



FIJACION DE YODO EN ACEITES VEGETALES

TESIS PROFESIONAL

MICHELLE PIERRE-NOEL

México, D. F.

1965



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.



UNIVERSIDAD MOTOLINIA

Incorporada a la U. N. A. M.
Facultad de Ciencias Químicas

FIJACION DE YODO EN ACEITES VEGETALES

T E S I S

Que para obtener el Título de:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

p r e s e n t a

MICHELLE PIERRE-NOEL

A mes parents

*chers parents, vous qui, par vos grands sacrifices et votre
dévouement, avez peiné durement pour qu'un jour je
devienne un Chimiste. Ce grand jour est arrivé et je vous
dédie, avec tous mes remerciements, cette simple thèse*

A mis abuelitos

*chers grands' parents, qui, si près de moi en esprit, m'avez
par vos pensées et vos écrits, aidé à obtenir le triomphe*

*A mis hermanos
de tout coeur*

*Al profesor Horacio Olivera García
Con todo mi agradecimiento*

A mis buenos maestros

INDICE.

	Pág.
INTRODUCCION.....	2
MATERIAL Y SUSTANCIAS	6
METODOS	17
ANALISIS DE ACEITES	24
REACCION YODO-ACEITE	35
ANALISIS DEL COMPUESTO FORMADO	39
RESULTADOS Y CONCLUSIONES	43
RESUMEN	45
BIBLIOGRAFIA	46

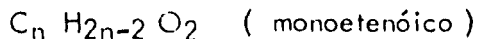
INTRODUCCION.

El potencial industrial de los aceites y ácidos grasos y derivados va cada día en aumento. Debido a la gran importancia que están adquiriendo, especialmente los ácidos grasos, se han creado métodos de síntesis, los cuales tienden, en primer lugar, a construir las largas cadenas alifáticas que constituyen aproximadamente el 90 % del peso molecular de grasas y aceites.

Desafortunadamente la síntesis de mezclas y las variaciones en la composición son problemas que todavía no se resuelven completamente, en el campo técnico. Para tener un valor económico completo, esas cadenas de ácidos deben prepararse a manera de presentar las propiedades químicas específicas con uniformidad.

Entre las propiedades específicas de los ácidos, quizá una de las más importantes sea la fácil adición de halógenos que presentan los ácidos grasos con reducido contenido de hidrógeno, con una o varias dobles ligaduras entre carbonos de las largas cadenas, que constituyen uno de los grupos de ácido grasos de mayor importancia.

Esos ácidos insaturados están compuestos de un número de series separadas de la composición general siguiente:



El ácido oléico con una sola doble ligadura entre los carbonos 9 y 10 de la cadena de 18 carbonos, es el más-

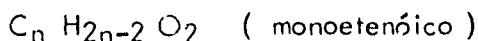
INTRODUCCION.

El potencial industrial de los aceites y ácidos grasos y derivados va cada día en aumento. Debido a la gran importancia que están adquiriendo, especialmente los ácidos grasos, se han creado métodos de síntesis, los cuales tienden, en primer lugar, a construir las largas cadenas alifáticas que constituyen aproximadamente el 90 % del peso molecular de grasas y aceites.

Desafortunadamente la síntesis de mezclas y las variaciones en la composición son problemas que todavía no se resuelven completamente, en el campo técnico. Para tener un valor económico completo, esas cadenas de ácidos deben prepararse a manera de presentar las propiedades químicas específicas con uniformidad.

Entre las propiedades específicas de los ácidos, quizá una de las más importantes sea la fácil adición de halógenos que presentan los ácidos grasos con reducido contenido de hidrógeno, con una o varias dobles ligaduras entre carbonos de las largas cadenas, que constituyen uno de los grupos de ácidos grasos de mayor importancia.

Esos ácidos insaturados están compuestos de un número de series separadas de la composición general siguiente:



El ácido oléico con una sola doble ligadura entre los carbonos 9 y 10 de la cadena de 18 carbonos, es el más-

importante de los ácidos grasos insaturados: $C_{18}H_{34}O_2$,
 $CH_3 - (CH_2)_7 - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$

Entre los ácidos poli-insaturados, los más importantes son el ácido linoléico con dos dobles ligaduras, y el ácido linolénico que tiene tres dobles ligaduras. Ambos pueden presentar isómeros; son ácidos de 18 carbonos, y junto con el ácido oléico, son los principales constituyentes de los aceites vegetales.

ácido linoléico- $C_{18}H_{32}O_2$

La fórmula desarrollada es la siguiente:

$CH_3 - (CH_2)_5 - CH=CH - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$

ácido linolénico - $C_{18}H_{30}O_2$

$CH_3 - CH_2 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - CH_2 - CH=CH - (CH_2)_7 - COOH$

La fácil adición que dijimos presentan esos ácidos grasos se debe principalmente a la insaturación que debilita a la cadena en los carbonos en donde se encuentran las uniones etilénicas. La actividad de los halógenos va decreciendo en el siguiente orden:



La reacción con el flúor se verifica con violencia explosiva, con el cloro es muy vigorosa, el bromo da reacciones normales y el yodo reacciona muy difícilmente.

En el análisis de las grasas y aceites se aprovecha esta propiedad específica para la determinación del índice de yodo, usando un reactivo de bromuro o de cloruro de yodo.

Esta característica se puede usar también para fijar el yodo en una forma que resulte fácil de emplear como medicamento de uso tópico, pues el yodo por sus propiedades de an-

tiséptico o desinfectante y anti-irritante local se emplea mucho ya sea en soluciones tales como la tintura de yodo, o en unguentos como las pomadas yodo-yoduradas. Estas se preparan generalmente haciendo reaccionar yodo con ácido oléico, mezclando con petrolatos y otros materiales hasta obtener el aspecto y la textura deseada. Se encuentran también en el comercio otros preparados como la yodipina que es una combinación orgánica de yodo con aceite de sésamo.

El factor más importante de la propiedad de desinfectante del yodo es su acción inmediata sobre las bacterias; al mismo tiempo se forma yoduro de potasio por reacción con el agua en el medio alcalino tisular, con liberación de oxígeno a partir del hipoclorito que se forma como producto intermediario; el yodo posee por lo tanto enérgicas propiedades oxidantes. Es un hecho conocido la destrucción de toxinas bacterianas por el yodo.

Pero el tejido vivo no es indiferente a la acción desinfectante; el yodo da lugar a la formación de una costra o curtidado de la epidermis y del tejido de la herida. En las inmediaciones se desarrolla poco a poco una inflamación fibrinosa con tendencia a adherir los huecos de los tejidos de tal manera que la infección queda muy limitada. En la zona inflamada se hace ostensible una intensa leucocitosis: La inflamación de los tejidos evoluciona lentamente en el curso de unas horas con frecuencia después de 12 a 24 horas. El yodo se emplea con ese motivo como agente anti-inflamatorio por estimular la reabsorción en procesos inflamatorios crónicos y también focos purificados profundos cuando no hay lugar a una incisión.

En forma de unguento, el yodo se emplea como fungistático en infecciones de la piel y como anti-irritante. El yodo puede absorberse después de la aplicación de la pomada, pero la cantidad que penetra a través de la piel normal es relativamente pequeña. El unguento se ha empleado como un desinflamante local en varias formas de artritis, especialmente las que se deben a lesiones, y otras inflamaciones locales, Su acción -

en esos casos puede adicionarse de los efectos generales que si guen a la absorción a través de la piel. Comúnmente se obtie nen buenos resultados después de varias aplicaciones.

Este trabajo consistió en una comparación entre el poder de fijación de yodo por el ácido oléico y por algunos aceites vegetales que contienen mezclas de varios ácidos, entre los mas importantes: ácidos oléico, linoléico y palmítico.

Los aceites vegetales que se emplearon fueron algunos de los que tienen el índice de yodo más cercano al del ácido oléico, como son el aceite de olivo puro, el aceite de algodón refinado, el aceite de ajonjolí refinado, y el aceite de maíz, tanto el refinado como el crudo.

Estos aceites se analizaron determinándoseles, además de su composición, su índice de acidez, así como el de yodo. También al ácido oléico se le hicieron ensayos de pureza.

Todos los métodos que se emplearon para el desarrollo del experimento se dan a conocer, así como la marcha y los resultados del mismo.

MATERIAL Y SUSTANCIAS.

Para llevar a buen término este trabajo, se utilizó un material variado, pero muy sencillo y fácil de conseguir en cualquier momento. Las sustancias y soluciones son las que se usan casi a diario en el laboratorio. Pero para facilitar la lectura y comprensión de métodos y reacciones, se hará una breve enumeración y descripción del material de las sustancias y materias primas empleadas.

MATERIAL.

- 1.- Agitadores de vidrio.
- 2.- Aparatos de reflujo con uniones esmeriladas.
- 3.- Baño María -en este caso se usa para un matraz de 250 ml. un vaso de precipitado de 1000 ml.
- 4.- Buretas de 10 ml., de 25 y 50 ml.
- 5.- Embudos de separación de 250 ml., y de filtración.
- 6.- Matraces erlenmeyer de 250 ml., uno para cada aceite y el oléico.
- 7.- Matraces de yodo de 250 ml. y de 500 ml. - para análisis del producto terminado y determinación del índice de yodo.
- 8.- Matraces de destilación con boca esmerilada para adaptar al aparato de reflujo de 500 ml.
- 9.- Mechero de Bunsen.
- 10.- Parrillas eléctricas.
- 11.- Pipetas volumétricas de 25 y 10 ml.
- 12.- Probetas de 50 y 100 ml.
- 13.- Soporte y anillo.
- 14.- Tela de alambre y pinzas.
- 15.- Vasos de precipitado de 1000 ml. para colocar el producto terminado y de 100 ml. para el análisis del mismo.

