayos, el lavado del producto final con agua que contiene cloruro de sodio y el secado final a 100°C en vacío sobre 30 mm de mercurio. Tal técnica proporciona productos que deben

ser neutros, desde que los jabones producidos por reacción con el catalizador alcalino no son descompuestos por acidificación y probablemente son eliminados en el lavado final con solución salina. Esta suposición surge del análisis de la técnica descrita, desde que en el trabajo mencionado no se hace referencia a estos aspectos.

#### ENSAYOS DE GLICEROLISIS DE ESTERES METILICOS DE ACIDOS GRASOS SATURADOS PUROS.

El objeto de este trabajo fué el de obtener monoglicéridos de alta concentración y en lo posible puros con el fin de observar el comportamiento de sus productos de acetilación en la formación de compuestos de ~~acetilación~~ inclusión con urea. A tal fin se planeó la preparación de monoglicéridos de ácidos de muy distinta longitud de cadena y se eligieron los ácidos caprílico, láurico, palmítico y araquídico ( $C_8$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ , y  $C_{20}$ ). El método de Mattil y Sims que se acaba de comentar, por sus altos rendimientos en monoglicéridos y por la rapidez de su realización, pareció el más aconsejable. Si bien dichos autores operan sobre glicéridos, se consideró más viable transformar a los ácidos en sus respectivos ésteres metílicos, por aplicación del procedimiento descrito por Hilditch (28) y someter a los ésteres así obtenidos a la glicerolisis con piridina y metóxido de sodio. En la parte experimental se exponen los procesos de purificación y características analíticas de los ácidos técnicos de partida y, asimismo, las características analíticas de los ácidos puros obtenidos.

La técnica de glicerolisis empleada comprendió el calentamiento por 1 hora a la temperatura de 96-97°C (baño de agua hirviente) de la mezcla en glicerolisis, habiendo empleado por mol de éster metílico y según los casos, 3,5 a 5,3 moles de glicerina

C	Reaccionantes (en gramos)				Reacciones (en mol g/mol ester)				Productos			
	éster metílico	cloruro	piridina	metóxido de sodio	piridina	piridina	óxido de piridina	Obtenido (g)	Acidez (x)	1-PC (25)	1-PC sobre P-neutro (xx)	
C <sub>8</sub>	30,3	80,0	40	0,8	4,6	9,4	0,0	39,1	3,56	5	60,6	
C <sub>12</sub>	40,0	60	180	0,8		10,8		46,8		61,5	65,5	
C <sub>16</sub>	35,0	52,5	140	0,8	4,4	13,7	0,12	39,9	(xxx) 2,40	63,0	64,6	
C <sub>20</sub>	30,0	45,0	120	0,6	5,	16,5		33,	10,20	52,	58,4	

(x) - expresada en el ácido piridínico.  
 (xx) - Valores calculados sobre base de los ácidos.  
 (xxx) - Determinado sobre producto calculado.

CUADRO 2 - CLORURO DE SODIO, PIRIDINA.

Los productos de glicerolisis obtenidos a partir de ésteres etílicos de ácidos puros que se acaban de comentar contienen, además de los 1-monoglicéridos determinados con ácido periódico, diglicéridos, triglicéridos, 2-monoglicéridos y posiblemente un pequeño contenido en ésteres metílicos, junto con los ácidos grasos libres mencionados.

Los componentes principales son los 1-monoglicéridos (52,5 a 3,0%) y sin duda siguen, en orden decreciente, los diglicéridos, 2-monoglicéridos y ácidos grasos libres y finalmente los triglicéridos y ésteres metílicos.

La obtención industrial de concentrados en monoglicéridos a

partir de los productos de una glicerólisis se practica en gran escala por destilación molecular (10) (11). El uso de solventes polares y no polares a estos fines ha sido poco tratado. Daubert King (29) determinaron la solubilidad a 25°C de la 1-monopalmitina, de la 2-monopalmitina y de triglicéridos de temperaturas de fusión equivalentes a las de aquellos, en alcohol etílico, mostrando que estos últimos eran prácticamente insolubles: 0,01%.

Ailey (30) menciona que, en general, los monoglicéridos son más solubles relativamente en alcoholes que los diglicéridos, y mucho más que los triglicéridos. Feuge y Gros (31) estudian la purificación de monoglicéridos técnicos a través de la distribución de los mismos en dos solventes inmiscibles (hexano-metanol o etanol acuosos) encontrando en la fase polar productos que contienen hasta 80% de monoglicéridos. La cristalización fraccionada de monoglicéridos técnicos en etanol acuoso les permite obtener concentrados con hasta 92% de monoglicéridos, extendiendo las experiencias al isopropanol, metanol y acetona acuosos. Mencionan el uso de hexano técnico en cristalizaciones fraccionadas, señalando que la fase solución contiene aproximadamente el 84% de los monoglicéridos originales y tan sólo el 9,8% (14,2% de los monoglicéridos originales) de monoglicéridos. Singleton y Vicknair (32) describen la obtención de la 1-monoestearina a partir de los productos brutos de esterificación de glicerina con ácido esteárico (a 200°C en presencia de 0,1% de hidróxido de sodio) por repetidas cristalizaciones con isopropanol-agua seguidas de cristalización en hexano, señalando haberla obtenido con pureza del 99,2%. Posteriormente Ward y Singleton (33) determinan la solubilidad de la 1-monoestearina así purificada en una serie de solventes: acetona, alcohol isopropílico, metanol, etanol y hexano, señalando que para iguales temperaturas la solubilidad es máxima en alcohol



s técnicos para obtener concentrados de monoglicéridos.

Heber (34) estudió el fraccionamiento de un monoglicérido técnico obtenido por glicerolisis (200°C en presencia de hidróxido de sodio) con metanol, señalando la obtención de una fracción soluble en metanol en un 62,5% de monoglicéridos (el producto original contenía 38,9%). También ensayó el fraccionamiento a través de la formación de complejos de inclusión con urea, combinada con una previa separación en metanol, señalando la obtención de una fracción que contenía un 83% de 1-monoglicéridos, recuperada de la parte soluble en metanol que no producía compuestos de inclusión con urea. Pudo confirmar, además, que los diglicéridos formaban compuestos de inclusión con mayor facilidad que los monoglicéridos, como lo han señalado Vázquez Roncero, Fiestas, Mazuelos y Martínez Moreno (35) .

En nuestras experiencias, los productos brutos de glicerolisis obtenidos (cuadro 2) se fraccionaron por hexano técnico utilizando, dentro de lo posible, la cantidad suficiente de solvente para solubilizar cada producto, esto es obteniendo soluciones saturadas. Para los casos de los ácidos láurico, palmítico y aráldico, esas cantidades estuvieron en ligero exceso respecto de las necesarias para obtener una solución saturada a ebullición; en el caso del ácido caprílico, el producto resultó totalmente soluble a 20°C. En este último caso, la solución se mantuvo en ebullición (7°C) durante unas 12 horas y luego por 3 horas a 0°C. En los casos anteriores las soluciones se estacionaron a 20°C por 24

	Fraccionamiento por hexano (condiciones y rendimientos)						Características de material soluble en hexano (primera recristalización)					
	en se- parac. (g)	hexano (ml)	tem- peratura (°C)	insol. obten. (g)	rendi- miento%	1-IC %	IS	MG, MG inis.	Iacet. p. unid.	PE(°C)	IAcido%	
C <sub>8</sub>	34,5	140	0°C	14,6	42,3	87,8	254,3	0,5	-	-	0,0	
C <sub>12</sub>	10	1200	20°C	24,1	59,7		302,8	12,0	16,7	61,2	0,5	
C <sub>16</sub>	21	330	20	14,3	67,4	53,1	168,7		270,6	67,0	0,0	
C <sub>20</sub>	29,9	3000	20°C	18,0	60,0	81,3	-	95,8	236,6	78,0	0,0	

CUADRO 2 - EFICACIA DEL N.C. POR HEXANO PURIFICADO DE LOS PRODUCTOS DE CLOROFORMO EN USUARIOS  
MÉTODOS DE ACIDOS PUROS .

horas. Los insolubles obtenidos eran cristalinos y se los separó por filtración a la trompa, lavando con mínimas cantidades de solvente frío. Finalmente, se secaron en estufa de vacío a 100°C en vacío variable según los casos y pesaron.

