

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**"Método Sencillo y Práctico  
para determinar el Índice de  
Saponificación de Aceites y Grasas"**



**T E S I S**

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

**Q U I M I C O**

PRESENTA EL ALUMNO

**JORGE DE LA PEÑA ARANZUBIA**

MEXICO, D. F.

1949

**1**

**6**

**8**



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.

A mis queridos padres  
Ricardo N. de la Peña  
y  
Concepción A. de de la Peña .

A mis hermanos  
Ricardo, Guillermo, Alicia,  
Concepción y Carmen

A mi novia  
Srita. Laura Elena Moreno

Al Dr. Federico L. Hahn  
con estimación, respeto y agra-  
decimiento, por su valiosa ense-  
ñanza y dirección en el desarrollo  
de este trabajo.

A la casa Madreyfus  
por haberme proporcionado la-  
boratorio y todo el material nece-  
sario para el desarrollo de este  
trabajo.

A mis maestros

A mis amigos y compañeros

A los señores:

Ing. Q. Artemio Almazán P.

Ing. Q. Luis Carlos Rojas

Ing. Q. José Luis Esparza

## SUMARIO

### Capítulo I.

Que es el índice de saponificación.

Los métodos conocidos para determinarlo.

Inconvenientes en los métodos conocidos.

La modificación propuesta.

### Capítulo II.

Como se prepara, como se conserva y como se valora el reactivo (solución de KOH en monoéteres del etilenglicol).

### Capítulo III.

Ensayos, resultados y conclusiones.

Bibliografía.

C A P I T U L O

I

## QUE ES EL INDICE DE SAPONIFICACION

Una de las constantes características para cada aceite es el llamado índice de saponificación, o sea el número de miligramos de KOH que necesita un gramo de aceite para la transformación de los ácidos grasos que contiene, ya sea en forma libre o como ésteres, en jabones, quiere decir en las sales potásicas correspondientes.

Con la variación del peso molecular de los ácidos grasos, que entran en la composición de los diferentes aceites, varía notablemente el índice de saponificación desde 175 en el aceite de colza hasta 250 a 260 en un buen aceite de coco. La determinación en un aceite, del índice de saponificación proporciona por consiguiente, un indicio importante acerca de la individualidad de dicho producto y permite saber con seguridad, si un aceite saponificable ha sido adulterado con un aceite mineral, no saponificable y mucho más barato, operación que desde luego hace bajar proporcionalmente a la adulteración el índice de saponificación.

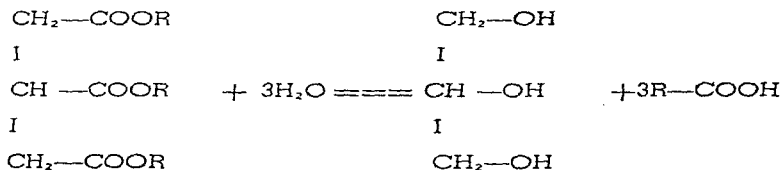
Dada la importancia que tiene esta constante fundamental se han hecho numerosas investigaciones para fijar el método práctico más conveniente para determinarlo; empero como vamos a ver a continuación, hasta hoy no se conoce un método que cumpla con las características deseables de rapidez, sencillez y precisión.

Antes de estudiar el problema experimental es preciso ampliar ligeramente lo que se ha dicho acerca de la definición de índice de saponificación.

La reacción llamada saponificación (o sistemáticamente hidró-

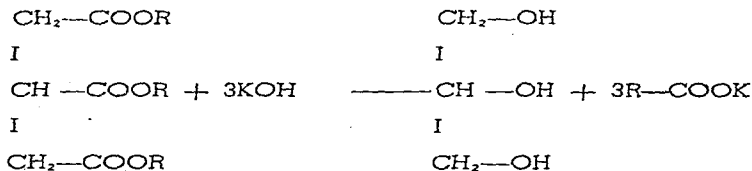


lisis) consiste en el desdoblamiento de un éster reacción que, en el caso de una grasa queda representada por la ecuación del siguiente tipo:



La reacción puede realizarse con agua bajo la acción catalizante de iones H es decir en medio ácido; en este caso la reacción es reversible (como lo indican las flechas).

Cuando en vez de agua se usa solución de KOH (u otra base), al efectuarse la hidrólisis no queda libre el ácido graso, sino reacciona con la potasa dando la sal alcalina del ácido graso (jabón) el cual no reacciona con la glicerina, haciendo así que la reacción no se detenga hasta que toda la grasa se haya desdoblado:



Por lo tanto, el procedimiento para determinar el índice de saponificación consiste a grandes rasgos en lo siguiente:

Una determinada cantidad de aceite se mezcla con un volumen medido de una solución valorada de hidróxido potásico en un solvente que también es un disolvente para los aceites. Esta mezcla se somete a un calentamiento durante un tiempo propio para completar la saponificación (los métodos de la literatura indican 30 a 60 minutos).

El exceso de KOH se retitula con un ácido valorado y así se tiene el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar la totalidad de los ácidos contenidos en un gramo de la grasa.

Como se ha dicho ya y se sobreentiende se pueden usar otras bases en vez de la potasa; ésta tiene la ventaja de que sus jabones son fácilmente solubles, lo que facilita la reacción. Pero es de anotar que, sobre todo en los trabajos antiguos se usó también NaOH y que hay índices o números de saponificación en la literatura expresados en miligramos de NaOH por gramo de grasa.

La forma lógica sería indicar los mval (equivalentes miligramos) de ácido contenido (igual a base gastada) por gramo de grasa, con lo cual se evitaría cualquier ambigüedad.

## LOS METODOS CONOCIDOS PARA DETERMINAR EL INDICE DE SAPONIFICACION

Un estudio de las muchas variantes que se han sugerido para la determinación del índice de saponificación pone de relieve, que todavía no se conoce ningún procedimiento completamente satisfactorio.

