

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**Estudio
de aceites vegetales mexicanos
por
resonancia magnética nuclear**

Tesis
que para obtener el título de
Químico

presenta

Silvia Patricia Zafra Ramírez

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979
LAS U.T. ~~364~~ 367
DE _____
ECONA _____
PROS _____



Jurado asignado según el tema:

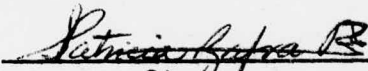
Presidente	Prof. Helio Flores Ramírez
Vocal	Prof. Isabel Carrillo Bando
Secretario	Prof. Ernestina Cervera Flores
1er. Suplente	Prof. Liliana Saldivar y Osorio
2do. Suplente	Prof. Javier Manriquez Gonzalez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Resonancia Magnética Nuclear de la Division
de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM.

Sustentante:

Silvia Patricia Zafra Ramírez


firma

Asesor del tema:

Profesora Ernestina Cervera Flores

CON CARÍÑO Y AGRADECIMIENTO PARA
TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE ME -
BRINDARON SU APOYO PARA LA REALI
ZACION DE MI CARRERA.

I N D I C E

I	Introducción	1
II	Técnicas analíticas empleadas	
	1 Índice de yodo	3
	1.1 teoría	
	1.2 parte experimental	
	1.3 resultados	
	2 Resonancia Magnética Nuclear	9
	2.1 teoría	
	2.2 obtención de espectros	
	2.3 análisis de los espectros	
	2.4 resultados	
III	Resultados y Conclusiones	49
IV	Bibliografía	66

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

Los glicéridos son ésteres de glicerina y ácidos grasos. Las grasas son mezclas naturales constituidas de glicéridos mixtos, es decir glicéridos en los que los ácidos que esterifican la glicerina no son iguales. (Ref. 1) Junto con los glicéridos en las grasas se encuentran pequeñas cantidades de fosfátidos, esteroides, antioxidantes, vitaminas, ácidos grasos y algunas veces hidrocarburos y cetonas. (Ref. 2)

Las propiedades químicas y físicas de las grasas dependen de los ácidos grasos que forman los glicéridos que las constituyen. Las grasas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente reciben el nombre de aceites.

Los ácidos grasos presentes en un aceite determinan el uso industrial a que se asignan. Las grasas debido a su alto valor alimenticio tienen gran aplicación industrial; el grado en que son digeridas en el organismo se relaciona principalmente con su punto de fusión, (Ref. 3), propiedad que depende del grado de insaturación y de la configuración de las dobles ligaduras. Por estudios bioquímicos se ha demostrado que las grasas comestibles como de coco, cártamo, girasol, etc., son casi completamente asimiladas. (Ref. 4)

Los aceites con alto grado de insaturación presentan reacciones de polimerización formando así revestimientos -- usados en pinturas, tintes, linóleos, etc.

Los aceites cuyos ácidos grasos son de cadena muy larga, tienen gran actividad superficial lo que permite utilizarlos en la industria de detergentes, emulsiones, jabones, etc. (Ref. 2)

Los métodos analíticos establecidos para caracterizar

los diferentes aceites, se basan en el cuanteo de los ácidos grasos que los forman y de las insaturaciones que presentan. Entre los métodos empleados se encuentran el índice de yodo, el índice de saponificación y ultimamente la cromatografía de gases; en este trabajo se realiza un estudio por Resonancia Magnética Nuclear de los aceites de coco, ajonjolí, girasol, colza, cártamo, ricino, soya y algodón comparando los resultados obtenidos con los logrados por las técnicas usuales.

Los aceites usados fueron extraídos de las semillas correspondientes por el departamento de Cromatografía de Gases de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química.

TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS

INDICE DE YODO

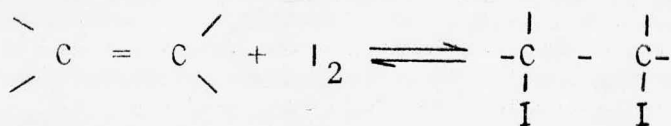
La determinación del índice de yodo tiene gran importancia para el análisis de sustancias grasas, porque sirve para caracterizar a muchas de ellas y para descubrir si están o no mezcladas unas con otras. Los aceites secantes y los de pescado tienen índices de yodo muy elevados, que generalmente pasan de 120. Los aceites no secantes tienen índices de yodo inferiores a 100. Los aceites semisecantes tienen índices de yodo intermedios. Las grasas vegetales tienen ordinariamente índices de yodo comprendidos entre 30 y 60, exceptuando las de coco y palmisto y algunas de las llamadas ceras vegetales, cuyo índice es inferior a 11. Las grasas animales tienen también un índice de yodo poco elevado, de ordinario inferior a 90.

Para cada sustancia grasa en particular el índice de yodo puede oscilar entre límites bastante distantes, que pueden depender del modo de preparación de la grasa, del grado de madurez de los frutos o semillas de que son extraídos, del modo de conservación de la grasa y del tiempo transcurrido desde su preparación hasta la utilización de la misma; los valores dentro del límite inferior y superior son los característicos de una grasa específica, y en la mayor parte de los casos este índice se mantiene más ó menos constante, pudiendo llegar a servir para determinar aproximadamente las cantidades respectivas de las grasas contenidas en una mezcla dada de ellas, cuya naturaleza sea conocida.

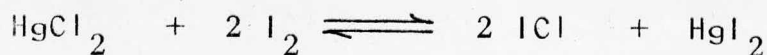
Las causas que pueden hacer variar notablemente el índice de yodo de una grasa son de diversa naturaleza, como antes se ha indicado, pero ejercen especial importancia

la edad y el modo de conservación de las grasas. Generalmente las grasas viejas y mal conservadas tienen un índice de yodo inferior al de las mismas grasas frescas o bien conservadas, y esto se observa principalmente en los aceites secantes, los cuales reaccionan fácilmente con el oxígeno del aire. (Ref. 6)

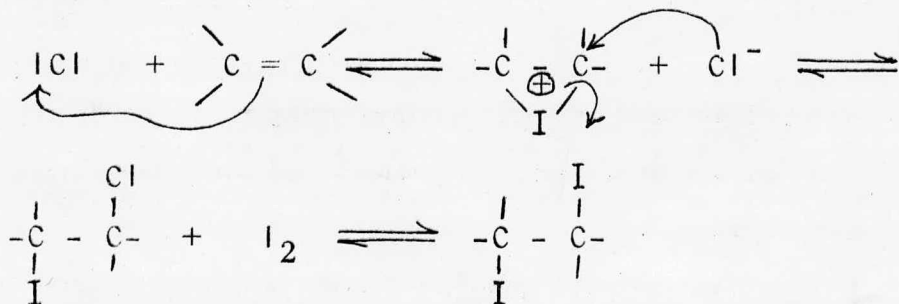
El índice de yodo representa la cantidad en gramos de yodo que puede reaccionar con 100 gramos de una sustancia grasa, el yodo se adiciona en los átomos de carbono que soportan las dobles ligaduras de los ácidos grasos



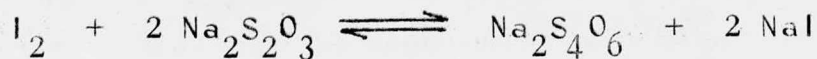
esta adición es rápida pero no cuantitativa. Para una reacción cuantitativa se emplea monoclorigenuro ó monobromuro de yodo, (Refs. 1,8), el cual puede obtenerse de diferentes formas, en la técnica aquí empleada se obtiene por la reacción de yodo y cloruro mercúrico (Ref. 9)



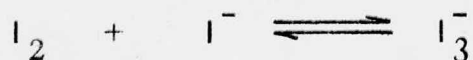
el monoclorigenuro de yodo reacciona con las insaturaciones de la siguiente forma



El yodo reacciona con el aceite y el exceso de yodo - se hace reaccionar con una solución de concentración conocida de tiosulfato de sodio. (Ref. 10)



Para conocer el punto en que el yodo ha sido consumido por el tiosulfato de sodio, se emplea una disolución de almidón como indicador. El almidón en presencia de un exceso de yodo y yoduro libre forma un complejo de yodo-almidón de color azul, (Ref. 11), por lo tanto al consumirse todo el yodo libre desaparece el color azul que indica el final de la titulación. Debido a la alta volatilidad del yodo es necesario agregar a las disoluciones que lo contienen yoduro de potasio para reducir a un mínimo los errores por volatilidad, el I_3^- que se produce tiene una presión de vapor menor que la del I_2 . (Ref. 12)



Existen tres métodos para la determinación del índice de yodo:

1. Hübl
2. Wijs
3. Hanus

La diferencia entre estos métodos se basa en los reactivos empleados y el tiempo de reacción. (Ref. 7) El método que se describe a continuación es el de Hübl, que fué el -- que se utilizó en el laboratorio.

Reactivos:

Cloroformo puro.

Disolución de yodo. Se disuelven 25 g de yodo resublimado en 500 ml de alcohol etílico puro de 95° G.L.

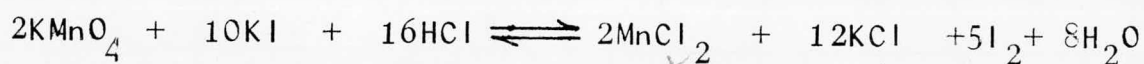
Disolución de cloruro mercúrico. Se disuelven 30 g de cloruro mercúrico en 500 ml de alcohol etílico puro de 95° G.L.

Estas dos disoluciones se mezclan en volúmenes iguales 48 horas antes de ser utilizadas.

Disolución de yoduro de potasio. Se disuelven 10 g de yoduro de potasio puro en 100 ml de agua destilada.

Disolución de almidón. En aproximadamente 300 ml de agua destilada hervida se disuelve 1 g de almidón, se agita y deja en reposo, ya frío se decanta y utiliza la parte superior como indicador.

Disolución de tiosulfato de sodio. Se disuelven 25 g de tiosulfato de sodio puro y aforan a un litro con agua destilada hervida para eliminar el gas carbónico. Se agregan 0.1 g de carbonato de sodio anhidro que mantiene la disolución libre de protones, esta disolución se titula con disolución valorada de permanganato de potasio en disolución ácida.



Procedimiento:

En una cápsulita de vidrio se pesan de 0.2 a 0.3 g de aceite, se coloca en un matraz con tapón esmerilado, se agregan 15 ml de cloroformo que disuelven el aceite y 25 ml de mezcla I_2/HgCl_2 , se agita con cuidado y cierra el matraz dejándolo reposar de 4 a 6 horas en un sitio oscuro y fresco. En caso de aceites altamente insaturados con índice de yodo superior a 130, el tiempo de reacción debe ser de 24 -

horas aproximadamente. Transcurrido este tiempo, se agregan al matraz 15 ml de disolución de yoduro de potasio y unos 200 ml de agua destilada con la que debe lavarse tapón y boca del matraz. Luego se valora el exceso de yodo con la disolución de tiosulfato de sodio usando la disolución de almidón como indicador. La titulación se realiza con agitación vigorosa para que el yodo que se encuentre en la fase orgánica, pase rápido y totalmente a la disolución acuosa.

Al mismo tiempo que se trabaja con el aceite, se trabaja con un blanco que sirve de referencia de la cantidad de yodo presente en disolución. La diferencia del volumen empleado al titular el blanco y el volumen empleado en la muestra, da el volumen correspondiente a la cantidad de yodo adicionado al aceite en cuestión. El índice de yodo viene siendo esta cantidad referida al 100%. Ejemplo:

Aceite de ricino

Peso de la muestra = 0.2614 g

Volumen del blanco = 11.44 ml

Volumen del problema = 5.04 ml $V_{\text{bco.}} - V_{\text{p}} = 6.40 \text{ ml}$

Cantidad de yodo que reacciona con 1 ml de tiosulfato de sodio $0.401 \text{ M} = 0.0508 \text{ g}$ $\rightarrow ?$

1 ml de tiosulfato --- 0.0508 g de I_2

6.40 ml " --- x $x = 0.3251 \text{ g } I_2$

0.2614 g de aceite --- 100 %

0.3251 g de I_2 --- y $y = 124.36$

Tabla 1.

TABLA 1.

INDICES DE YODO. METODO DE HUBL.

<u>Aceite</u>	<u>No. I₂</u>	<u>Aceite</u>	<u>No. I₂</u>
<u>Ajonjolí</u>		<u>Girasol</u>	
Canasto	110.66	Iregui Ciskos	130.02
Sesamum	100.09	Peredovik	129.45
Instituto 15	106.26	Inra 6501	111.17
Instituto 15(2)	108.16	VMIIMK	110.61
Ciano 27	103.83	Krasnodarets	113.16
Ciano 27(2)	112.55	Sun Gro	134.51
Instituto 71	107.60	VIIMK 8931	132.01
Instituto 71(2)	109.58		
Comercial	110.13		
<u>Soya</u>		<u>Algodón</u>	
Cajeme	123.39	Stoneville	103.16
Jupiter	132.21	PSL	107.88
<u>Cártamo</u>		<u>Colza</u>	
284-E-2	134.91	Oro	108.02
273-E-2	124.90	Span	112.60
sin cáscara	130.90	Pachuca	109.16
Gita	147.44	Target	96.70
Gila (2)	134.76	Zephyr	106.02
Comercial	141.80		
<u>Ricino</u>		<u>Coco</u>	
Higuerilla	97.94	Enano	13.80
		Comercial	9.97

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear está basada en la absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia por ciertos núcleos -- presentes en las moléculas. Estos núcleos deben poseer propiedades mecánicas y magnéticas que les permitan presentar este fenómeno.

Estas propiedades son el spín nuclear y el momento -- magnético. El spín nuclear (I) es el giro de los núcleos sobre un eje imaginario y genera un dipolo magnético a lo -- largo del eje del núcleo. El momento magnético (μ) es -- producido por el giro del núcleo.

El valor de spín de un núcleo está relacionado con su número de masa y su número atómico de la siguiente forma:

Núm. masa	Núm. atómico	Valor del Spín
par	par	0
non	non ó par	$n/2$
non	non	n

n _ número entero

Todo núcleo para el cual $I > 0$ presenta momento magnético y puede presentar el fenómeno de resonancia.

Núcleos como ^1H , ^{19}F , ^{13}C y ^{31}P tienen número de spín de $\frac{1}{2}$ y una distribución de carga uniforme por lo que presentan el fenómeno de resonancia.

Cuando se colocan los núcleos en un campo magnético -- uniforme tienden a orientarse de acuerdo con la relación -- $2I + 1$. Para el caso del hidrógeno cuyo spín tiene valor de $\frac{1}{2}$ se tienen dos orientaciones posibles, una en el sentido de las líneas de fuerza del campo magnético y otra en --

sentido contrario a las líneas de fuerza, el primero es un estado de baja energía ($+\frac{1}{2}$) y el segundo es un estado de alta energía ($-\frac{1}{2}$). La distribución de los núcleos entre estos dos niveles de energía se lleva a cabo de acuerdo con la distribución de Boltzmann.

Si se aplica a estos núcleos una radiación electromagnética de la zona de radiofrecuencia, los núcleos en el estado de baja energía, absorben energía y pasan al estado de alta energía, la energía absorbida es después emitida por un proceso llamado de relajamiento.

La energía de absorción se puede registrar por medio de un receptor de radiofrecuencia y graficarse en un espectro.

Cuando no se aplica radiofrecuencia el fenómeno de resonancia no ocurre debido a que las poblaciones de núcleos en el estado de alta energía y en el estado de baja energía son iguales.

El fenómeno de Resonancia Magnética Nuclear puede explicarse de la siguiente forma: Al aplicar un campo magnético H_0 los núcleos procesarán alrededor de dicho campo con una frecuencia ω_0 proporcional al campo aplicado

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

γ - razón giromagnética, es una constante que relaciona el spin nuclear y el momento magnético.

Si perpendicularmente al campo magnético se aplica una radiación de radiofrecuencia, en el momento que la frecuencia de esta radiación ω_1 sea igual a la frecuencia de precesión, habrá una absorción de energía de los núcleos

$$\omega_0 = \omega_1$$

La frecuencia de la radiación electromagnética aplicada ν está relacionada con el campo magnético aplicado por la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

En el caso del hidrógeno se necesita una frecuencia - de 60 MHz y un campo magnético de 14 092 Gauss.

Figura 1.

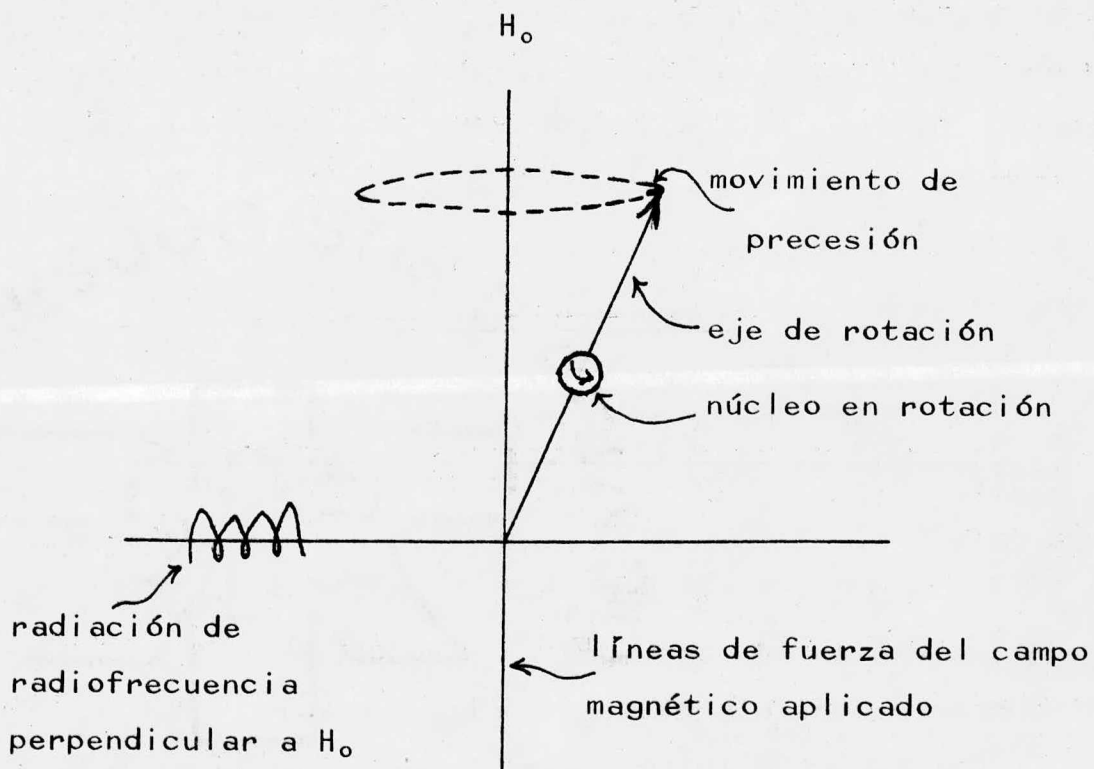
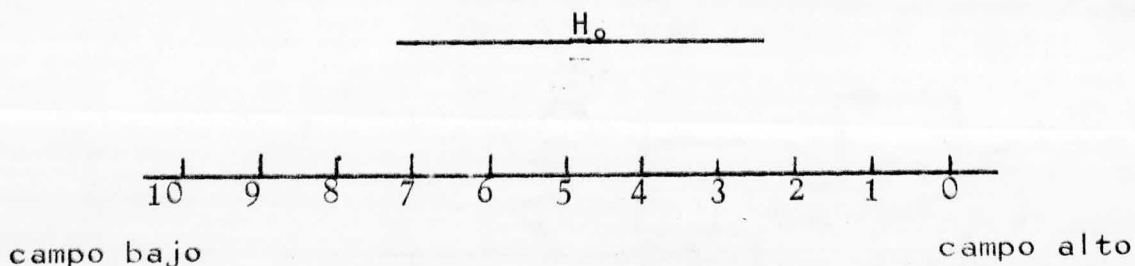


Figura 1.