El cuadro 3 se refiere a estos fraccionamientos, a los rendimientos en insoluble y a las características químicas y físicas de los mismos. La observación de este cuadro señala que los mayores rendimientos de insoluble en hexano corresponden al producto de ácido palmítico y dedecen para ácidos de mayor y menor peso molecular, al igual que lo observado respecto de los contenidos en l-monoglicéridos de los productos de glicerolisis, lo que indicaría que estos hechos pueden estar relacionados.

Los contenidos en l-monoglicéridos de los insolubles obtenidos son elevados (83,3 a 94,6%), siendo máximos para los insolubles de los productos de los ácidos láurico y palmítico. Asimismo, los rendimientos en l-monoglicéridos respecto de los monoglicéridos presentes en los productos de partida son sumamente elevados para los de los ácidos láurico, palmítico y araquídico (92,0; 99,3; 95,8% respectivamente) y sensiblemente menor para el caso del ácido caprílico (63,2%, no habiéndose, en este caso, repetido la experiencia a menores temperaturas que la de 0°C). También se ha verificado que el mayor valor de recuperación de los l-monoglicéridos iniciales correspondió al producto de ácido palmítico, disminuyendo en los ácidos de mayor y menor peso molecular.

Si bien los productos de glicerolisis de partida eran sensiblemente ácidos (ver cuadro 2) los insolubles de estos fraccionamientos resultaron totalmente neutros.

Los valores de índice de saponificación y de aceto obtenidos para estos insolubles son prácticamente coincidentes con los valores calculados para los respectivos monoglicéridos 100%. Esto indica que, si bien los l-monoglicéridos determinados por ácido periódico (83,3 a 94,6%) indicarían la presencia de otras sustan-

Código	Dirección	1 1/2	1 1/2	1 1/2	1 1/2	1 1/2	1 1/2	50%		1 1/2
								50%	50%	
08	1,9	1,7	1,0	5,5	5,5	1,6	-	177,1	177,3	-
12	1,8	1,1	1,8	31,7	31,7	1,2	1,	4,	313,0	44-53,5- 62
016	93,1	3,9	1,7	10,6	10,6	1,0	1,0	9,9	170,7	16,5-74- 77
0	87,0	1	1,6	3,6	3,6	1,0	1,0	5,1	236,9	5- 83,5

ANEXO 4 - DISTRIBUCIÓN DE HORNOS Y OVENES.

éridos coexistentes con los l-monoglicéridos  
ta y concordante con lo señalado por Hartman  
y Wood.(40).

4)- que el hexano técnico es un solvente de recristalización apto para la obtención de monoglicéridos prácticamente neutros.

En el cuadro 4 figuran las temperaturas de fusión (método capilar) observadas sobre los monoglicéridos 100% aislados por fraccionamiento y recristalización con hexano. Las temperaturas de fusión sobre los productos previamente fundidos en estufa y solidificados por enfriamiento son prácticamente coincidentes para el caso de los monoglicéridos de ácido láurico y concordantes con la temperatura de fusión de la forma más estable (forma  $\beta$ ). En el caso del ácido palmítico, el punto de fusión del producto previamente fundido corresponde al de la forma más inestable (forma  $\alpha$ ) y al de la forma semiestable en el caso del producto obtenido por recristalización de solvente (forma  $\beta'$ ). Finalmente, para los monoglicéridos del ácido araquídico y en ambos casos la temperatura de fusión corresponde a la de la forma inestable (forma  $\alpha$ ). No es posible discutir el caso de los monoglicéridos del ácido caprílico en razón de no haber encontrado datos en la literatura. Por lo tanto surgiría que las temperaturas de fusión encontradas corresponden a las de las formas más inestables para los monoglicéridos de ácidos de mayor peso molecular, de acuerdo con lo señalado (41) en el sentido de que las velocidades de transformación  $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  decrecen sensiblemente al aumentar el peso molecular del ácido. La discusión anterior se basa en la información bibliográfica acerca de las temperaturas de fusión de las distintas formas de los l-monoglicéridos registrados como puros en la bibliografía y teniendo en cuenta que los monoglicéridos obtenidos en este trabajo contienen a los l-monoglicéridos en proporciones muy elevadas. Sin embargo, la presencia simultánea de 2-monoglicéridos en cantidades menores introduce un interrogante respecto de tales conclusiones.

ENSAYOS DE GLICEROLISIS DE ESTERES METILICOS DE ACIDOS MONOCETILE+  
NICOS Y FRACCIONAMIENTO POR HEXANO TECNICO.

Se trató de verificar si los buenos resultados obtenidos en las glicerolisis y fraccionamientos por hexano logrados en los casos de ácidos grasos saturados, también ocurrían con productos no saturados. Con este fin y partiendo de un aceite de semilla de nabo (ver parte experimental) se aislaron sus ácidos totales, se los fraccionó por el método de Twitchell (42) (43) en los ácidos "sólidos" y "líquidos" y se transformó a los primeros en los ésteres metílicos. Por destilación fraccionada en vacío utilizando un equipo apropiado se obtuvo a partir de estos últimos, una fracción de ésteres de ácidos principalmente formada por docosenoato de metilo ( $C_{22}$ ) y eicosenoato de metilo ( $C_{20}$ ), conteniendo en mucha menor proporción docosanoato ( $C_{22}$ ) y eicosanoato de metilo ( $C_{20}$ ). Esta fracción de ésteres tenía las siguientes características analíticas: índice de saponificación 161,9; peso molecular medio 346,5; índice de iodo 71,7; siendo las características de los correspondientes ácidos: índice de saponificación 168,7; peso molecular medio 332,5; índice de iodo 74,7. La glicerolisis (conducida en las mismas condiciones descritas anteriormente) de 35,0g de esta fracción de ésteres metílicos produce 38,5g de productos crudos de glicerolisis, con las siguientes características: índice de saponificación 146,5; índice de iodo 64,1; índice de acetilo 162,5; acidez libre 7,32% (expresada en un ácido de peso molecular medio 332,5); contenido en 1-monoglicéridos 59,5%. Por fraccionamiento con hexano de 14,3g de este producto de glicerolisis durante 12 horas a 7°C se obtienen 8,1g de producto insoluble de las siguientes características: índice de saponificación 139,6;

nicos conduce a productos de análogos contenidos en dos (60%) y que el posterior fraccionamiento por he- altos rendimientos en la recuperación de los mono- iciales (91,1%). Las características de los ácidos erados por saponificación del insoluble en hexano a ocurrido un fraccionamiento hacia la obtención de s de ácidos de mayor peso molecular y menor índice

rso de estas experiencias Crespo, Macchi y Gallardo ron la glicerolisis por el mismo procedimiento del o del ácido  $\alpha$ -eleosteárico (preparado por esterifi- tanol de ácido  $\alpha$ -eleosteárido puro obtenido de a- ). Obtuvieron productos crudos de glicerolisis con -monoglicéridos (determinados con ácido periódico enación de la muestra) que fraccionados por hexa- -20°C les permitió separar monoglicéridos finales de  $\alpha$ -monoeleostearato de glicerilo, habiendo sido o de este fraccionamiento respecto de los monogli- ales de 77 a 87%.

rtamiento observado en el presente trabajo respecto idos de ácidos saturados y monoetilénicos y el se- espo, Macchi y Gallardo para el caso del ácido eleos- can las bondades del método de glicerolisis descrip-



to y del fraccionamiento por hexano técnico en productos preparados con ácidos grasos de muy distintos grados de no saturación y magnitud molecular.