Generalmente se sigue todavía usando el método de Köttstorfer, indicado hace más de 65 años (Bibliografía, 1).

Las muestras, aproximadamente de 1.5 a 2.0 g se pesan en matraces de cuello largo de unos 250 ml de capacidad. Se añaden 25 ml de solución alcohólica medio normal de KOH y se hierve a reflujo durante media hora, sin añadir agua. Después de enfriar, se valora el exceso de KOH con solución medio normal acuosa de ácido clorhídrico en presencia de un ml. de solución alcohólica al 1% de fenoltaleína. Este autor aconseja añadir antes de la neutralización con ácidos clorhídrico unos 25 ml de alcohol previamente neutralizado; la adición de mayor cantidad de alcohol tiene por objeto impedir que, con la dilución con agua (proveniente del ácido clorhídrico con que se titula) se hidrolice el jabón produciendo reacción alcalina aun después de haber titulado el exceso de álcali libre. Además es útil para bajar la coloración de la solución hervida, lo que también contribuye a conseguir un viraje más exacto.

En las normas italianas de 1939 (B. 15) se prescribe el uso de azul 6 B (la sal sódica del ácido trifenil-p-rosanilmonosulfónico) en vez de fenoltaleína. También dicen que el refrigerante puede ser sustituido por un tubo (refrigerante de aire) de un metro de largo por un centímetro de diámetro.

Las precauciones que deben observarse para obtener valores correctos, precisa Kolthoff como sigue. (B. 14).

Primeramente aconseja hacer un ensayo en blanco, al mismo tiempo que se hace la determinación, para controlar la normalidad de la lejía calentada; en caso de que ésta no haya sido preparada con el alcohol exento de aldehidos se forman ácidos orgánicos (tanto en su almacenaje como también al hervirla) y el valor de la lejía disminuye.

Así mismo recomienda usar en estas determinaciones, siempre la misma pipeta en la medición de la lejía, porque lo que se adhiere a las paredes de ésta, no es igual para las soluciones acuosas que para las alcohólicas.

Para aceites muy oscuros, recomienda usar como indicador azul de timol en vez de fenoltaleína; es más difícil apreciar el color rojo en un fondo café que el color azul.

También aconseja, cuando se trata de grasas difícilmente saponificables, el uso de lejías que ya tienen un poco de jabón para iniciar más fácilmente la reacción.

Henriques para evitar el oscurecimiento de la solución alcohólica durante la ebullición, recomienda usar el método de saponificación en frío.

Aproximadamente 4 g de grasa se disuelven en 25 ml de éter de petróleo (punto de ebullición no superior a 70°C), se añaden después 25 ml de solución alcohólica normal de KOH. Se tapa el matraz con un tapón de caucho y se deja durante 12 horas a la temperatura de ambiente agitando de cuando en cuando. Después se valora el exceso de álcali con ácido clorhídrico también normal en presencia de fenoltaleína.

Se ha podido comprobar que este método da resultados demasiado bajos debido a que la saponificación no es completa; además de que una demora de 12 horas en el análisis es tolerable solamente en casos excepcionales.

Beythien propone el siguiente método para las grasas difícilmente saponificables y ceras.

La substancia pesada se disuelve en bencina de punto de ebu-

llición elevada y luego se añaden 25 ml de una solución de etilato sódico. (La solución de etilato sódico se prepara de la siguiente manera: se disuelven 11.5 g de sodio metálico en 500 ml de alcohol, rigurosamente absoluto, vertiendo poco a poco los trocitos de sodio y calentando un poco cuando ya no se disuelve en frío. La solución se diluye hasta un litro). Se hierve durante una hora, y después se valora el exceso de etilato con solución medio normal de ácido clorhídrico; como indicador usa fenoltaleína. Durante la valoración debe mantenerse la solución a 80°C para evitar la cristalización del jabón.

Tratándose de grasas difícilmente saponificables y ceras, algunos autores recomiendan la adición a la potasa alcohólica, de disolventes de punto de ebullición elevado.

Schutte por ejemplo usa alcohol isopropílico. (B, 4)

Pardee y Reid, alcohol n-butílico. (B, 5)

Slack y Settle, Alcohol bencílico. (B, 6, 7)

Hubener. También ha propuesto el empleo de tolueno y xileno. (B, 8)

Leaper propone usar éter dietilglicol etílico. (, 9)

Grodmann hierve la pesada en 75 ml de benceno y 25 ml de solución alcohólica normal de KOH. (B, 10)

Winkler, opera con una solución valorada de KOH en alcohol propílico, tratándose únicamente de ceras. (B, 3)

En el método propuesto por Mc. Ilhiney (B, 12) este autor se sirve del desprendimiento de amoníaco al añadir a la solución alcohólica de jabón neutro, cloruro de amonio.

A la muestra pesada en un Erlenmeyer; se añaden 40 ml de alcohol previamente neutralizado y unas gotas de solución alcohólica al 1% de fenoltaleína y se neutraliza, hasta que el viraje rojo se mantenga durante 30 segundos, con solución acuosa medio normal de hidróxido sódico o potásico. Se destila el amoníaco y se recoge en un matraz que contiene solución valorada de ácido clorhídrico. Este método es poco exacto.

## INCONVENIENTES EN LOS METODOS CONOCIDOS

El uso del refrigerante de reflujo que prescriben casi todos los métodos conocidos en la determinación del índice de saponificación de aceites y grasas, para evitar que el solvente se evapore y mantener constantemente la solución del aceite en las condiciones más adecuadas para su reacción con la potasa, se considera como un inconveniente, ya que para mantener el aceite en estas condiciones, podemos hacer variar otras y evitarnos así, el uso de este aparato .(Ver Cap. sig.)

Este inconveniente llega a tener su mayor importancia cuando en un momento dado, es preciso hacer series bastante grandes de estos ensayos y no se cuenta con el equipo necesario.