Desplazamiento Químico.

Se llama desplazamiento químico a la distancia entre las frecuencias de absorción de energía de los núcleos en diferentes medios ambientes electrónicos. Los electrones que rodean al núcleo crean campos magnéticos secundarios de pequeña magnitud que hacen que el campo magnético que actúa sobre los núcleos no sea exactamente el campo aplicado.

Cuando las corrientes inducidas por los electrones se oponen al campo magnético aplicado se denominan corrientes diamagnéticas y originan que las señales de los protones -- salgan a campo alto, pues se necesita mayor intensidad de campo para contrarrestar dicha corriente. La protección diamagnética de los núcleos de hidrógeno disminuye a medida -- que aumenta la electronegatividad de un grupo vecino.



La circulación paramagnética produce un campo magnético secundario paralelo al campo aplicado, por lo que la protección del núcleo disminuye ya que soporta ambas intensidades y la señal aparece a campo bajo, en este caso se habla de desprotección del núcleo.

Por lo tanto el campo magnético aplicado efectivo es

$$H_{\text{efec. apl.}} = H_0 - \sigma H_0$$

en donde σH_0 es el campo producido por las corrientes in--

ducidas de los núcleos.

El desplazamiento químico se mide a partir de una señal de referencia que es la frecuencia a la que absorbe el tetrametilsilano (TMS) a la que se ha dado el valor de cero. El TMS se escogió como referencia porque es químicamente inerte, magnéticamente isotrópico, volátil (27°C), soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y da un solo pico de absorción a campo alto. Para disolventes en los que el TMS no es soluble, como es el caso del agua, se usa el 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sodio (DDS).

El desplazamiento químico es proporcional al campo magnético aplicado y puede medirse en unidades de frecuencia. En el mercado existen aparatos de diferentes combinaciones de frecuencia y campo magnético. Se tiene el problema que si un grupo dado de protones da una señal de absorción a 60 Hz en un aparato de 60 MHz y 14 092 Gauss, ese mismo grupo de protones en un aparato de 100 MHz y 23 000 Gauss dará la señal a 100 Hz, por lo que si se usan unidades de frecuencia para determinar el desplazamiento químico se tendrá que especificar el aparato en que se trabaja; para evitar esto se escogió una unidad relativa llamada δ ó ppm y resulta de dividir el desplazamiento químico en Hz entre la frecuencia usada en el aparato y multiplicada por 10^6

$$\delta \text{ ppm} = \frac{\text{Desplazamiento químico en Hz} \times 10^6}{\text{Frecuencia usada} \times 10^6}$$

Otra unidad empleada es τ en donde al TMS se le asigna el valor de 10.

$$T = 10 - \int$$

Acoplamiento.

Las interacciones magnéticas entre núcleos en diferentes estados de $sp\dot{n}$, son conocidas como una interacción $sp\dot{n}$ - $sp\dot{n}$ lo que da lugar a la multiplicidad de señales que se observan en Resonancia Magnética Nuclear. La separación entre picos de una señal múltiple dada, es la constante de acoplamiento cuyo valor depende de la interacción de núcleos y es independiente del campo magnético aplicado.

Integración.

El grado en que la energía es absorbida por cualquier tipo de núcleos magnéticamente activos es independiente de su medio ambiente estructural, el área total ó integral de un pico de absorción es proporcional al número de núcleos responsables de dicha absorción. El área se determina electrónicamente en una operación separada después de obtener el espectro de absorción, por medio de un integrador lineal, de tal modo que el desplazamiento vertical en una señal dada es proporcional al área bajo esa señal.

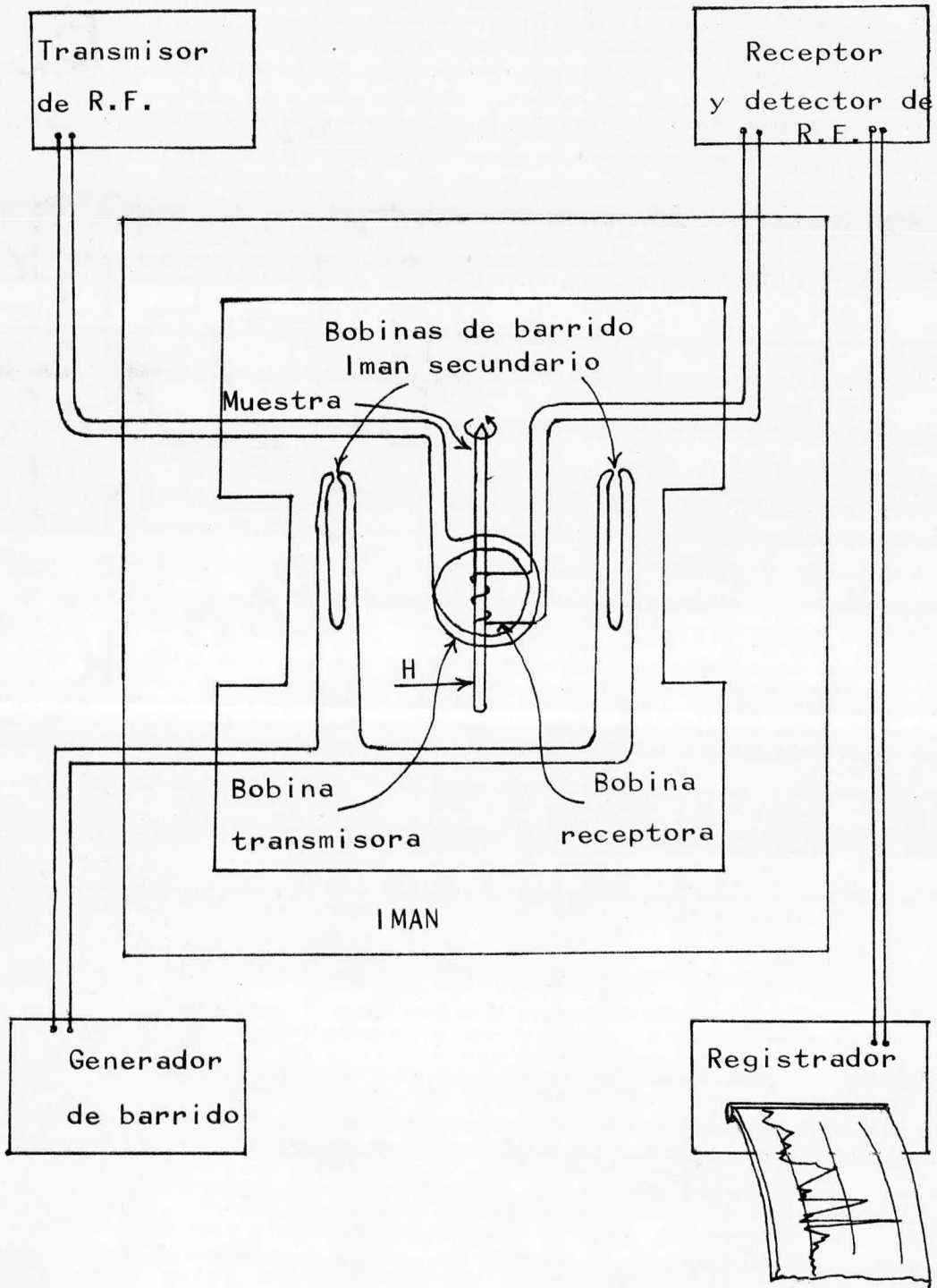
Instrumentación.

- Los elementos básicos de un espectrómetro de RMN son:
- 1.- Un imán permanente ó un electroimán de campo intenso, estable y homogéneo. El campo debe mantenerse constante en el área de muestras y durante el lapso que dura la determinación.
 - 2.- Un generador de barrido que suministra corriente directa variable a una bobina que genera un imán secundario, de modo que el campo magnético total aplicado se puede variar dentro de un pequeño margen.

- 3.- Un oscilador de radiofrecuencia (transmisor) conectado a una bobina que transmite energía a la muestra en dirección perpendicular al campo magnético.
- 4.- Un receptor de radiofrecuencia conectado a una bobina que rodea a la muestra. Estas dos bobinas están perpendicularmente una respecto a la otra y respecto al campo magnético.
- 5.- Un sistema de lectura que consta de un amplificador y de un registrador.
- 6.- Un tubo de vidrio para muestras, que se hace girar mediante una tubina accionada con aire, para homogeneizar el campo magnético sobre toda la muestra.

(Refs. 13, 14, 15, 16, 17 y 18).

Figura 2.



Las muestras deben ser líquidos ó sólidos susceptibles de disolverse en disolventes apropiados que no presenten alta viscosidad. Los disolventes más comunmente empleados -- son tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno, acetona, -- agua, etc., pero todos estos deuterados. La cantidad de -- muestra para un análisis por RMN a 60 MHz es de 35 mg., en -- técnicas de microanálisis se pueden usar 5 mg.

Obtención de los Espectros.

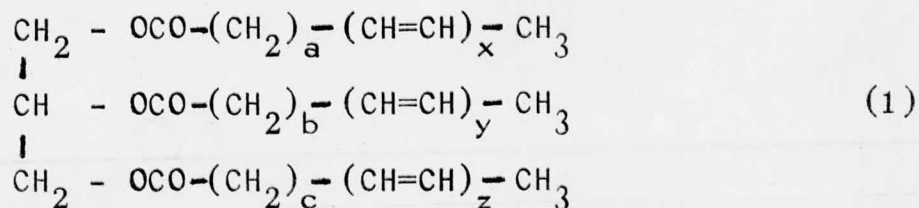
El experimento se realizó en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian EM-360, ajustado a un máximo de homogeneidad y resolución.

Se corrieron los espectros de los aceites mencionados y de sus ésteres metílicos puros. Las muestras se prepararon disolviendo aproximadamente 0.1 ml de aceite ó éster metílico en 0.5 ml de tetracloruro de carbono, usando como referencia interna TMS.

Análisis de los Espectros.

La interpretación de los espectros se realizó considerando una fórmula general para las grasas naturales:

(Refs. 19, 20)



cuyo peso molecular es

$$\text{PM} = 173.1 + 45.1 + 14.027 (a+b+c) + 26.038 (x+y+z) \quad (2)$$

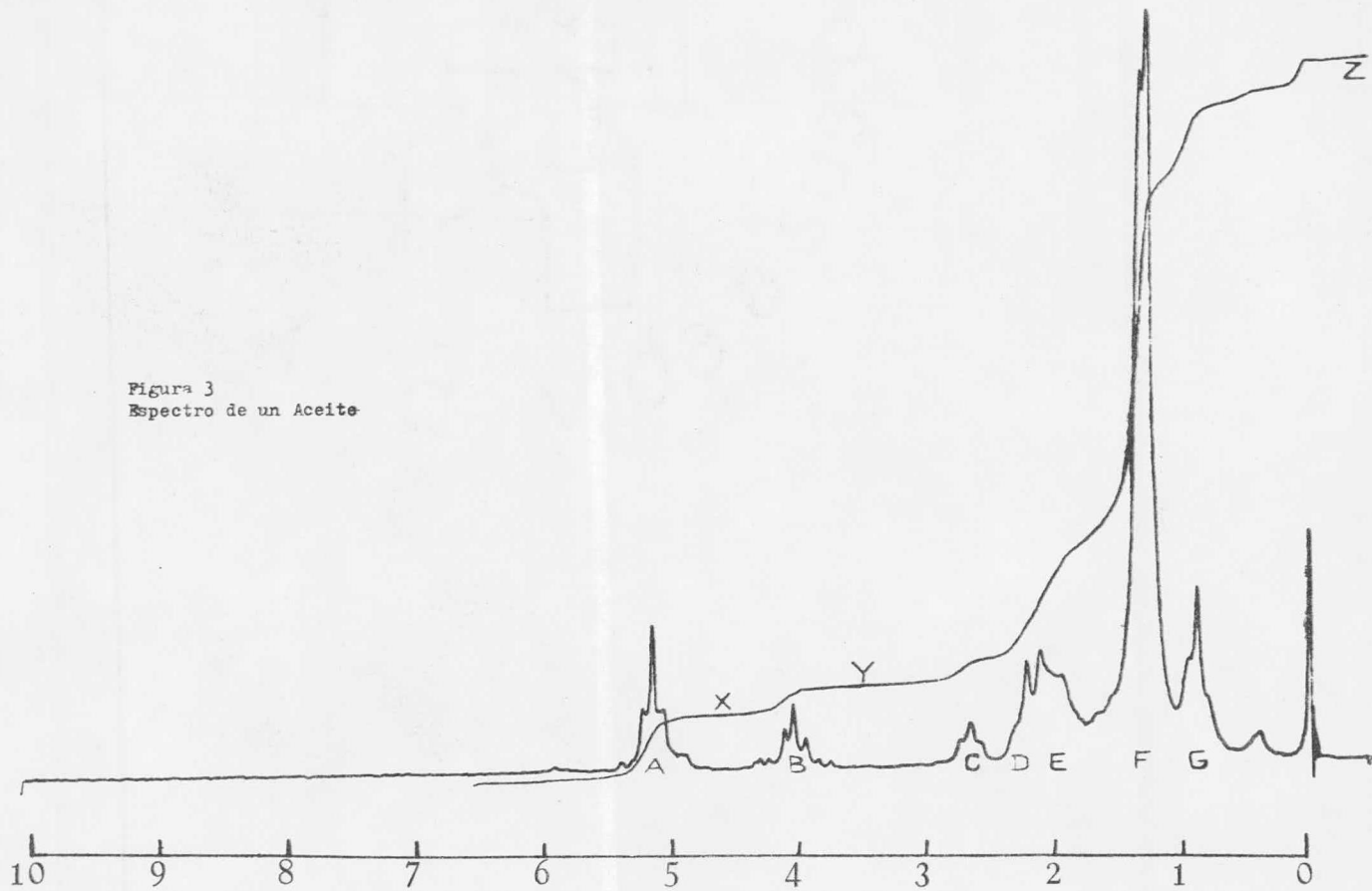
En el espectro del aceite se observan siete grupos de señales:

- A - Los hidrógenos directamente unidos al doble enlace C-C (protones vinílicos) y el protón metílico de la glicerina.
- B - Los dos grupos metileno de la glicerina (cada grupo de protones individuales no son magnéticamente equivalentes, a causa de la rotación impedida del enlace C-C).
- C - Los metilenos unidos a los dos carbonos del doble enlace.
- D - Los tres metilenos alfa al carbonilo.
- E - Los metilenos unidos al carbón saturado y al carbón del doble enlace.
- F - Los metilenos unidos a dos átomos de carbono saturados.
- G - Los tres metilos terminales.

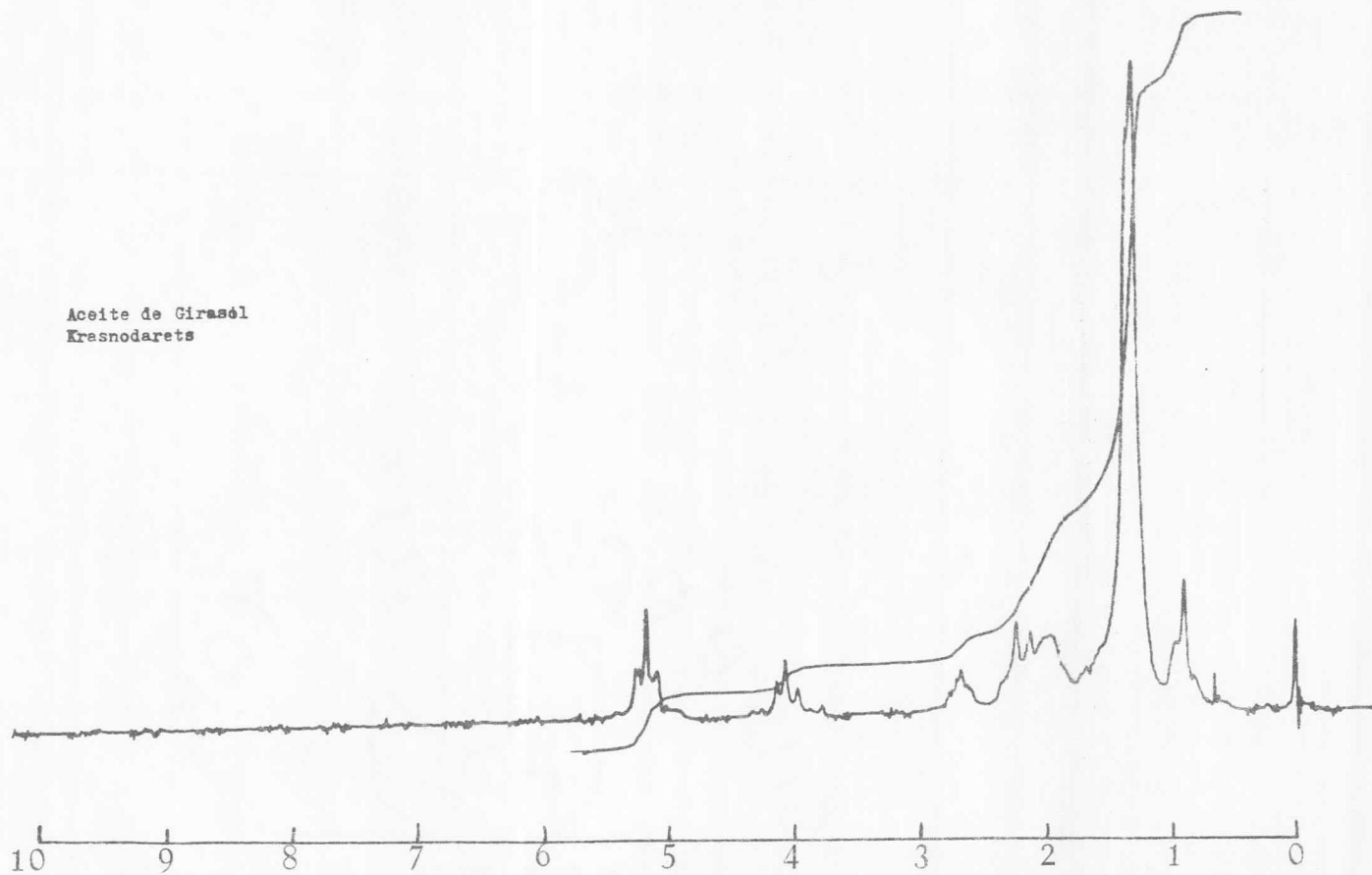
Figura 3.