- 16.- Tubos de ensayo.
- 17.- Cromatógrafo de Argon.
- 18.- Micropipetas.

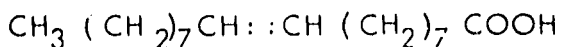
SUSTANCIAS Y SOLUCIONES.

- 1.- Agua destilada.
- 2.- Acido clorhídrico concentrado (HCl) reactivo analítico.
- 3.- Eter.
- 4.- Acido acético glacial (C₂ H₄ O₂) para análisis.
- 5.- Gas Argón.
- 6.- Granalla de zinc, reactivo químicamente puro.
- 7.- Cloroformo (CCl₃H), reactivo analítico.
- 8.- Mezcla alcohol-éter a volúmenes iguales, neutralizada a la fenolftaleína.
- 9.- Succinato de polietilenglicol.
- 10.- Indicador de fenolftaleína.
- 11.- Solución de almidón como indicador.
- 12.- Solución de yoduro de potasio (KI) al 10 %.
- 13.- Solución de yoduro de potasio al 16.5 %.
- 14.- Reactivo de bromuro de yodo.
- 15.- Solución de yodato de potasio (KIO₃), N/50.
- 16.- Solución de tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ N/10.
- 17.- Solución de hidróxido de sodio (NaOH), N/50.
- 18.- Solución de hidróxido de sodio N/10.
- 19.- Algodón.

MATERIAS PRIMAS.

Acido Oléico.

Es un ácido graso monoinsaturado obtenido de grasas y consiste principalmente de ácido cis-9 octadecenóico:



El ácido oléico, cuya coloración va del incoloro - al amarillo pálido, es un líquido oleoso, claro recién preparado, pero que expuesto al aire absorbe gradualmente oxígeno y oscurece. Tiene un olor y sabor característico, parecido al del tocino gordo. Cuando hierve fuertemente en el aire se descompone dando vapores acres. Por hidrogenación catalítica se transforma en ácido esteárico.

Su densidad relativa es aproximadamente de 0.895. - Es prácticamente insoluble en agua, miscible con alcohol, cloroformo, éter, benceno y con los aceites fijos y volátiles. Su temperatura de congelación es de 10°C ó menos. A una presión de 10 mm. hierve a 223°C. 10 ml. de ácido oléico no dejan un residuo de ignición mayor de 1 mg.. No debe presentar ácidos minerales.

Su índice de acidez es no menor de 195 ni mayor de 204. El índice de yodo es no menor de 85 ni mayor de 95.

El ácido oléico es el más importante de los ácidos-grasos que se encuentran en la mayoría de las grasas y aceites vegetales y animales como trioleato de glicerina (trioleína). El aceite vegetal que tiene el más alto porcentaje en ácido oléico es el aceite de olivo, llegando a presentar un 85 %.

El ácido oléico puede entonces obtenerse de aceites y grasas por diferentes métodos, según los cuales varían los procesos de purificación y blanqueo.

Uno de los métodos de obtención es por hidrólisis, - según el método de Twitchell. En dicho proceso las grasas se hierven con agua en presencia de un catalizador complejo, con el fin de hidrolizarlas, obteniéndose los ácidos grasos y la glicerina pura. Generalmente en esta mezcla el ácido oléico está acompañado de ácidos grasos sólidos; de los que se pueden separar mediante filtración a presión.

Aún después de varias destilaciones el ácido oléico contiene más o menos un 8% de ácido linoléico, pequeñas cantidades de ácido mirístico, palmítico y esteárico, trazas o nada de ácido linolénico.

El ácido oléico presenta las reacciones de las dobles ligaduras, características de los ácidos grasos insaturados, entre otras, la hidrogenación y lo que más interesa, la halogenación, sobre la cual esta basado el presente trabajo.

Yodo. Resublimado.

Se presenta en forma de láminas, cristales o gránulos ligeros derivados del sistema romboédrico, de color negrusco; tiene brillo metálico y un olor penetrante característico. Despide vapores violetas a temperatura ambiente. 1 g. se disuelve en aproximadamente 3 l. de agua, en 13 ml. de alcohol, en aproximadamente 80 ml. de glicerina y 4 ml. de disulfuro de carbono. Es francamente soluble en cloroformo, en tetracloruro de carbono, en éter; soluble en soluciones de yoduros.

Sus soluciones acuosas, alcohólicas y etéreas son de color café, en otros disolventes son de color más o menos violeta. Esas coloraciones se deben a una diferencia de condensación molecular: 14 en las cafés, I_2 en las otras. Las soluciones color café se producen con los compuestos orgánicos oxigenados y la adición de esos últimos en una solución violeta de yodo puede llevar el vire al café. Sobre esta constatación está basado un proceso de detección del yodo en una sustancia orgánica; sin embargo debe considerarse que la presencia de compuestos sulfurados es una causa de error.

Para su uso debe dar positiva la prueba de identificación, no debe contener menos del 99.8% de yodo; no debe dejar más de 0.05% de residuo no volátil. Producción.- El yodo puede obtenerse de diferentes maneras; los métodos mas corrientes son: por acción del cloro sobre los yoduros, por acción del dio-

xidos de manganeso y del ácido sulfúrico sobre los yoduros, por acción del bisulfito sobre los yodatos. El yodo obtenido se purifica por una o varias sublimaciones, que se hacen en unas retortas de hierro esmaltado o de asperón, cerradas en la parte superior por tapas de plomo donde se produce la condensación. El cuello de la retorta debe de ser corto y ancho de manera a evitar la obturación por el yodo sublimado.

El yodo se podría obtener por el método de yoduro que comprende la descomposición técnica de un yoduro metálico puro y volátil con el depósito del metal y la liberación de yodo. El yodo obtenido si contiene agua, puede secarse fundiéndolo en atmósfera de ácido sulfúrico concentrado. También puede secarse al vacío, a una temperatura de alrededor de 40°C. -- Aproximadamente se pierde el 1% del yodo secado de esa manera.

El yodo tiene amplio uso en farmacia, tanto en aplicaciones tópicas como inyecciones, debido a sus propiedades terapéuticas.

Aceite de Olivo.

Es el aceite fijo obtenido del fruto maduro de *Olea europea* (Linné); presenta un color amarillo verdoso claro, o -- amarillo pálido; es un líquido oleoso que posee un tenue olor peculiar y un sabor sui géneris ligeramente acre. Es ligeramente soluble en alcohol, pero miscible en éter. Cuando se enfría entre los 10°C y 8°C se enturbia por separarse partículas cristalinas de grasa, y a 0°C forma una grasa granular y blancuzca.

Su densidad está comprendida entre 0.910 y 0.915. -- Su índice de yodo es no menor de 79 ni mayor de 88. Los ácidos libres en 10 g necesitan para su neutralización no más de 5 ml. de solución de hidróxido de sodio N/10.

El aceite fijo se forma durante la maduración del fruto, siendo almacenado en el sarcocarpio. Los frutos maduros

se trituran y se exprimen para extraerle el aceite; se obtiene así el llamado aceite de olivo crudo, el cual se hace pasar a recipientes adecuados donde se mezcla con agua para quitarle las impurezas. El aceite sube a la superficie, se espuma y se filtra. El aceite de primera expresión en frío que posee un color verdoso, se llama aceite virgen y es el que se recomienda para uso interno.

Las proporciones extremas de ácidos grasos encontradas en el aceite de oliva son:

ácido mirístico	0.1 - 1.2 %
" palmítico	7.0 - 19.7 %
" esteárico	0.3 - 3.3 %
" oléico	64.6 - 85.8 %
" linoléico	4.0 - 15.0 %

El aceite de olivo es de amplio uso en farmacia, empleándose entre otras formas como emoliente y vehículo.

Aceite de Algodón.

Es el aceite fijo refinado, obtenido de las fibras de plantas cultivadas de diversas variedades de *Gossypium hisurtum* (Linné) o de otras especies de *Gossypium*.

El aceite de algodón es un líquido oleoso amarillo pálido, es inodoro o casi inodoro y tiene un sabor suave. A temperaturas menores de 10°C pueden separarse del aceite partículas de grasas sólidas y aproximadamente entre 0° y 5°C, el aceite se solidifica o está cerca de su punto de solidificación.

El aceite es ligeramente soluble en alcohol, se mezcla con éter, cloroformo, hidrocarburos líquidos y con disulfuro de carbono.

Su densidad debe ser no menor de $\approx .915$, ni mayor de 0.921 .

Debe responder a las pruebas de identificación y -- dar negativa la prueba del tricloroetileno.

Los ácidos libres en 10 g de aceite de algodón necesitan para su neutralización no más de 2 ml. de solución $\bar{}$ de hidróxido de sodio $0.02N$. El valor de yodo o índice de yodo del aceite de algodón está comprendido entre 109 y $\bar{}$ 116 .