Aun cuando el refrigerante de agua, se reemplace por el refrigerante de aire, la sola manipulación de éste es ya una molestia, por el cuidado con que hay que trabajar, restando así rapidez a las determinaciones.

Otro inconveniente que se encuentra en la generalidad de los métodos conocidos, es el tiempo de reacción, que tiene como mínimo para todos ellos 30 minutos; así que una reducción de 10 a 20 minutos en este tiempo de reacción, se puede considerar como una gran ventaja, teniendo en cuenta que la urgencia de estas determinaciones son de muchísima importancia en algunos casos.

Estos son los mayores inconvenientes en cuanto se refiere al método más o menos general para esta determinación. En cuanto a los

otros métodos aquí expuestos, podemos decir que el propuesto por Beythien, además de tener los inconvenientes señalados para el método general, agrega la molestia de preparar la solución de etilato sódico que resulta un tanto peligroso, por el manejo del sodio metálico; además de tener que mantener la solución a 80°C durante la retitulación con ácido clorhídrico para evitar la cristalización del jabón.

Como se dijo ya, el método propuesto por Mc. Ilhiney presenta el inconveniente de ser poco exacto, debido probablemente a que la acción del amoníaco sobre los aldehidos, contenidos como impurezas en el alcohol, haga subir la cantidad de ácidos en el problema; además de que el proceso de manipulación en este método presenta mayores inconvenientes, que los señalados para el método general, como la destilación del amoníaco desprendido, equivalente a la cantidad de KOH necesario para neutralizar todos los ácidos contenidos en el aceite.

## LA MODIFICACION PROPUESTA

Esta modificación consiste en la sustitución de la solución valorada de KOH en alcohol etílico, por una solución de KOH en una mezcla de partes iguales de éter monoetílico del estilen glicol (cellosolve) y xileno.

Para evitar el uso del refrigerante de reflujo y hasta del simple tubo de condensación, no es lógico **adicionar** un disolvente de punto de ebullición elevado a la potasa alcohólica, sino **eliminar** el alcohol sustituyéndolo por un disolvente de punto de ebullición elevado y que, al mismo tiempo, disuelva tanto la potasa como las grasas. Ahora bien, como los alcoholes son disolventes de la potasa y los éteres de las grasas, es obvio pensar en aquellos compuestos, hoy fácilmente accesibles, que en la misma molécula reúnen estas dos funciones, la alcohólica y la de éter, a saber los monoéteres del etilenglicol. (compárese la adición del etil-éter del dietilenglicol a la potasa alcohólica).

El éter monoetílico del etilenglicol, conocido en el comercio como cellosolve, es una substancia que tiene un punto de ebullición de 135°C (el producto industrial hierve en México, con cerca de 580 mm de presión atmosférica, de 120° a 125°C) y es ya un buen disolvente de las grasas; el poder de disolver las grasas incrementa todavía agregándose xileno a esta solución (compárese la adición de xileno a la potasa alcohólica); pero la mezcla de cellosolve y xileno tiene ventajas importantes comparada con la de alcohol con xileno. Se sabe que el alcohol se mezcla tan sólo con el xileno ilimitadamente, cuando está completamente anhidro, y esta limitación no existe en el caso del cellosolve; además que es mucho más fácil deshidratar estos solventes de temperatura de ebullición más elevada



que el alcohol. Ya por eso era de esperar que la solución de potasa en cellosolve habría de constituir un reactivo notablemente más propicio que la potasa alcohólica; lo que no era de preveer y que favorece mucho el uso de este reactivo es que, la potasa cáustica, KOH, disuelta en un mínimo de agua, se mezcla perfectamente, formando soluciones transparentes y estables, con mezclas de cellosolve más xileno en las proporciones de 1 + 1 y hasta 1 + 2, y que de estas soluciones cristaliza el carbonato de potasio,  $K_2CO_3$ , impureza inevitable y, en nuestro caso, indeseable del hidróxido. La preparación de una solución de potasa "exenta de  $CO_2$ " se ha facilitado grandemente por esta observación.

Se ha mencionado en el capítulo que antecede que, retitulando el exceso de potasa con una solución acuosa de ácido clorhídrico el punto final puede ser alterado por el fenómeno de la hidrólisis del jabón formado, razón por la cual se ha sugerido agregar, después de haber efectuado la saponificación, un volumen adicional de alcohol para evitar esta hidrólisis. Más sencillo y lógico sería retitular con una solución alcohólica de ácido, de modo que se evita por completo la adición de agua; evidentemente no se ha recurrido a esto, porque, con la volatilidad elevada del alcohol sería difícil que esta solución se conservará sin que cambie su título. Ahora bien, con la volatilidad mucho menor del cellosolve no existe este peligro, y en efecto era posible usar para la retitulación una solución medio normal de ácido acético\* en cellosolve, la que durante **todo el periodo de experimentación** (2 meses) conservó su valor inicial.

La marcha del análisis se hace de la manera siguiente:

Se pesan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml de capacidad, aproximadamente 1 gramo de aceite filtrado y homogeneizado; éste se trata con 10 ml de solución medio normal de KOH, (en la mezcla de cellosolve y xileno), se pone a baño María sin necesidad de refrigerante por espacio de 5, 10 ó 20 minutos según el aceite de que se trate; en seguida se enfría y se retitula el exceso de KOH con una solución medio normal de ácido acético en cellosolve, usando como indicador unas gotas de alfa-naftolftaleína cuando se trata de aceites claros y azul de timol cuando se trata de aceites oscuros.

Sin faltar por supuesto el ensayo en blanco.

---

\* La misma solución se usó para otros ensayos en los que era de evitar la introducción de iones cloro; desde luego, para nuestro fin, se puede usar de igual modo CHI en cellosolve y también  $HNO_3$ .

CAPITULO  
II

## COMO SE PREPARA EL REACTIVO

Para preparar la solución medio normal de KOH en la mezcla de cellosolve más xileno, se requiere que estas sustancias se encuentren en el estado de la mayor pureza posible, ya que cuando no lo están, se tiene el peligro de que la solución tome una coloración parda rojisa. (El xileno industrial contiene sustancias que con la potasa o cualquier otra base producen una coloración parda).