Debido a la semejanza de los espectros sólo se publica uno de cada aceite y su éster metílico correspondiente.

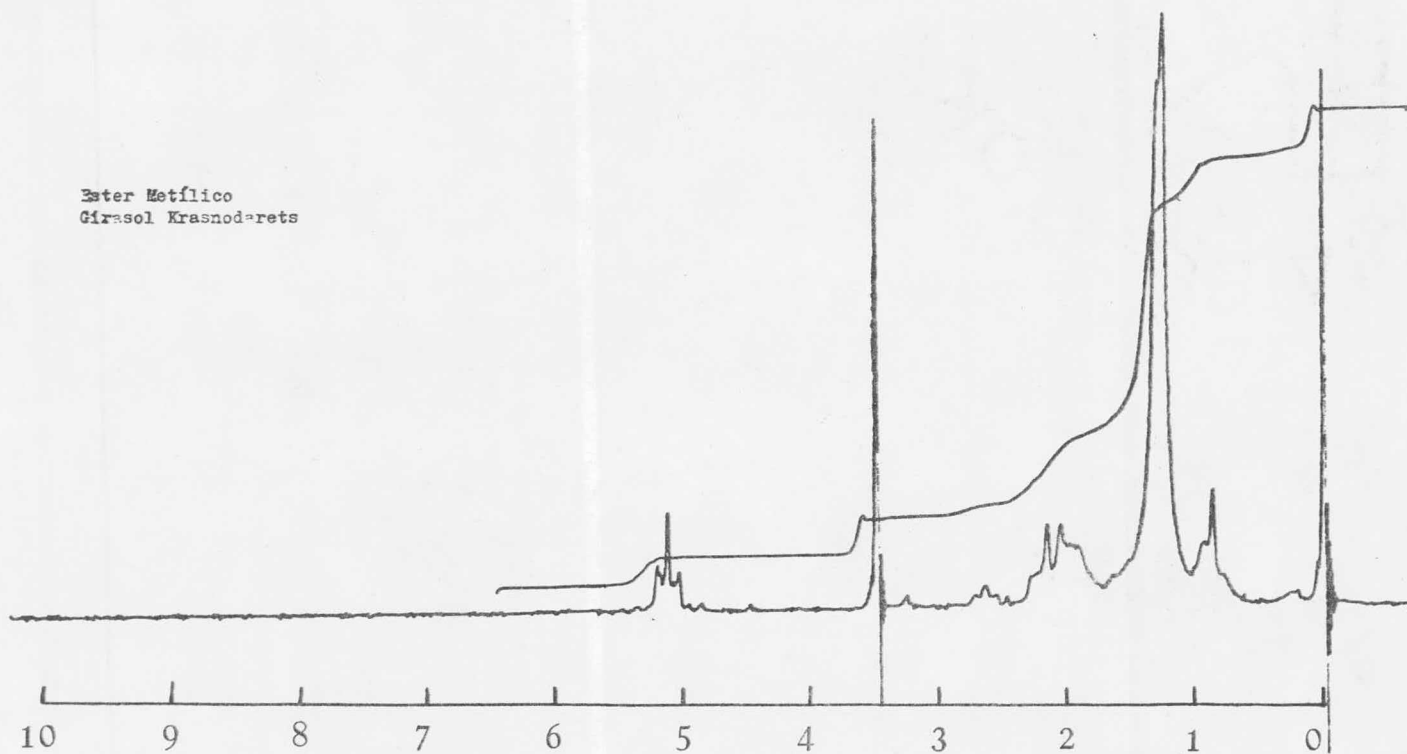
Figura 3
Espectro de un Aceite



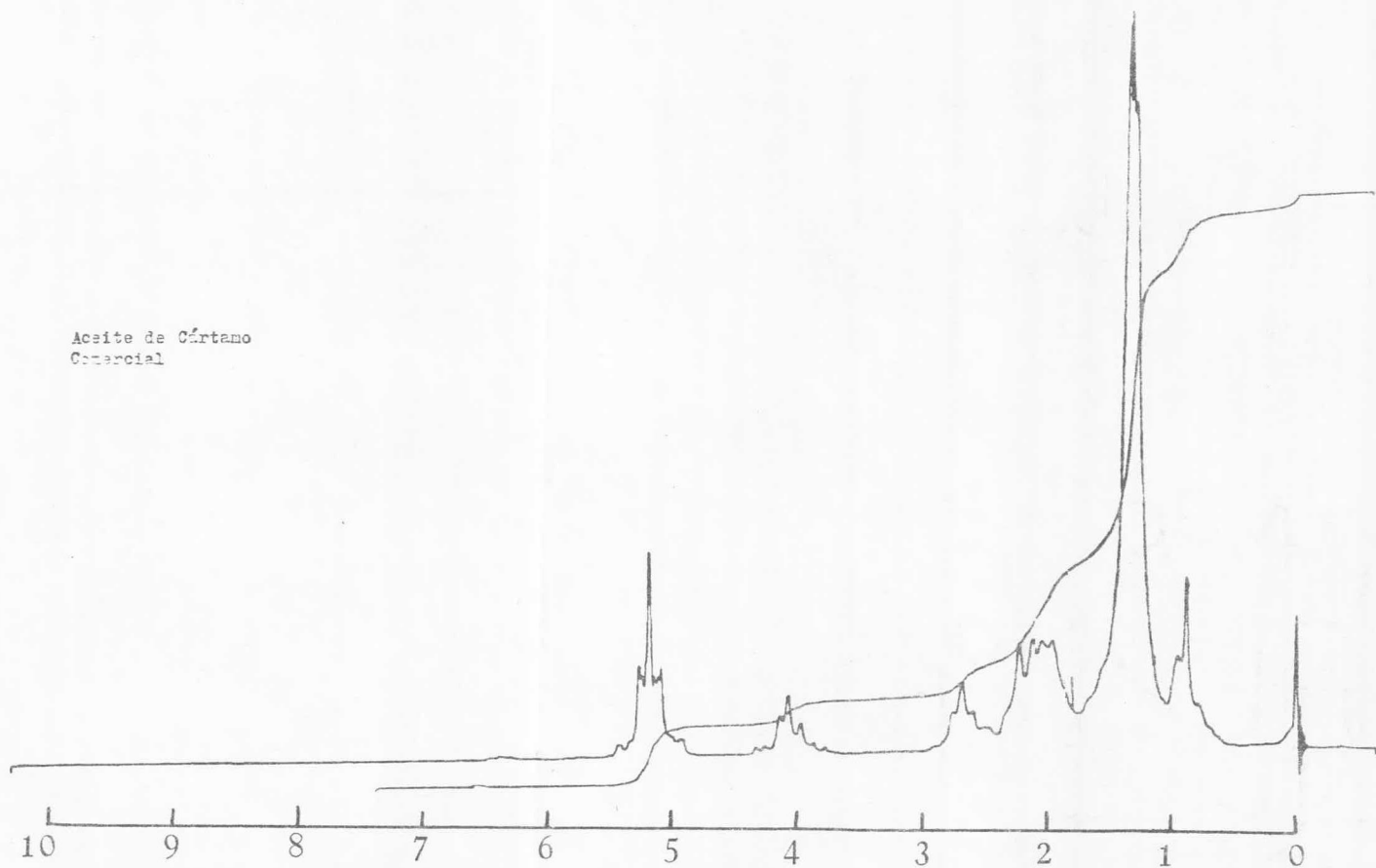
Acete de Girasól
Krasnodarets



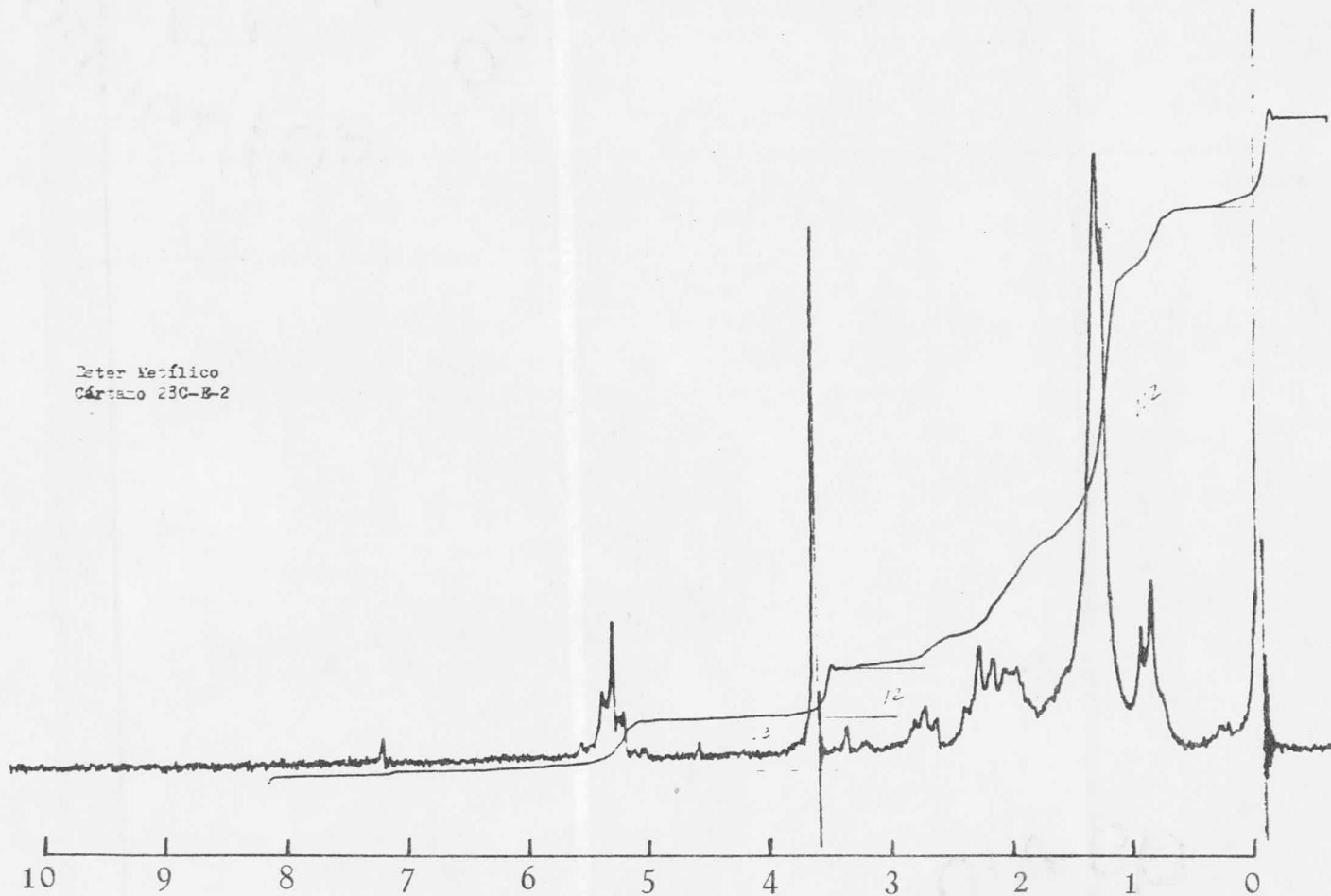
Эстер Метиліко
Сірасол Кірасодаретс



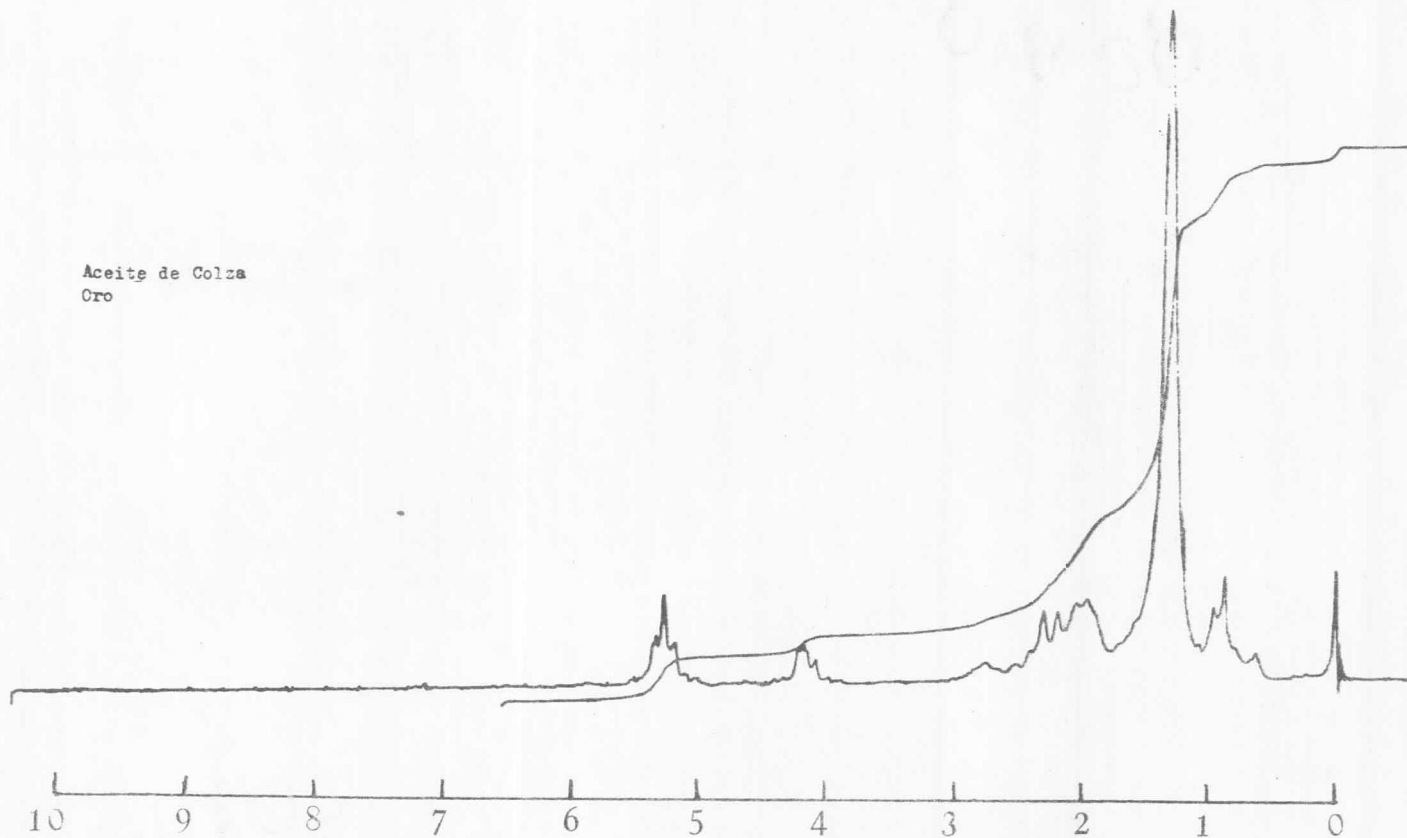
Acete de Octano
Comercial



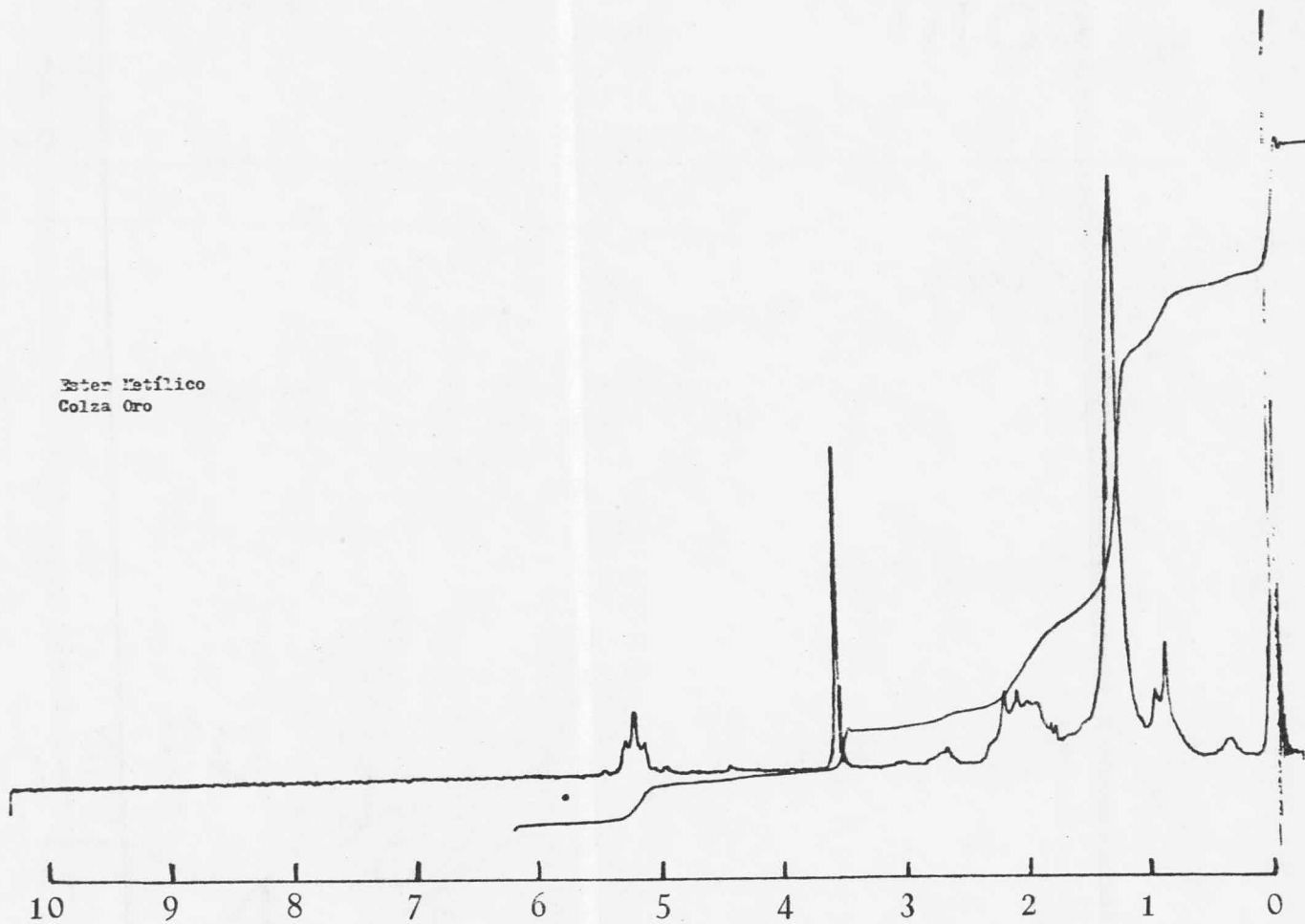
Peter Metílico
CARTASO 230-B-2



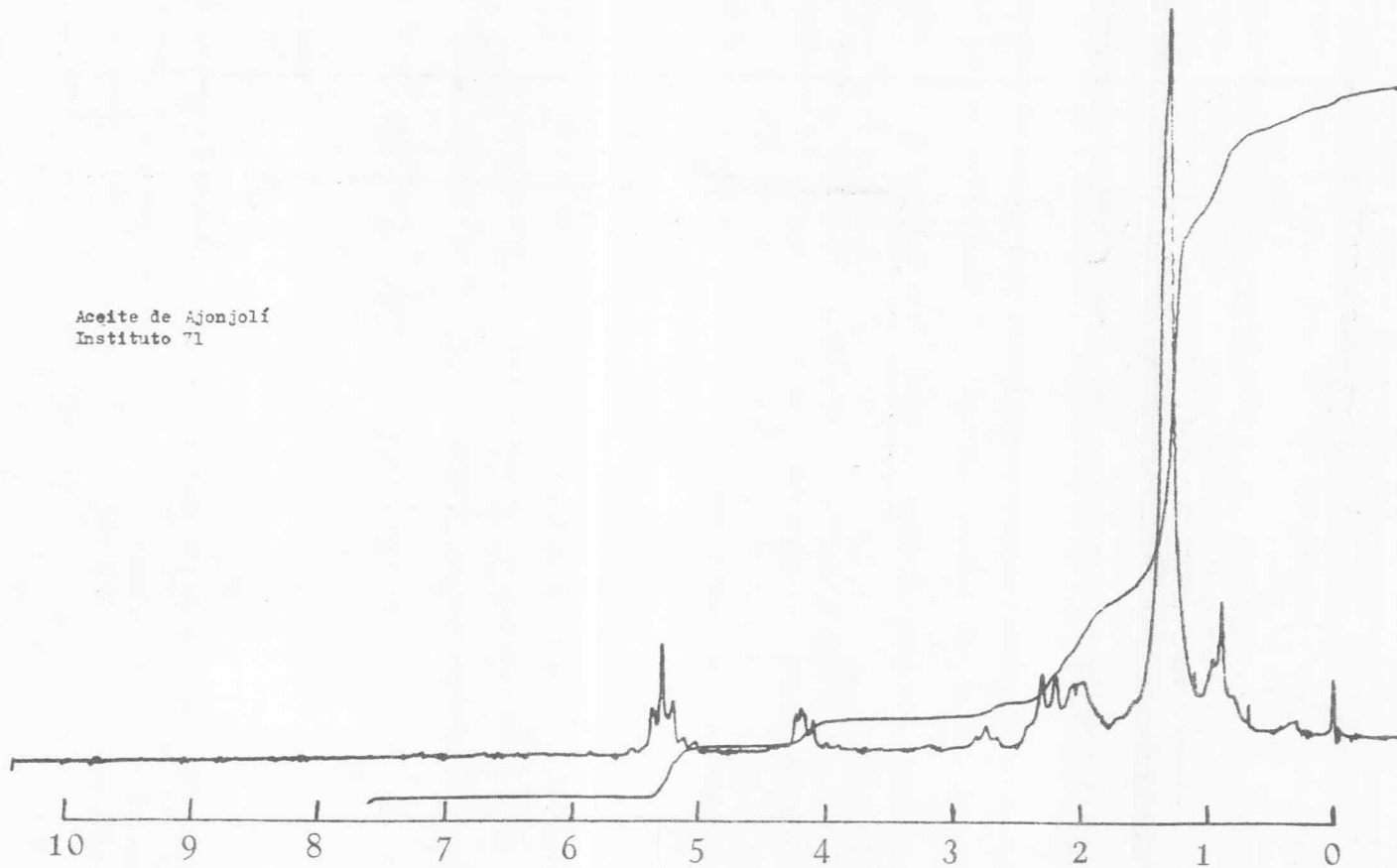
Aceite de Colza
Cro



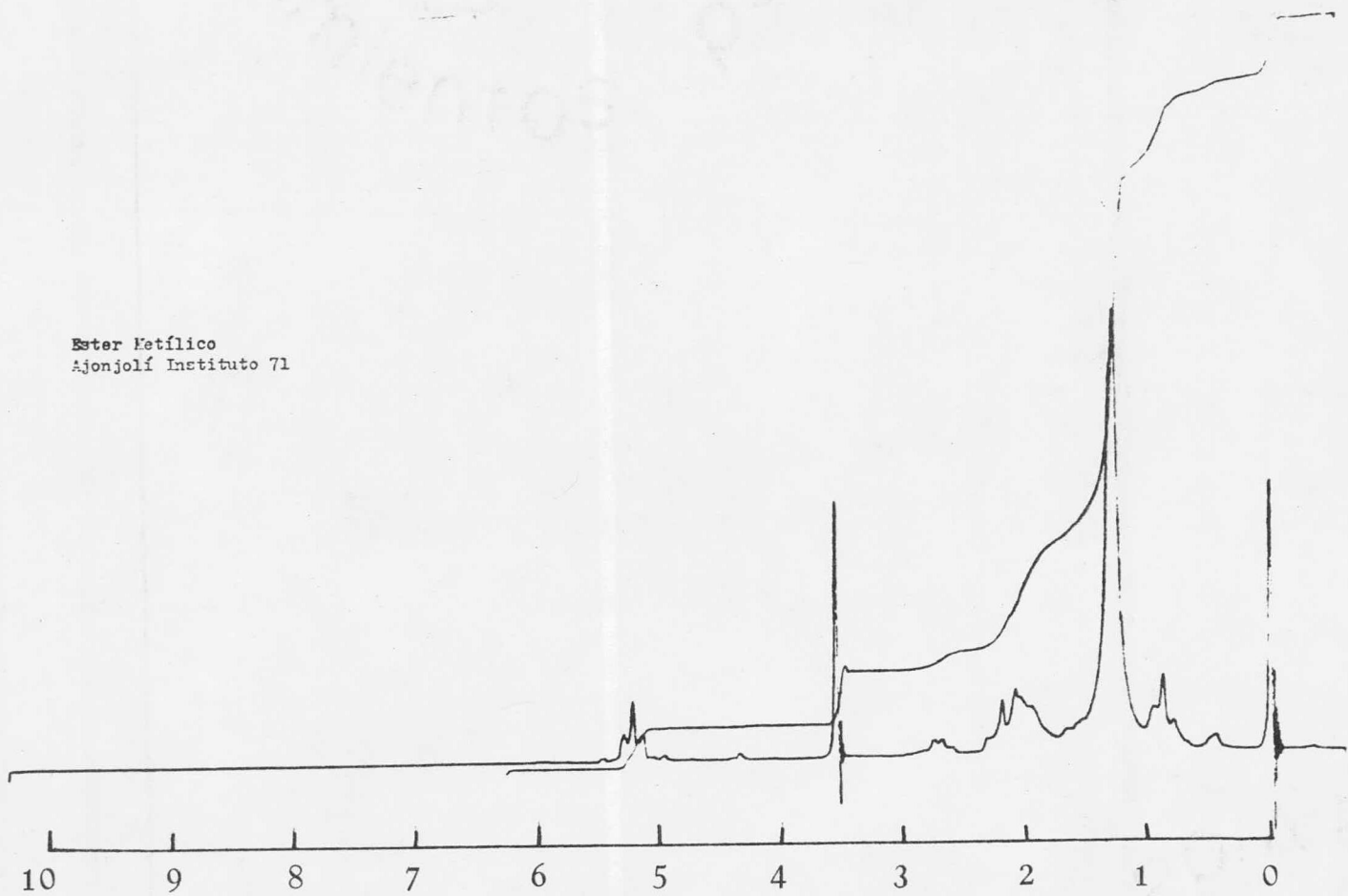
Water Metflico