#### FRACCIONAMIENTO POR HEXANO DE UN MONOGLICERIDO TECNICO DEL COMERCIO

En el país, la producción de monoglicéridos técnicos se realiza exclusivamente por glicerólisis de triglicéridos a 200°C y en presencia de hidróxido de sodio como catalizador. La tendencia es hacia la producción del llamado monoestearato de glicerilo, para lo cual se opera sobre aceites vegetales hidrogenados (algodón, girasol, etc). Los productos que se comercializan contienen 35 a 40% de 1-monoglicéridos e índices de iodo variables.

Disponiendo de una muestra de la producción industrial de un monoglicérido de este tipo, se lo examinó por fraccionamiento con hexano a fin de observar si este procedimiento se podría aplicar en la obtención de concentrados en monoglicéridos.

El producto de partida contenía 36,5% de 1-monoglicéridos (calculados respecto de un ácido de peso molecular medio 280,2), índice de saponificación 172,3; índice de iodo 73,8; índice de acetilo 153,1; punto de fusión 38-47°C; acidez (oleico%) 1,04; ácidos totales 86,1%, de las siguientes características: índice de saponificación 200,2; peso molecular medio 280,2; índice de iodo 85,7. Este producto es, fundamentalmente, una mezcla de mono- y diglicéridos de ácidos grasos principalmente en C<sub>18</sub> (saturados, mono- y dietilénicos) y en C<sub>16</sub> (palmítico). Sin duda y por ser un producto de hidrogenación contiene también glicéridos de isoácidos (trans).

Por fraccionamiento con hexano técnico de 100g de este producto a 7°C durante 24 horas, se obtienen 24,0g de un insoluble parcialmente cristalino y de dificultosa filtración, de las si-

güentes características: índice de saponificación 163,4; índice de iodo 41,9; índice de acetilo 214,0; punto de fusión 61°C; contenido en 1-monoglicéridos 71,5%. El rendimiento en monoglicéridos respecto de los monoglicéridos iniciales fué de 47,1%. Los ácidos totales separados por saponificación de este insoluble tenían los siguientes valores analíticos: % 82,1; índice de saponificación 199,1; peso molecular medio 281,8; índice de iodo 51,1.

Un nuevo fraccionamiento de 15,1g de este primer insoluble con hexano a 7°C por 24 horas produce 11,5g de insoluble, de las siguientes características: índice de saponificación 160,6; índice de iodo 30,5; punto de fusión 63,5°C; contenido en 1-monoglicéridos 80,0% (rendimiento en 1-monoglicéridos respecto de los monoglicéridos del producto inicial: 40,0%). Los ácidos separados por saponificación de este segundo insoluble responden a los siguientes valores analíticos: % 81,6; índice de saponificación 196,9; peso molecular medio 284,9; índice de iodo 37,4.

Esta experiencia indica que el fraccionamiento por hexano de un monoglicérido comercial que por su origen comprende glicéridos saturados, no saturados del tipo cis y no saturados trans, conduce a rendimientos más bien bajos, desde que se han observado valores de recuperación de los monoglicéridos iniciales inferiores al 50%. La experiencia ha confirmado que el fraccionamiento por hexano de un producto de este tipo tiende a solubilizar preferentemente los monoglicéridos de los ácidos más insaturados y de los de menor peso molecular. El producto examinado tenía un índice de iodo relativamente elevado, distando por ello de su designación; es probable que el fraccionamiento por hexano de monoglicéridos comerciales de índices de iodo inferiores a 40 sea exitoso en la obtención de concentrados con más del 80% de 1-monoglicéridos y con buenos rendimientos.

ENSAYOS DE FORMACION DE ADUCTOS CON UREA A PARTIR DE MONOGLICERIDOS ACETILADOS.

En la bibliografía figuran trabajos acerca del fraccionamiento de mezclas de mono- y diglicéridos a través de la formación de compuestos de inclusión con urea (34) (35) (45) (46), que señalan que los 1-3-diglicéridos forman tales compuestos con mayor facilidad que los 1-monoglicéridos. Si bien tales productos se comportarían como de cadenas prácticamente rectas e incluíbles, se intentó observar si la acetilación de los mismos impedía la inclusión. A tal fin los monoglicéridos<sup>acetilados</sup> puros de los ácidos caprílico, láurico, palmítico y araquídico, disueltos en cloroformo, se percolaron en columnas preparadas con urea seca y finamente molidas. Los excesos de urea eran enormes y la solución clorofórmica no llegó más allá de la mitad de la longitud de la columna. Después de 24 a 48 horas a temperatura ambiente, se pasó benceno, recogiendo los eluidos; luego de eliminar el solvente por destilación, se prosiguió eluyendo con pequeñas porciones de benceno, hasta que por destilación de solvente no se observase más residuo en los eluidos. Las experiencias mostraron que en forma rápida fueron eluidos la totalidad de los monoglicéridos de partida, lo que indica que no hubo formación de compuestos de inclusión, operando con monoglicéridos de ácidos de muy distinta magnitud molecular ( $C_8$  a  $C_{20}$  saturados). A idénticos resultados se llegó operando sobre el producto de acetilación de una mezcla de mono- y diglicéridos de ácidos monoetilénicos (erúcico y eicosenoico) ( $C_{22}$  y  $C_{20}$  monoetilénicos).

Se considera de interés repetir estas experiencias con tio-urea.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### MATERIAS PRIMAS - OBTENCION DE ESTERES METILICOS PUROS DE LOS ACIDOS CAPRILICO, LAURICO, PALMITICO Y ARAQUIDICO.

##### 1) - Caprilato de metilo

60g de un ácido caprílico técnico (Rhône-Poulenc) se esterifican por reflujo durante 1 hora con 300 ml de metanol absoluto y 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Después de recuperar el metanol por destilación sobre baño maría se toma el residuo por éter etílico y lava con agua (eliminación de ácido sulfúrico y metanol); se lava posteriormente con solución acuosa al 0,5 por mil de carbonato de potasio (eliminación de ácidos no esterificados), de nuevo con agua, deshidrata con sulfato de sodio anhidro, filtra, recupera el éter por destilación y calienta en estufa de vacío a 100°C y 200 mm de mercurio hasta constancia de peso. Los ésteres obtenidos se fraccionan a presión normal en un equipo de destilación según Longenecker (47) (eficacia: 12 platos teóricos, medida con mezcla benzol-tetracloruro de carbono), manteniendo reflujo total durante 1 hora y recogiendo posteriormente la fracción que destila entre 194 y 196°C. Se obtienen 33,1g de un destilado cuyo índice de saponificación (354,6) corresponde al valor teórico del caprilato de metilo.

##### 2) - Laurato de metilo

75g de ácido láurico técnico (Kodak) se esterifican con metanol en la forma ya señalada, obteniendo 78,7g de ésteres

analiza, determinando sus índices de saponificación y de iodo; aquéllas cuyos índices de saponificación resultaron comprendidos entre 208,3 y 207,7 (índices de iodo 0,3 a 0,5), sumaron un total de 57g. Por redestilación de esta fracción total, se obtienen 42g de un destilado de índice de saponificación 207,4 e índice de iodo 0,2. Este producto es palmitato de metilo puro, desde que su índice de saponificación coincide con el valor teórico, siendo el índice de iodo despreciable.

