

14

1943

675 (1943)

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

ACEITE DE
CACAHUANANCHE

TESIS

PRESENTADA POR LA SRITA.
MARIA LUZ CALOCA
PARA OBTENER SU TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

GUADALAJARA, JAL.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

14

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ACEITE DE CACAHUANANCHE

TESIS

PRESENTADA POR LA SRITA.

MARIA LUZ CALOCA

PARA OBTENER SU TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

GUADALAJARA, JAL.

*Con todo cariño
a mis padres*

A mi Abuelita

A mis hermanos

A Soledad

*Con respeto y estimación,
al Director de la Facultad
Ing. Alberto Lancaster Jones*

A mis maestros

CACAHUANANCHE

Cacahuananche.— (Línea arbórea). Familia de las rosáceas.

La palabra cacahuananche se deriva de raíces del idioma mexicano que significa: cacahua, cacao, nantli, madre y tzintli expresión de diminutivo; madrecita del cacao.

GENERALIDADES:— El cacahuananche es un árbol silvestre, bastante corpulento, muy ramificado, caracterizándose por su basto follaje, la forma oval de sus hojas, la consistencia coriacea de las mismas y su altura, que llega a los doce metros y más.

BOTANICA.— Las hojas son de consistencia coriácea, alternas simples ovado-oblongas, obtusas o escotadas en el vértice, de márgenes íntegros; superiormente lampiñas, inferiormente con leve vello blanco y realizada la red de nervios secundarios; de 10 a 12 centímetros de largo y 7 a 9 de ancho; peciolo corto llevando dos glándulas a la altura de la base de la hoja; estípulas aleznadas, las más veces caducas. Flores pequeñísimas, de dos milímetros, sentadas tribracteoladas, reunidas en glmérulos, llevadas por panoñas terminales. Cáliz persistente, ínfero de tubo globoso, urceolado, con cinco lóbulos pequeños; imbricados y coriáceos. Pétalos cinco, obovales levemente hispídos, amarillentos. Estambres de 8 a 10, breves, monodelfos desiguales, vellosos, incluso incertados en la garganta del cáliz y llevando anteras brevisimas. Ovario en el fondo del cáliz globoso unilocular, estilo aleznado y velludo.

Fruto.— Es pequeño, de 15 a 20 milímetros de largo y se va ensanchando a medida que se aleja de su inserción. Cuando pequeño, es de un color verde intenso, periforme, alar-

gada. Es una drupa, solamente que los pajaros, en su madurez comen el epicarpio, que es de color verde y el mesocarpio, dejando solamente el endocarpio, que es de consistencia leñosa, color café. Dentro del endocarpio se encuentra la almendra o semilla, que ocupa todo el espacio que dejan entre si las paredes. La almendra es de consistencia carnosa, conteniendo un porcentaje variable de aceite.

La madera es durable y útil en construcciones. Se sabe que también contiene grasa.

LOCALIZACION. — El cacahuanancho es una planta silvestre que se encuentra en un 90% de los casos, cerca de los arroyos y ríos, es decir en lugares donde existe la humedad. En muy contadas ocasiones se le puede encontrar en partes alejadas de corrientes fluviales y depósitos de agua. El cacahuanancho existe más abundantemente en las regiones bajas; se desarrolla con mucho vigor principalmente en Guerrero, Morelos, Michoacán.

PRODUCCION.— Es muy difícil poder hacer una estimación real de la cosecha, por los siguientes motivos; siendo una planta silvestre el área donde están localizados los árboles es muy dispersa, influyendo también, que el producto lo recogen los ejidatarios y gente del campo, lo que hace que no se pueda precisar a ciencia cierta la producción de cada árbol, pero se estima que cada planta alcance a dar de 90 a 100 kilos.

Esta planta fué muy destruida, por utilizarse la madera como leña, pero actualmente se ha procurado conservar los árboles existentes, debido al valor comercial que tiene el fruto.

Son muy variados los datos proporcionados sobre la edad del árbol a la cual empieza su primer periodo de producción. Es de esencial importancia conocer con exactitud este dato, ya que sabiéndolo podría deducirse si es factible que se hiciera una explotación racional de este producto.

La cosecha se levanta en los meses de marzo y abril.

UTILIZACION — El fruto llamado vulgarmente "bola" se usa para la extracción de aceite.

Como cosa curiosa perfectamente cierta, proporcionada por diversas fuentes de información, es el hecho de que la pasta resultante de la molienda de la almendra de cacahuananche, si se deja a la intemperie por largo tiempo, se incendia espontáneamente.

El cacahuananche se conoce además con los siguientes nombres: cacahuanche, cocahuanantzin, quirindal (Mich); topostle, palo de fraile (Oax). cacao volador (Tab.).

ACEITE, GENERALIDADES

El aceite de cacahuananche, presenta aspecto variable según los métodos de extracción; obtenido por presión es de color verde blanquecino, sucio, si ha sido separado de la cáscara, si no es de color verdoso; lo mismo sucede si el fruto no está bien maduro.

El aceite obtenido tratando las semillas con disolventes es de color amarillo verdoso claro.

Se enrancia con mucha facilidad al contacto del aire, siendo entonces su olor repugnante sobre todo cuando ha obtenido por presión.

Este aceite es poco soluble en el alcohol, se disuelve muy bien en el éter, bencina y tetracloruro de carbono.

Funde de 34 a 38º C. Calentándolo a alta temperatura, toma color verde obscuro y empieza a emitir vapores de reacción ácida y olor fuerte y penetrante. Calentándolo a temperatura mayor de 180º, se espesa obscureciéndose, en este estado es casi insoluble en el éter.

El aceite sobre el cual hice más prácticas procede de las Fábricas de Chávez, Coah.

La primera muestra recibida era de color verde blanquecino, muy espeso, de aspecto granuloso, presentaba en la superficie una capa de color más claro que parecía estar formada por impurezas sólidas. Calenté en baño maría a temperatura de 80º C. para fundirlo y lo que me parecía impurezas, no era sino porciones de aceite solidificado que por el calentamiento se fundieron formando una masa homogénea de aceite. Filtré en caliente sobre una tela. El calentamiento lo hice al contacto del aire.