Producción - Se usan las semillas; primeramente se $\bar{}$ quitan las cubiertas seminales y luego el aceite se extrae por expresión de las almendras. El primer producto que se obtiene es espeso, oscuro, turbio, conociéndose con el nombre de aceite crudo de algodón. Simplemente producto se clarifica hirviéndolo con agua para eliminar el mucílago que contiene y $\bar{}$ calentándolo a continuación con una solución débil de hidróxido de sodio o con bicarbonato de sodio (apoyundación parcial) con el fin de eliminar la materia colorante y enfriado al final $\bar{}$ las semillas producen alrededor de 25% de aceite que pertenece al tipo semisecante.

Los valores límites de la composición en ácidos $\bar{}$ grasos del aceite de algodón son:

ácido mirístico	.3	-	3.3%
" palmítico	19.6	-	23.4%
" esteárico	0.9	-	2.7%
" aráquico	0.1	-	1.3%
" palmíticoico	0.2	-	1.0%
" oléico	18.0	-	35.2%
" linoléico	41.7	-	55.0%
tocosterol			1.0%

Aceite de maíz Purificado

Es el aceite purificado que se obtiene del embrión $\bar{}$

de *Zea mays* (Linné).

Es un líquido oleoso, claro, amarillo pálido; tiene un olor suave característico, así como el sabor. Es soluble ligeramente en alcohol, miscible con éter, cloroformo, benceno y con los solventes del tipo del hexano.

Su densidad no debe ser menor de 0.914, ni mayor de 0,921. Los ácidos libres en 10 g de aceite de maíz necesitan para su neutralización no más de 2 ml. de solución de hidróxido de sodio. .02N.

El índice de yodo del aceite de maíz no debe ser menor de 102 ni mayor de 108.

Producción. - La materia prima para obtener el aceite de maíz lo constituyen los gérmenes o embriones del grano, que se separan de las cáscaras y de los gránulos de almidón en el curso de la preparación de otros productos de maíz. Debido a su contenido en grasa, los embriones flotan en la superficie del agua de la tina, mientras que las cáscaras y el almidón se van al fondo. Los embriones se lavan muy bien para eliminar todo resto de almidón, se secan y se trituran a presión para exprimir el aceite y separarlo de la masa de gérmenes. El aceite crudo se refina después, mediante neutralización, blanqueo y refrigeración con el fin de separar las fracciones de alto punto de fusión (separación de estearinas y palmitinas de la oleína). Finalmente se deodoriza.

Se usa en las artes culinarias y en farmacia como diluyente y disolvente. Se empleará en la realización de la reacción yodo-aceite para comparación con la reacción yodo-oléico.

La composición de los ácidos grasos del aceite de maíz es:

ácido mirístico	0.1	-	1.7 %
" palmitico	8.0	-	11.0 %

ácido esteárico	2.5	-	3.5 %
" aráquico		-	0.4 %
" lignocérico		-	0.2 %
" palmitoléico		-	1.5 %
" oléico	30.0	-	50.0 %
" linoléico	35.0	-	55.0 %
ácidos no saturados superiores a C ₁₈		-	1.7 %

El aceite de maíz es rico en tocoferoles de los que tiene aproximadamente un 0.1 %

Aceite de Ajonjolí Purificado.

El aceite de ajonjolí es el aceite fijo refinado obtenido de las fibras de una o más de las variedades cultivadas de sesamun (Linné).

Es un líquido oleoso, amarillo pálido. Es casi siempre inodoro y tiene un sabor suave. Es ligeramente soluble en alcohol. Miscible con éter, cloroformo, solventes del tipo del hexano y disulfuro de carbono. Su densidad está comprendida entre 0.916 y 0.921. Su contenido en materias insaponificables no deben ser mayor del 1.5%; debe responder a las pruebas de identificación.

Su índice de yodo está comprendido entre 103 y 115. Su índice de saponificación no debe ser mayor de 196 ni menor de 191.

Se obtiene por expresión de las semillas que contienen aproximadamente un 50 % de aceite fijo que representa un aceite de tipo no secante empleado con fines culinarias y en la preparación de soluciones oleosas inyectables. Lo usaremos como una de las sustancias principales en la reacción yodo-aceite.

Los porcentajes extremos de los ácidos grasos que contiene son los siguientes:

ácido mirístico	nada	o	huellas
" palmítico	7.8	-	9.1 %
" esteárico	3.6	-	4.6 %
" aráquico	0.4	-	1.1 %
" palmitoléico	0.0	-	0.5 %
" oléico	45.3%	-	49.4 %
" linoléico	37.7	-	41.2 %

Petrolato Blanco.

Es una mezcla semi-sólida purificada de hidrocarburos obtenidos del petróleo y completamente o casi completamente de coloradas. Se le da también el nombre de vaselina blanca. Puede contener estabilizadores adecuados.

Se presenta como una masa untuosa, blanca o ligeramente amarillenta, transparente en capas delgadas aún después de haber sido enfriado a 0 °C. Es insoluble en agua, ligeramente soluble en alcohol deshidratado en frío, completamente soluble en benceno, disulfuro de carbono y cloroformo. Es soluble en éter-solventes del tipo del hexano y en la mayoría de los aceites -- fijos y volátiles.

Su índice de refracción es de 1.453 a 1.460 a 80 °C. Su densidad no debe ser menor de 0.815 ni mayor de 0.880 a -60 °C. No debe presentar alcalinidad ni acidez. El residuo de -- ignición no debe ser más de 0.05 %. No debe tener aceites fijos, grasas y resinas.

Se prepara del residuo que queda después de la destilación del petróleo, o del sedimento depositado de los tanques de almacenamiento de petróleo crudo. Este residuo puede por diversos procedimientos, tales como: tratamiento con ácido sulfúrico percolación a través de una columna de caolín absorbente y extracción con solventes selectivos, etc. Al efectuar la decoloración y llevarla adelante se puede obtener el petrolato casi blanco.

Se ha hecho una imitación fundiendo parafina y -- mezclándola con petrolato líquido, pero generalmente se prepara parte de la porción líquida cuando se trata de incorporar a otros ingredientes.

Se usa como cubierta protectora y como sustituto de las grasas en los ungüentos. En éste estudio, se usará para facilitar el manejo de la mezcla de reacción.

MÉTODOS.

En este capítulo se dará una explicación superficial de los métodos que servirán a la identificación de las materias primas empleadas, o sea los usados para su aprobación.

Estos métodos utilizan bien sean las constantes físicas, bien las constantes químicas. Los que usan las constantes físicas son sencillos como el punto de fusión, punto de solidificación, densidad y otros.

Aún cuando las características tales como el índice de yodo y el valor ácido se conocen como constantes químicas, en realidad su constancia es relativa por lo que están consideradas dentro de límites precisos utilizando estas constantes se puede determinar la pureza del compuesto.

La mayoría de los índices se determinan por métodos empíricos: En primer lugar se verá los más importantes que son el índice de yodo y el valor ácido y en seguida los diferentes métodos de identificación junto con otros análisis.

INDICE DE YODO.

Se usa para conocer la presencia de dobles ligaduras. La unión de los halógenos a los compuestos orgánicos no saturados se realiza en el orden de su electronegatividad. El cloro y el bromo son demasiado activos por lo tanto no solo se adicionan en las dobles ligaduras, sino que llegan a sustituir hidrógenos de la cadena. En consecuencia no pueden utilizarse con fines cuantitativos. Además cuando existen dobles ligaduras conjugadas los halógenos pueden unirse en los extremos y formar una nueva doble ligadura en los carbonos del centro. Esto sucede es pecialmente con el yodo.

El yodo que es el menos electronegativo de los halógenos es muy poco activo y la reacción es muy lenta. Para activar la reacción Hanus utiliza un reactivo a base de bromuro de yodo (IBr), y la saturación se realiza en un tiempo mas o menos corto.

El índice de yodo indica la cantidad de yodo en gramos que puede reaccionar con 100 g. de aceite.

Si se siguen exactamente las condiciones fijadas por el método, el índice de yodo se considera como el dato más útil para conocer la pureza de un aceite, aún cuando no puede utilizarse para conocer con exactitud el grado de insaturación del aceite.

Procedimiento.

Se introducen aproximadamente 200 mg. del aceite (800 mg. para las grasas sólidas), cuidadosamente pesados en un matraz de yodo de 250 ml. Se disuelve en 10 ml. de cloroformo, se agregan 25 ml. de S. R. de bromuro de yodo. Se tapa bien el matraz y se deja en la oscuridad durante 30 minutos. Luego se añaden en el siguiente orden: 30 ml. de S.R. de yoduro de potasio (16.5%) y 100 ml. de agua. Se agita un poco y se titula el yodo liberado con solución 0.1N de tiosulfato de sodio. Agitar vigorosamente después de cada adición de tiosulfato de sodio. Cuando el color se vuelve amarillo pálido agregar 1 ml. de S. R. de almidón y seguir la ti tulación hasta que el color amarillo desaparezca.

Hacer un testigo al mismo tiempo, con las mismas cantidades de los mismos reactivos y en el mismo orden. La diferencia entre los volúmenes en mililitros gastados por el testigo y el problema multiplicada por 1.269 (miliequivalente del yodo por 100), dividido entre el peso en gramos de la mues tra empleada es el índice de yodo.

Si más de la mitad de la S. R. de bromuro de yodo es absorbida por la muestra de la sustancia, se repite la determinación usando una porción más pequeña de la muestra por analizar.

$\frac{\text{ml. testigo} - \text{ml. problema}) \cdot 1.269}{\text{peso en gramos de muestra.}}$ Índice de yodo

VALOR ACIDO.