Colza Oro



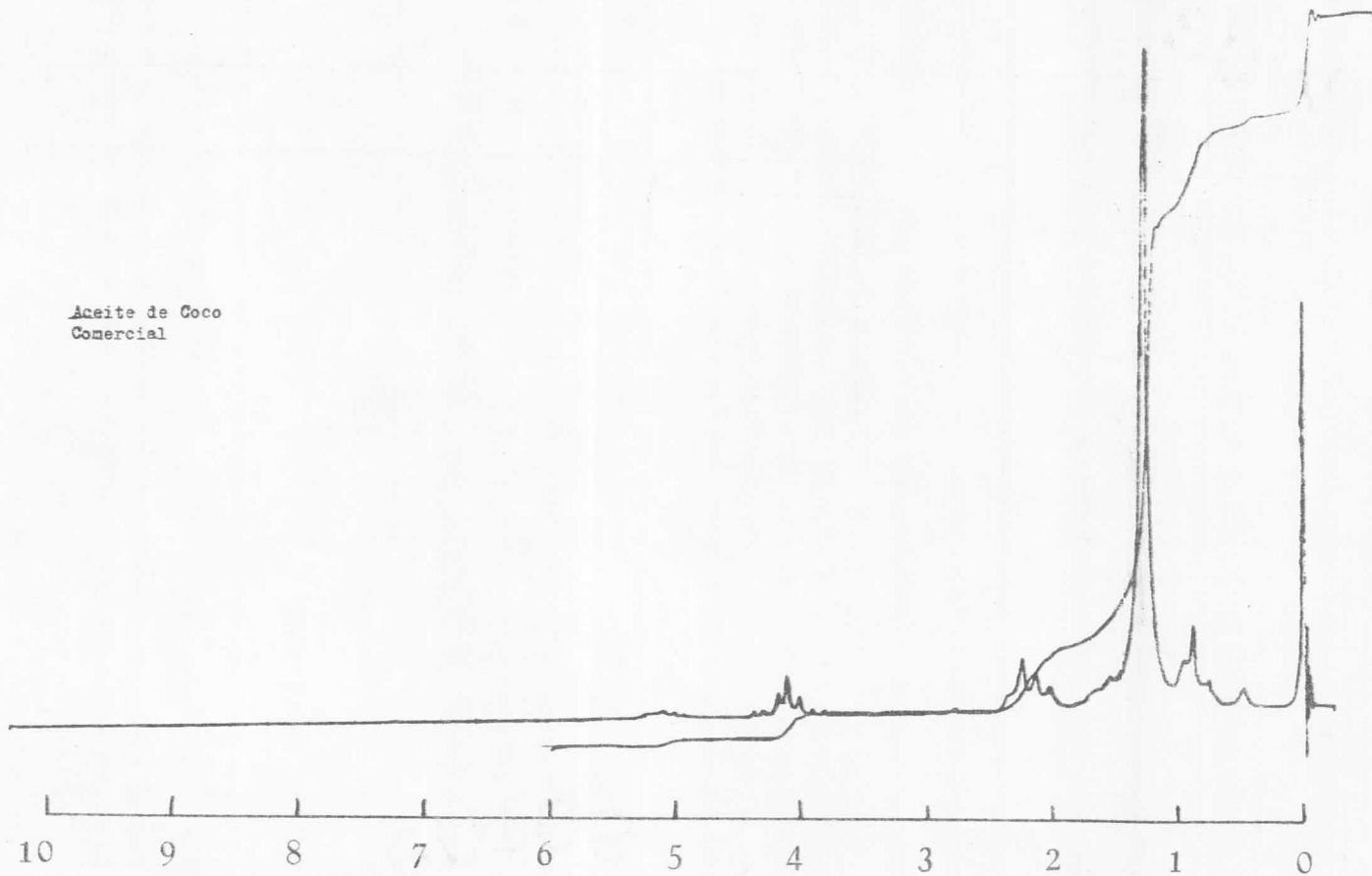
Aceite de Ajonjolí
Instituto 71



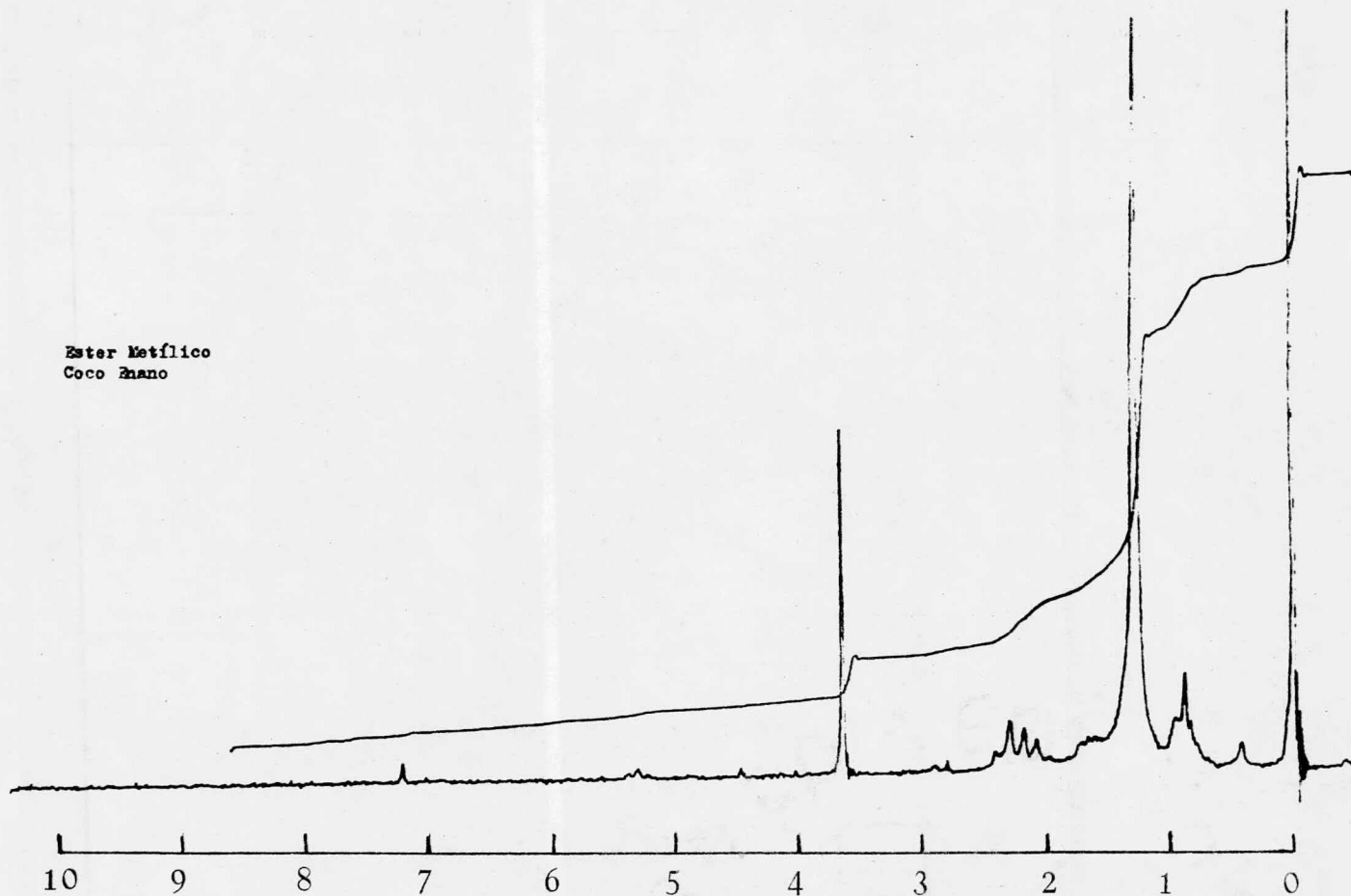
Ester Metílico
Ajonjolí Instituto 71



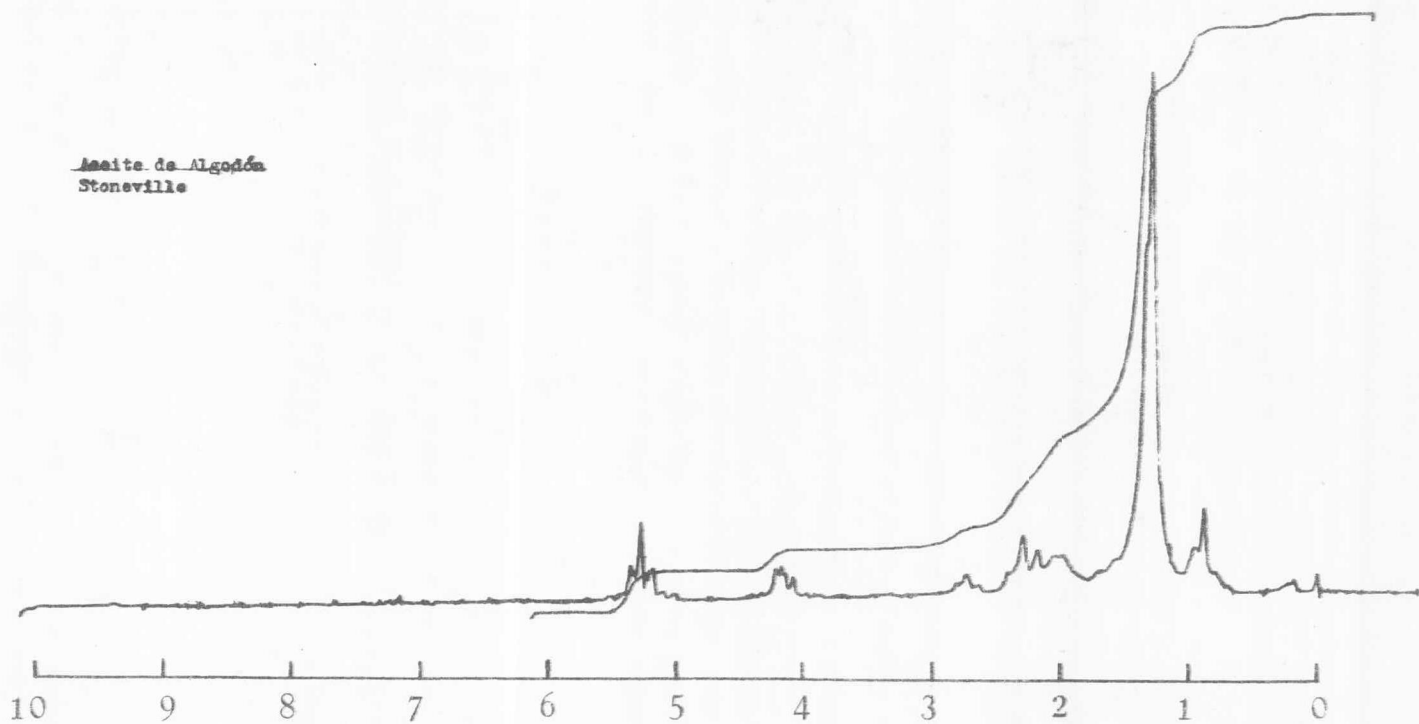
Aceite de Coco
Comercial



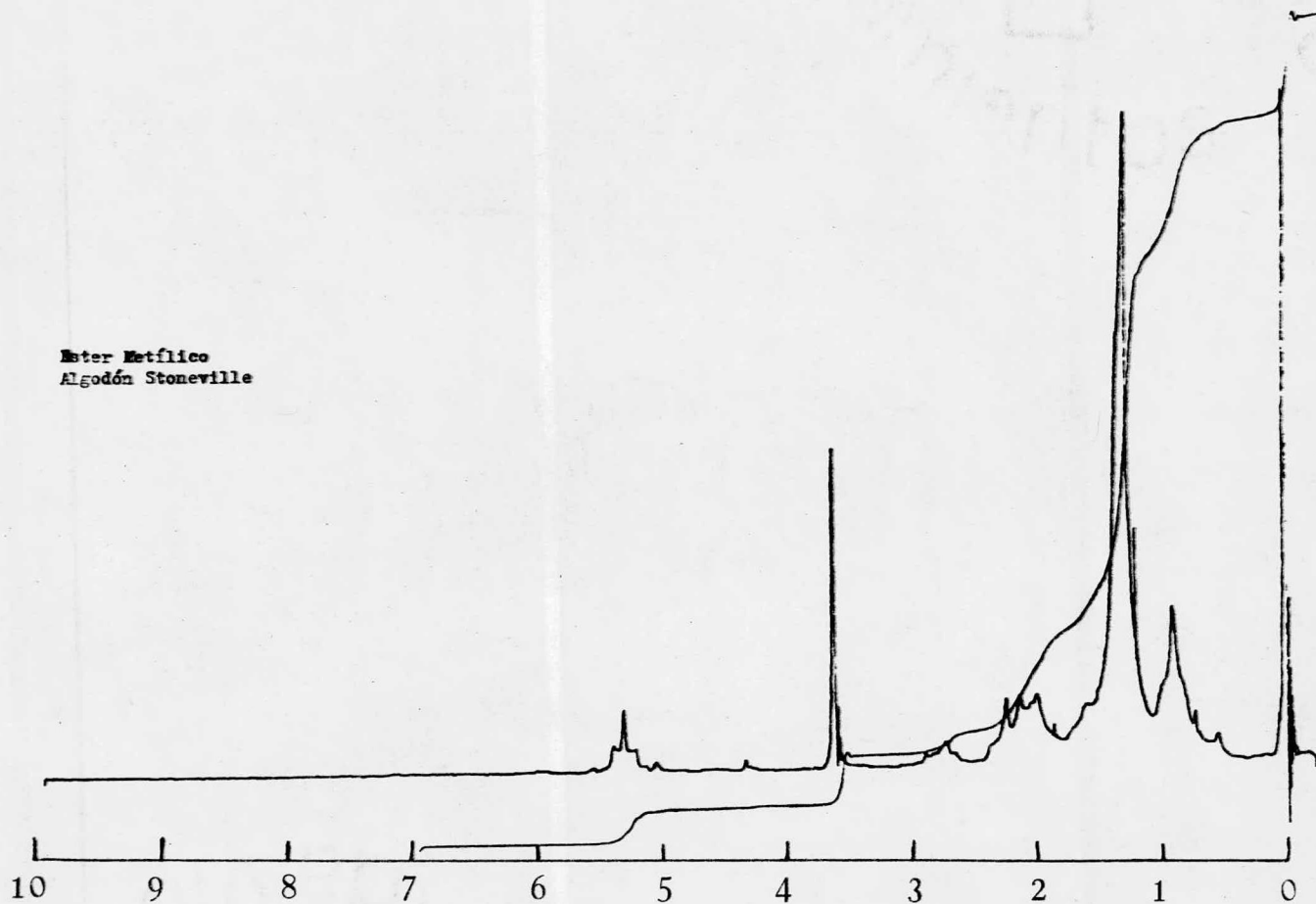
Ester Metilico
Coco Znano



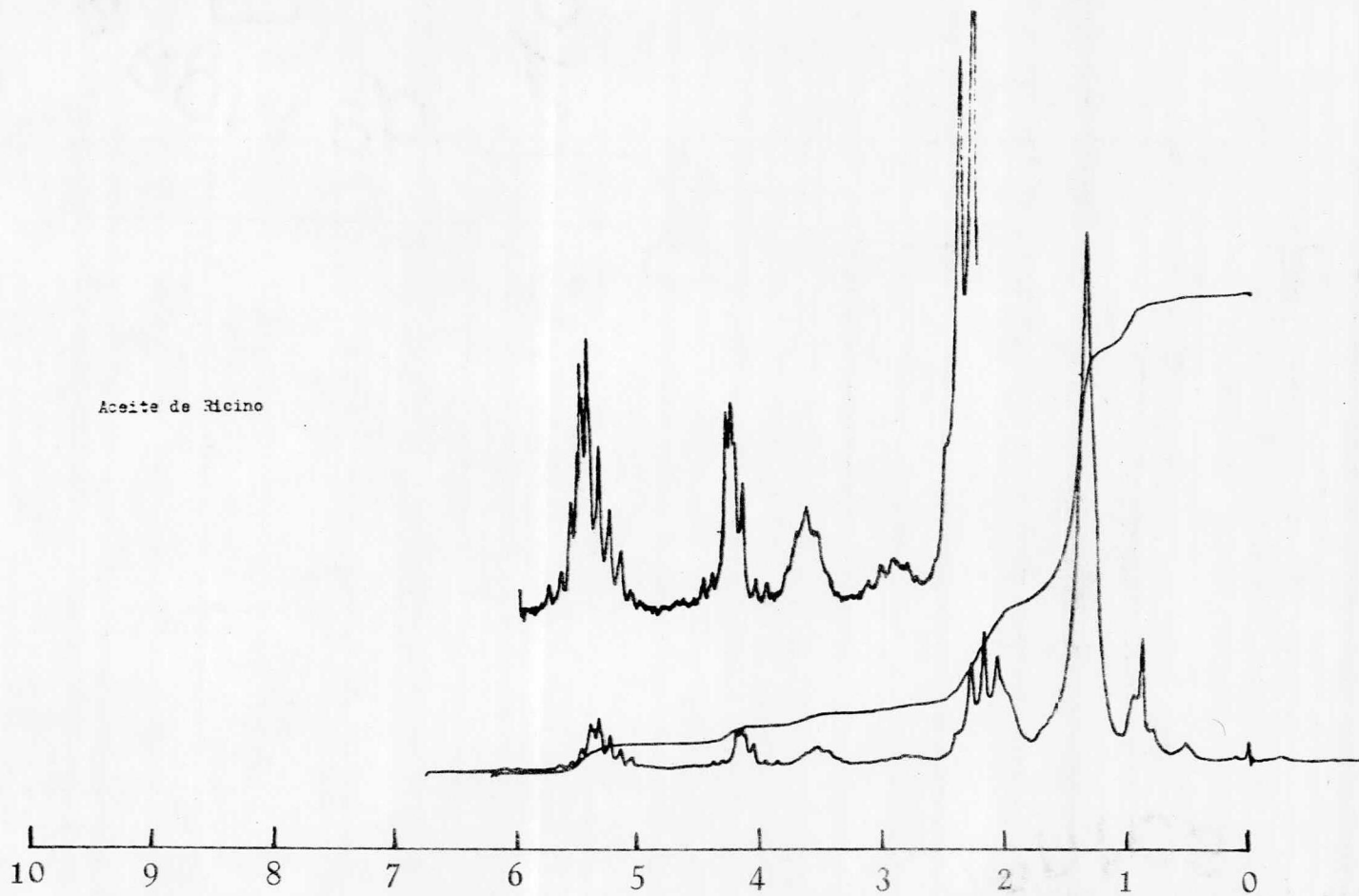
Asaite de Algodón
Stoneville



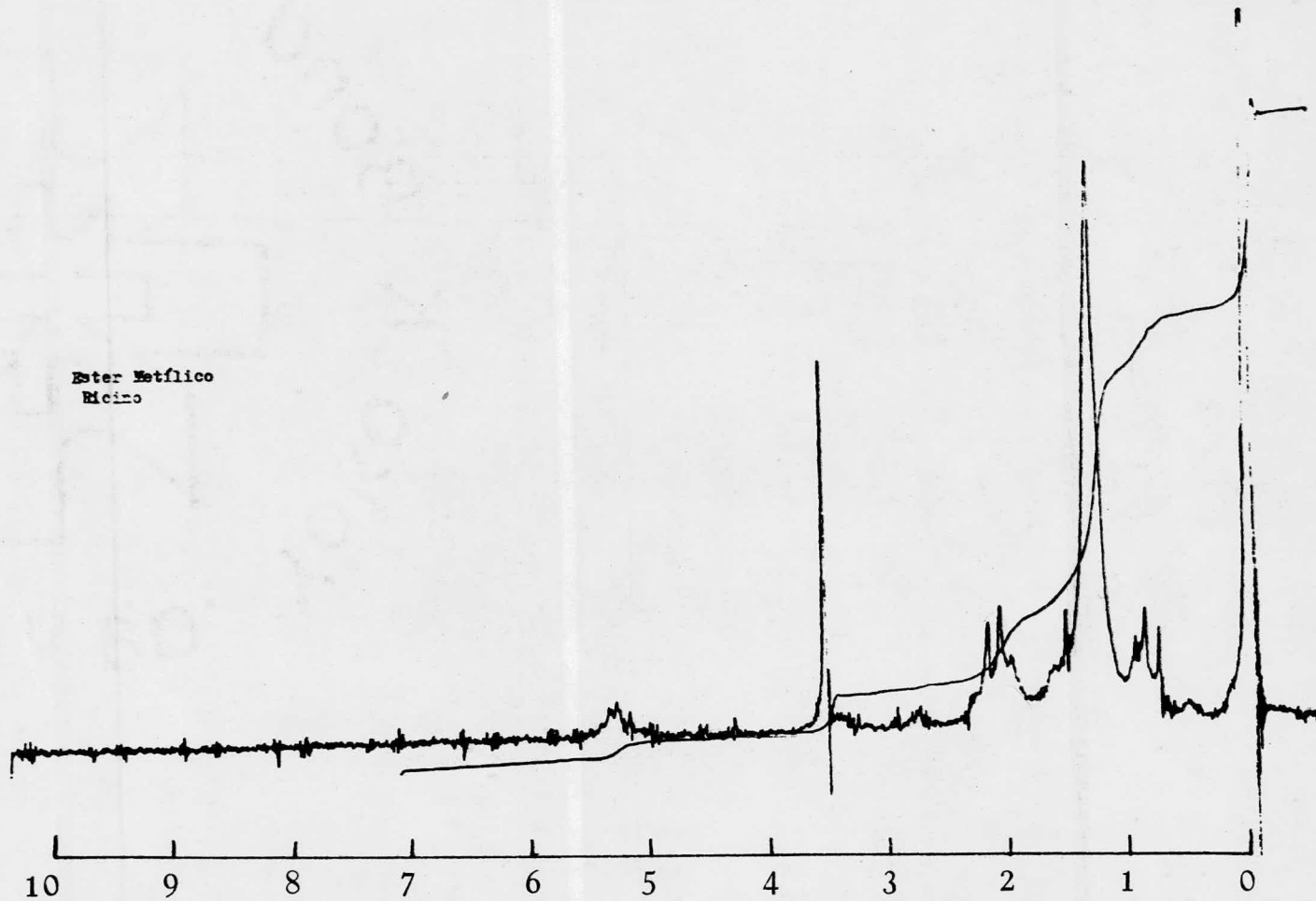
Ester Metílico
Algodón Stoneville



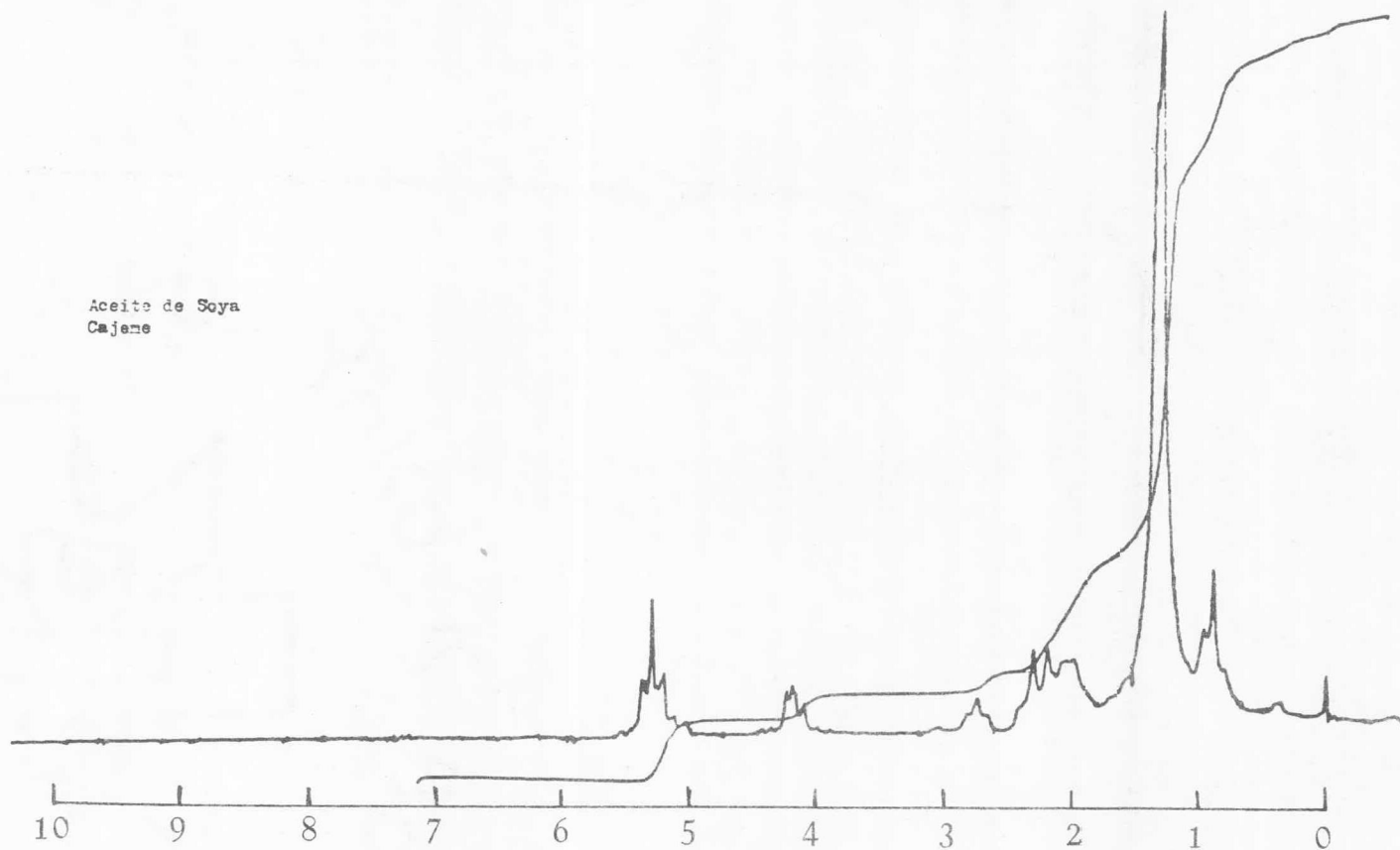
Aceite de Ricino



Ester Metílico
Hexano



Aceite de Soya
Cajeme

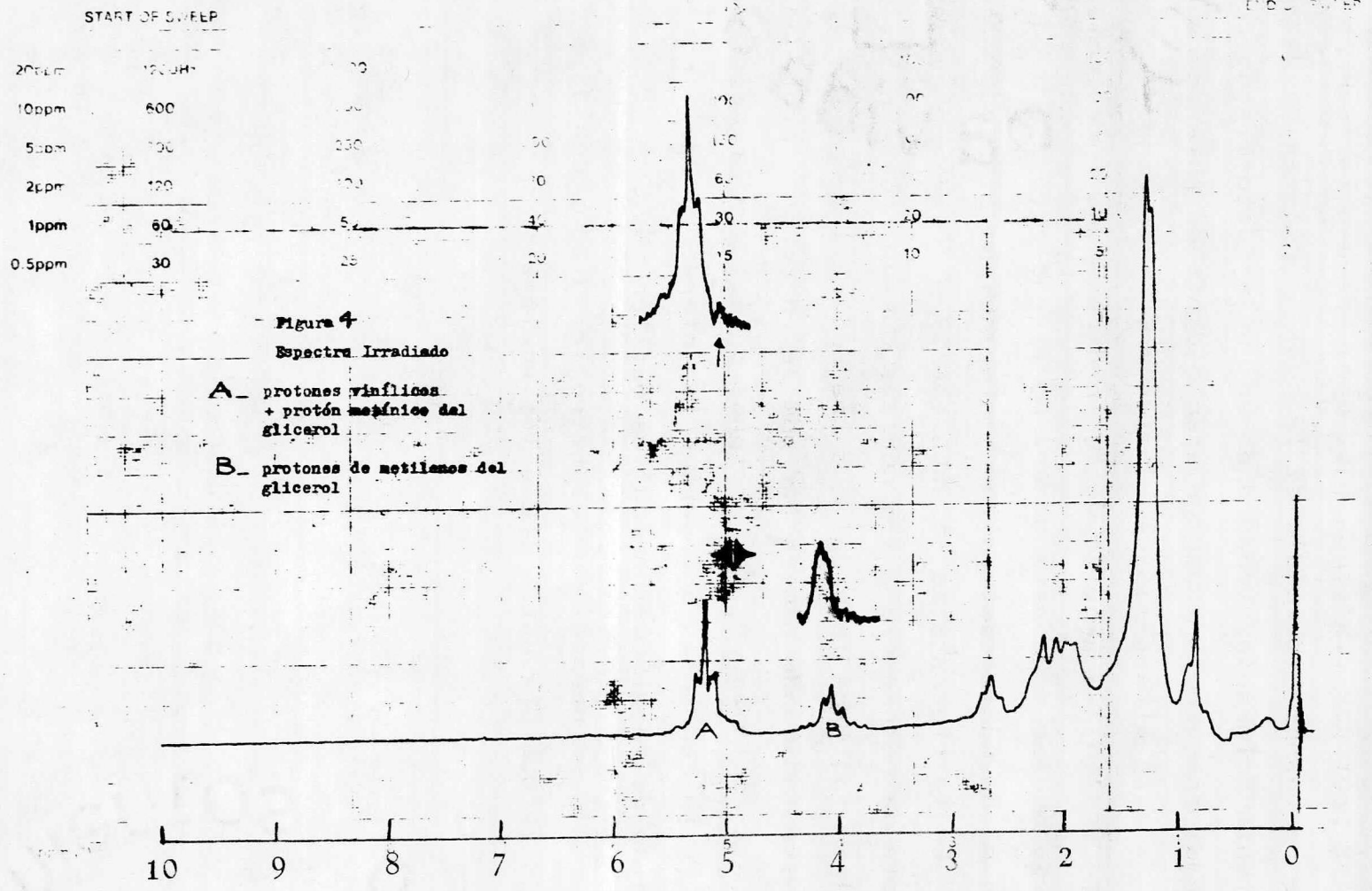


Para comprobar que las señales correspondientes a la parte A, son debidas a el protón del metino de la glicerina y a los protones vinílicos (5.2 ppm), se usó la técnica de doble resonancia por medio de la cual se realiza un desacoplamiento sp^n-sp^n , irradiando un núcleo determinado con una radiofrecuencia superior a su radiofrecuencia de resonancia, esto altera sus estados de sp^n observándose una modificación en las señales de los protones que interaccionan con ese núcleo. De esta manera por irradiación se puede conocer si un núcleo determinado interacciona o no con otros.