Al día siguiente la capa de aceite solidificado fué ma-

yor; calenté de nuevo, volviendo a aumentar la capa de aceite sólido. Esta capa tenía color amarillo, claro, un poco verdoso, completamente sólido de aspecto esponjoso un poco elástica, semejante a una bola de hule. Este aceite profundamente alterado por los calentamientos, no pudo ser utilizado para hacer ninguna determinación.

El aceite de la segunda muestra recibida, era de color verde amarillento claro, muy espeso pero sin capa solidificada en la parte superior es decir homogénea. Con este aceite hice todas mis determinaciones. Sin embargo este aceite con el frío (pues lo recibí en diciembre) cambió de aspecto tomando color verde blanquecino opaco, pero sin solidificarse. Este aceite por calentamiento a 60° C. vuelve a tomar su color primitivo, pero después de enfriamiento y transcurrido poco tiempo se hace de nuevo opalescente.

Al cabo de unos dos meses se separa en dos capas siendo la superior más fluida y de color verde amarillento y completamente transparente.

DETERMINACION DE ACEITE EN LA SEMILLA

En análisis, es de capital importancia la toma de la muestra, pues ésta ha de representar en cuanto sea posible a todo el producto.

La semilla con la cual hice mis investigaciones era en su mayor parte verde, encontrándose también semillas secas.

Para tomar la muestra seguí el método de los cuarterones, revolví la semilla extendiéndola después, luego dividí en cuatro partes tomando las secciones opuestas. Seguí extendiendo y dividiendo la semilla hasta obtener una muestra.

En la semilla hice las siguientes determinaciones:

Humedad y % de aceite en la semilla con cáscara.

La humedad se determina por diferencia de pesadas entre la semilla fresca y la semilla desecada hasta peso constante.

Peso del posafiltro más semillas sin secar	15.8748	grs.
Peso del pesafiltro solo	10.7328	..
Peso de la semilla sin secar sola	5.1420	..

Metí el posafiltro con la semilla en la estufa a una temperatura de 100 a 110° C. A las dos horas de calentamiento continuo, lo saqué, lo dejé enfriar en desecador con sulfúrico y pesé. Hubo cambio sensible de peso. Volví a calentar hasta que la diferencia entre dos pesadas fué menor de 1 miligramo. Este peso es:

Peso del pesafiltro con semilla desecada 15.3528.

Con los datos anteriores se calcula la humedad 11.3%

Determinación de aceite en semilla con cáscara.

Esta semilla desecada la molí cuidadosamente en un morterito de vidrio. La semilla triturada la puse en un cucurucho de papel filtro sometiéndolo luego a la extracción del aceite en el Soxlet, usando éter como disolvente. Este mortero lo lavé varias veces con éter con el fin de disolver el aceite que había quedado en él; este éter lo puse también en el Soxlet.

Dejé el cucurucho en contacto del éter por espacio de 14 horas, una vez transcurridas, conecté el aparato que estuvo sifonando hasta que una gota del éter condensado en el refrigerante del aparato, puesta sobre un vidrio de reloj no dejó residuo por evaporación. Calenté a baño maría la solución de aceite en el éter para evaporar este último, después desequé en la estufa a 100-110° C. hasta peso constante.

Datos:

Aceite	0.2944
Peso de la semilla	4.62
Peso del balón vacío a 100°	49.921
Peso del balón con aceite	50.9781
% de aceite contenido en la semilla	22.88%

2a. práctica.— Siguiendo el método anterior.

Determinación de humedad. Peso del pesafiltro con semilla	21.7759
Peso del pesafiltro solo	18.9145
Peso de la semilla sola	2.5670
Peso del pesafiltro con semilla desecada	21.4815
Humedad	11.47%

Determinación de aceite:

Aceite	0.5719
Peso de la semilla desecada	2.5670
Peso del balón secado a 100° vacío	31.8178
Peso del balón más aceite	32.3897
% de aceite contenido en la semilla	22.28%

DETERMINACION DE HUMEDAD Y ACEITE EN LA SEMILLA SIN CASCARA

Para determinar la humedad de la semilla sin cáscara seguí el sistema anterior sin modificaciones.

Peso del pesafiltro solo	75.9340
Peso del pesafiltro con semilla sin secar	20.4923
Peso del pesafiltro con semilla desecada	20.2880
Cantidad de H ₂ O como humedad	0.2043
HUMEDAD	4.69%

Determinación de aceite. Extracción del aceite contenido en la semilla seca, en el Soxlet con éter como disolvente.

Peso de la semilla	4.3540
Peso del vaso desecado a 100° C.	30.1212
Peso del vaso con aceite	32.7852
% aceite contenido en la semilla	61.18%

2a. práctica.— Esta prueba, en lugar de pasar a un vaso el éter con el aceite resultante de la extracción, lo dejé en el balón del aparato, desequé a peso constante, los resultados fueron:

Peso del pesafiltro con semilla sin secar	20.64
Peso del pesafiltro con semilla seca	20.43
Peso del pesafiltro solo	15.936
HUMEDAD	4.67%
Peso de la semilla seca	4.494
Peso del balón vacío y seco	49.9430
Peso del balón con aceite	52.7451
% de aceite contenido en la semilla	62.36%

Para llegar a los resultados expuestos, tuve que hacer muchas prácticas.

ANALISIS DEL ACEITE

DETERMINACION DE SUBSTANCIA GRASA TOTAL

Desequé en un crisol 4.2603 grs. de aceite, junto con arena silícea gruesa previamente lavada y calcinada; una vez secas las introduje en el cucurucho de papel filtro en el Soxlet; usé como disolvente bencina. Sifonó por espacio de 8 horas, el producto de la destilación lo cambié en un vaso tarado. Lo puse a baño maría hasta evaporación completa de la bencina y después en la estufa a 100-105° C. hasta peso constante.