#### Araquidato de metilo

Por esterificación con metanol según se ha indicado, de 50g de un ácido araquídico (Light) se obtienen 52g de ésteres que se fraccionan por destilación a 0,5 a 1,0 mm de mercurio, recogiendo una fracción que destila entre 179 y 180°C (34g), cuyo índice de saponificación 172,0 coincide con el valor teórico (171,8). El índice de iodo de esta fracción (0,7) señala la presencia no significativa de compuestos no saturados.

## VERIFICACION DE PUREZA POR CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.

Utilizando un equipo para cromatografía gas-líquido Perkin-Elmer 154C con una columna de 1 m de longitud con relleno de celite y succinato de polioxietilenglicol como fase estacionaria, gas nitrógeno puro y seco como "carrier", temperatura del termóstato 200°C, flujo 29 ml/min (presión: 5 psi), se efectúa una cromatografía con 2  $\mu$ l de una mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos láurico, mirístico, palmítico y esteárico. Los tiempos de retención ( $t_r$ ) medidos en cm a partir del pico de oxígeno fueron 2,8; 5,0; 8,6 y 15,0 respectivamente (la representación gráfica de estos valores en papel semilogarítmico en función de los números de átomos de carbono responde a una recta). Por interpolación se deduce que el tiempo de retención del araquidato de metilo es 26,0 cm.

En operaciones separadas se hacen cromatografías de los ésteres metílicos puros preparados anteriormente, operando con 0,5  $\mu$ l en cada caso. Respecto del araquidato de metilo y en razón de ser sólido a la temperatura ambiente, se lo solubilizó con un volumen igual de laurato de metilo, inyectando 1  $\mu$ l de esta mezcla. Cada uno de los ensayos produjo un solo pico, cuyo tiempo de retención coincidió con el de los ésteres correspondientes. El tiempo de retención observado para el caso del araquidato de metilo coincidió con el valor obtenido por interpolación.

## GLICEROLISIS DE LOS ESTERES METILICOS.

Los esteres metílicos puros de los ácidos caprílico, láurico, palmítico y araquídico se someten a glicerolisis según la técnica de Mattil y Sims. Las cantidades de glicerina, metóxido de sodio y piridina empleadas oscilan entre 3,5-5,3; 0,08-0,12 y 9,4-16,5 moles por mol de éster, respectivamente, según los casos (ver cuadro 2, discusión de la parte experimental). La reacción se lleva a cabo en un kitasato de volumen apropiado, provisto de un tapón

de goma con dos perforaciones: una para un termómetro cuyo bulbo se encuentra en el seno del líquido y la otra para un tubo destinado a burbujear gas nitrógeno seco. Mediante una trompa de agua se hace aspiración, tratando en lo posible de regular el burbujeo de nitrógeno de modo que exista siempre una ligera depresión interna (ello favorece la eliminación del alcohol metílico que se libera en el proceso). El kitasato se introduce en un baño de agua hirviente, manteniendo por 1 hora y con agitaciones periódicas desde el momento en que se observa una temperatura de 96-98°C en el seno del líquido reaccionante. El sistema debe ser totalmente monofásico durante todo el tiempo de calentamiento, pudiendo agregarse piridina si se observa la separación de dos fases. Al término del calentamiento y sin dejar enfriar se añade la cantidad suficiente (en ligero exceso) de ácido clorhídrico (1:1) para neutralizar el catalizador y toda la piridina. Se satura con sulfato de sodio anhidro y extrae los glicéridos en forma exhaustiva con éter etílico. Los líquidos etéreos reunidos se lavan por dos veces con solución acuosa saturada de sulfato de sodio, deshidratan con sulfato de sodio y filtran. Se recupera el solvente por destilación y calienta en estufa de vacío variable, hasta constancia de peso, obteniendo así los productos brutos de las glicerolisis. Sobre los mismos se determinan los valores de acidez y contenido s en 1-monoglicéridos; esta última determinación empleando una semimicrotécnica desarrollada en el laboratorio en base al método de Pohle y Mehlenbacher, con los resultados que figuran en el cuadro 2.

#### SEMIMICROTECNICA PARA LA DETERMINACION DE 1-MONOGLICERIDOS.

La técnica usadá es la de Pohle y Mehlenbacher, reducidas a la décima parte las cantidades de muestra y de reactivos.

#### Reactivos y soluciones:

1)- Acido periódico ( $\text{IO}_6\text{H}_5$ ) grado reactivo. 0,135g de droga se di-

- 4)- Acido acético glacial p.a. 99,5%.
- 5)- Solución indicadora de almidón. Se prepara una pasta homogénea con 1g de almidón soluble y agua destilada fría. Sobre esta pasta se echan 100 ml de agua hirviente, se agita rápidamente y enfría.
- 6)- Cloroformo, grado reactivo. Debe realizarse un ensayo en blanco con y sin 50 ml de cloroformo. No debe haber diferencias mayores de 0,5 ml, en el consumo de tiosulfato.

Procedimiento:

Debe realizarse como mínimo por duplicado.

- 1)- La muestra debe pesarse en la proporción indicada en la tabla que figura en el trabajo de Pohle y Mehlenbacher, pero en cantidad 10 veces menor. La muestra puede fundirse previamente o pesarse en forma de polvo fino, dentro de un matraz aforado de 25 ml con tapa.
- 2)- disolver en cloroformo, entibiando suavemente si es necesario para la completa disolución de la muestra, y enfriar a temperatura ambiente; enrasar con cloroformo.
- 3)- pipetear 5 ml de la solución de ácido periódico en cada uno de 3 erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado.
- 4)- agregar 5 ml de cloroformo al erlenmeyer que se destinará al blanco y 5 ml de la solución clorofórmica de la muestra en los



demás. Agitar suavemente y guardar en oscuridad durante 30 min.

- 5)- Al cabo de este lapso, titular cada frasco del siguiente modo: echar 2 ml de solución de yoduro de potasio y agitar suavemente; dejar reposar entre 1 y 5 min, añadir 10 ml de agua destilada y titular con la solución de tiosulfato de sodio 0,01N. Cuando el color del iodo esté desapareciendo, agregar 4 gotas del indicador de almidón y continuar titulado con fuerte agitación hasta la desaparición de color en las capas clorofórmica y acuosa. Las lecturas deben realizarse al centésimo de ml.
- 6)- Si la titulación de la muestra es menor que la del blanco por 0,8, significa que no hay suficiente ácido periódico para asegurar reacción completa. Debe repetirse el ensayo usando menos muestra.
- 7)- La diferencia entre la titulación del blanco y la de la muestra debe ser mayor que 4; si esto no ocurre, debe repetirse el ensayo con más muestra.