El uso de estos solventes en el estado de la pureza requerida para la preparación de una buena solución de KOH, resultaría un inconveniente para esta determinación, debido a que el costo de estas sustancias es muy alto. Sin embargo existe un procedimiento muy sencillo, que nos proporciona la mezcla de estos solventes en un estado muy puro, a partir de los productos industriales.

Como la potasa cáustica no se disuelve en xileno es algo difícil purificarlo sobre este reactivo que luego retiene las impurezas, pero es fácil practicar esta operación destilando la mezcla de cellosolve más xileno.

Para cada litro de la mezcla que se desea purificar, es suficiente agregar una solución concentrada de KOH (5 g de KOH en 3 ml de agua) y destilar.

Primeramente pasa un líquido lechoso que contiene todo el agua; tan pronto como el líquido escurre perfectamente transparente por el extremo del refrigerante, se recolecta en el recipiente de almacenaje.

El porcentaje de la mezcla se determina ventajosamente, agitando un volumen medido de la substancia destilada, con aproximadamente igual volumen de una solución saturada de  $\text{CaCl}_2$ , la cual disuelve el cellosolve, mientras que el xileno queda formando una capa superficial.

Una vez teniendo las dos substancias puras, ya sea juntas o separadamente, la solución medio normal de KOH, se prepara el siguiente modo.

Pesar cerca de 30 g de KOH, echarlo en un matraz y agregar 15 ml de agua destilada; agitar hasta que se disuelva todo el material, lo que se consigue, en pocos minutos, agregar 500 ml de cellosolve y luego 500 ml de xileno, o bien un litro de la mezcla purificada.

La solución se deja en reposo por espacio de 24 a 48 horas y se filtra.

La solución se puede filtrar en papel filtro común y corriente ya que la potasa cáustica en esta solución no ataca la celulosa.

De esta manera queda una solución de KOH en la mezcla de cellosolve y xileno, completamente clara y exenta de carbonatos que, bajo las precauciones adecuadas, (ver los párrafos siguientes) se conserva en estas condiciones por mucho tiempo.

## COMO SE CONSERVA LA SOLUCION VALORADA DE KOH LIBRE DE CO<sub>2</sub>

Para conservar la solución valorada de KOH libre de CO<sub>2</sub>, nos servimos del aparato ilustrado en las figuras (1) y (2).

Este aparato esta formado, por una bureta automática (B) conectada a un recipiente (A), el cual contiene la solución valorada de KOH; por medio de un soplete (pera de goma P) se inyecta aire del recipiente (C) al recipiente (A) y esta presión hace que la solución suba a la bureta por medio del tubo interior (b).

Para impedir que penetre CO<sub>2</sub> a la bureta que tiene en su extremo superior un globo provisto de un orificio de escape figura (2), se fijó en este globo, mediante cinta adhesiva plástica (p) un tubo de cellophane (h); dentro de él e inmediatamente encima del orificio de la bureta, se encuentra un corcho perforado (c), una capa de algodón (a), una porción de cal sodada (cs) y otra capa de algodón; encima de todo esto a forma de capuchón, una tapa de cellophane (t).

Para eliminar el CO<sub>2</sub> del aire mediante cuya presión se llena la bureta, sirve una torre de cal sodada (T) y un frasco (C).

Por el orificio inferior de la torre se introduce un tubo doblado que va a dar al fondo de ésta, a una solución concentrada de KOH. En la parte estrecha de la torre, se pone una capa de algodón y encima cal sodada casi hasta la boca del recipiente.

La torre (T) esta unida al frasco (C) por medio de un tubo que va hasta el fondo de este recipiente, en donde también hay solución concentrada de KOH.

En los tapones de los frascos (A) y (C), se encuentra otra perforación provista cada una de ellas con un tubo en T; las ramas horizontales de cada uno de los tubos, están unidas por medio de la pera de goma (P) y las otras ramas verticales se unen por medio del circuito (D), provisto de una llave (L1).

Al presionar la pera de goma con la llave (L1) cerrada, el aire pasa del recipiente (C) al recipiente (A), haciendo presión sobre la solución, que con esto sube por el tubo interior de la bureta llenándola.

Cuando la bureta se ha llenado, se abre la llave (L1) del circuito (D) para que el aire pase del recipiente (A), al recipiente (C). De esta manera el aire puro no sale de los frascos (A) y (C) y nos vuelve a servir para las subsiguientes operaciones; necesitando únicamente la entrada de la cantidad de aire indispensable para llenar la bureta.