Datos:

Peso del aceite antes de secar	4.2603
Peso del aceite desecado	4.0136
HUMEDAD	6.17%
Peso del vaso vacío y seco	31.8162
Peso del caso con aceite	35.5292
Aceite	92.51%

La suma de esta cantidad con la humedad, y restando de 100 de la cantidad de impurezas extrañas (no grasa) que en caso sería:

92.51	100.00
6.17	98.68
<hr/>	<hr/>
98.68	1.32

IMPUREZAS EXTRAÑAS 0.63%

Esta cantidad puede determinarse por otro método.

Pesé 3.4331 grs. de aceite, lo disolví en bencina, calenté a baño maría durante 15 minutos, filtré sobre un filtro tarado y desecado a 100-105° C. Lavé varias veces el filtro con bencina para quitar el aceite que había quedado en él.

Desequé a 100-105° C. el filtro con su contenido hasta peso constante. Del aumento del peso del filtro se deducen las impurezas (no grasa).

Peso del filtro vacío	0.5076
Peso del filtro con residuo	0.5262
IMPUREZAS	0.56%

DETERMINACION DE ACIDEZ

Se entiende por número de acidez el número de miligramo de KOH (o NaOH) necesarios para saturar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de substancia dada.

Práctica de la operación:

En un vaso de precipitados pesé unos gramos de aceite, agregué 60 c.c. de alcohol neutro como indicador fenoltaleína. Como el aceite es poco soluble en el alcohol con el cual toma aspecto lechoso, añadí éster en cantidad suficiente para disolverlo, antes de agregar el éter calenté la solución alcohólica a baño maría hasta que empezó a hervir.

Usé como indicador fenoltaleína.

Esta práctica la hice con tres determinaciones, siendo los resultados como sigue:

1a.— Peso del aceite	2.4887
Cc. de NaOH gastados	1.65
Factor de NaOH	1.1726

Sabiendo que 1 c.c. de solución de NaOH décimormal contiene 0.0040 grs. de NaOH. Tenemos que el número de

miligramos de NaOH necesarios para neutralizar 1 gramo de sustancia grasa serán:

$$\begin{array}{rcl}
 1 & \text{---} & 0.0040 \\
 1.93 & \text{---} & x \quad x = 0.00772 \\
 \hline
 & & 0.00772 \quad \text{---} \quad 2.4887 \\
 & & x \quad \text{---} \quad 1.000 \\
 \hline
 \end{array}$$

La incógnita de la segunda regla de tres de los gramos de NaOH necesarios para 1 gramo de aceite. Expresando el resultado en miligramos de sosa.

$$\begin{array}{rcl}
 & & x = 3.10 \\
 \text{En ácido oleico} & & 2.19\%
 \end{array}$$

Nota.— El dato 1.93 se refiere al número de centímetros cúbicos de NaOH empleados en la neutralización del aceite multiplicados por su factor.

2a.— Peso del aceite = 5.450

C.c. empleados en la neutralización multiplicados por su factor = 4.22 c.c.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Miligramos de NaOH} & & = 3.69 \\
 \text{En ácido oleico} & & 2.183\%
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 3a.—\text{Peso del aceite} & = & 2.145 \\
 \text{C.c. de NaOH} & = & 1.75 \text{ (ya mult., por su fac.)} \\
 \text{Miligramos de NaOH} & = & 2.28 \\
 \text{En ácido oleico} & = & 2.21\%
 \end{array}$$

Del número de acidez así obtenido se puede deducir también el % de ácidos libres contenidos en una grasa, valor que se acostumbra expresar en ácido oleico, cuyo peso molecular es 292 (correspondiente a 40 de NaOH).

Para obtener directamente de los c.c. de NaOH empleados, el ácido oleico, se hace uso de la fórmula:

$$X = \frac{n \times 0.0282 \times 100}{P}$$

- n = c.c. de NaOH décinormal empleados.
X = ácido oleico por 100 de substancia.
P = peso de la substancia.

NUMERO DE YODO

INDICE DE YODO RELATIVO EXTERNO. —INDICE DE YODO

Por número de yodo se entiende la cantidad de yodo en gramos que puede ser fijada por 100 grs. d e substancia grasa.

Método de Hübl.— Reactivos:

- 1.—Solución de yodo. Se prepara disolviendo 25 grs. de yodo en 500 c.c. de alcohol de 95° purísimo.
En otros 500 c.c. de alcohol, también de 95° se disuelven 30 grs. de cloruro mercúrico y se filtra.
Los dos líquidos se conservan separados en botellas bien cerradas y en un sitio obscuro.
Se mezclan volúmenes iguales, en cantidad necesario para los ensayos que se han de practicar, 48 horas antes de emplearlos.
- 2.—Solución de yoduro de potasio. Se disuelven 10 grs. en 100 c.c. de agua destilada.
- 3.—Solución de almidón (reactivo del yodo).
- 4.—Solución de tiosulfato sódico de título conocido.
- 5.—Cloroformo purísimo.

El aceite se funde, se deseca y filtra, se pesa una cantidad comprendida entre 0.2 y 0.5 grs. en un frasco provisto de tapón esmerilado y de 300 c.c. de capacidad. Se agregan 15 c.c. de cloroformo para disolver el aceite y 20 c.c. de la solución de yodo preparada 48 horas antes, se agita con cuidado y se deja en sitio fresco y obscuro por espacio de 18 a 24 horas. Después se añade 20 c.c. de la solución de KI, teniendo cuidado de lavar con ella el tapón y las paredes del frasco en seguida se añade 150 c.c. de agua destilada con la que se sigue lavando el tapón y paredes del frasco.

Se valora el exceso de yodo con la solución de tiosulfato.

Al principio se añade el tiosulfato rápidamente, cuando la sol. se ha decolorado hasta tener color amarillo, se ponen 3 c.c. de sol. de almidón y se sigue añadiendo tiosulfato hasta decoloración completa. Al mismo tiempo que se procede a la prueba con la substancia grasa, operación que deberá hacerse por duplicado, se verifican dos pruebas en blanco o testigos, en las mismas proporciones y en idénticas condiciones pero sin substancia grasa.