El valor ácido frecuentemente se expresa como el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g. de sustancia. No hay que confundir con el índice de acidez que usualmente se emplea (el número de mililitros de solución de álcali O.I.N. que se necesita para neutralizar los ácidos libres en 10 gr. de sustancia.

Procedimiento.

Al menos que se especifique de modo diferente, se disuelven aproximadamente 1 g. de muestra exactamente pesados, en 50 ml. de una mezcla a volúmenes iguales de alcohol-éter (que ha sido neutralizada usando fenolftaleína con solución de hidróxido de sodio O. IN), contenido en un matraz. Si la muestra no se disuelve en el solvente frío, conectar el matraz a un condensador a reflujo y calentar suavemente, con agitación frecuente hasta que se disuelva la muestra. Agregar 1 ml. de S. R. de fenolftaleína y titular con solución de hidróxido de sodio O. IN, hasta que la solución presente un color rosa pálido que persista después de agitar durante 30 segundos.

Para el valor ácido los cálculos se hacen como sigue:

$\frac{\text{ml. de NaOH gastados} \times 5.6 \text{ (equivalente de KOH)}}{\text{gramos de muestra pesada}}$

Si el aceite ha sido saturado con dióxido de carbono para su conservación, se pone a reflujo suave la solución en alcohol-éter durante 10 minutos antes de titular. Se puede liberar también el bióxido de carbono por exposición en un de secador durante 24 horas antes de pesar la muestra.

Para los aceites, se determinan generalmente los -- ácidos grasos libres. Numéricamente es aproximadamente la mitad del valor ácido.

Además de estos análisis generales, al ácido oléico se le hacen las siguientes pruebas A y B para saber si está exento o no de ácidos minerales y grasas neutras y aceites minerales respectivamente.

A.- Agitar 5 ml. de ácido oléico con igual volumen de agua a una temperatura de 25°C, durante 2 minutos. Se espera a que separen los líquidos y se filtra através de papel filtro previamente humedecido por agua. El filtrado no debe presentar coloración roja por la adición de una gota de anaranjado de metilo.

B.- Hervir 1 ml. de ácido oléico con aproximadamente 500 mg. de carbonato de sodio en 30 ml. de agua, en un matraz de capacidad suficiente. La solución resultante es clara o al menos opalescente en caliente.

La prueba de identificación para el aceite de -- ajonjolí es la siguiente:

Agitar 1 ml. de aceite de ajonjolí durante 30 segundos con una solución de 100 mg. de sacarosa en 10 ml. de ácido clorhídrico. La capa ácida toma una coloración rosa y se vuelve roja después de un rato.

Pruebas de identificación del aceite de algodón .

A.- En ésta incluimos en un paréntesis las variantes para detección de la presencia de aceite de algodón en el aceite de maíz purificado.

Mezclar 2 ml. de algodón (5 ml. de aceite de maíz), en tubo de ensayo, con 2 ml. (5 ml.) de una mezcla de volúmenes iguales de alcohol amílico y una solución al 1 en 100 de azufre en sulfuro de carbono; al invertir el tubo hasta un tercio de su tamaño en una solución saturada de cloruro de sodio aparece un color rojo en 5 a 15 minutos (no debe aparecer color rojo en 15 minutos),

B.- Prueba del tricloretileno.

Agregar 2 ml. de piridina a 2 ml. de solución de sosa (1-10) contenida en un pequeño tubo de ensayo y calentaren baño de agua a 90°C. durante 5 minutos. Quitar el tubo y agregar inmediatamente 1 ml. de aceite de algodón, sin mezclar las capas. No debe aparecer color rosa en la capa de piridina en 20 minutos.

Prueba para determinar la ausencia de aceite de cacahuete en el aceite de olivo puro.

Saponificar 10 g. de la muestra, hirviendo 1 hora a reflujo, con 80 ml. de solución de potasa alcoholica (1-20); agregar S. R. de fenoltaleína, neutralizar con ácido acético diluido y lavar la solución con 120 ml. de S. R. de acetato de plomo hirviente, contenido en un matraz cónico. Hervir la mezcla durante 1 minuto y enfriar por inmersión del matraz en agua fría con rotación ocasional para provocar la adherencia del precipitado a las paredes del matraz. Decantar el líquido, lavar el precipitado con agua fría para quitar el exceso de acetato de plomo, y volver a lavar con alcohol de 90%. Agregar 100 ml. de éter, tapar bien el matraz y dejar reposar hasta disolución completa del precipitado. Conectar a un condensador de reflujo, hervir 5 minutos y enfriar a 15°C., dejándolo toda la noche.

Filtrar y lavar el precipitado con éter. Con ayuda de éter pasar el precipitado a un embudo de separación de -- 500 ml., alternando éter con ácido clorhídrico al final; si alguna parte del precipitado queda adherida al papel filtro. Agregar más ácido clorhídrico para hacer 100 ml., y suficiente -- éter para que la capa de éter alcance aproximadamente 100 ml. Agitar vigorosamente la mezcla varios minutos, esperar que se -- separen las capas y tirar la capa ácida. Lavar con éter una -- vez, agitando con 50 ml. de ácido clorhídrico diluido y finalmente con varias porciones de agua hasta que el último lavado no de reacción ácida al anaranjado de metilo.

Pasar la solución etérea a un matraz seco, evapo-- rar el éter, agregar un poco de alcohol dehidratado y evapo-- rar el éter a sequedad. Disolver el residuo de ácidos grasos, -- calentando con 60 ml. de alcohol de 90 %. Enfriar suavemente la solución a 15° C. agitar frecuentemente y dejar la solución a 15° durante 30 minutos. No se deben separar cristales de ácido aráquico.

Pruebas de alcalinidad (A) y de acidez (B) del pe-- trolato para su aprobación como una de las materias primas -- que se usan en la elaboración de este trabajo.:

A.- Introducir 35 g. de petróleo blanco en un embudo de separación de 250 ml. Agregar 100 ml. de agua hir-- viente y agitar vigorosamente durante 5 minutos. Pasar el agua separada a un vaso de precipitado y lavar el petróleo con -- dos porciones más de 50 ml. de agua hirviente. Adicionar los lavados al vaso de precipitado. Al agua del lavado agregar -- una gota de S.R. de fenolftaleína y hervir. La solución no -- debe adquirir un color rosado.

B.- Si la adición de fenolftaleína para la prueba de alcalinidad no produce color rosado, agregar 0.1 ml. de S. R.- de anaranjado de metilo. No debe presentar coloración roja ni --

rosada.

Pruebas del yodo.

1.- El yodo se identifica fácilmente por los vapores violetas que desprende aún a la temperatura ambiente.

2.- A una solución saturada de almidón se agregan unas gotas de solución de la muestra de yodo por analizar, parece un color azul. Cuando se hierve la mezcla desaparece el color azul, pero al enfriarse vuelve a reaparecer aún después de haber estado hirviendo durante mucho tiempo.

Determinación Cuantitativa.- Poner aproximadamente 500 mg. de yodo, exactamente pesados, en un matraz de yodo previamente tarado. Agregar una solución de 1 g. de yoduro de potasio disuelto en 5 ml. de agua. Diluir a aproximadamente 40 ml., y luego agregar 1 ml. de ácido clorhídrico diluido. Titular con solución de tiosulfato de sodio O.IN. Agregar solución reativo de almidón, cuando da un color amarillo pálido. Cada mililitro de tiosulfato de sodio equivale a 12.69 mg. de yodo.

Cálculos:

$$\frac{\text{ml. gastados} \times 12.69 \times 100}{\text{peso muestra en mg.}}$$

ó

$$\frac{\text{ml gastados} \times 1.269}{\text{peso muestra en g.}}$$

ANALISIS DE ACEITES.

El análisis de los aceites en cuanto a su contenido en ácidos grasos y la naturaleza de estos se hace necesario para tener una idea mas o menos exacta de la cantidad de dobles ligaduras presentes.

Existen varias técnicas para obtener buenos resultados tanto cualitativos como cuantitativos. Entre otras tenemos el análisis por infrarrojo, la espectroscopía de masas y la cromatografía. Se usará una técnica cromatográfica, empleando un método cromatográfico de gases el cual da directamente el análisis tanto cuantitativo como cualitativo, si se tiene cuidado de establecer las condiciones debidas.

Antes de tratar del análisis específico que interesa, se hablará del método general de análisis por cromatografía de gases, para tener una idea mas clara de lo que es.

Descripción: Un cromatógrafo consta de un cilindro de gas, válvula de reducción de la entrada del gas, sigue un desecador para quitarle al gas la humedad que pueda tener, una válvula mas exacta de control del gas, un regulador de flujo que puede ser continuo o no, un manómetro, el punto de inyección de la muestra, una columna, un calentador y una celda de detección.

Fase móvil: Los gases generalmente empleados -- como fase móvil son: nitrógeno, hidrógeno, helio, argon, y dióxido de carbono. Cuando el gas interfiere algo en el análisis el gas debe secarse con cuidado. El mejor secante es un filtro molecular (Linde 5-A) activado a 200° - 300° C.

Regulación de flujo del gas: Se puede regular aproximadamente, usando la válvula ordinaria de alta presión conectada directamente al tanque, pero para una regulación más rigurosa se usará una válvula mas fina y exacta situada después del desecador.