Cálculos:

$$1\text{-MG } \% = \frac{(B - M) N \cdot \text{PMM}/20}{W}$$

donde:

1-MG: 1-monoglicérido

B : titulación del blanco

M : titulación de la muestra

N : normalidad de la solución de tiosulfato

PMM : peso molecular medio del monoglicérido que se titula

W : peso de muestra en los 5 ml que se toman

### CRISTALIZACION FRACCIONADA DE LOS PRODUCTOS BRUTOS DE GLICEROLISIS

Los productos brutos de glicerolisis se disuelven en hezano técnico empleando las cantidades y condiciones de estacionamiento señaladas en el cuadro 3 (discusión de la parte experimental). Para los casos de los ácidos láurico, palmítico y araquídico, esas cantidades estuvieron en ligero exceso respecto de las necesarias para obtener

una solución saturada a ebullición; en el caso del ácido caprílico, el producto resultó totalmente soluble a 20°C. En este último caso, la solución se mantuvo en heladera (7°C) durante unas 12 horas y luego por 3 horas a 0°C. En los casos anteriores las soluciones se estacionaron a 20°C por 24 horas. Los insolubles obtenidos eran cristalinos y se los separó por filtración a la trompa, lavando con mínimas cantidades de solvente frío. Finalmente, se secaron en estufa de vacío a 100°C en vacío variable según los casos y pesaron. Se calcularon los rendimientos y se determinaron los contenidos en 1-monoglicéridos, que se calcularon también en porciento de los monoglicéridos iniciales. Se complementó el análisis con las determinaciones de los índices de saponificación, de aceto, de acidez y temperatura de fusión por el método capilar. Los resultados obtenidos figuran en el cuadro 3, ya mencionado.

En los casos de los recristalizados de los ácidos caprílico y araquídico, se sometieron a una nueva recristalización en el mismo solvente. El cuadro 4 (discusión de la parte experimental) resume las características finales de los monoglicéridos que, con una o dos recristalizaciones, se consideraron puros, según la discusión que ya ha sido expuesta.

Según la técnica de Brokaw, Perry y Lyman, ligeramente modificada a fin de adaptarla a la determinación de 1-monoglicéridos según Pohle y Mehlenbacher, se determinaron las concentraciones en 1-monoglicéridos luego de isomerización con ácido perclórico, con el detalle que se expone a continuación.

#### ISOMERIZACION DE MONOGLICERIDOS CON ACIDO PERCLORICO.

##### Reactivos y soluciones;

- 1)- Acido perclórico 56%. Se prepara diluyendo con agua destilada ácido perclórico C.P. de 60 ó 70% de concentración.
- 2)- Cloroformo: debe ser purificado según la técnica de Martin (37).
- 3)- Acido acético: debe ser recristalizado a 15-16°C para eliminar

exhaustivamente el agua.

Los restantes reactivos son los mismos que para el método de Pohle y Mehlenbacher.

Procedimiento:

- 1)- Echar 10 ml de ácido acético en cada uno de tres erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado.
- 2)- Pesar la cantidad de muestra necesaria para dosar 1-monoglicéridos según la técnica de Pohle y Mehlenbacher y disolver en cloroformo en un matraz aforado de 25 ml. Llevar a volumen con cloroformo.
- 3)- Introducir 5 ml de cloroformo en uno de los erlenmeyer (que será el blanco) y 5 ml de la solución clorofórmica de la muestra en cada uno de los otros erlenmeyer.
- 4)- Agregar 0,045 ml de ácido perclórico 56%, agitar durante 60 seg y dejar en reposo durante 9 min.
- 5)- Agregar 5 ml de ácido periódico y continuar con el análisis de 1-monoglicéridos según Pohle y Mehlenbacher.
- 6)- Calcular los 1-monoglicéridos después de la isomerización del mismo modo que en el método mencionado.

GLICEROLISIS DE ESTERES METILICOS DE ACIDOS EN C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> DE ACEITE DE NABO.

1)- Obtención de ésteres metílicos

200g de aceite de nabo (índice de iodo 109,6; índice de saponificación 176,6) se saponifican según Hilditch (28), aislando los ácidos totales, de los que se obtienen 186g. El total de estos ácidos se fracciona según Twitchell en ácidos "sólidos" y "líquidos", obteniendo 114g de ácidos "sólidos" (índice de iodo 93,4; índice de saponificación 183,3) (x), que se transforman en

(x)- La separación sólidos - líquidos tuvo por objeto concentrar los ácidos eicosenoico y docosenoico en la fracción de ácidos "sólidos", eliminando los ácidos dietilénicos.

TUBO n°	FRACCION g	TEMPERATURAS °C			IS	PIF	II
		baño	mitad	cabeza			
1	6,38	195-220	190-195	60-124	200,1	280,3	108,4
2	6,19	220-235	195-218	124-144	192,6	291,2	135,9
3	4,73	235-244	218-233	144-158	183,4	305,9	99,2
4	9,84	244-250	233-238	158-176	169,1	331,7	76,5
5	16,23	250-256	238-240	176-182	163,5	343,1	73,4
6	15,06	256-259	240-243	182-184	162,4	345,5	72,2
7	16,00	259-263	243-250	184-184	161,8	346,7	71,3
8	10,95	263-270	250-270	184- ↓	161,7	346,9	72,1
resi- duo	6,77	-	-	-	158,5	353,9	77,8

CUADRO 2 - DESTILACION FRACCIONADA DE MEXTERE NEUTRO D, ACERD, "SOLIDOS"  
(ACEITE DE NABO)

cuadro 5 resume esta destilación con las características analíticas de cada fracción. Los remanentes de las fracciones 5, 6, 7 y 8, formadas principalmente por docosenoato de metilo y eicosenoato de metilo y en menor proporción por behenato y araquidato de metilo, se reúnen y destinan al proceso de glicerolisis. Previamente se determinan sus índices de iodo y de saponificación con los resultados que se señalaron en la discusión de la parte experimental.

## 2)- Glicerolisis

35g de estos ésteres se adicionan de 53g de glicerina, 140g de piridina y 0,7g de metóxido de sodio, se someten a glicerolisis con la técnica ya indicada, aislando los productos brutos (38,5g) de las siguientes características: índice de saponificación 146,5; índice de iodo 64,1; índice de acetilo 162,5; acidez libre (expresada en un ácido de peso molecular medio 332,5) 7,3%, 1-monoglicéridos 59,5%.(x)

## 3)- Fraccionamiento por hexano técnico

14,3g de los productos de esta glicerolisis se disuelven en 70 ml de hexano estacionando por 12 horas a 7°C. En la forma ya indicada se aísla el insoluble (8,1g) cuyas características son: índice de saponificación 139,6; índice de iodo 58,2; 1-monoglicéridos 95,7%; temperatura de fusión 50,5-51°C; acidez % nula; monoglicéridos respecto de los monoglicéridos iniciales 91,1%. Los ácidos totales separados por saponificación de este recrystalizado

---

(x)-calculados en monoglicéridos de un ácido de peso molecular medio 332,5; índice de iodo 74,7, que surgen de los ácidos presentes en la mezcla de ésteres metílicos sometida a glicerolisis.

Se trata de una masa semisólida, obtenida por glicerólisis de un aceite vegetal hidrogenado, a 200°C y en presencia de hidróxido de sodio como catalizador. Previamente, y a fin de purificarlo, aproximadamente 300g se disuelven en 2l de éter etílico; se sacude con un exceso de ácido clorhídrico (1:3)(destrucción de jabones) y se lava con solución acuosa saturada de sulfato de sodio(eliminación de ácido clorhídrico y de glicerina). Se deshidrata con sulfato de sodio, filtra, recupera el solvente y calienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso.

Se determinan las características de este producto, que resultan ser:

Temperatura de fusión :	38-47°C
índice de iodo :	73,8
índice de saponificación:	172,3
acidez :	2,06mg KOH/g
1-monoglicéridos % :	36,5 (x)
ácidos totales % :	86,06

---

(x)- calculado en monoglicéridos de un ácido de peso molecular medio 280,2

de los ácidos totales : 85,7  
insaponificable % : 0,85

Estos valores señalan al producto como procedente de la glicerolisis de un aceite vegetal de mediano grado de hidrogenación y consecuentemente pobre en glicéridos de ácidos saturados y rico en glicéridos de ácidos principalmente monoetilénicos con apreciables contenidos en los del tipo trans. El contenido en monoglicéridos (36,5%) es relativamente bajo.