En la figura 4 se observa que al aplicar una radiofrecuencia de resonancia a los núcleos que aparecen en 5.2 ppm (A) se modifica la señal que aparece en 4.1 ppm (B), lo que esta indicando que en 5.2 ppm se encuentran protones -- que interaccionan con los protones de 4.1 ppm, es decir al aplicar la radiación desaparece la interacción del protón metínico de la glicerina con los metilénicos.

Sólo se presenta un espectro irradiado, debido a la semejanza que presentan todos los aceites.

Figura 4.



La parte principal de nuestro estudio depende del área de integración de los grupos vinílicos, por lo que se corrieron los espectros de los ésteres metílicos de cada aceite para verificar dicha área.

Las señales que se observan en el espectro del éster-metílico corresponden a:

A' - Los protones vinílicos.

B' - Los metilos de los ésteres.

C' - Los metilenos unidos a los dos carbonos del doble enlace.

D' - Los tres metilenos alfa al carbonilo.

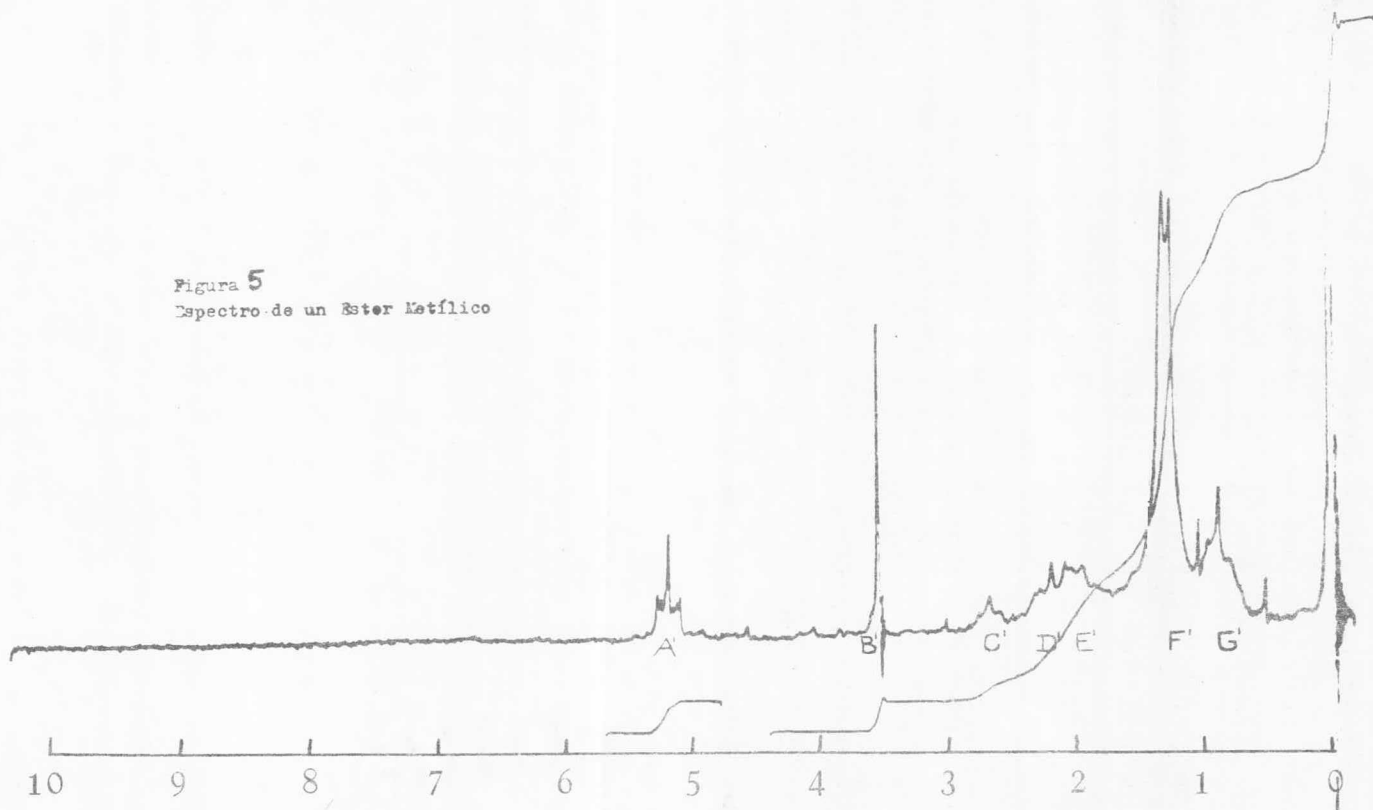
E' - Los metilenos unidos a carbono saturado y al carbono del doble enlace.

F' - Los metilenos unidos a dos átomos de carbono saturado.

G' - Los tres grupos metilo terminales.

Figura 5.

Figura 5
Espectro de un Ester Metílico



El número de protones vinílicos (Hv) con base en el - espectro del aceite y en el del éster, se calculó de la siguiente forma:

Aceite

Area de integración de B = 6

Núm. de hidrógenos de la glicerina que aparecen a este desplazamiento = 4

$$\text{Area por proton} = \frac{6}{4} = 1.5$$

Area de integración de A = 12

$$\begin{aligned} \text{Núm. de hidrógenos vinílicos} &= \frac{12}{1.5} - 1(\text{hidrógeno glicerina}) \\ &= 7 \text{ Hv} \end{aligned}$$

Ester

Area de integración de B' = 11

Núm. de hidrógenos de los metilos del éster = 9

$$\text{Area por protón} = \frac{11}{9} = 1.2$$

Area de integración de A' = 8

$$\text{Núm. de protones vinílicos} = \frac{8}{1.2} = 6.66 \text{ Hv}$$

Tabla 2.

<u>Ajonjolí</u>	<u>Aceite</u>	<u>Ester</u>
Canasto	7.0	6.66
Sesamum	7.0	6.66
Instituto 15	6.0	6.3
Instituto 15(2)	5.66	7.0
Ciano 27	7.0	7.2
Ciano 27(2)	8.0	8.33
Instituto 71	7.0	7.51
Instituto 71(2)	8.0	8.1
Comercial	7.66	
<u>Girasol</u>		
VLIIMK 8931	6.4	6.7
Sun Gro	8.6	8.18
Krasnodarets	7.6	7.5
VIIMK	7.6	7.85
Inra 6501	7.0	7.5
Peredovik	8.0	8.4
Iregui Ciskos	10.0	7.5
<u>Ricino</u>		
Higuerilla	4.6	4.5
<u>Coco</u>		
Enano	1.0	
<u>Algodón</u>		
Stoneville	6.5	6.42
PSL	5.8	6.30
<u>Colza</u>		
Oro	7.3	7.52
Span	8.33	8.0
Pachuca	8.33	7.85
Target	7.66	8.11
<u>Cártamo</u>		
284-E-2	10.6	10.39
273-E-2	8.0	9.0

Ya con la seguridad de la correcta interpretación del espectro del aceite, se realizó el estudio por integración. Para este fin se dividió el espectro en tres partes:

X, que representa el número de protones vinílicos y el protón metínico de la glicerina

Y, (como la integral es acumulativa) que representa la lectura de los protones de A y los cuatro protones restantes de la glicerina

Z, que representa el número total de protones.

El área de integración por protón es $1/4$ del área de B (A_p), y este número restado del área de A da un número -- que es proporcional al número de protones vinílicos (H_v).

El número total de protones (H_t) se obtiene dividiendo la integral total entre el número obtenido de $1/4$ de B.

Así se tienen tres lecturas de integración:

$$X = A$$

$$Y = A + B$$

$$Z = A + B + C + D + E + F + G$$

y considerando esto tenemos:

$$\text{Area por protón} = A_p = (Y - X)/4 \quad (3)$$

$$\text{Número de protones vinílicos} = \text{No. } H_v = \frac{X - (Y - X)/4}{(Y - X)/4} \quad (4)$$

$$\text{Número total de protones} = \text{No. } H_t = \frac{Z}{(Y - X)/4} \quad (5)$$

El número total de protones T a partir de la fórmula general es

$$T = 5 + 9 + 2 (a+b+c) + 2 (x+y+z) \quad (6)$$

El número de protones vinílicos es

$$V = 2 (x+y+z) \quad (7)$$

La ecuación (6) puede resolverse para

$$(a+b+c) = (T - V - 14) / 2 \quad (8)$$

y sustituyendo en la ecuación (2) se tiene

$$PM = 218.2 + 7.013 (T - V - 14) + 13.019 V$$

$$PM = 120 + 7.013 T + 6.006 V \quad (9)$$

De aquí que los datos obtenidos a partir de la integral pueden utilizarse para el cálculo de un peso molecular promedio (PM).

El grado de insaturación puede expresarse en un índice de yodo (No. I_2) promedio calculado de la siguiente forma:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{126.91 V}{PM} \cdot 100$$

$$\text{Índice de yodo} = \frac{12691 V}{PM}$$

Aplicando el razonamiento anterior a cada uno de los aceites en estudio, se elaboró la siguiente tabla.

Tabla 3.

TABLA 3.

<u>Ajonjolí</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Canasto	12	18	141.5	1.5	7.0	94.33	823.57	107.86
Sesamum	11	16	151.0	1.25	7.8	120.80	1014.01	97.62
Instituto 15	9	14	135.0	1.25	6.2	108.0	914.64	86.02
Instituto 15(2)	10	16	126.0	1.5	5.7	84.0	743.08	96.66
Ciano 27	12	18	151.5	1.5	7.0	101.0	870.35	102.07
Ciano 27(2)	14	20	153.0	1.5	8.3	102.0	885.35	119.40
Instituto 71	12	18	160.0	1.5	7.0	106.66	910.04	97.61
Instituto 71 (2)	14	20	157.0	1.5	8.3	104.66	904.0	116.94
Comercial	13	19	171.0	1.5	7.7	114.0	965.48	100.68
<u>Soya</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Cajeme	14	20	172.0	1.5	8.3	114.66	974.14	108.52
Júpiter	15	22	151.0	1.75	7.6	86.28	770.54	124.67
<u>Coco</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Enano	4	12	161.0	2.0	1.0	80.5	690.55	18.37
Comercial	5	7	147.0	1.2	0.66	122.5	985.09	12.88

TABLA 3.

<u>Girasol</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Iregui Ciskos	15	21	160.0	1.5	9	114.0	973.53	123.87
Peredovik	11	16	140.0	1.25	7.8	112.0	952.30	103.94
Inra 6501	14	21	160.0	1.75	7.0	91.42	803.17	110.60
VMIIMK	13	19	153.0	1.5	7.66	102.0	878.94	110.60
Krasnodarets	13	19	154.0	1.5	7.66	102.66	885.95	109.72
Sun Gro	12	17	103.0	1.25	8.6	82.4	749.52	130.80
VIIMK 8931	13	20	142.0	1.75	6.4	81.14	727.59	111.98
<u>Algodón</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Stoneville	9	14	137.0	1.2	6.5	114.16	939.69	87.78
PSL	17	27	181.0	2.5	5.8	72.4	662.57	111.09
<u>Ricino</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Higuerilla	10	15	109.0	1.2	7.33	90.83	801.03	116.13
Comercial	10	16	165.0	1.5	5.66	110.0	925.42	77.62

TABLA 3.

<u>Cártamo</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
284-E-2	14	19	150.0	1.2	10.6	125.0	1060.29	126.87
273-E-2	14	20	153.0	1.5	8.3	102.0	855.36	119.40
Sin cáscara	16	22	166.0	1.5	9.6	110.6	953.76	127.74
Gita	16	23	160.0	1.75	8.14	91.42	810.08	127.52
Gila (2)	14	21	140.0	1.2	10.6	116.6	819.51	164.15
Comercial	14	20	136.0	1.5	8.3	90.66	805.83	131.18

<u>Colza</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Oro	10	15	124.0	1.2	7.3	103.33	888.68	104.68
Span	14	20	152.0	1.5	8.3	101.33	860.60	120.03
Pachuca	14	20	165.0	1.5	8.3	110.0	941.45	112.29
Target	13	19	182.0	1.5	7.6	121.33	1016.91	95.59
Zephyr	11	16	151.0	1.2	8.2	125.83	1051.88	98.48

Los valores obtenidos pueden corregirse por bandas satélites de C_{13} . El C_{13} tiene una abundancia natural de --- 1.108 % y tiene un spín nuclear de $\frac{1}{2}$. La constante de acoplamiento entre C_{13} y los hidrógenos unidos a él depende de su estado de hibridación.

Las constantes de acoplamiento entre las señales satélites de C_{13} y la señal de los hidrógenos vinílicos es de - 160 cps y la de los protones en C_{13} saturado es de 120 cps.

En el espectro de los aceites a 80 cps de cada lado - de las señales debidas a hidrógenos vinílicos se tienen pequeñas bandas satélites debido a la unión de C_{13} - H. Lo mismo sucede a 60 cps a cada lado del resto de las señales.

Volviendo al espectro del aceite (figura 3), las señales satélites de C_{13} de campo alto correspondientes a la señal A caen en B y en campo bajo de A las señales satélites de B. Las señales satélites de C estan incluidas en B.

En todos los casos las señales satélites a campo alto y bajo contribuyen con 0.0055 % de la correspondiente banda principal.

Las correcciones para las señales satélites modifican las ecuaciones (3), (4) y (5) de la siguiente manera:

$$X = X + 0.01108 X - 0.0055 Y$$

$$X = X (1 + 0.01108) - 0.0055 Y$$

$$\underline{X = 1.01108 X - 0.0055 Y}$$

$$Y = Y + 0.01108 Y - 0.0055 X - 0.0055 C$$

$$Y = Y (1 + 0.01108) - 0.0055 (X + C)$$

$$\underline{Y = 1.01108 Y - 0.0055 X - 0.0055 C}$$

$$\text{Area por protón} = (Y - X)/4$$

$$\text{Area por protón} = \frac{(1.01108Y - 0.0055X - 0.0055C) - (1.01108X - 0.0055Y)}{4}$$

$$A_p = \frac{1.01658 Y - 1.01658 X - 0.0055 C}{4}$$

$$A_p = 0.2541 Y - 0.2541 X - 0.00137 C$$

$$\text{Número de protones vinílicos} = \frac{X - (Y - X)/4}{(Y - X)/4}$$

$$\text{No. Hv} = \frac{(1.01108X - 0.0055Y) - (0.2541Y - 0.2541X - 0.00137C)}{0.2541Y - 0.2541X - 0.00137C}$$

$$\text{No. Hv} = \frac{1.2651X - 0.2596Y + 0.00137C}{0.2541Y - 0.2541X - 0.00137C}$$

$$\text{Número de protones totales} = \frac{Z}{(Y - X)/4}$$

$$\text{No. Ht} = \frac{Z}{(0.2541Y - 0.2541X - 0.00137C)/4}$$

El valor de C es la medida de la integración de la señal de C que corresponde a los grupos $=C-CH_2-CH_2-C=$.

En la tabla 4 se presentan datos de los espectros corregidos por bandas satélites; estos valores presentan pequeñas variaciones de los obtenidos sin corrección (tabla 3).

Tabla 4.

TABLA 4.

Datos con corrección por bandas satélites de C_{13}

	<u>Ap</u>	<u>No. Hv</u>	<u>No. Ht</u>	<u>PM</u>	<u>No. I₂</u>
Cártamo 273-E-2	1.52	8.2	100.65	873.70	119.46
Girasol Iregui Ciskos	1.52	8.9	105.26	911.64	123.89
Algodón PSL	2.53	5.7	71.54	656.12	110.83
Colza Pachuca	1.52	8.2	108.55	930.75	112.35
Ricino Higuierilla	1.26	6.9	86.50	768.24	114.48
Coco	2.03	0.9	79.31	681.91	17.87
Ajonjolí Ciano 27	1.52	6.9	99.67	860.55	102.05
Soya Cajeme	1.52	8.2	113.15	963.01	108.59

Resultados y Conclusiones.