Las valoraciones del yodo de las dos pruebas testigo se llevan a cabo una antes y otra después de las valoraciones con la substancia grasa y se toma el promedio de los dos resultados como título de la sol. de yodo.

La diferencia entre la cantidad media de tiosulfato consumido en las dos pruebas testigos, y la media consumida en las dos pruebas en la grasa, referida a la correspondiente cantidad de yodo, de la cantidad de yodo absorbido por la grasa, es decir el núm. de yodo.

Prácticas.— Seguí el método propuesto solo que en lugar de usar 20 c.c. de la sol. de yodo, utilicé 30 c.c.

La sol. de tiosulfato es aproximadamente déci-

mo-normal	F = 1.049
1a. Prueba en blanco. Lectura de la bureta	= 56.16
2a. Prueba en blanco. Lectura de la bureta	= 56.30

Promedio de lectura. C.c. de tiosulfato	= 56.22
Peso del aceite	= 0.3086
Lectura de la bureta en la prueba con aceite	= 24.45 c.c.

Cálculos efectuados con los datos anteriores:

$56.22 - 24.45 = 31.77$ $31.77 \times 1.049 = 33.326$ c.c.
de tiosulfato, los cuales multiplicados por el miliequivalente del yodo: $33.326 \times 1.269 = 0.422096$.

Refiriendo el resultado a 100 grs. de aceite se tiene . . .
137.04 como índice de yodo.

2a. Práctica.— Operando en idénticas condiciones que en la anterior, pues la hice al mismo tiempo.

Promedio de las lecturas en blanco	-- 56.22 c c
Lectura de la bureta en la prueba con el aceite	-- 20.49
Factor del tiosulfato	-- 1.049
Peso del aceite	-- 0.3413.

Efectuado los cálculos se tiene:

Indice de yodo = 136.95 Promedio 137.00

Nota.— La determinación del número de yodo tiene gran importancia para el análisis de las sustancias grasas, porque sirve para caracterizar a muchas de ellas y descubrir si están o no mezcladas unas con otras.

Los aceites secantes tienen todos un número de yodo muy elevado que generalmente pasa de 120.

Para cada sustancia grasa el número de yodo puede variar entre límites extensos, que dependen de la manera de preparar la grasa, el grado de madurez del fruto o las semillas de que se extrajo, del modo de conservación de la grasa, del tiempo transcurrido desde su preparación, pero los límites extremos son ordinariamente excepcionales; en la mayor parte de los casos el número de yodo se mantiene hasta cierto punto constante.

SAPONIFICACION

Esta operación tiene por fin desdoblar las grasas en sus componentes, es decir, en ácidos y glicerina.

Manera de efectuarse: En una cápsula de porcelana se ponen 20 grs. de la sustancia que se ha de saponificar con 15 c.c. de sol. acuosa de KOH el 50% y 30 - 50 c.c. de alcohol de 95%, se calienta a baño maría agitando hasta que quede líquido homogéneo.

Cuando los aceites están mezclados con sustancias insaponificables o contienen gran cantidad de alcoholes superiores, no se obtiene un líquido límpido debido a que la potasa separa los alcoholes, hidrocarburos y en general todas las sustancias insaponificables.

NUMERO DE SAPONIFICACION

Por número de saponificación se entiende el número de miligramos de KOH necesarios para saponificar completamente 1 gr. de substancia grasa dada.

Reactivos empleados:

Solución alcohólica de KOH (aproximadamente seminormal) preparada disolviendo 16 grs de potasa pura en alcohol. La solución que utilicé es de factor = 0.9007.

Aceite clorhídrico seminormal F = 0.9078.

Solución alcohólica de fenoltaleína.

Manera de hacerse: En un erlenmayer de 150 - 200 c.c. de capacidad se ponen de 1 a 2 grs. de substancia, agréguese 20 c.c. de KOH alcohólica.

Se cierra el erlenmayer con un tapón atravesado por un tubo de vidrio de longitud aproximada de un metro, este tubo hace las veces de refrigerante de reflujo.

Se calienta el erlenmayer por espacio de 2 horas o más agitándose de vez en cuando.

Se valora el exceso de potasa con HCl seminormal usando como indicador fenoltaleína.

Prácticas.— En lugar de usar 20 c.c. de sol. alcohólica de KOH, usé 40 c.c. El calentamiento del aceite con la sol. alcohólica de KOH lo prolongué a 4 horas.

Hice primero una prueba en blanco en idénticas condiciones que las verificadas con el aceite.

C.c. de sol. alcohólica de KOH puesto en las pruebas 40.

C.c. de ácido clorhídrico gastado en la prueba en blanco 39.7

Peso del aceite en el primer ensayo	2.2029
C.c. de ácido clorhídrico gastado	12.6
Factor del HCl	0.2078
Miliequivalente de la KOH seminormal	0.02805

Cálculos:

$$39.7 - 19.6 = 20.1 \qquad 20.1 \times 0.9078 = 18.246$$

$$18.246 \times 0.02806 \qquad 0.51180030 \qquad 0.5118003 \times 2.7092 = 8.1894$$

Se tiene pues que por un gramo de substancia se necesitan 198 grs. de hidrato potásico o sea que el número de saponificación es 189.

Segunda prueba.— Peso del aceite	2.449
C.c. de ácido clorhídrico gastados	21.97
C.c. de ácido clorhídrico gastados en prueba en blanco	39.7

Los cálculos se hacen como en la práctica anterior, donde un resultado de 184.3.

Estas determinaciones las hice al mismo tiempo.

SUBSTANCIAS INSAPONIFICABLES

Por substancias no saponificables, se entienden generalmente las substancias que no son atacadas por los álcalis cuando se verifica la saponificación, como serían los aceites minerales, los resinosos etc., que son substancias no saponificables en el recto sentido de la palabra, como las substancias que se liberan por el proceso mismo de la saponificación, y se separan por ser poco solubles en las condiciones en que la saponificación se lleva a cabo.

Estas últimas substancias forman parte integrante, es decir entran en la constitución de las substancias grasas, en cambio las primeras se pueden hallar en las grasas si han sido agregadas artificialmente.