#### Cristalización en hexano técnico

Luego de realizar varios ensayos previos tendientes a fijar las cantidades de solvente, se decide fraccionar 100g de este producto empleando 500 ml de hexano técnico; se disuelve por reflujo, deja enfriar y estaciona por 24 horas a 7°C. Se filtra a la trompa, lavando el insoluble con 30 ml de hexano frío. El insoluble se disuelve cuantitativamente en éter etílico, recupera el solvente y seca en estufa de vacío a 100°C y 5 mm de mercurio, obteniendo 23,95g (23,95% del producto original).

Las características de este producto son las siguientes:

ácidos y totales %	: 82,06
índice de saponificación de los ácidos totales	: 199,1
peso molecular medio de los ácidos totales	: 281,8
índice de iodo de los ácidos totales	: 51,0

Este primer fraccionamiento proporciona en el insoluble una recuperación de los monoglicéridos iniciales de tan solo el 47,1% cifra muy inferior a la registrada en los casos anteriores (monoglicéridos de ácidos saturados y monoetilénicos). Si se comparan los valores analíticos de los ácidos totales del producto de partida y del insoluble obtenido en este fraccionamiento, se observa que, como ha sido señalado, éste último se enriquece en monoglicéridos de ácidos saturados. El cambio que se observa en el peso molecular medio de los ácidos es muy pequeño, por tratarse fundamentalmente de productos de ácidos en C<sub>18</sub>.

15,1g del insoluble obtenido en esta primera recristalización se recristalizan en 76 ml de hexano, observando el mismo procedimiento. Se obtienen 11,5g de un insoluble aparentemente amorfo de las siguientes características:

1-monoglicéridos %	: 80,0 (x)
índice de saponificación:	160,6
índice de iodo	: 30,5
punto de fusión	: 63,5°C
ácidos totales %	: 81,56
índice de saponificación de los ácidos totales	: 196,9
peso molecular medio de los ácidos totales	: 284,9

---

(x)- calculado en monoglicéridos de un ácido de PMM : 284,9



índice de iodo

de los ácidos totales : 37,4

Esta segunda recristalización se comporta del mismo modo que la primera, es decir conduciendo a concentrados más ricos en monoglicéridos, principalmente saturados. La recuperación de monoglicéridos iniciales en este concentrado final fué del 40%. Los bajos valores de recuperación de monoglicéridos cuando se opera con productos de glicerólisis de aceites hidrogenados de bajo grado de hidrogenación se atribuyen a la extraordinaria complejidad de tales productos, desde que comprenden un gran número de ácidos monoetilénicos (isómeros de posición) y los respectivos isómeros geométricos (formas cis y trans).

#### ENSAYOS DE FORMACION DE ADUCTOS CON UREA A PARTIR DE MONOGLICERIDOS ACETILADOS.

Con el fin de conocer el comportamiento de los monoglicéridos acetilados frente a las posibilidades de sus moléculas de inclusión en las estructuras cristalinas de la urea, se percolaron sus soluciones clorofórmicas (8 a 10 ml. de cloroformo) a través de columnas cilíndricas de vidrio, de 50x2,5cm , con llave inferior y uniones esmeriladas, rellenas con urea seca y finamente molida, en distintas cantidades, pero siempre en grandes excesos con respecto a las cantidades necesarias para formar los aductos. Estos sistemas se dejaron en contacto durante 24 a 48 horas, observándose que, al final de este período, la parte inferior de la columna no llegaba a humedecerse con la solución. Como paso siguiente, se hacía correr benceno por las columnas, recogiendo fracciones de 50 ml cada una, que se evaporaban y el residuo obtenido se secaba en estufa de vacío hasta constancia de peso, y finalmente se pesaba. La elución con benceno se detenía cuando las cantidades de residuo de los eluidos llegaban al orden de los décimos de miligramo.

El siguiente cuadro resume las condiciones de los ensayos y los valores obtenidos:

	en columna (g)	urea (g)	cloro- formo(ml)	análisis (g)	recuperado %
C <sub>8</sub>	0,4940	45		0,4958	100
C <sub>12</sub>	0,4789	45	10	0,4773	99,7
C <sub>16</sub>	0,5010		10	0,5014	100
C <sub>20</sub>	0,4966	45	10	0,4968	100
(x) C <sub>20-22</sub>	0,5494	67	8	0,5487	99,8

(x) - C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> monoetilénicos

CUADRO 6 - ENSAYOS DE FORMACIÓN DE ADUCTOS CON UREA A PARTIR DE MONOCLICRIDOS ACETILADOS.

En todos los casos se recuperó rápidamente el producto acetilado que se ensayó. No hubo, pues, formación de aductos.

#### IV - CONCLUSIONES

Se presenta una revisión acerca de los distintos procedimientos para la obtención de productos ricos en monoglicéridos de ácidos grasos; se hace una discusión de las técnicas mencionadas en la literatura que operan por glicerolisis de triglicéridos en presencia de distintos catalizadores y en sistemas homogéneos y heterogéneos; se presenta una información resumida acerca de la utilización de productos ricos en monoglicéridos y sobre la producción, propiedades y usos de las llamadas grasas acetiladas ("acetin fats").

Como contribución experimental se aborda la producción, en escala de laboratorio, de productos ricos en monoglicéridos de ácidos grasos saturados puros y de mezclas de monoglicéridos de ácidos monoetilénicos. Con este fin y tomando como base la técnica descrita por Mattil y Sims, se procede en el siguiente orden:

- 1)- Se obtienen los ésteres metílicos puros de los ácidos caprílico, láurico, palmítico y araquídico. Operando con ácidos técnicos, se esterifican con metanol y ácido sulfúrico como catalizador; los ésteres metílicos obtenidos se fraccionan por destilación en columna, en vacío variable según los casos. Se obtienen fracciones de destilación de por sí puras o que se redestilan. Los productos finales se controlan en su pureza por determinación de algunas de sus constantes químicas y por cromatografía gas-líquido.
- 2)- Se realizan las glicerolisis de los ésteres metílicos puros operando a 96-98°C, en sistema homogéneo (piridina) y en presencia de metóxido de sodio como catalizador. Los productos brutos de glicerolisis se aíslan por extracción con éter etílico luego de salificar con ácido clorhídrico el catalizador y la piridina.

Tales productos se analizan, determinando principalmente sus valores de acidez libre y sus contenidos en 1-monoglicéridos (Pohle y Mehlenbacher). Se ha podido establecer que , con esta técnica de preparación, los productos brutos de glicerolisis contienen entre 52,5 y 63,0 % de 1-monoglicéridos y una acidez libre que varía entre 3,6 y 10,2 % (expresada en los ácidos respectivos). Los valores de acidez libre son función de la cantidad de catalizador presente.