Medida del flujo de gas:.-Puede hacerse por medio de un indicador continuo de flujo. Los límites del flujo son generalmente de 10 a 100 ml. por minuto. También se puede usar un regulador de flujo de burbuja de jabón: una burbuja se forma en el medidor de flujo, comprimiendo una pequeña cantidad de solución de detergente contenida en un bulbo. La burbuja sube en la pequeña bureta al pasar la corriente de gas. Al moverse la burbuja se toma el tiempo entre dos niveles exactos. Este método es muy exacto, pero el inconveniente consiste en que no es continuo.

Introducción de la muestra.- La muestra para analizar puede ser sólida, líquida o gaseosa y su inyección puede diferir de acuerdo con su esencia. La cantidad de muestra inyectada depende de la sensibilidad del detector.

Las muestras gaseosas pueden ser inyectadas a través de un tapón de hule a la parte superior de la columna usando una jeringa hipodérmica o una bureta de gases.

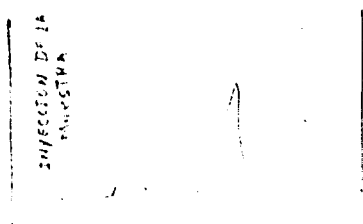
Para la inyección de muestras sólidas se siguen técnicas muy variadas. Uno de los métodos consiste en pesar la muestra en una ampolleta de vidrio que se pone en la corriente de gas y luego se rompe.

Las muestras líquidas se introducen usando una jeringa en ese caso se hace necesario el empleo de un tapón de hule. También se puede inyectar a la columna cantidades muy pequeñas con ayuda de una micropipeta pero hay que adaptar un dispositivo para evitar la interrupción de la corriente de gas

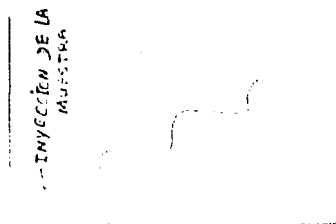
Columna. - La columna usada puede ser de vidrio o de metal. Si debe llevar un empaque el diámetro interior -- será de 2 a 6 mm., y en algunos aparatos es posible variar -- el largo de la columna. Generalmente se usan tubos de cobre, y antes de ponerle el empaque se suaviza calentándolo aproximadamente 500°C y enfriando lentamente.

Control de la temperatura de la columna. - La temperatura de la columna puede tener cualquier valor entre 0°C . y 400°C (a veces se usan temperaturas menores de 0°C). - La temperatura de trabajo escogida depende de la naturaleza -- de la muestra por investigar, y si se usa un cromatógrafo gas-líquido, de la fase líquida estacionaria. Es generalmente de -- gran importancia que la temperatura no varíe por más de dos -- grados centígrados, particularmente si se usa un detector de -- conductividad térmica, o bien si se piensa usar los volúmenes -- de retención para la identificación. Lo mas conveniente para -- mantener una temperatura constante es una estufa de aire, a -- causa de la facilidad y la rapidez con la que se puede cam -- biar la temperatura, pero las variaciones ocurren solo cuando -- hay circulación forzada de aire. Algunas columnas se sumergen en baños termostáticos conteniendo un líquido, un aceite por -- ejemplo. Columnas de metal, particularmente de acero inoxidable pueden calentarse, haciendo pasar una corriente de bajo -- voltaje a través de ellas.

Detectores. - El propósito de los detectores es de -- registrar los efluentes de la columna midiendo las variaciones -- en su composición. Muchos detectores son llamados de tipo di -- ferencial porque no dan ninguna señal cuando pasa el gas puro a través de ellos, pero cuando se detecta un compuesto en una mezcla, la señal es proporcional a la concentración o peso de ese compuesto.



tipo diferencial



tipo integral

El tipo llamado integral da una señal continua - la cual es proporcional al total de las sustancias eluidas, ej. Método de absorción de Janak.

Existen varios detectores de tipo diferencial relacionados con algunas propiedades físicas del gas usado. Se tiene por ejemplo:

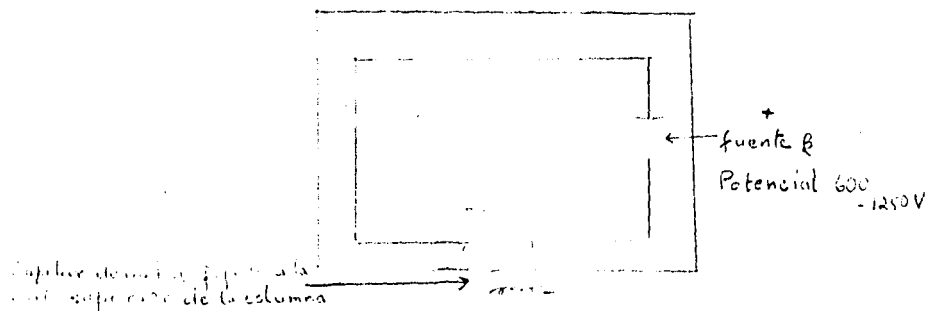
- Detectores de conductividad térmica
- " densidad del gas
- " ionización de rayos.
- " Argon
- " Helio
- " captura de electrones
- " movilidad de electrones
- " constante dieléctrica, etc.

Se hará referencia solo al detector de Argon por ser el único que interesa para llevar a buen fin este trabajo.

Detector de Argon. - El detector de ionización de Argon es muy sensible. Su celda es de acero inoxidable de pequeño volumen que actúa como cátodo, el ánodo es de material similar. El potencial aplicado es generalmente comprendido entre 600 y 1200 V. (alto potencial, grande sensibilidad).

La ionización de sustancias en la corriente de -

gas argon se produce, principalmente, como resultado de un choque entre los átomos de argon metaestables. Los átomos - metaestables tienen una excitación del nivel de 11.7 eV, por lo tanto los choques con sustancias de potencial de ionización menor dan por resultado la consiguiente producción de iones lo que aumenta la conductividad del gas. Sustancias -- con un potencial de ionización mayor no pueden ser detectadas.



Identificación. - En trabajos de rutina, teniendo en cuenta que las condiciones experimentales son siempre las mismas, la identificación de los picos puede hacerse por separación previa. Otro método consiste en hacer mezclas y compararse las gráficas con las de la muestra desconocida. Cuando aparece un pico desconocido, se puede identificar agregando una sustancia pura a la mezcla; si hay aumento de tamaño -- del pico desconocido, este componente es igual a la sustancia pura. Pueden identificarse también usando sus volúmenes de retención.

Análisis Cuantitativo. - Se puede, en principio, determinar la cantidad de un componente de una mezcla inyectada, según el área de los picos de elución cuando se usa un detector diferencial. Debe medirse el área con un planímetro o contar los picos. Para hacer la relación de los picos se puede -- correr primero muestras conocidas.

En seguida se tratará sobre la cromatografía gas líquida, la cual se emplea, principalmente en la separación de --

mezclas orgánicas volátiles tales como hidrocarburos, éteres, - aceites esenciales y otros más.

El soporte sólido puede consistir en celita, polvo de vidrio, cristales de cloruro de sodio, etc.

La proporción de la fase líquida no es crítica, varía de 1% - 30% con respecto al peso del soporte.

Lo común es un 20%. El uso de pequeñas porciones (1%-5%) tiene ventaja de acelerar la separación, pero también tiene la desventaja de producir el peligro de efectos de absorción en el soporte sólido.

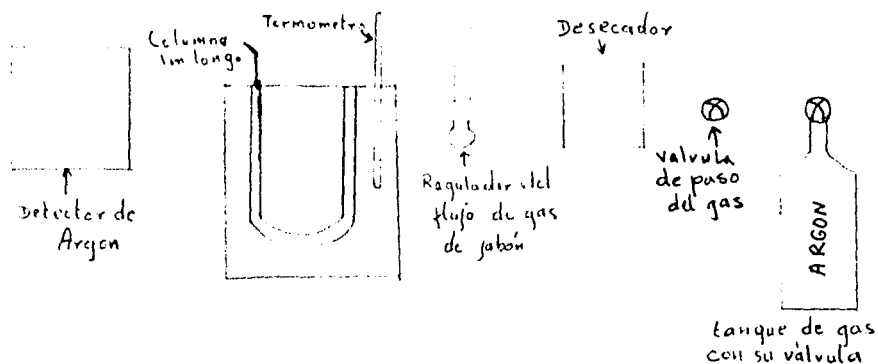
Para preparar el soporte sólido, una cantidad conocida de la fase estacionaria se disuelve en una solución volátil como el éter, al igual que volúmen también conocido de soporte. El solvente se evapora, calentando suavemente con agitación de la mezcla para evitar el depósito de la fase estacionaria. Finalmente se seca en una estufa de aire durante varias horas. También se hace necesario limpiar la columna con gas, fase móvil a una temperatura más alta que la del experimento, para librarla de las últimas trazas del solvente y de impurezas volátiles.

Algunas de las sustancias usadas como fase estacionarias son:

Nombre	Temp.	Sustancias eluidas
Polietilenglicol	100° C	alcoholes y cetonas
Grasas de polietilenglicol	150° C	esteres, ác. grasos.
Diglicerol	150° C	selección de alcoholes.

Para lograr una separación eficiente es necesario un buen empaque de la columna. Mientras se golpea suavemente la columna en el piso se agrega el material de empaque, hasta que no pueda contener más, después de golpear varias veces la columna. Es conveniente verter el empaque en un vaso de precipitado que se pesa después de llenar la columna; así se puede conocer su contenido.