Para separar de la grasa las substancias no saponificables basta proceder a la saponificación del modo habitual (v. saponificación) disolver el jabón en el agua y agitar la sol. con éter o éter de petróleo, separar los dos líquidos y evaporar la sol. etérea, la cual abandona las substancias no saponificables.

Para evitar el emulsionamiento que a menudo ocurre al agitar la sol. de jabón alcalino con el éter se añade un poco de alcohol.

Para determinar cuantitativamente las substancias insaponificables, hice la siguiente práctica.

Saponifiqué 8.0344 grs. de aceite con 10 c.c. de sol. de sosa al 50% y 40 c.c. de alcohol de 95°, calenté a baño maría hasta que hirvió media hora; seguí calentando para evaporar el alcohol, agregando poco a poco 10 grs. de bicarbonato de sodio (para transformar el exceso de sosa en carbonato) y 30 grs. de arena sílica.

Cuando todo estaba bien seco, hice una papilla y la metí en el soxlet usando éter como disolvente.

Terminada la extracción pasé la sol. a un vaso tarado, evaporé el éter primero a baño maría y después en la estufa, hasta peso constante.

Datos.— Peso del aceite	8.0344
Peso del vaso tarado	30.1615
Peso del vaso con residuo	30.3828
Substancias insaponificables	2.69%.

Esta determinación corresponde a un aceite nuevo, pues en un aceite envejecido aumenta notablemente la cantidad de substancias insaponificables llegando a ser mayor que el aceite.

REACCIONES CROMATICAS

Las diversas substancias grasas, pero especialmente los aceites grasos, dan coloraciones especiales (reacciones cromáticas) con varios reactivos, como ácidos o alcalis.

Algunas de estas reacciones sirven para distinguir ciertos grupos de aceites, otras para determinar cierto aceite cuando es específica.

1.—Reacción de Heydenreich.— En una cápsula de porcelana de fondo plano se vierten 5 c.c. de ácido sulfúrico de 66°Bé. y sobre él se dejan caer 6 o 5 gotas de aceite. Hay que observar la coloración que se produce en las zonas de contacto entre el aceite y el ácido.

Observación.— Al caer las gotas no hay cambio de color, carbonizándose casi inmediatamente.

2.—Reacción de Huacheronne — Agítense fuertemente

en un tubo de ensayo 6 c.c. de aceite con 2 c.c. de HNO_3 preparado con 3 volúmenes de ácido de 40° bé Q. P. y un volúmen de agua. Obsérvese la coloración que toma el aceite agítandolo con el ácido y el color que toma después de haber mantenido la mezcla al baño maría hirviendo durante 20 minutos.

Observación.— Al mezclar el aceite con el ácido no hay cambio de color después de calentado al b.m. se oscurece un poco tomando un tinto rojizo, al enfriar se solidifica en forma de película muy delgada.

3.—Reacción de Brullé.— En un tubo de ensayo se vierten 10 c.c. de aceite 0.1 gr. de albúmina de huevo seca, en polvo finísimo y 2 c.c. de HNO_3 purísimo preparado como para la reacción de Huacherorne.

Calíentese cuidadosamente el conjunto de un modo uniforme, hasta que el ácido comienza a hervir, entonces se agita un poco y se sigue calentando hasta que la albúmina se haya disuelto completamente, lo cual se consigue en pocos minutos.

Observación.— La solución calentada toma color moreno oscuro solidificándose en una hora.

SECANTES

Se da este nombre a combinaciones químicas que abrevian considerablemente la duración del secado y los aceites secantes.

Las sustancias secantes en cantidades relativamente pequeñas, influyen catalíticamente en sentido positivo en el proceso del secado de los aceites, es decir, los acelera.

La acción de las sustancias secantes, se funda en una transmisión de oxígeno por lo cual se les da el nombre también de catalizadores. Por esta razón, merece consideración ante todo, las combinaciones de aquellos metales que pueden formar mayor número de grados de oxidación. Los metales más usados para este fin son el Manganeso, Plomo y Cobalto. Los cuales nunca se usan al estado metálico. Se substituyó el empleo de los óxido de Pb y bióxido de Mn por los hidróxidos por ser más solubles, pero exigían el empleo de temperaturas más elevadas así como largo tiempo de cocción, además, tan sólo era posible, cuando las sustancias químicas necesarias podían adquirirse a precios convenientes.

Se distinguen secantes, de aceites secantes de resinas (oleatos y resinatos) según que el metal esté combinado con ácido oleico o graso, o bien con ácido resínico. Estas combinaciones son en los llamados jabones metálicos que se distribuyen con completa uniformidad en el aceite, de este modo están en condiciones de ejercer una acción catalítica especialmente enérgica.

Según su método de preparación, se distinguen a su vez en productos fundidos y precipitados.

Las sustancias secantes fundidas, se preparan por simple reacción de ácido oleico o resina (según se quiera obtener oleatos o resinatos) con óxidos metálicos.

Los secantes precipitados se preparan valiéndose de un jabón soluble en el agua, precipitándolo por medio de sales metálicas solubles en agua.

Ambas clases tienen sus ventajas e inconvenientes. A causa de su modo de preparación sencillo, los primeros son más baratos, tienen en cambio el inconveniente de que en la práctica nunca pueden prepararse completamente neutros, lo cual ejerce perturbación en muchas de sus aplicaciones.

Seelingmann Zicke (1930).— Establece la siguiente clasificación de sales metálicas empleadas en la preparación de jabones modernos de sustancias secantes:

1.—Bases de sustancias secantes. (Oxidos metálicos y álcalis).

2.—Sustancias secantes (Jabones metálicos y precipitados).

3.—Soluciones de sustancias secantes así como diluyentes volátiles.

Es de especial importancia, para el grado de eficiencia de todo secante, tanto el empleo de la cantidad debida de sustancia secante como también la elección del metal que se ha de emplear.

Hay que tener en cuenta que la facultad de secado de la sustancia secante, depende solamente de su contenido en metal, activo. El máximo de su fuerza secante es, sin embargo, muy diverso para los distintos metales.