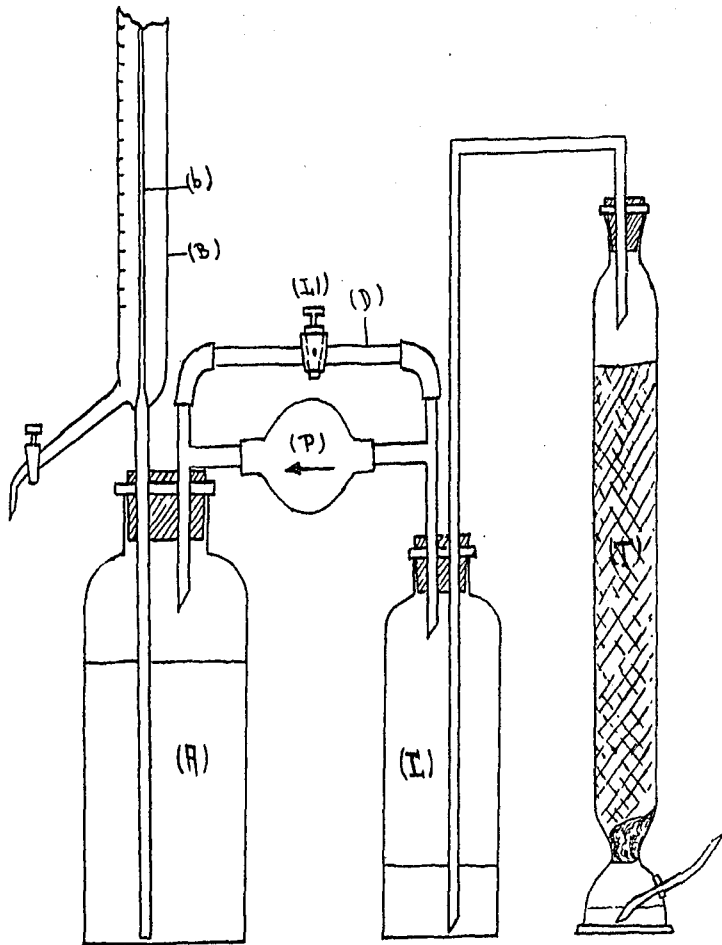


Figura (1)

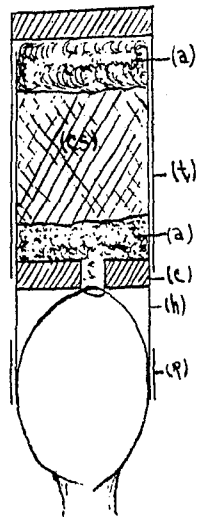


Fig (2)



## VALORACION DE LAS SOLUCIONES USADAS

El ácido acético se controló mediante una solución de NaOH medio normal acuosa, rigurosamente valorada, siguiendo el método de "titulaciones alternantes", cuyos fundamentos son los siguientes. (B, 13).

En vez de medir varias porciones de la substancia con una pipeta y titular éstas (método rutinario), tanto el reactivo como la substancia por titular se introducen en sendas buretas. Se mide un volumen determinado de una de las soluciones, en nuestro caso 20 ml de NaOH, y se titula con la segunda solución; en nuestro caso se gastaron, hasta llegar al vire de la alfa-naftoltaleína, 19.40 ml de ácido acético. (Ensayo la. de la tabla No. 1). En seguida se agrega un pequeño exceso de la segunda solución hasta un valor conveniente (20.00 ml de ácido acético; ensayo lb) y se retitula con la primera (el vire es con 20.50 ml de NaOH). Con esto tenemos la primera "pareja de valores de comparación". Así se sigue, titulando siempre en los ensayos serie *a* la primera solución (NaOH) con la segunda (ácido), y en los ensayos serie *b*, la segunda solución con la primera.

El cociente de los volúmenes gastados en cada una de las titulaciones (20.00 : 19.40; 20.50 : 20.00 etc.) multiplicado con el título de la solución conocida (NaOH 0.5 N) da el factor de la solución desconocida (ácido acético; última columna de la tabla No. 1).

Las ventajas que tiene este procedimiento, comparándole con el rutinario, saltan a la vista. Se han practicado 10 titulaciones, cada



una con un volumen de solución entre 20 y 25 ml y se han gastado, en total, solamente 25 ml de las soluciones en vez de los 200 a 250 que necesitaría el método rutinario. Desde la titulación Ib todos los ensayos requieren muy poco tiempo, ya que se titula solamente el exceso agregado, que es menos que un mililitro.

Se ha eliminado el inconveniente, que se adhiere al titular únicamente la "solución problema" con el "reactivo" de que, para producir el viraje siempre se gastará un exceso muy pequeño del reactivo; con las titulaciones alternantes, también los excesos alternan.

Se puede suponer por consiguiente que el promedio de las diez titulaciones, que se calcula sumando los volúmenes de cada una de las soluciones y formando el cociente, tenga una precisión más elevada.

TABLA No. 1

	ml NaOH 0.5 N.	ml CH <sub>3</sub> COOH	F (CH <sub>3</sub> COOH)
1α	20.00	19.40	0.5155
1b	20.50	20.00	0.5125
2α	21.00	20.40	0.5147
2b	21.60	21.00	0.5143
3α	22.00	21.40	0.5140
3b	22.60	22.00	0.5136
4α	23.00	22.40	0.5133
4b	23.62	23.00	0.5135
5α	24.00	23.40	0.5128
5b	24.62	24.00	0.5129
	222.96	217.00	0.51371 Promedio

$$F (\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{222.96 \times 0.5}{217.00} = 0.5137$$

Teniendo la normalidad del ácido acético en un solvente de la misma especie que el usado para la solución de KOH, se procedió a la valoración de esta solución usando como indicador alfa-naftoltaleína y el mismo procedimiento de titulación anterior.

TABLA No. 2

	ml	ml
	CH <sub>3</sub> COOH 0.5137 N.	KOH
1a	19.75	19.90
1b	20.00	20.20
2a	20.88	21.00
2b	21.00	21.25
3a	21.80	22.00
3b	22.00	22.25
4a	22.73	23.00
4b	23.00	23.25
5a	24.65	25.00
5b	25.00	25.20
	220.76	223.05

$$F (KOH) = \frac{220.76 \times 0.5137}{223.05} = 0.5084$$

También se hizo la valoración de la solución de KOH, empleando como indicador fenoltaleína, para comparar y ver con cual de los dos indicadores, era más conveniente trabajar, tratándose de soluciones no acuosas.

TABLA No. 3

	ml	ml
	CH <sub>3</sub> COOH 0.5137 N.	KOH
1α	20.50	21.00
1b	21.00	21.40
2α	21.55	22.00
2b	22.00	22.50
3α	22.55	23.00
3b	23.00	23.47
4α	23.50	24.00
4b	24.00	24.50
5α	24.50	25.00
5b	25.00	25.52
	227.60	232.39

F (KOH)	227.60	0.5137	0.5031
	=====		
	232.39		

Mediante algunas titulaciones potenciométricas se comprobó que, al punto de equivalencia coincide con el viraje de la alfa-naftol-ftaleína.