- 3)- Con el objeto de obtener productos de alta concentración en monoglicéridos y luego de considerar los antecedentes bibliográficos existentes, se resuelve proceder por cristalización fraccionada con hexano técnico de los productos brutos de las glicerolisis. Estos se disuelven por reflujo o a la temperatura ambiente (según los casos) en suficiente cantidad de hexano para obtener soluciones saturadas en esas condiciones, estacionando luego por 24 a 48 horas a las temperaturas de 20 o de 7°C, según el peso molecular del ácido considerado. Los insolubles obtenidos se analizan, habiéndose podido establecer:
  - a)- que representan entre el 42,3 y el 67,4% de los productos brutos de glicerolisis.
  - b)- que los contenidos en 1-monoglicéridos de estos insolubles oscilan entre 83,3 y 94,6%.
  - c)- que los 1-monoglicéridos contenidos en los insolubles representan el 63 al 99% de los 1-monoglicéridos de partida ( en tres de los cuatro casos considerados estos valores fueron: 92,0; 95,8 y 99,3%).
  - d)- que los valores de acidez libre son nulos o despreciables.
  - e)- que los índices de saponificación y de acetilo coinciden con los valores teóricos correspondientes a los monoglicéridos puros, de lo que se deduce la presencia de 2-monoglicéridos.

f)- que la temperatura de fusión de cada uno de estos monoglicéridos, solidificados previa fusión u obtenidos por recristalización de solventes, parece confirmar lo señalado en la bibliografía en el sentido de que las velocidades de transformación de las formas más inestables hacia las más estables, decrecen sensiblemente al aumentar el peso molecular del ácido.

g)- que por aplicación de la técnica de isomerización con ácido perclórico (Brokaw, Perry y Lyman) seguida de determinación de 1-monoglicéridos, se confirma la existencia de 2-monoglicéridos en aproximadamente un 10% de los monoglicéridos totales, en las condiciones de equilibrio.

Partiendo de los ácidos totales de un aceite de semilla de nabo fraccionados según Twitchell (jabones de plomo en etanol), se aíslan los ácidos "sólidos", que se transforman en sus ésteres metílicos y fraccionan por destilación en vacío. Se reúnen fracciones principalmente formadas por eicosenoato y docosenoato de metilo, que se someten a glicerolisis según el procedimiento anterior. Los productos brutos de glicerolisis se analizan y fraccionan por hexano. Los resultados obtenidos con ácidos monoetilénicos son similares a los observados con ácidos saturados puros.

Operando con un monoglicérido técnico del comercio obtenido por glicerolisis de un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, se ensaya su concentración en monoglicéridos por cristalización en hexano. Luego de dos recristalizaciones se obtiene un producto con 80% de 1-monoglicéridos (monoglicéridos % en el producto inicial: 36,5), con un valor de recuperación del 40% respecto de los monoglicéridos iniciales. El bajo rendimiento observado se atribuye a la complejidad del producto de partida, ya que su alto índice de iodo (73.8) indicaba que era muy rico en ácidos

no saturados, sin duda monoetilénicos y constituidos por un gran número de isómeros de posición y por los respectivos isómeros geométricos cis-trans.

Operando con monoglicéridos puros acetilados de ácidos saturados

## BIBLIOGRAFIA

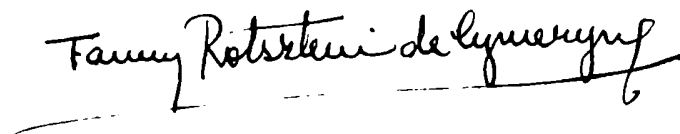
- 1)- Berthelot, M. - Compt. rend. 37 , 398 (1853); Am.Chem.Phys. (3) 61 , 238 (1854).
- 2)- Grün, A. - en "Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte", ed. H. Schönfeld, Springer, Viena. 276 (1936)
- 3)- Hilditch, T.P. y Rigg, J.G. - J.Chem.Soc. 1774 (1935).
- 4)- Kawai, S. - J.Soc.Chem.Ind.Japón, Suppl.bind.43, 220B (1940).
- 5)- Kawai, S. y Yamamoto, S. - J.Soc.Chem.Ind.Japón, Suppl.bind.43 219B (1940).
- 6)- Tsuchiya, T. y Akiyama, G. - J.Soc.Chem.Ind.Japón, Suppl.bind. 36 , 233B (1933).
- 7)- Feuge, R.O. y Bailey, A.E. - Oil & Soap, 23 , 259 (1946).
- 8)- Hilditch, T.P. y Rigg, J.G. - (to Imperial Chemical Industries) U.S. Pat. 2.073.797 (1937).
- 9)- Ross, J.; Bell, A.C.; Arrowsmith, C.J. y Gebhart, A.I. - Oil & Soap, 23, 257 (1946)
- 10)- Wachs, W. y Heine, C. - Fette u Seifen , 54 , 760 (1952).
- 11)- Kuhrt, N.H.; Welch, E.A. y Kovarik, F.J. - J.Am.Oil Chem.Soc., 27 310 (1950).
- 12)- Alfin-Slater, R.B. y Coleman, R.D. - J.Am.Oil Chem.Soc., 35, 122 (1958).
- 13)- Norman, W. and Ölwerke Germania, G.m.b.H., Ger.Pat.417.215 (1920).
- 14)- Feuge, R.C.; Vicknair, E.J. y Lovegren, N.V. - J.Am.Oil Chem.Soc. 29<sup>3</sup> 11 (1952).
- 15)- Feuge, R.O.; Gros, A.T. y Vicknair, E.J. - J.Am.Oil Chem.Soc., 30, 320 (1953).
- 16)- Feuge, R.O.; Vicknair, E.J. y Lovegren, N.V. - J.Am.Oil Chem.Soc., 30, 283 (1953).
- 17)- Baur, F.J. - J.Am.Oil Chem.Soc., 31 , 147 (1954).
- 18)- Baur, F.J. + J.Am.Oil Chem.Soc., 31 , 196 (1954).
- 19)- Coppock, J.B.M.; Cookson, M.A.; Laney, D.H. y Axford, W.D.E. - J.Sci. Food & Agric., 5 , 8 (1954).
- 20)- British Pharmaceutical Codex , 535 (1949) London.

- Yoccou, A. - Tesis F.C.E.yN. Univ. B.A. (1960).
- Fischer, E. - Ber., 53B , 1634 (1920).
- Richardson, A.S. y Eckey, E.W. - (to The Procter and Gamble Company) U.S. Pat. 2.251.693 (1941).
- Mattil, K.F. y Sims, R.J. - J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 59 (1952).
- Pohle, W.D. y Mehlenbacher, V.G. - J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 54 (1950).
- Kummerow, F.A. y Daubert, B.F. - J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 100 (1950)
- Martínez Pérez, C.S. y Santos Molero, M.T., Grasas y Aceites, 6, 135, (1955).
- Dowse, C.W. y Saunders, J.A. - Biochem. J., 62 , 455 (1956).
- Hilditch, T.P. - "The Chemical Constitution of Natural Fats", pag 581. Chapman and Hall, III ed. (1956) Londres.
- Daubert, B.F. y King, C.G. - J. Am. Chem. Soc., 61, 3328 (1939).
- Bailey, A.E. - "Melting and Solidification of Fats", Interscience Publishers Inc., New York, pag. 290 (1950).
- Feuge, R.O. y Gros, A.T. - J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 117 (1950).
- Singleton, W.S. y Vicknair, E.J. - J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 342 (1951).
- Ward, T.L. y Singleton, W.S. - J. Am. Oil Chem. Soc., 32, 172 (1955).
- Heber, G. - Tesis F.C.E.y N. Univ. B.A. (1955).
- Vázquez Roncero, A.; Fiestas, J.; Mazuelos, F. y Martínez Morenc, J.M. - Fette u Seifen, 54, 550 (1952).
- Brokaw, G.Y.; Perry, E.S. y Lyman, W.C. - J. Am. Oil Chem. Soc., 32, 194 (1955)
- Martin, J.B. - J. Am. Chem. Soc., 75 , 5483 (1953).
- Hartman, L. - J. Sci. Food & Agric., 11 , 191 (1960).
- Hartman, L. - Fette u Seifen, 62 , 271 (1960).
- Aylward, F. y Wood, P.D.S. - Chem. & Ind., 1442 (1960).
- Holman, R.T.; Lundberg, W.D. y Malkin, T. - "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids", Vol. 2, pag. 30 (1954) Pergamon Press Ltd. London.
- Twitchell, E. - J. Ind. Eng. Chem., 13 , 806 (1921).
- Hilditch, T.P. - obra citada en (28), pag. 574.
- Crespo, F.; Macchi, R. y Gallardo, I. - Comunicación privada.
- Aylward, F. y Wood, P. - Chem & Ind., 1479 (1955).