Para el análisis, se empleará un Cromatógrafo de argón "Pye", cuyo esquema se presenta:



Como fase estacionaria se usará grasas de polietilenglicol (Succinato de polietilenglicol); la fase móvil es el gas argón.

Las condiciones que deben establecerse para lograr un buen análisis son las siguientes:

Temperatura- 140° C, específica para la determinación de ácidos grasos.

Flujo de gas-80 ml. por minuto

Voltaje del detector- 1250 V.

Sensibilidad X 10

Se ajusta el desplazamiento del papel a construir una gráfica a una velocidad de .508 cm. por minuto.

Ya conseguidas todas estas condiciones se inyecta la muestra; se usa una cantidad de 0.5 μ l. aproximadamente, para todas las muestras. De esos análisis resultaron las gráficas -- presentadas .

Gráfica #1	a	1b	- ácido oléico (cualitativo)
"	2		- ácido oléico (cualitativo)
"	3		- aceite de olivo
"	4		- aceite de maíz puro
"	5		- aceite de maíz crudo
"	6		- aceite de ajonjolí puro
"	7		- aceite de algodón puro

El ácido oléico y los varios aceites usados dieron positivas las pruebas de identificación y en cuanto a los índices de yodo y valores ácidos se tiene el cuadro # 1

Cuadro # 1

Aceite	Índice de yodo	Valor ácido
ácido oléico	89	198
olivo puro	85	2 ml.
maíz puro	106.2	1.5 ml.
maíz crudo	108.09	2 ml.
ajonjolí	106.33	1.4 ml.
algodón	109.05	1.8 ml.

La naturaleza de los picos se determina en la gráfica # 1a, sabiendo que si se construye una gráfica con el logaritmo de los volúmenes de retención contra el número de átomos de carbono debe obtenerse una recta en series homólogas (serie de ácidos grasos saturados, monoinsaturados etc.), -- Siendo el tiempo de retención, una función directa de volumen de retención, se construirá una gráfica con logaritmo de tiempo de retención contra número de átomos de carbono.

Se relacionan los centímetros que separan el punto más alto del pico del punto de inyección, con los centímetros que corre el papel en un minuto para encontrar el tiempo de

retención de cada uno de los picos. Se obtiene pues el -
 cuadro número 2.

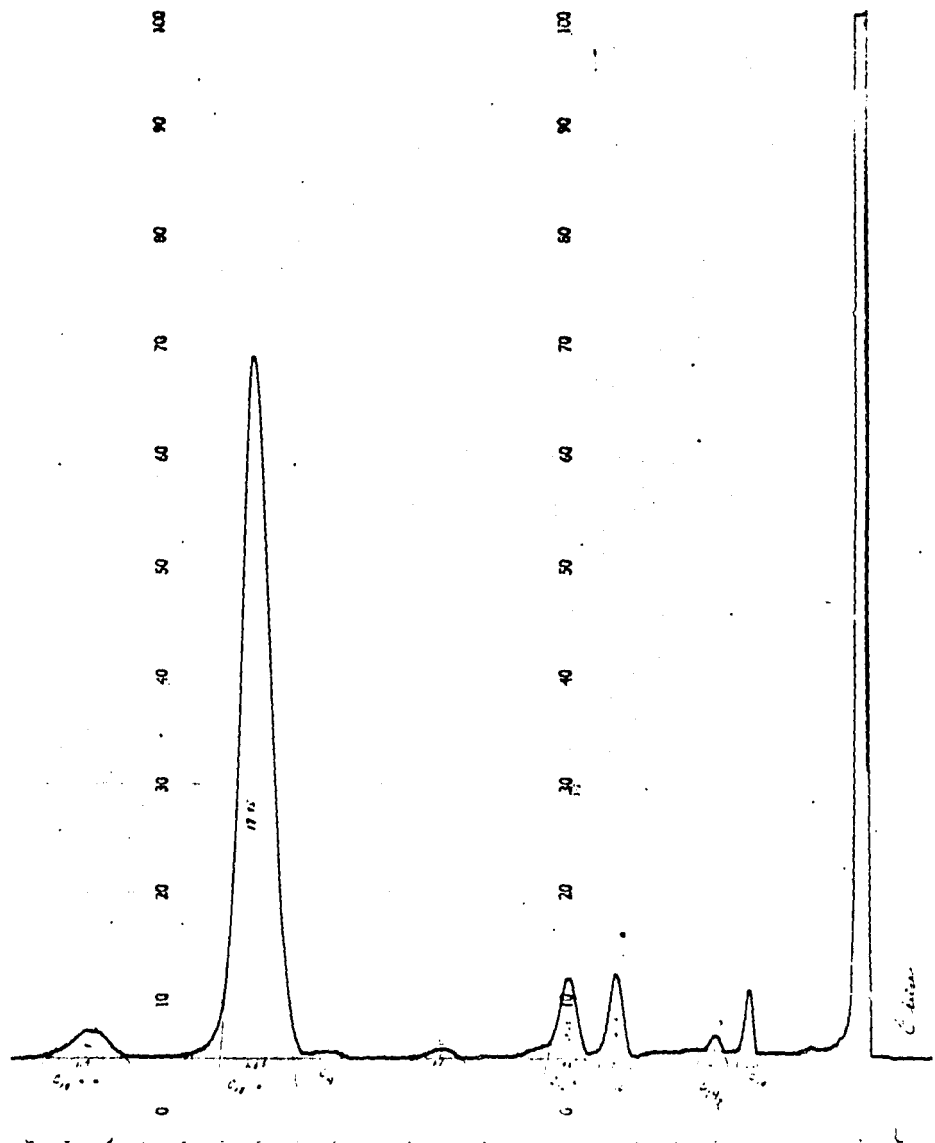
Cuadro # 2

iny. muestra-pico cm.	tiempo-minuto	log. tiempo
3.05 : .508	6.0	0.7818
3.95 : "	7.77	0.8904
6.4 : "	12.59	1.10
7.55 : "	14.86	1.1703
10.75 : "	21.16	1.3243
15.4 : "	30.3	1.4814
19.65 : "	38.6	1.5866

Como punto de referencia se toma el ácido oléico ,
 pico más alto presente, obteniéndose la gráfica 1b según la cual
 los picos existentes en las gráficas 1 y 2 son por orden de apa-
 rición:

CHART No. 39903-01A, 8-100 (1)

0.1 - 0.5



Graph # 1.0 - Chlorine def. with Chlorine

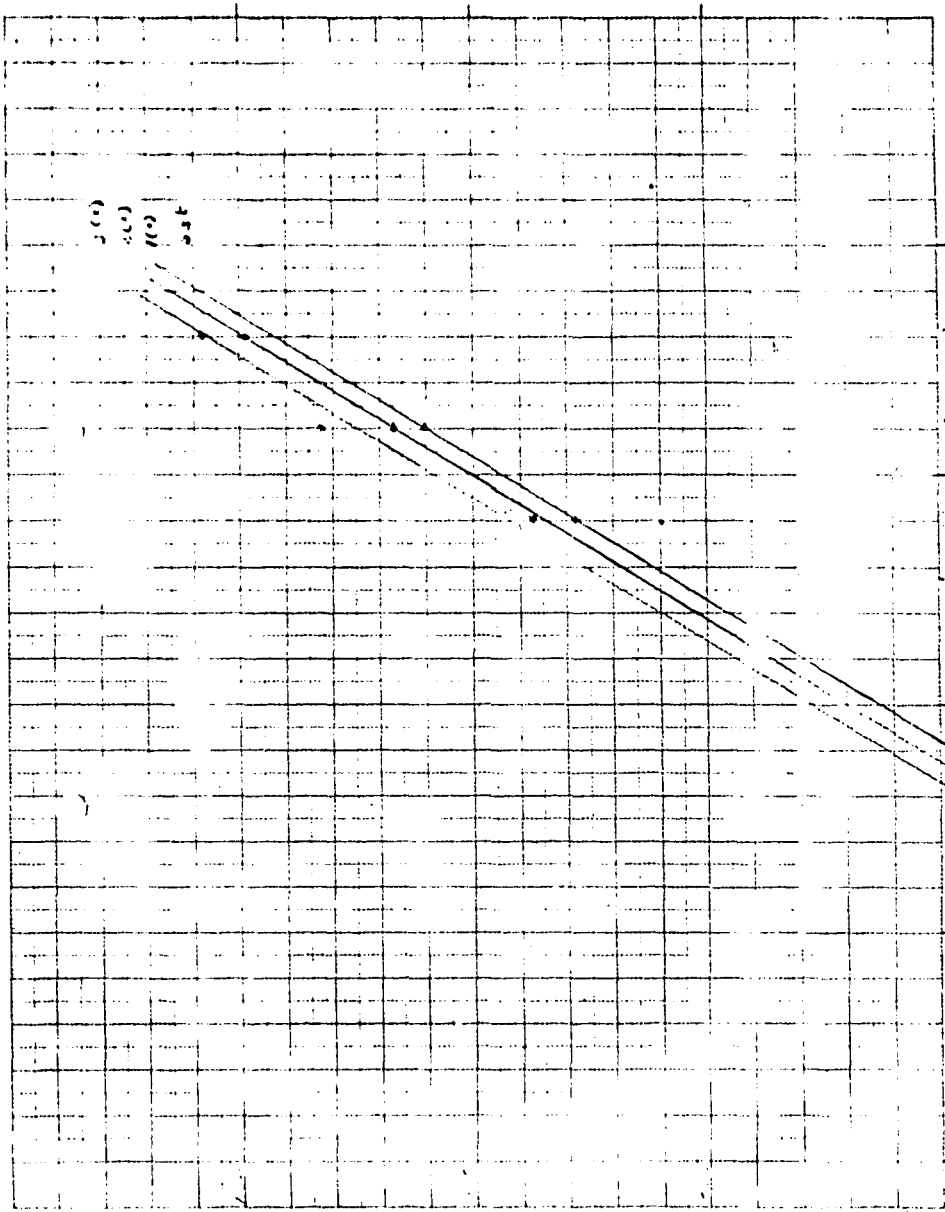


gráfico 1-6

de la familia de las curvas

de la familia de las curvas de los ácidos grasos.