Según ensayos recientes, la mejor proporción es 0.5% de plomo para 100 de aceite. El secante manganeso 0.25% y el cobalto 0.13.

Según nuevas investigaciones de A. Kionery y C. Pallauf, los metales pueden disponerse en cuanto a su efecto secante en la siguiente serie Co, Mn, Pb, Cu, Cr, Ca, Al, Cd. En la cual corresponde al cobalto la acción secante más enérgica y la más débil al Sn.

Sin embargo de estos metales sólo pueden considerarse como buenos secantes Mn, Pb, y Co. El Fe, Cu y Ni, tienen demasiado los jabones metálicos fabricados con ellos. Los ja-

bones de Ca, Zn, son inaplicables para secantes para aceites de barniz pudiendo emplearse en las lacas baratas (colofonia), en las cuales actúa más como endurecedor que como secante. Es sabido que en Co produce un secante que empieza por arriba, mientras que el Mn y principalmente el Pb producen un secado más rápido en la masa, un secado de dentro hacia afuera. Un buen secante debe satisfacer las siguientes condiciones:

- 1.—Poseer una fuerza secante suficiente.
- 2.—No espesar o cuajar los colores metálicos.
- 3.—No formar sedimento alguno.

Al disolver un secante no debe formarse un precipitado abundante, tampoco debe presentarse un enturbiamiento o separaciones posteriores. Para mis experimentos con el aceite de cacahuananche, utilicé los acetatos de Pb, Mn y Co. Catalogados entre las bases de sustancias secantes. Estos acetatos disueltos en el aceite, reaccionan con los ácidos libres contenidos en él dando lugar a la formación de los jabones metálicos correspondientes, los cuales actúan como sustancias secantes sobre el resto del aceite.

El acetato de Pb existe en el comercio puro con 3 moléculas de agua de cristalización, los acetatos de manganeso y cobalto los preparé en el laboratorio de la manera siguiente: El acetato de manganeso se obtiene precipitando el sulfato de manganeso por el carbonato de sodio; precipita carbonato de manganeso blanco, se lava varias veces con agua destilada recientemente hervida y enfriada. El precipitado se disuelve en ácido acético diluido.

Es necesario pesar cantidades de sulfato de manganeso y carbonato de sodio, para precipitar totalmente el manganeso un ligero exceso de carbonato no perjudica, pues queda en solución y el que queda retenido en el precipitado desaparece por el lavado.

El carbonato de manganeso formado, se disuelve en exceso de ácido acético diluido, no debe concentrarse por calentamiento ni aún a la temperatura de b. m. porque se transforma en óxido de manganeso desprendiéndose acético. Se

concentra lentamente exponiendo la solución al sol, al cabo de 8 días el acetato de manganeso cristaliza en cristales de color rojo oscuro.

El acetato de cobalto se obtiene como sigue: Se disuelve nitrato de Co. y se precipita por una sol. de carbonato de sodio; el precipitado formado se disuelve en ácido acético poco diluido. Se encuentra a la estufa a una temperatura de 70° C. se coloca un desecador de sulfúrico y se abandona a la cristalización. Al cabo de 5 días se obtienen los cristales de acetato de Co. los cuales pierden su agua de cristalización, y se transforman en un polvo color rosa fuerte. Esta sol. no puede obtenerse partiendo del nitrato de cobalto y NaOH o KOH porque el hidrato cobaltoso formado (color rosa) pasa a hidrato cobáltico negro poco soluble en el ácido acético.

Tampoco se pueden obtener los acetatos de Manganeso y Cobalto a partir de sus óxidos por ser éstos insolubles en el ácido acético.

BARNICES

Barnices es una expresión que en su acepción más amplia puede abarcar tanto los barnices en el sentido estricto, (barnices de aceite) como también las lacas. La diferencia entre lacas y barnices no es cosa fácil de definir, pues los límites que antes estaban bien marcados, se han ido borrando a medida que se han ido estudiando más estas substancias. Si antes la presencia de resina era una característica de las lacas, esto no ocurre ya hoy con algunas de ellas (las de aceite de madera). El mejor medio de diferenciarlas, es quizá, la ausencia o presencia de disolvente o diluyentes volátiles, por lo menos en el sentido de que una laca contiene siempre un diluyente y un barniz de aceite (aunque a veces no está mezclado) no debe contener ningún diluyente o disolvente.

Por esta condición se determinan también una diferencia en el modo de preparar los barnices (en un solo extracto) y las lacas. Los barnices se preparan exclusivamente por una modificación química y física del aceite. Las lacas se hacen o bien por evaporación del disolvente o por dilución de él y modificación del aceite (barnices al óleo).

Entre los barnices de aceite hay que distinguir los tipos distintos. Uno de ellos, compuesto de los barnices en el sentido más estricto de la palabra, como el barniz de aceite de linaza, que por adición de resina o por un aceite no modificado o que lo está muy poco, la otra clase comprende los diferentes barnices de linaza cruda y litógrafos, con su nombre general de aceite, en esencia que los barnices al óleo, los barnices de aceites que por haberse calentado a temperaturas elevadas, se han modificado esencialmente por una modificación química y

sus propiedades físicas y en particular tienen una viscosidad mucho mayor que la de los aceites originales.

El aceite no debe contener ningún otro componente que el aceite y el secante. La cantidad de secante no debe pasar de 2% cuando se emplean óxidos metálicos y 5% cuando se emplean resinatos u oleatos.

El componente característico para el barniz es el secante, cuya misión es como ya se ha dicho acelerar el secado del aceite. Estos secantes (como se dijo en el capítulo anterior) son combinaciones metálicas solubles en el aceite. Principalmente se emplean sales de Pb, Mn y Co. Antes se partía exclusivamente de óxidos metálicos que se disolvían en el aceite a temperaturas entre 250 y 350° C.

Al calentar a elevadas temperaturas y con calor prolongado que exige esta preparación, ocurren modificaciones del aceite no saponificado, tendiendo a la formación de aceite permanente; también puede a veces presentarse en proporción considerable una oxidación, producida por la agitación y por íntimo contacto que de este modo se produce con el aire. Por esta oxidación, adquiere a menudo el barniz coloración bastante oscura.