)- Blanco, M. - Tesis F.C. Univ. (1957).

)- Longenecker, H. - J. Soc. Chem. Ind., 56 , (1937).

A handwritten signature in black ink, appearing to read "A. Sallanca". The signature is written in a cursive style and is crossed out with several diagonal lines.A handwritten signature in black ink, appearing to read "Fanny Rotstein de Lynaury". The signature is written in a cursive style and is underlined with a single horizontal line.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

"Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos-  
Influencia de las condiciones operatorias de obtención- Ensa-  
vos de acetilación"

Fanny Rotsztein de Cymeryng

Resumen de la tesis presentada para optar al Título de Doctor en  
Ciencias Químicas, Orientación Química Analítica

AÑO 1961

*R. de Tesis: 1113R*

Se presenta una revisión acerca de los distintos procedimientos para la obtención de productos ricos en monoglicéridos de ácidos grasos. Se hace una discusión de las técnicas mencionadas en la literatura que operan por glicerolisis de triglicéridos en presencia de distintos catalizadores y en sistemas homogéneos y heterogéneos. Se presenta una información resumida acerca de la utilización de productos ricos en monoglicéridos y sobre la producción, propiedades y usos de las llamadas grasas acetiladas ("acetin fats").

Como contribución experimental se aborda la producción, en escala de laboratorio, de productos ricos en monoglicéridos de ácidos grasos saturados puros y de mezclas de monoglicéridos de ácidos monoetilénicos. Con este fin y tomando como base la técnica descrita por Mattil y Sims, se realizan los siguientes ensayos: <sup>(1)</sup>  
OBTENCION DE ESTERES METILICOS PUROS DE LOS ACIDOS CAPRILICO, LAURICO, PALMITICO Y ARAQUIDICO .

Se obtienen los ésteres metílicos puros de los ácidos caprílico, láurico, palmítico y araquídico. Operando con ácidos técnicos, se esterifican con metanol y ácido sulfúrico como catalizador; los ésteres metílicos obtenidos se fraccionan por destilación en columna, en vacío variable según los casos. Se obtienen fracciones de destilación de por sí puras o que se redestilan. Los productos finales se controlan en su pureza por determinación de algunas de sus constantes químicas y por cromatografía gas-líquido.

#### GLICEROLISIS DE LOS ESTERES METILICOS.

Se realizan las glicerolisis de los ésteres metílicos puros operando a 96-98°C, en sistema homogéneo (piridina) y en presencia de metóxido de sodio como catalizador. Los productos brutos de glicerolisis se aíslan por extracción con éter etílico luego de salificar

con ácido clorhídrico el catalizador y la piridina. Tales productos se analizan, determinando principalmente sus valores de acidez libre y sus contenidos en 1-monoglicéridos (Pohle y Mehlenbacher). (2) Se ha podido establecer que, con esta técnica de preparación, los productos brutos de glicerolisis contienen entre 52,5 y 63,0 % de 1-monoglicéridos y una acidez libre que varía entre 3,6 y 10,2 % (expresada en los ácidos respectivos). Los valores de acidez libre son función de la cantidad de catalizador presente.

#### FRACCIONAMIENTO CON HEXANO TECNICO.

Con el objeto de obtener productos de alta concentración en monoglicéridos y luego de considerar los antecedentes bibliográficos existentes, se resuelve proceder por cristalización fraccionada con hexano técnico de los productos brutos de las glicerolisis. Estos se disuelven por reflujo o a la temperatura ambiente (según los casos) en suficiente cantidad de hexano para obtener soluciones saturadas en esas condiciones, estacionando luego por 24 a 48 horas a las temperaturas de 20 o de 7°C, según el peso molecular del ácido considerado. Los insolubles obtenidos se analizan, habiéndose podido establecer que representan entre el 42,3 y el 67,4% de los productos brutos de glicerolisis. Los contenidos en 1-monoglicéridos de estos insolubles oscilan entre 83,3 y 94,6%. Los 1-monoglicéridos contenidos en los insolubles representan el 63 al 99% de los 1-monoglicéridos de partida (en tres de los cuatro casos considerados estos valores fueron: 92,0; 95,8 y 99,3%). Los valores de acidez libre son nulos o despreciables. Los índices de aceto y de saponificación coinciden con los valores teóricos correspondientes a los monoglicéridos puros, de lo que se deduce la presencia de 2-monoglicéridos. La temperatura de fusión de cada uno de estos monoglicéridos, solidificados previa fusión u obtenidos por recristalización de solventes, parece confirmar lo señalado en la bibliografía en el sentido de que las velocidades de transformación de las formas más

inestables hacia las más estables, decrecen sensiblemente al aumentar el peso molecular del ácido.

Por aplicación de la técnica de isomerización con ácido perclórico (Brokaw, Perry y Lyman) seguida de determinación de 1-monoglicéridos, se confirma la existencia de 2-monoglicéridos en aproximadamente un 10% de los monoglicéridos totales, en las condiciones de equilibrio. (3)

#### GLICEROLISIS DE ESTERES METILICOS DE ACIDOS EN C<sub>20</sub> - 22 DE ACEITE DE NABO.

Partiendo de los ácidos totales de un aceite de semilla de nabo fraccionados según Twitchell (jabones de plomo en etanol), se aíslan los ácidos "sólidos", que se transforman en sus ésteres metílicos y fraccionan por destilación en vacío. Se reúnen fracciones principalmente formadas por eicosenoato y docosenoato de metilo, que se someten a glicerolisis según el procedimiento anterior. Los productos brutos de glicerolisis se analizan y fraccionan por hexano. Los resultados obtenidos con ácidos monoetilénicos son similares a los observados con ácidos saturados puros. (4)

#### FRACCIONAMIENTO POR HEXANO DE UN MONOESTEARATO DE GLICERILO TECNICO DEL COMERCIO.

Operando con un monoglicérido técnico del comercio obtenido por glicerolisis de un aceite vegetal parcialmente hidrogenado, se ensaya su enriquecimiento en monoglicéridos por cristalización en hexano. Luego de dos recristalizaciones se obtiene un producto con 80% de 1-monoglicéridos (monoglicéridos % en el producto inicial: 36,5), con un valor de recuperación del 40% respecto de los monoglicéridos iniciales. El bajo rendimiento observado se atribuye a la complejidad del producto de partida, ya que su alto índice de iodo (73,8) indicaba que era muy rico en ácidos no saturados, sin duda monoetilénicos y constituidos por un gran número de isómeros de posición y por los respectivos isómeros geométricos cis-trans.

ENSAYOS DE FORMACION DE ADUCTOS CON UREA A PARTIR DE MONOGLICERIDOS ACETILADOS.

Operando con monoglicéridos puros acetilados de ácidos saturados en C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub> se establece que tales productos no producen compuestos de inclusión con urea. Del mismo modo se comportan los monoglicéridos acetilados de ácidos monoetilénicos en C<sub>20</sub> y C<sub>22</sub>.

REFERENCIAS

- 1)- Mattil y Sims, R.J. - J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 59 (1952).
- 2)- Pohle, W.D. y Mehlenbacher, V.C. - J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 54 (1950).
- 3)- Brokaw, G.Y.; Perry, E.S. y Lyman, W.C. - J. Am. Oil Chem. Soc., 32, 194 (1955).
- 4)- Twitchell, E. - J. Ind. Eng. Chem., 13, 806 (1921).

*Fanny Rotstein de Leguereuf*