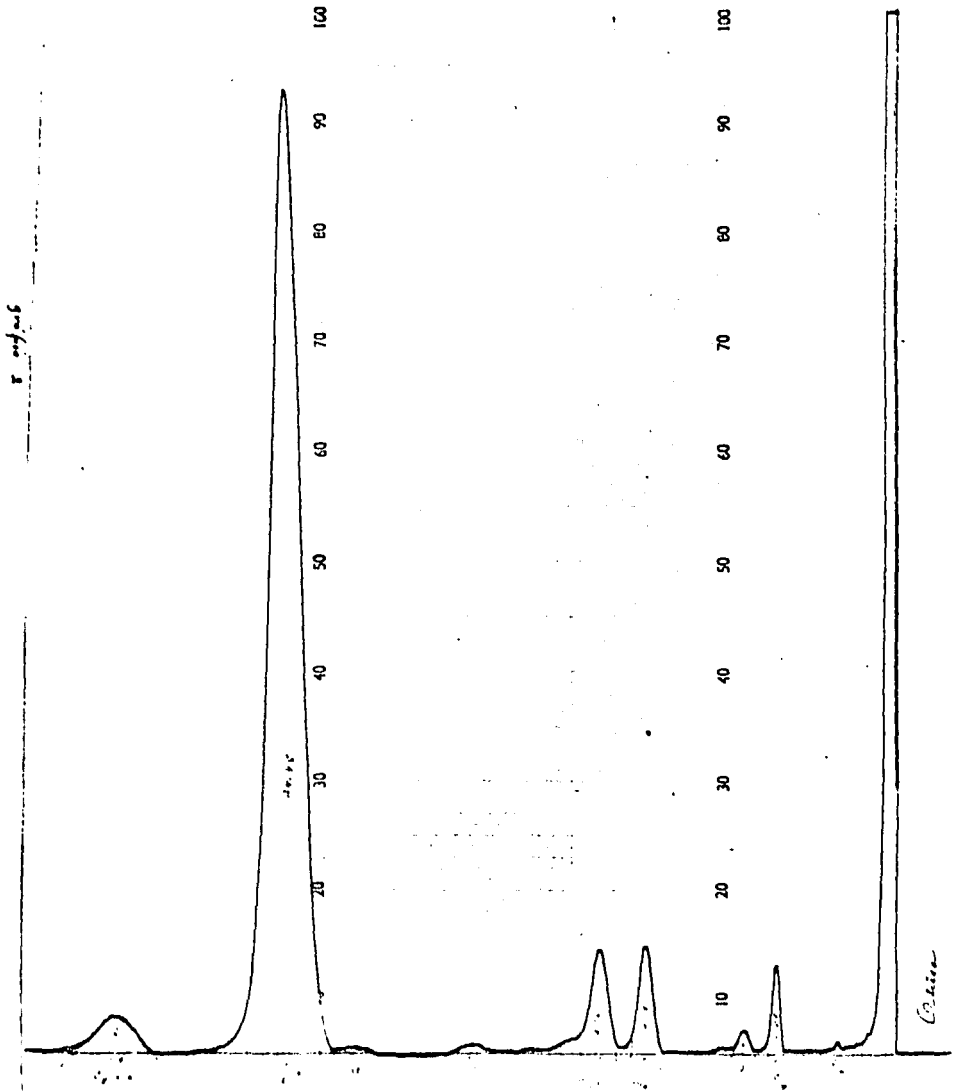
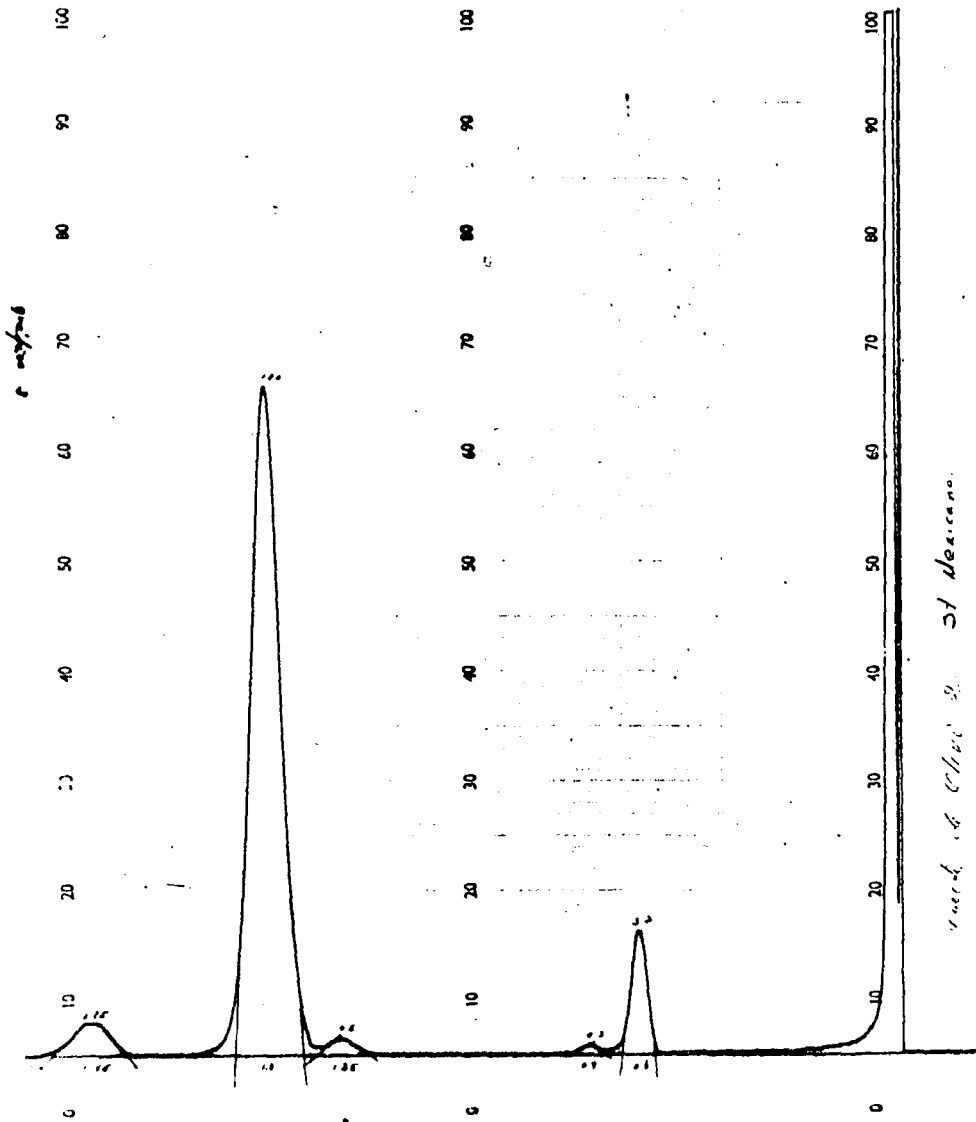
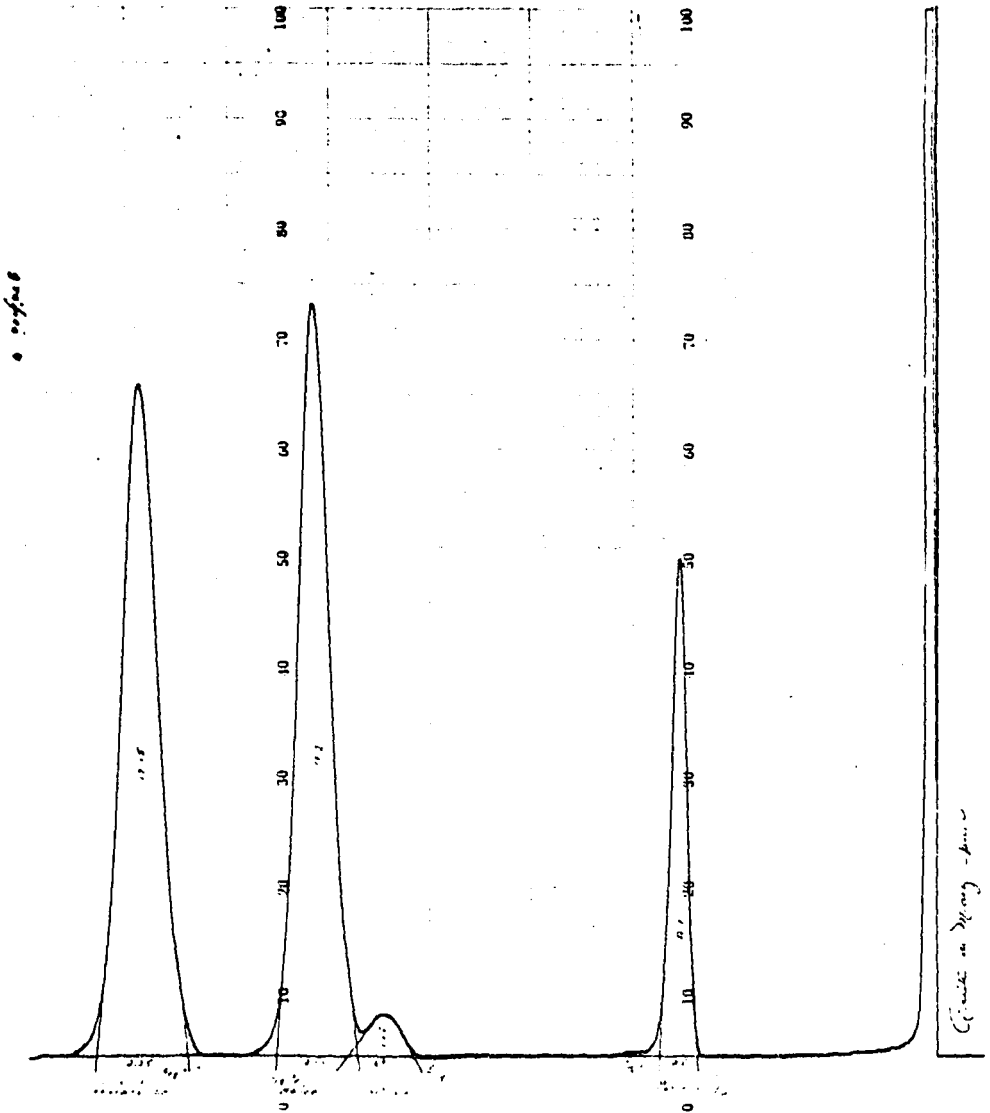