Durante todo el tiempo de las experiencias (dos meses), se controló diariamente la equivalencia de las dos soluciones, habiéndose encontrado que no hubo variación alguna.

CAPITULO  
III

## ENSAYOS

Para encontrar y fijar, las condiciones más favorables de la saponificación, se hicieron numerosos ensayos con varios aceites, variando en estos ensayos, por una parte: el tiempo de calentar la mezcla de aceite y KOH, y por otro: el exceso de KOH aplicado, expresado en la relación, entre la cantidad de reactivo que quedó libre después de la saponificación y la cantidad gastada en ésta.

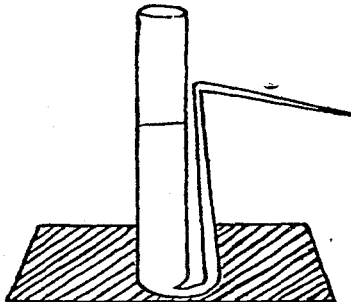
No es por demás describir algunos detalles técnicos que se han usado en estos ensayos, ya que no sólo ayudaron bastante en practicar el gran número de ensayos que se hicieron, sino que pueden ser útiles generalmente en trabajos de esta clase.

Es usual pesar las porciones de aceite en los mismos recipientes en los que se practica la saponificación; con esto se requieren  $2n$  pesadas para  $n$  porciones de aceite, con el inconveniente además de poner recipientes pesados sobre la balanza. Para evitar esto y disminuir el número de pesadas necesarias, se pesaron los aceites mediante buretas de pesada, por "diferencia de pesadas", de modo que se necesitaron solamente  $n + 1$  pesadas para  $n$  porciones de aceite; las buretas de pesada se confeccionaron fácilmente con un tubo de ensayo corriente.

La base de la bureta se introduce en un corcho perforado para poder ponerlo sobre la balanza.

El único inconveniente que presenta este método de pesadas, es en el caso, en el que el aceite presenta partículas sólidas (grasas de elevado punto de fusión) que se sedimentan. Para evitar esto po-

demos recurrir en el método común y corriente a remover el aceite antes de verterlo sobre los recipientes destarados. Esto no es practicable usando las buretas de pesada, pero se puede agregar al aceite que se presenta en estas condiciones, la cantidad necesaria de xileno para que la muestra quede completamente líquida y homogénea.



Se pesa cierta cantidad de aceite en un recipiente apropiado, se agrega xileno pesando nuevamente el recipiente; se mezcla y esta solución de porcentaje conocido en aceite se introduce en la bureta de pesadas. (Ver aceite de algodón).

Como la solución de KOH en cellosolve más xileno 1:1, puede mezclarse con la mitad de su volumen en xileno, sin que se separe la potasa, esta dilución de aceite con xileno no implica ningún inconveniente.

Antes de empezar a exponer los resultados obtenidos en nuestros ensayos, trataremos de describir con algún detalle, la técnica de trabajo que seguiremos para nuestras investigaciones.

Primeramente numeramos los recipientes en donde se va a practicar la saponificación y llenamos la bureta de pesadas con el aceite por analizar, hasta un poco más abajo del tubo de escurrimiento; inmediatamente iniciamos la pesada de las muestras, utilizando para esto una basculita de torsión (forma Roberval), de 5 miligramos de precisión.

Pesada por primera vez la bureta con el aceite, se deja escurrir

sobre el primer recipiente un número determinado de gotas, y se pesa nuevamente la bureta; con este peso de aceite y el número de gotas, nos es fácil variar sistemáticamente las demás cantidades de aceite por pesar.

Una vez teniendo las cantidades de aceite requeridas en los recipientes numerados, se agrega a cada uno de ellos la cantidad necesaria de solución de KOH (10 a 20 ml) y se pone a cada uno de ellos, un anillo de plomo en el cuello, para evitar que se volteen en el baño María.

Después de un tiempo de calentamiento determinado se sacan los recipientes, se enfrían y se retitula el exceso de KOH con ácido acético.

### CALCULO DE ERRORES INEVITABLES

Ya se dijo que la balanza usada para pesar las muestras de aceite en estas determinaciones, tiene un límite de sensibilidad de más o menos 5 miligramos.

En la titulación, por apreciación del viraje, podemos tener como error inevitable una gota, o sean 0.02 ml

$$\begin{aligned} \text{Error en la Pesada: } 5 \text{ mg} &= 0.5\% / \text{g} \text{ pesados} \\ \text{Error en la Titulación} &= 0.02 \text{ ml} = 2.0\% / \text{ml} \text{ gastados.} \\ \text{Pesada} &= s \text{ g} \\ \text{Volumen} &= v \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\text{Error posible} = \frac{0.5}{s} + \frac{2}{v}$$

Por ejemplo (ensayo No. 7 del aceite de algodón)

$$s = 1.5 \text{ g}$$

$$v = 6.6 \text{ ml}$$

$$\text{Error inevitable} = 0.3 + 0.3 = 0.6\%$$

### ACEITE DE ALGODON

Se pesaron:

Aceite de algodón 42.70 g

Xileno 27.20 g

Total 69.90 g

61.08% de aceite.