Por esta razón, en el transcurso del tiempo se pasó a preparar los jabones metálicos por un proceso especial y a incorporar al aceite como secante los jabones obtenidos. Esto puede verificarse ya a temperatura de 120 a 150° C y a veces a temperatura menores y en realidad en poco tiempo, de manera que el aceite no se entienta mucho ni durante largo tiempo el cultivo de este barniz es mucho más barato y menos capcioso.

Con la cantidad de secante aumenta también, por lo pronto el tiempo de secado. Sin embargo, para determinadas cantidades, ya no ejerce influencia en el tiempo de secado, un nuevo aumento en la cantidad de secante.

Un exceso de secante puede, incluso, considerarse como perjudicial, pues el tiempo de secado ya no se mejora, por lo que se ve con el disminuir en cambio de un modo conside-

rable la duración de la capa seca de barniz (de la llamada película de aceite).

Esta abreviación de la duración debe atribuirse en realidad, principalmente a la descomposición acelerada por oxidación de la película, pero en parte también a las más elevadas tensiones interiores en las capas secadas rápidamente.

Durante largo tiempo, la variación en el peso sufrido durante el secado de una capa de aceite, se ha considerado como una medida para la absorción de oxígeno y por esta razón el aumento de peso en el secado se denomina también Índice de Oxígeno.

Lo seguro es, sin embargo que no existe ningún índice verdadero de oxígeno aplicable en general, sino que más bien la absorción del oxígeno y la marcha de todo el complejo de la reacción dependen del espesor de la capa, de la temperatura, etc.

PRACTICAS CON EL ACEITE DE CACAHUANANCHE

Como prácticas hice un estudio comparativo de la secantividad propia del aceite de cacahuananche, y la obtenida tratando este aceite con proporciones distintas de aceite de Pb y de acetato de Co y de acetato de Pb y de Mn.

La duración del secante la referí a tres tiempos:

1o.—Tiempo de adherencia.— Es aquel en el cual el polvo dejado caer sobre el aceite se pega a él sin mojarse.

2o.—Es en el cual se imprime perfectamente la huella del dedo.

3o.—Que es el más importante, es en el que el aceite está completamente seco, siendo necesario raspar sobre el vidrio para levantar la película de aceite.

Los resultados obtenidos en las experiencias efectuadas, dieron los siguientes datos:

SECANTIVIDAD PROPIA DEL ACEITE.— Una gota de aceite extendida sobre un vidrio colocado en posición inclinada, tardó en secarse completamente 44 horas. Como la capa de aceite era granulosa no se pudo observar al primer y al segundo tiempo. La capa de aceite seco sobre el vidrio le daba la apariencia de estar esmerilado

SECANTIVIDAD DEL ACEITE TRAYADO CON SECANTES

Según lo dicho en secantes, lo importante de estas sustancias es su contenido en metal. También se mencionó la conveniencia de usar mezclas de sales de Pb y Co y de Pb y Mn.

Las proporciones empleadas fueron:

Para 100 grs. de aceite 0.5 grs.; 0.7 grs y 1.0 de Pb.

De estas cantidades la quinta parte de manganeso y la décima parte de cobalto.

Hice 3 ensayos con cantidades diferentes de sales de Co y Pb.

Cálculo de las cantidades empleadas, correspondientes a 10 grs. de aceite:

	Primero.	Segundo.	Tercero.
Plomo	0.05 grs.	0.7 grs.	0.10 grs.
que corresponden a	0.0918 grs.	0.1287 grs.	0.1781 grs.
de acetato de Pb con 3 moléculas de agua de cristalización.			

Cantidades de sales de Co:

	Primero.	Segundo.	Tercero.
Co (metal)	0.005 grs.	0.007 grs.	0.01 grs. que co-
rresponde	0.015 grs.	0.021 grs.	0.03 grs. de ace-
tato de Co. anhidro.			

PRIMER ENSAYO.— Por diferencia de pesada, pesé 10 grs. de aceite lo calenté, en un vaso provisto de termómetro y agitador, cuando el termómetro marcó 180° C. añadí las sales correspondientes a esta práctica, agitándo hasta que se disolvieron dichas sales, lo cual tardó 20 min., en este tiempo no quedó residuo. Al agregar las sales se produce una efervescencia, que desaparece luego, quedando un residuo negro que desaparece también, cuando el termómetro marcó 80° C. tomé varias gotas de este aceite dejándolas caer espaciadas sobre un vidrio inclinado. Sobre estas capas de aceite medí el tiempo del secado.

El aceite al calentarlo se oscurece tomando color verde obscuro, después de añadirle las sales se oscurece más, tomando color rojo, vino obscuro, al mismo tiempo que se hace muy espeso; es por ésto que la capa de aceite formada al escurrir las gotas sobre el vidrio es gruesa.

1er. Tiempo.—(Al polvo), fué de 45 min., al cabo de los cuales se forma una película en la superficie, esta película im-

pide la acción del aire sobre el resto del aceite, el cual queda dentro de los repliegues que forma la misma. Por este motivo es muy difícil apreciar el segundo tiempo, pues al hacer presión con el dedo se rompe la película adando paso al aceite no secado. Este tiempo lo medí tomando como base el que, al hacer presión con el dedo, no saliera ya aceite. El segundo tiempo fué de 13 horas. El tercer tiempo fué de 22 horas.

SEGUNDO ENSAYO.— Como en la práctica anterior, pesé 10 grs. de aceite y lo calenté, cuando tuvo la temperatura de 180° C. añadí las sales correspondientes o sean 0.1287 grs. de acetato de Pb y 0.021 grs. de acetato de Co. continué el calentamiento hasta la disolución de las sales que se verificó a los 30 min., dejé enfriar el aceite cuando el termómetro marcó 80° C. tomé las gotas de aceite para medir el tiempo de secado.

Primer tiempo duró 35 minutos.— El segundo tiempo, determinado como en el ensayo anterior, duró 9.30 horas. Tercer tiempo duró 20 horas.