El método de Resonancia Magnética Nuclear en la determinación del índice de yodo es un método rápido que da resultados más bajos que los obtenidos por Cromatografía de Gases y por vía húmeda con el método de Hübl, pero que se conservan siempre entre los límites establecidos.

(Refs. 2, 9)

En la tabla 5 se comparan los resultados obtenidos por los métodos mencionados.

TABLA 5.

Valores de índice de yodo.

<u>Aceite</u>	<u>Métodos</u>			<u>Teorico</u>
	Hübl	RMN	Cromatografía	
Ajonjolí	107.65	102.76	111.29	109-112
Soya	127.80	116.59	120.53	120-141
Girasol	122.99	114.50	123.98	124-136
Algodón	105.52	99.43	----	99-113
Cártamo	135.78	132.81	----	140-150
Colza	106.50	106.21	----	97-108
Ricino	97.94	116.13	----	87-96
Coco	11.88	15.62	----	7.5-13

Los valores reportados de Cromatografía de Gases, se calcularon teóricamente a partir del porcentaje de hidrógenos vinílicos presentes en cada aceite, este dato fue proporcionado por el departamento de Cromatografía de Gases de la División de Estudios Superiores, en donde se realizó el estudio de cada uno de los aceites. (Ref. 5)

El cálculo de Índice de yodo por Resonancia Magnética Nuclear se basa principalmente en la medida del área de integración de la señal correspondiente a los hidrógenos vinílicos. Si se grafica el valor de Índice de yodo por RMN y el porcentaje de área que representa los hidrógenos vinílicos para cada uno de los aceites, se puede fácilmente con sólo correr el espectro y medir el área de los protones vinílicos tener una idea aproximada de su Índice de yodo y de su posible uso industrial, independientemente de la especie a que pertenezca.

En la tabla 6 se reportan los datos con los que se construyó cada una de las gráficas.

TABLA 6.

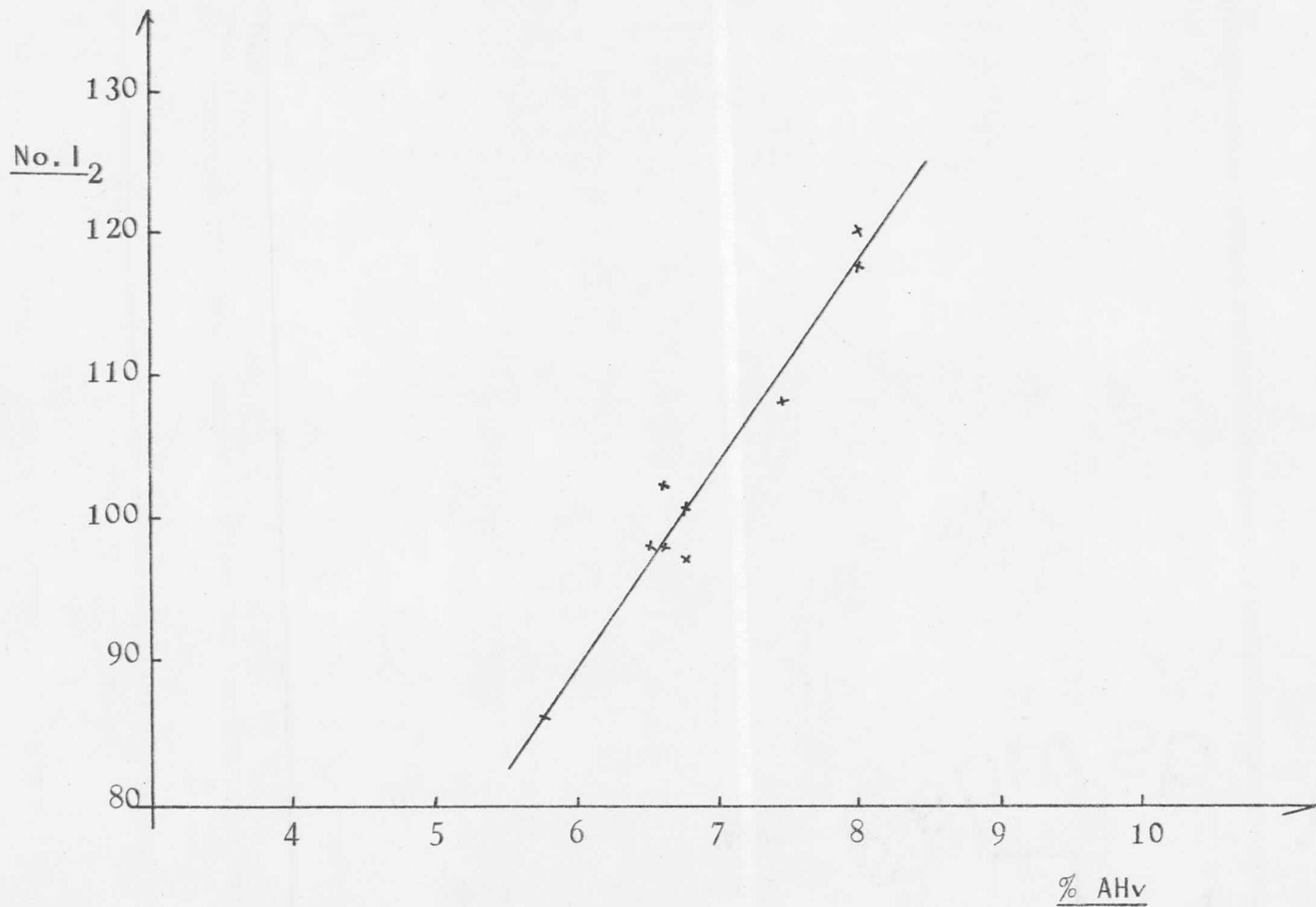
TABLA 6.

<u>Aceite</u>	<u>%AHv</u>	<u>No. l₂</u>
<u>Ajonjolí</u>		
Canasto	7.42	107.86
Sesamum	6.45	97.62
Instituto 15	5.74	86.02
Instituto 15(2)	6.74	96.66
Ciano 27	6.56	102.07
Ciano 27(2)	7.96	119.40
Instituto 71	6.56	97.61
Instituto 71(2)	7.96	116.94
Comercial	6.72	100.68
<u>Girasol</u>		
Iregui Ciskos	8.43	123.87
Peredovik	6.96	103.94
Inra 6501	7.65	110.60
VMIIMK	7.51	110.60
Krasnodarets	7.46	109.72
Sun Gro	10.43	130.80
VIIMK 8931	7.92	111.98

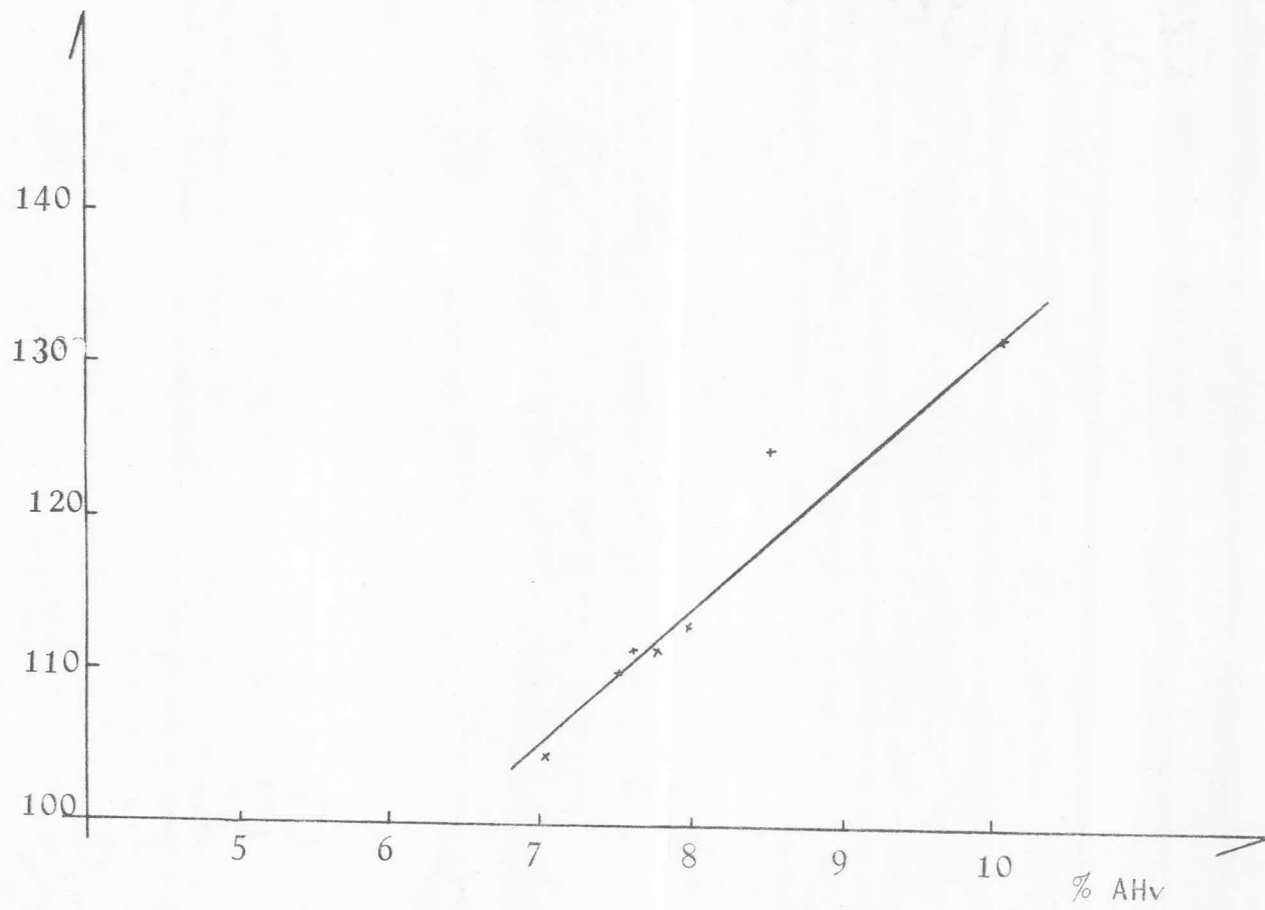
TABLA 6.

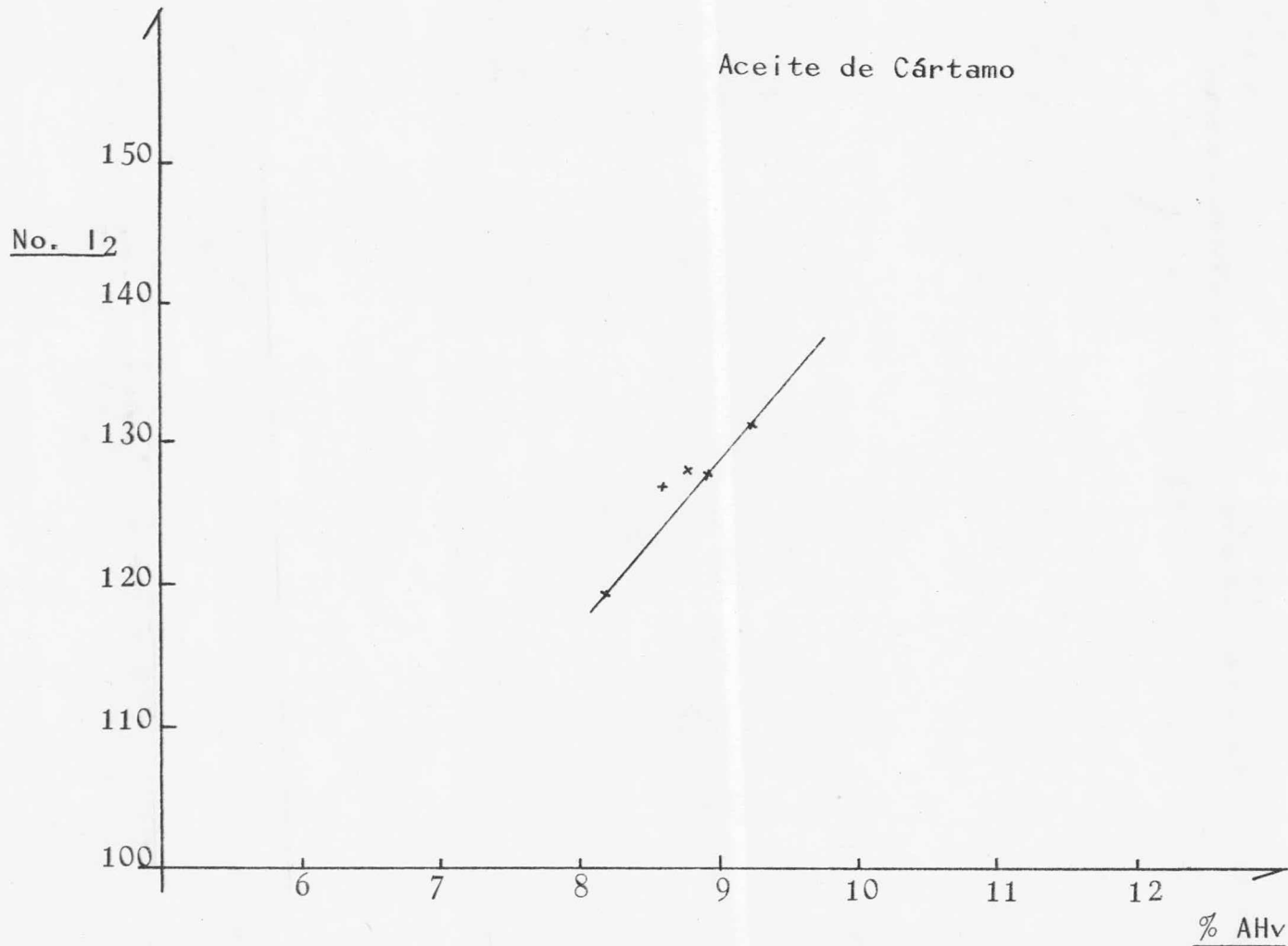
<u>Aceite</u>	<u>%AHv</u>	<u>No. I₂</u>
<u>Cártamo</u>		
284-E-2	8.53	126.87
273-E-2	8.17	119.40
sin cáscara	8.73	127.74
Gita	8.91	127.52
Gila (2)	9.14	164.15
Comercial	9.19	131.18
<u>Colza</u>		
Oro	7.09	104.68
Span	8.22	120.03
Pachuca	7.57	112.29
Target	6.32	95.59
Zephyr	6.49	98.48
<u>Soya</u>		
Cajeme	7.27	108.52
Jupiter	8.77	124.67
<u>Algodón</u>		
Stoneville	5.47	87.78
PSL	8.01	111.09