Ensayo en blanco 10 ml. de KOH=9.8 ml CH<sub>3</sub>COOH 0.5137 N.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
	g mezcla A-X	g aceite	Tiempo	ml CH <sub>3</sub> COOH retitulación	ml CH <sub>3</sub> COOH reemplazados	exceso KOH %	I.S.	Error %
1)	1.970	1.2023	10	1.65	8.15	20	195	— 1.0
2)	1.820	1.1116	10	2.20	7.60	29	196	— 0.50
33	1.740	1.0630	10	2.50	7.30	34	197	— 0.0
4)	1.725	1.0536	10	2.60	7.20	36	196	— 0.50
		4.4305			30.25		196	0.50
5)	1.635	0.9986	10	2.90	6.90	42	198	— 0.50
6)	1.615	0.9864	10	3.00	6.80	44	198.5	— 0.75
7)	1.595	0.9740	10	3.15	6.65	47	196.5	— 0.25
8)	1.540	0.9406	10	3.25	6.55	50	200	— 1.50
9)	3.865	2.3605	10	8.50	16.05	53	197	— 0.0
10)	1.377	0.8410	10	4.03	5.77	70	195.5	— 0.75
11)	2.800	1.7110	10	12.97	11.58	112	197	— 0.0
12)	2.735	1.6700	10	13.13	11.42	115	197	— 0.0
13)	0.980	0.5986	10	5.70	4.10	139	197	— 0.0
14)	2.020	1.2330	10	16.15	8.40	192	196	— 0.50
15)	1.220	0.7446	10	19.50	5.05	386	197	— 0.0
		13.0583			87.27		197	0.40

Ensayos (9, 11, 12, 14 y 15) 25 ml KOH=24.55 ml CH<sub>3</sub>COOH 0.5137 N.

De los análisis anteriores se deduce que:

10 minutos de calentamiento son suficientes para la saponificación de este aceite, teniendo un exceso de KOH de 40%, y además que un exceso de 400% no perjudica en nada el resultado de los análisis.



Para evitarnos en lo siguiente, la molestia de poner en cada lista de ensayos los encabezados de cada columna, los hemos sustituido por letras, quedando de la siguiente manera:

- (a) g mezcla aceite más xileno, en caso dado.
- (b) g aceite.
- (c) Tiempo de calentamiento.
- (d) ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  empleados en la retitulación.
- (e) ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  reemplazados en la reacción.
- (f) Exceso de KOH expresado en por ciento.
- (g) Índice de saponificación.
- (h) Error % en el análisis.

### ACEITE DE MANITAS

Tiempo de calentamiento 10 y 20 minutos con variación creciente del exceso de KOH.

Ensayo en blanco 10 ml de KOH = 9.8 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5137 N

	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
1)	1.198	10	1.71	8.09	21	194.0	— 1.0
2)	1.120	10	2.20	7.60	29	195.0	— 0.5
	<hr/>			<hr/>		<hr/>	<hr/>
	2.318			15.69		194.5	0.75
3)	1.405	20	0.45	9.35	4.8	191.5	— 2.25
4)	1.340	20	0.68	9.10	18.5	195	— 0.50
5)	1.180	20	1.76	8.04	22	196	— 0.0
6)	1.180	20	1.75	8.05	22	196.5	— 0.25
	<hr/>			<hr/>		<hr/>	<hr/>
	3.700			25.19		196.0	0.38

Para el promedio de estos últimos cuatro ensayos no se tomó en cuenta el ensayo No. 3 por estar demasiado bajo.

Para este aceite, según puede verse en la lista de los ensayos anteriores:

10 minutos de calentamiento son suficientes si se tiene un exceso de KOH mayor de 30%, y 20 minutos si el exceso es mayor de 20%.

## ACEITE DE PESCADO

Tiempo de calentamiento 10 y 20 minutos, con variación creciente de KOH.

Ensayo en blanco 10 ml KOH = 9.8 ml CH<sub>3</sub>COOH 0.5 N.

	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)		(h)
1)	1.235	10	1.37	8.43	16	196.5	—	1.0
2)	1.215	10	1.50	8.70	18	196.5	—	1.0
3)	1.125	10	2.12	7.68	28	196.5	—	1.0
	<hr/>			<hr/>				<hr/>
	3.575			24.81		196.5		1.0
4)	0.945	10	3.27	<del>6.53</del>	51	199	—	0.25
5)	1.255	20	1.13	8.67	13	199	—	0.25
6)	1.205	20	1.55	8.25	19	197	—	0.75
7)	1.155	20	1.80	8.00	22	199	—	0.25
8)	1.030	20	2.70	7.10	38	198	—	0.0
	<hr/>			<hr/>				<hr/>
	5.590			38.55		198.5		0.30

Aparentemente, excesos hasta el 30% de KOH no son suficientes para seguir una saponificación completa con 10 minutos de calentamiento, mientras con un 50% de exceso este tiempo ya es adecuado. El promedio se calculó por esta razón incluyendo los ensayos No. 4 a 8.

De los análisis anteriores sacamos las siguientes conclusiones:

10 minutos de calentamiento son suficientes si se tiene un exceso de KOH mayor de 50%, ó 20 minutos con un exceso aun menor de 20%.

Tiempo de calentamiento 5 minutos con variación creciente de KOH.

Ensayo en blanco 20 ml KOH = 19.6 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5137 N

	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
1)	1.360	5	10.5	9.1	115	192.5	— 2.75
2)	1.325	5	10.6	9.0	118	195.0	— 1.50
3)	2.595	5	21.5	17.7	120	196.5	— 0.75
4)	1.280	5	11.0	8.6	128	193.0	— 2.50
5)	0.920	5	13.4	6.2	216	194.0	— 2.00
6)	0.750	5	14.5	5.1	284	195.5	— 1.75
7)	0.890	5	13.6	6.0	185	194.0	— 2.00
	<u>9.120</u>			<u>61.7</u>		<u>194.6</u>	<u>1.90</u>

En la tabla anterior:

5 minutos de calentamiento no son suficientes para efectuar una saponificación completa, aun cuando se tenga un exceso de KOH mayor de 100%. Este índice de saponificación es menor que el valor original aproximadamente 2%.

### ACEITE DE COCO

Tiempo de calentamiento 5, 10 y 20 minutos, con variación creciente de KOH.

Ensayo en blanco 10 ml KOH = 9.8 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5 N.

Ensayos 7 y 8. 20 ml KOH = 19.6 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5 N.