El aceite obtenido es muy oscuro, casi negro, no pudiendo apreciarse bien su color ni visto a trasluz. Es muy espeso, casi gelatinoso.

TERCER ENSAYO.— Calenté 10 grs. de aceite, cuando tuvo la temperatura de 180° C. añadí las sales continuando el calentamiento hasta su disolución. El tiempo transcurrido fué de 33 min. haciendo después las pruebas de las gotas.

Primer tiempo.— 32 minutos, Segundo 5 horas y tercero 17.40 horas.

El aceite obtenido en este ensayo era gelatinoso, el cual se solidificó en el tubo donde lo guardé.

Nota.— El aceite obtenido en estos tres ensayos es muy espeso, solidificándose en una capa en su superficie.

ENSAYOS CON SALES DE MANGANESO Y PLOMO

Cálculos de las cantidades de acetatos empleadas, para 10 ars. de aceite:

	Primero.	Segundo.	Tercero.	
Pb	0.05 grs.	0.70 grs.	0.01 grs.	que co-
responden a	0.915 grs.	0.1287 grs.	0.1781 grs.	de ace-
				lato de Pb con tres moléculas de agua de cristalización.

Cantidades de acetato de manganeso.

	Primero.	Segundo.	Tercero.	
Mn	0.01 grs.	0.14 grs.	0.02 grs.	que co-
responde a	0.0314 grs.	0.044 grs.	0.629 grs.	de ace-
				lato de manganeso anhidro.

PRIMER ENSAYO.— Pesé 10 grs. de aceite, calenté a 180° C., añadí las sales, seguí calentando hasta que se disolvieron totalmente, tardando 20 minutos, cuando el aceite estaba a 80° C. tomé las muestras de las gotas.

El aceite obtenido es espeso, color rojo vino muy obscuro.

Primer tiempo tardó 50 minutos, el segundo tiempo tardó 4.30 horas y el tercero 10 horas.

SEGUNDO ENSAYO— Operando en la misma forma que en el ensayo anterior, obtuve un aceite muy obscuro, más espeso que el de la práctica anterior, siendo además opaco. La duración de secado de este aceite es:

El primer tiempo 35 minutos, el segundo 4 horas y el tercer tiempo 8.35 horas.

TERCER ENSAYO.— Pesé 10 grs. de aceite, calenté 180° C. añadí las sales correspondientes a este ensayo, tardaron en disolverse 25 minutos, cuando el aceite tenía la temperatura de 80° C. tomé las muestras.

El primer tiempo fué de 33 minutos, el segundo de 4 horas y el tercero de 7.33 horas.

Este aceite es gelatinoso y color muy obscuro, no pudiéndose ver ni observado a trasluz.

Es notoria la diferencia entre la duración del secado del aceite tratado con las sales de Co. y el tratado con las sa

les de manganeso: esto es debido a que en los primeros ensayos la gota de aceite sobre la cual medí la duración del secado, la abandonaba a que por sí sola bajara sobre el vidrio, obteniéndose por lo tanto, una capa gruesa de aceite, en los ensayos practicados con las sales de manganeso, la gota de aceite la extendí mediante una lámina de vidrio, dejando solo una delgada capa de aceite. En segundo lugar, las primeras determinaciones las hice en la tarde, no pudiendo observar las variaciones durante las horas de la noche.

También en estos aceites se solidificó la capa superior. De todas las muestras de aceite obtenidas mediante los ensayos anteriores las más claras y menos espesas son las obtenidas con las más bajas proporciones de sales.

Tratando de mejorar el color del aceite obtenido, hice otras pruebas, como la elevada temperatura influye sobre el aceite obscurociéndolo hice dos determinaciones, una con mezcla de acetato de manganeso y de plomo y la otra con aceite de cobalto y plomo.

PRIMERA PRUEBA.— Pesé 10 grs. de aceite, calenté a 120° C. al llegar a esta temperatura, agregué 0.0015 grs. de acetato de Pb y 0.0314 de acetato de manganeso. Seguí calentando hasta su disolución, la temperatura osciló entre 120° y 150° C. Al cabo de media hora ya no había residuo de sales en el aceite. Dejé enfriar, cuando el termómetro marcaba: 100° C. sumerjé el vaso que contenía el aceite en agua fría, hasta completo enfriamiento, tomé las muestras de aceite, sobre porta-objetos y medí el tiempo de secado.

Primer tiempo fué de 1.10 horas, el segundo de 5.13 horas y el tercer tiempo fué de 11 horas.

El aceite es de color amarillo obscuro, brillante, mucho más fluido que el obtenido con las mismas proporciones de sales, pero operando a una temperatura mayor.

La diferencia en el secado entre estos aceites es relativamente poca.

SEGUNDA PRUEBA.— Siguiendo el mismo procedimiento que en el ensayo anterior, añadiendo 0.0015 grs. de

Este aceite es igualmente fluido, color claro, casi del mismo color que el obtenido en la práctica anterior.

Como estos aceites son fluidos, las gotas escurren dejando sólo una ligera capa de aceite sobre el vidrio, debiendo tomarse esto en cuenta, para la comparación entre unos ensayos y otros.

Los aceites correspondientes a estas pruebas, perdieron su transparencia, volviéndose opacos y grumosos.

Hice otro ensayo, con el aceite calentado durante media hora a una temperatura comprendida entre 120° y 150° C. pero sin substancias secantes. En esta prueba, al igual que la verificada con el aceite sin tratar, no pude observar los dos primeros tiempos de secado, sólo el último, siendo éste de 27 horas, presentando ya seco en forma de una capa opaca (igual que la obtenida con el aceite sin calentar).

CONCLUSIONES

- 1.—Debido a su olor repugnante y a las dificultades de deodorizarlo, no es comestible.
- 2.—Ya se ha ensayado en varias fábricas para hacer jabón, sin resultados satisfactorios, pues debido a la rápida oxidación se transforma en una pasta imposible de manejar.
- 3.—Util para la fabricación de barnices.

IMPRESO EN

"Linotipográfica Guadalajara"

S. de R. L.

L. Cotilla 463 y 465

Guadalajara, Jal.