Aceite de Ajonjolí

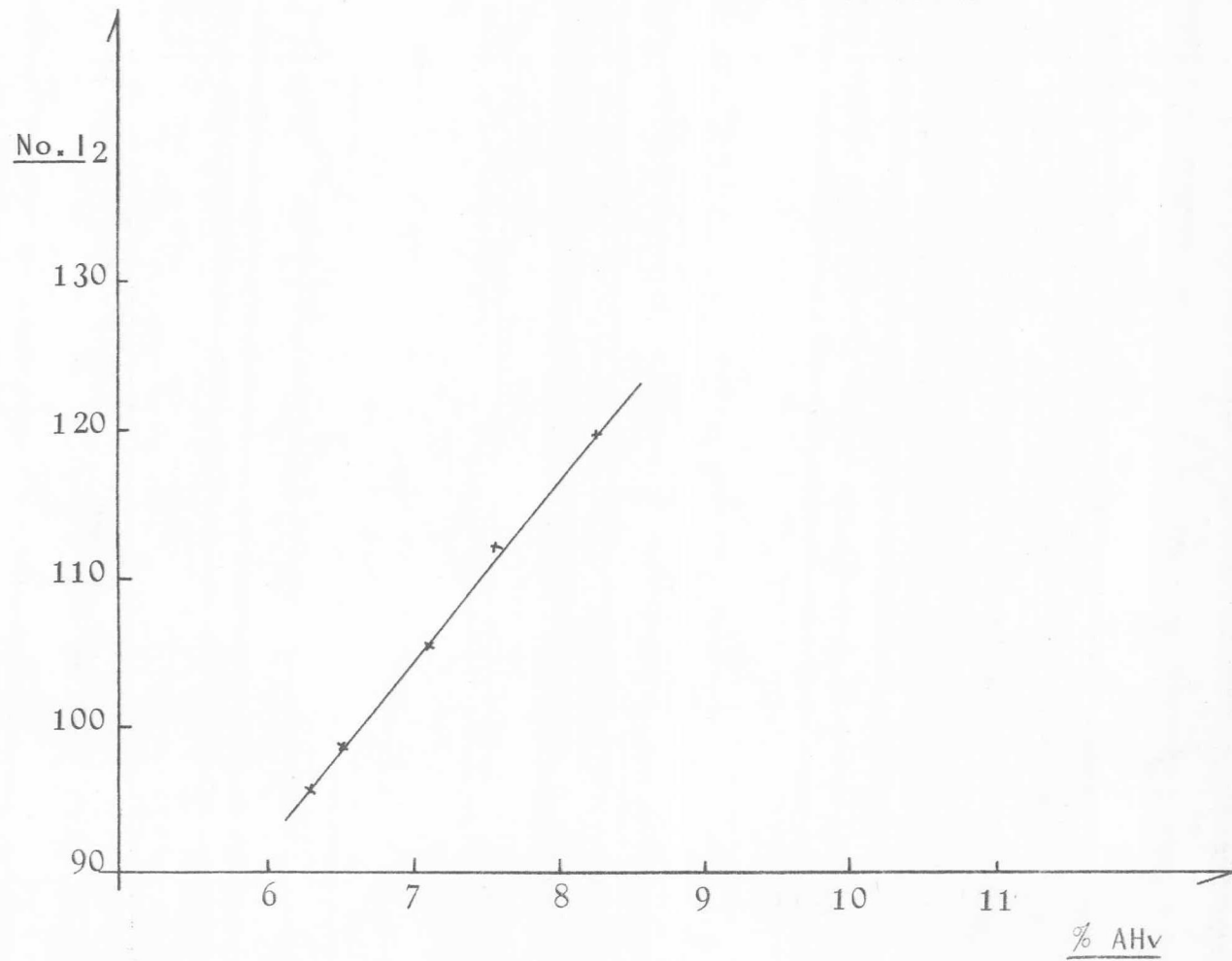


Aceite de Girasol

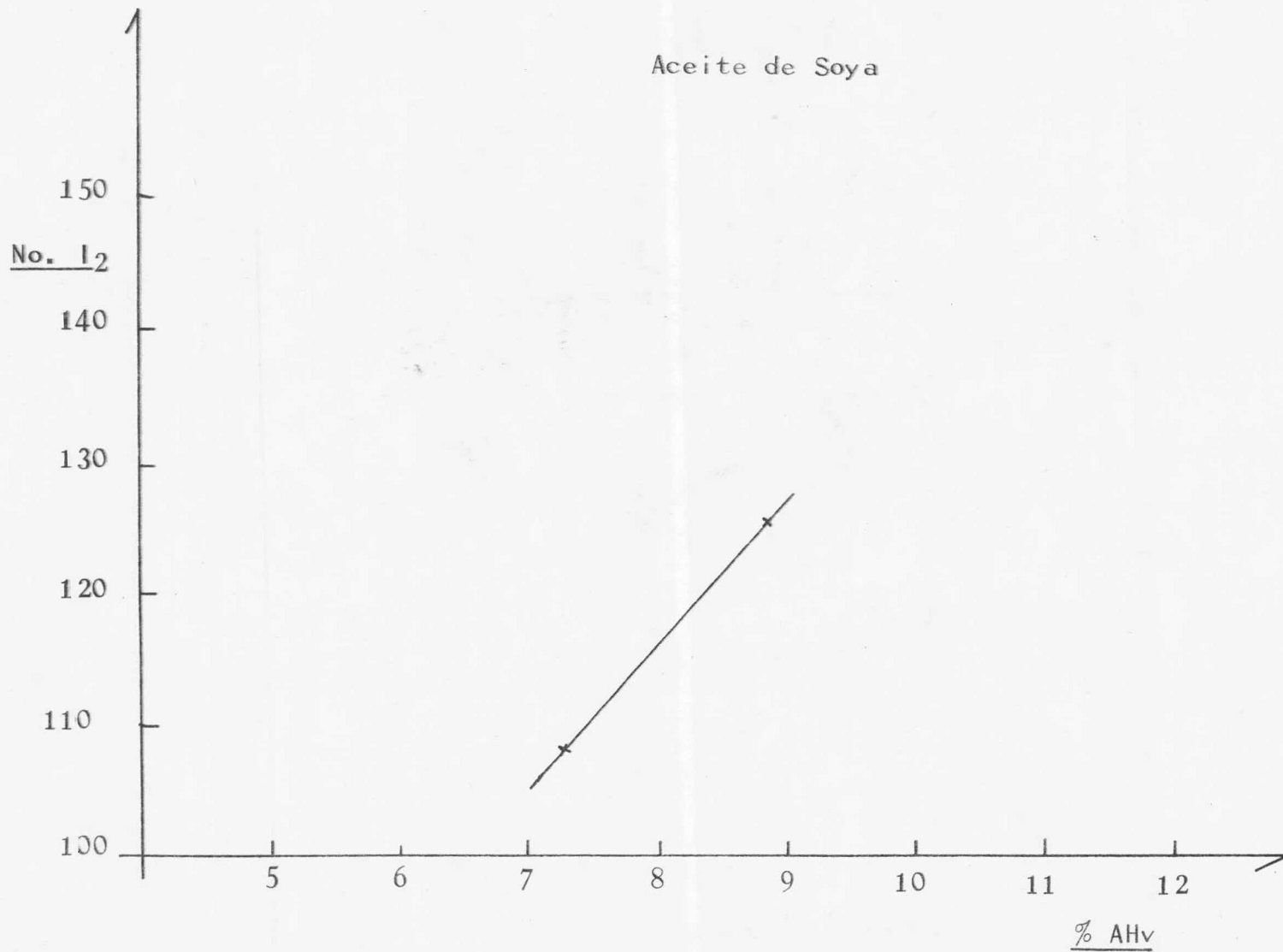




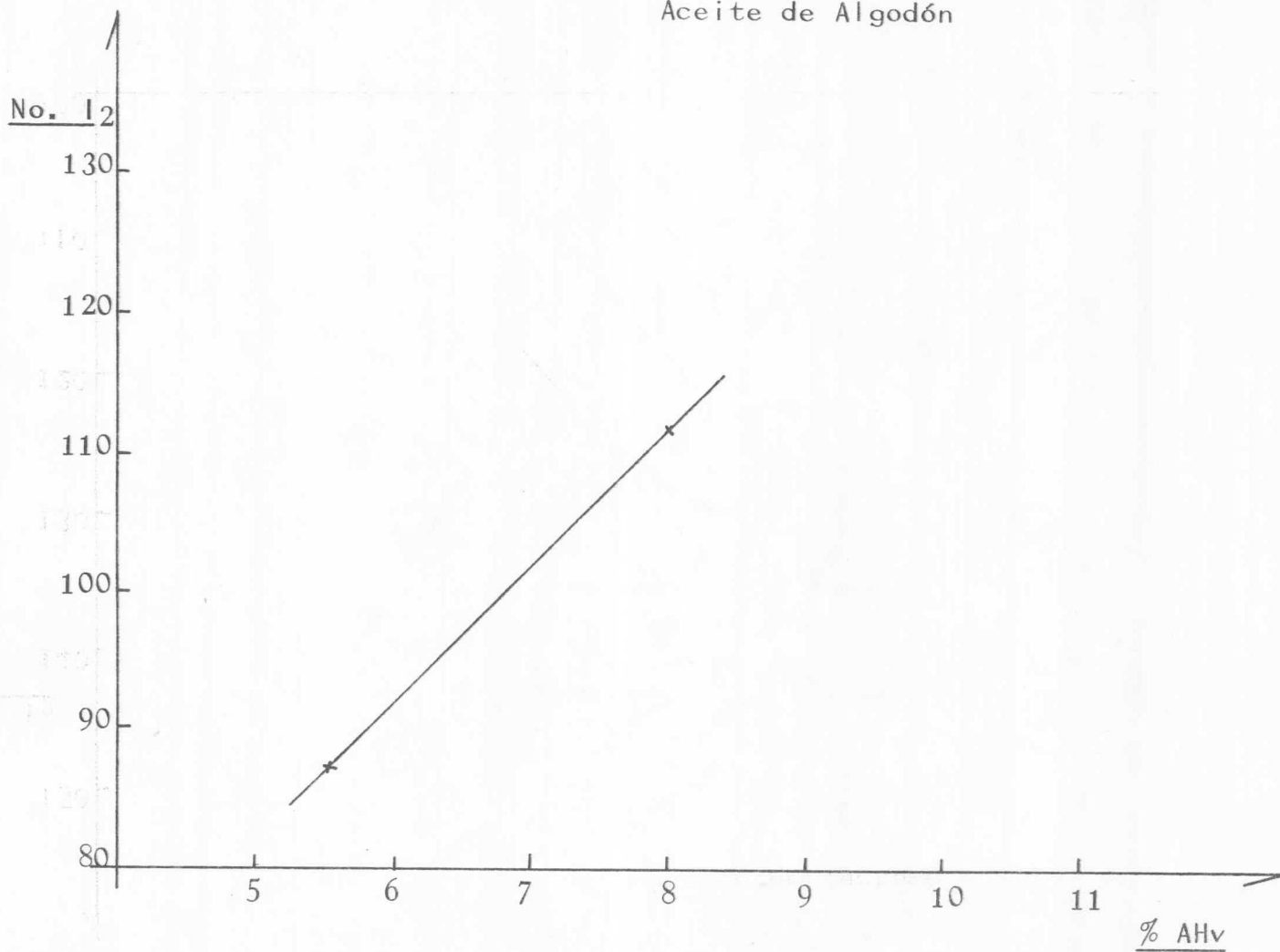
Aceite de Colza



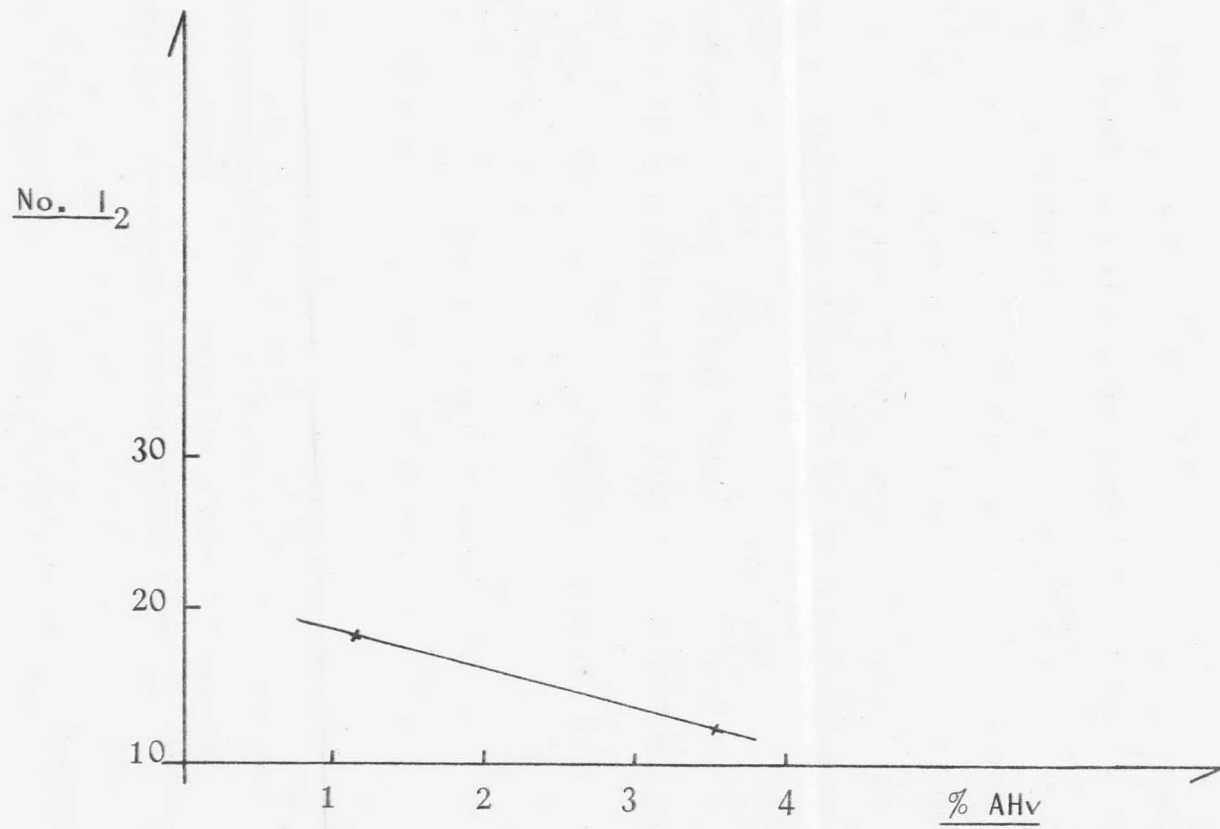
Aceite de Soya



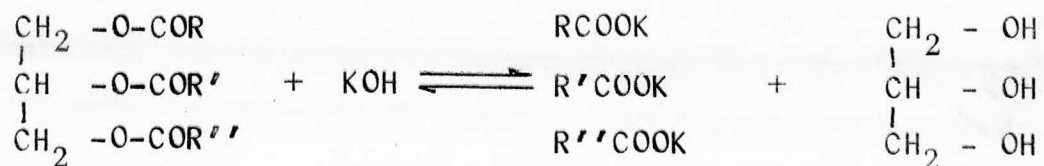
Aceite de Algodón



Aceite de Coco



Índice de Saponificación. Del mismo modo que es importante la determinación del índice de yodo para la caracterización de una grasa, lo es el índice de saponificación que es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar un gramo de aceite ó grasa.



A partir del espectro del éster metílico de cada aceite se puede calcular un índice de saponificación promedio.

Para explicar el procedimiento tomaremos como ejemplo el espectro del éster metílico del aceite de ajonjolí Instituto 71 (pag. 27). Para efectuar este cálculo se supone como único ácido presente en los glicéridos el ácido oleico.

Número de hidrógenos correspondientes a los ácidos = 153

Número de hidrógenos del ácido oleico = 34

$$\frac{153}{34} = 4.5 \text{ ácidos oleicos}$$

1 ácido oleico	----	56 g de KOH	
4.5 " "	----	x	x = 252 g de KOH

Peso molecular del aceite = 910.04

910.04 g	----	252 g de KOH	
1.0 g	----	y	y = 0.2769

Índice de saponificación = 277

En la tabla 7 se reportan los índices de saponificación de cada uno de los aceites, calculados a partir del espectro del éster métilico y los índices de saponificación encontrados en la bibliografía. (Ref. 9). No se pudo realizar la determinación del índice de saponificación de cada aceite por el método tradicional, debido a que no se tenía la cantidad necesaria de materia prima.

TABLA 7.

TABLA 7.

	<u>Indice de Saponificación</u>	
	<u>RMN</u>	<u>Teórico</u>
<u>Ajonjolí</u>		
Canasto	246	
Sesamum	222	
Instituto 15	145	
Instituto 15(2)	194	191
Ciano 27	213	
Ciano 27(2)	271	
Instituto 71(2)	231	
<u>Girasol</u>		
Iregui Ciskos	199	
Peredovik	295	
Inra 6501	221	191
VLIIMK 8931	326	
VMIIMK	252	
Sun Gro	257	
<u>Colza</u>		
Span	278	
Pachuca	275	174
Target	189	
Oro	220	
<u>Cártamo</u>		
284-E-2	132	
273-E-2	209	193
Gila (2)	176	
<u>Algodón</u>		
PSL	253	
<u>Ricino</u>		
Higuerilla	203	253
<u>Coco</u>	231	

Peso molecular. El dato de peso molecular obtenido por Resonancia Magnética Nuclear representa un valor promedio ya que como se dijo en páginas anteriores, los aceites son mezclas de glicéridos. Los pesos moleculares promedios obtenidos a partir de los espectros de los aceites y los calculados con los índices de saponificación reportados en la bibliografía, se presentan en la tabla 8.

Para hacer los cálculos se supone que sólo se encuentra presente ácido oleico. Para fines de cálculo se toma en cuenta que:

1 mol de glicérido necesita 168 g de KOH para esterificarse. El índice de saponificación es el número de mg de KOH que saponifican 1 g de aceite.

Ejemplo:

Aceite de ajonjolí

Índice de saponificación = 191

0.191 g de KOH ---- 1 g de aceite

168 g de KOH ---- x

$$x = \frac{168}{0.191} = 879.58$$

Peso molecular = 879.58

TABLA 8.

TABLA 8.

	<u>RMN</u>	<u>Peso molecular</u>	
		<u>Promedio</u>	<u>Cálculado</u>
<u>Ajonjolí</u>		878	879
Canasto	823		
Sesamum	1014		
Instituto 15	914		
Instituto 15(2)	743		
Ciano 27	870		
Instituto 71	904		
<u>Girasol</u>		901.5	879
Iregui Ciskos	973		
Peredovik	952		
Inra 6501	803		
VMI IMK	878		
<u>Colza</u>		945	965
Span	880		
Pachuca	941		
Target	1016		
<u>Cártamo</u>		921	870
284-E-2	1060		
273-E-2	885		
Gila (2)	819		
<u>Ricino</u>			
Higuerilla	662		664

De lo escrito anteriormente se deduce que la técnica-espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear proporciona un método analítico rápido y eficiente, que aunque no da resultados exactos, estos son reproducibles dentro de los intervalos establecidos por otras técnicas y son de utilidad en la caracterización de un aceite.

La ventaja de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear es la rapidez con la que puede efectuarse el análisis de un aceite (aproximadamente 30 minutos).

Aunque en México en la actualidad esta técnica resulta económicamente incosteable, es de esperarse que este trabajo sirva como base para investigaciones futuras.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bailey, Alton E.
Aceites y Grasas Industriales
Capítulo I
Editorial Reverté, S. A.
Barcelona
MCMLXI
- (2) Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Primera edición en español
UTEHA
México
1962
- (3) Williams A.
Oils, Fats and Fatty foods
Chapter 15
Fourth Edition
J. and A Churchill Ltd.
London
1966
- (4) Jamienson S. George
Vegetable Fats and Oils
Chapter I
Second Edition
Reinhold Publishing Corporation
New York
1943

(5) Tesis
Reyna del Carmen Labastida
Lilia Ofelia Santarriaga
Humberto Ramón Gomez Ruiz
Método de Análisis de Aceites Vegetales Comestibles
Facultad de Química
UNAM
1975

(6) Villavecchia
Química Análitica Aplicada II
Tercera Edición
Editorial Gustavo Gili, S.A.
Barcelona
MCMXLIX

⇒ (7) Villavecchia
Química Análitica Aplicada II
Tercera Edición
Editorial Gustavo Gili, S.A.
Barcelona
MCMXLIX

(8) Sidney, Siggia Ph. D.
Quantitative Organic Analysis via Functional Groups
Second Edition
John Wiley and Sons Inc.
New York
1958

- (9) Woodman
Food Analysis
Chapter V
Fourth Edition
Mc Graw-Hill
New York
1941
- (10) Vogel J. A.
Química Analítica Cuantitativa
Volumen I
Editorial Kapelusz
Buenos Aires
1960
- (11) Laitinen, A. Herbert
Chemical Analysis
Mc Graw-Hill Book Company, Inc.
New York
1960
- (12) Orozco D. Fernando
Análisis Químico Cuantitativo
Novena edición
Editorial Porrúa, S.A.
México
1977

- (13) Addison Ault, Gerald O. Dudek
NMR An Introduction to proton Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy
Holden-Day Inc.
San Francisco
1976
- (14) Roy H. Bible, Jr. Ph. D.
Interpretation of NMR Spectra
Plenum Press
New York
1965
- (15) John R. Dyer
Aplicaciones de espectroscopia de absorción en
compuestos orgánicos.
Editorial Prentice/Hall International
España
(1973)
- (16) Morrison and Boyd
Organic Chemistry
3rd Edition
Allyn and Bacon, Inc.
Boston
1974

- (17) Silverstein, M. Robert
Spectrometric Identification of Organic Compounds
Third Edition
Wiley International Edition
- (18) Pecsok L. Robert and L. Donald Shields
Métodos modernos de análisis químico
Primera edición
Editorial Limusa
México
1977
- (19) Leroy F. Johnson and James N. Schoolery. Determination
of Unsaturation and Average Molecular Weight of Natural
Fats by Nuclear Magnetic Resonance. "Analytical Chemistry"
Vol. 34 No. 9 , 1136-1139 (1962).
- (20) Pedro Joseph-Nathan y Eduardo Díaz T.
Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear
Primera edición
Editorial Limusa-Wiley, S.A.
México
1970