	(b)	(c)	(d)	(f)	(g)	(h)
1)	0.780	5	2.80	7.0	40	252 — 1.6
2)	0.620	5	4.15	5.65	73	254 — 0.8
	<u>1.400</u>			<u>12.65</u>		<u>253</u> — 1.2
3)	1.115	10	0.30	9.50	3	239 — 6.8
4)	1.035	10	0.65	9.15	7	248 — 3.2
5)	1.010	10	1.56	9.22	17	255 — 0.4
6)	0.635	10	4.05	5.75	70	254 — 0.8

	(b)	(c)	(d)	(f)	(g)		(h)
7)	1.250	10	8.15	11.45	71	257	— 0.4
8)	0.625	10	4.08	5.72	71	257	— 0.4
9)	0.610	10	4.23	5.57	76	256	— 0.0
10)	1.195	10	8.72	10.88	80	255	— 0.4
11)	0.575	10	4.52	5.28	86	258	— 0.8
	<u>4.890</u>			<u>44.65</u>		<u>256</u>	<u>0.4</u>
12)	0.970	20	0.92	8.88	10	256	— 0.0
13)	0.850	20	2.08	7.72	27	255	— 0.4
14)	0.625	20	4.08	5.72	71	257	— 0.4
15)	0.620	20	4.10	5.70	72	258	— 0.8
16)	0.610	20	4.20	5.60	75	257	— 0.4
	<u>3.675</u>			<u>33.62</u>		<u>256.2</u>	<u>0.4</u>

Los ensayos 3 y 4 no se tomaron en cuenta para el promedio por ser muy bajos y estar fuera del límite correcto; evidentemente estos excesos muy pequeños de KOH no conducen a la saponificación completa.

Como conclusiones de los ensayos anteriores tenemos que:

5 minutos de calentar con un exceso de KOH mayor de 70% son suficientes para una buena saponificación.

10 minutos de calentamiento son suficientes con un exceso de KOH mayor de 20%, y 20 minutos con un exceso mayor de 10%.

### SEBO

Para tener una muestra líquida del sebo, y facilitar su pesada, se preparó la siguiente mezcla:

Sebo	23.620 g
Xileno	12.000 g
66.33% de sebo	<u>35.620 g</u>

Ensayo en blanco 10 ml KOH = 9.78 ml CH<sub>3</sub>COOH 0.5 N.

Ensayos 3 y 4 15 ml KOH = 14.65 ml CH<sub>3</sub>COOH 0.5 N.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
1)	1.910	1.267	10	1.07	8.73	12	193.5	— 2.25
2)	1.830	1.214	10	1.37	8.43	16	195.0	— 1.50
3)	2.715	1.801	10	2.15	12.50	17	195.0	— 1.50
4)	2.500	1.658	10	3.10	11.55	27	195.5	— 1.25
5)	1.520	1.008	10	2.75	7.05	39	196.0	— 1.00
6)	1.435	0.952	10	3.05	6.75	45	199.0	— 0.50
7)	1.240	0.822	10	3.97	5.83	68	199.0	— 0.50
8)	1.225	0.813	10	4.00	5.80	69	200.0	— 1.00
		<hr/>			<hr/>		<hr/>	<hr/>
		9.535			66.64		195.7	1.20
9)	7.765	1.170	20	1.53	8.25	19	198	— 0.0
10)	1.640	1.087	20	2.10	7.68	27	198	— 0.0
11)	1.000	0.663	20	5.08	4.70	124	199	— 0.5
12)	0.900	0.597	20	5.35	4.25	130	200	— 1.0
		<hr/>			<hr/>		<hr/>	<hr/>
		3.517			24.88		198.1	0.4

Conclusiones para la tabla anterior:

10 minutos de calentamiento son suficientes para la saponificación completa con un exceso de KOH de 50%, y 20 minutos con un exceso de 20%.

## CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos, en los análisis hechos durante el desarrollo de este trabajo, podemos establecer que:

10 minutos de calentamiento a baño María, son suficientes para efectuar la saponificación completa de un aceite, si el exceso de KOH utilizado es de 100%, y 20 minutos de calentamiento en caso de que el exceso de KOH sea de 20%.

Para trabajos de mucha urgencia 5 minutos de calentamiento y un exceso de KOH mayor de 100%, bastarán para obtener resultados un poco menores que el real. (Hasta un 2%).

En cuanto al material usado para estas determinaciones, se puede decir que es de lo más usual en cualquier laboratorio de análisis químicos.

El único inconveniente que encontramos en el método, es el aparato utilizado para conservar la solución valorada de KOH, libre de  $\text{CO}_2$ , que no representa ningún gran desembolso para laboratorios en donde se hacen estas determinaciones.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Koettstorfer. Zeitschr. F. anal. Chem. **18**, 199 (1879); **21**, 1934 (1882)
- 2) Henriques. Z. ang. Chem. 721 (1891)
- 3) Winkler. Z. ang. Chem. **24**, 636 (1911)
- 4) Schuette. Journ. Ind. Eng. Chem. **18**, 1242 (1926)
- 5) Pardee y Reid. Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 129 (1920)
- 6) Slack. Z. Ang. Chem. **29**, 463 (1916)
- 7) Settle. Chem. Analyst. **18**, 7 (1929)
- 8) Hubener. Apothker. Ztg. **27**, 246 (1912)
- 9) Leaper. Ref. Chem. Zentral. **I**, 149 (1934)
- 10) Grodman. Chem. Analyst. **25**, 81 (1936)
- 11) Beythien. Pharm. Zentral. **38**, 850 (1897)
- 12) Mc. Ihiney. Journ. Amer. Chem. Soc. 498 (1894)
- 13) F. L. Hahn. Mikrochimica Acta. **3**, 7 (1938)
- 14) Kolthoff. I. M. Die Massanalyse (El análisis volumétrico). 1931 Berlin. Ed. Julius Springer.
- 15) Daniel Mangrané. Progresos en la Química de los aceites, grasas y derivados industriales. 264 (1944)
- 16) A. F. Holleman Tratado de Química Orgánica. Tercera edición. 125 (1930)