grafico n. 2 - Elementi del acido citrico



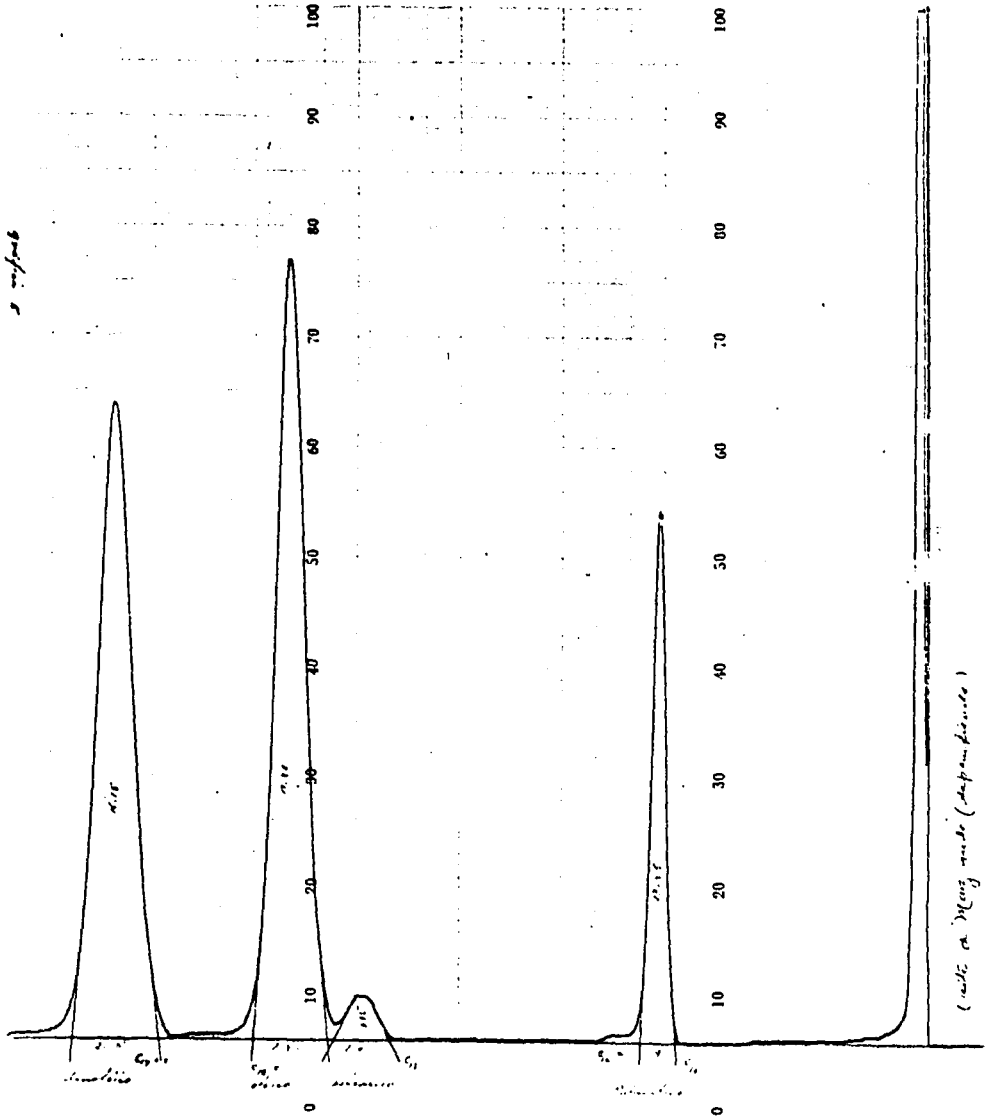
used to check 2. of Mercuro.

graph 20 - shows 4 peaks to show



Graph 44 - Elevado del nivel de agua

Gráfico de Nível - Água



Graph 10 - Elución del Acetato de Metileno

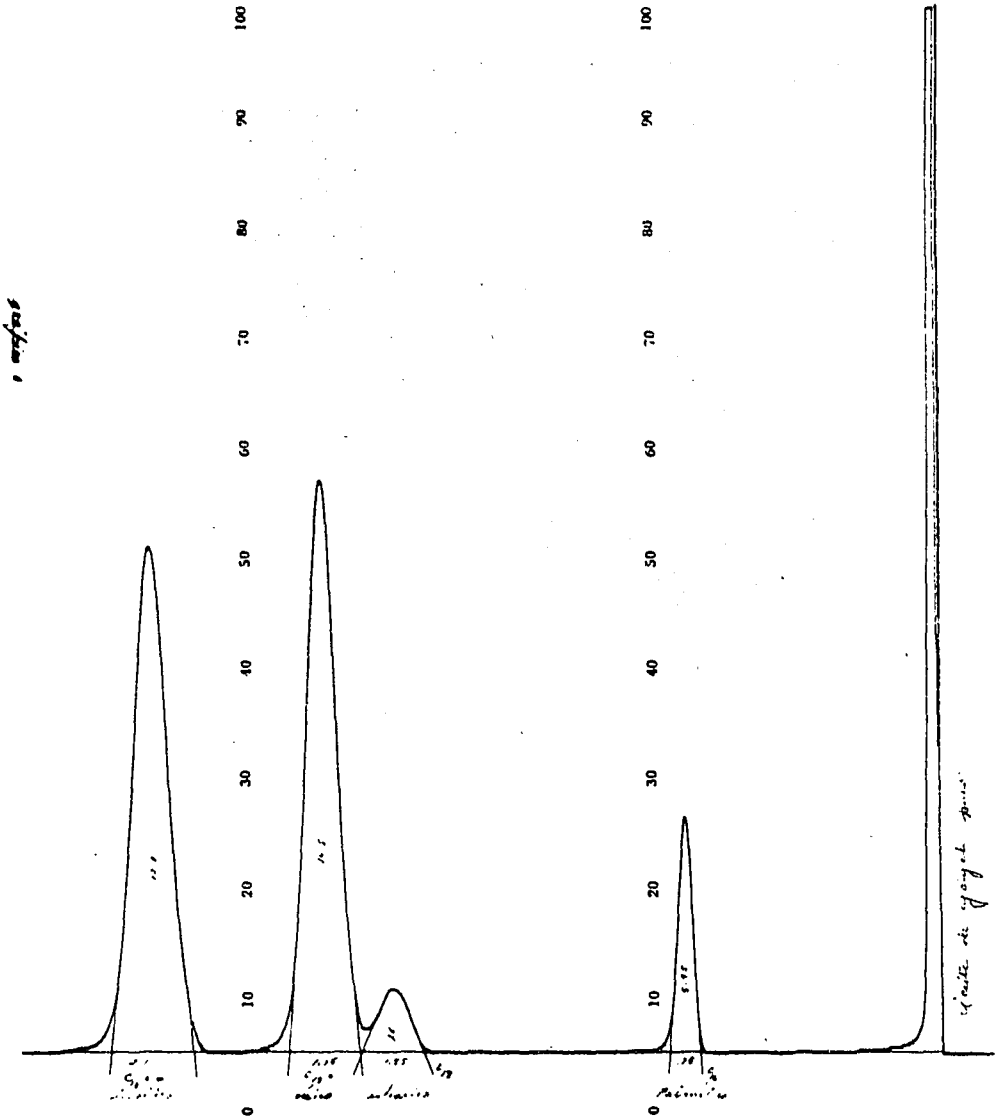
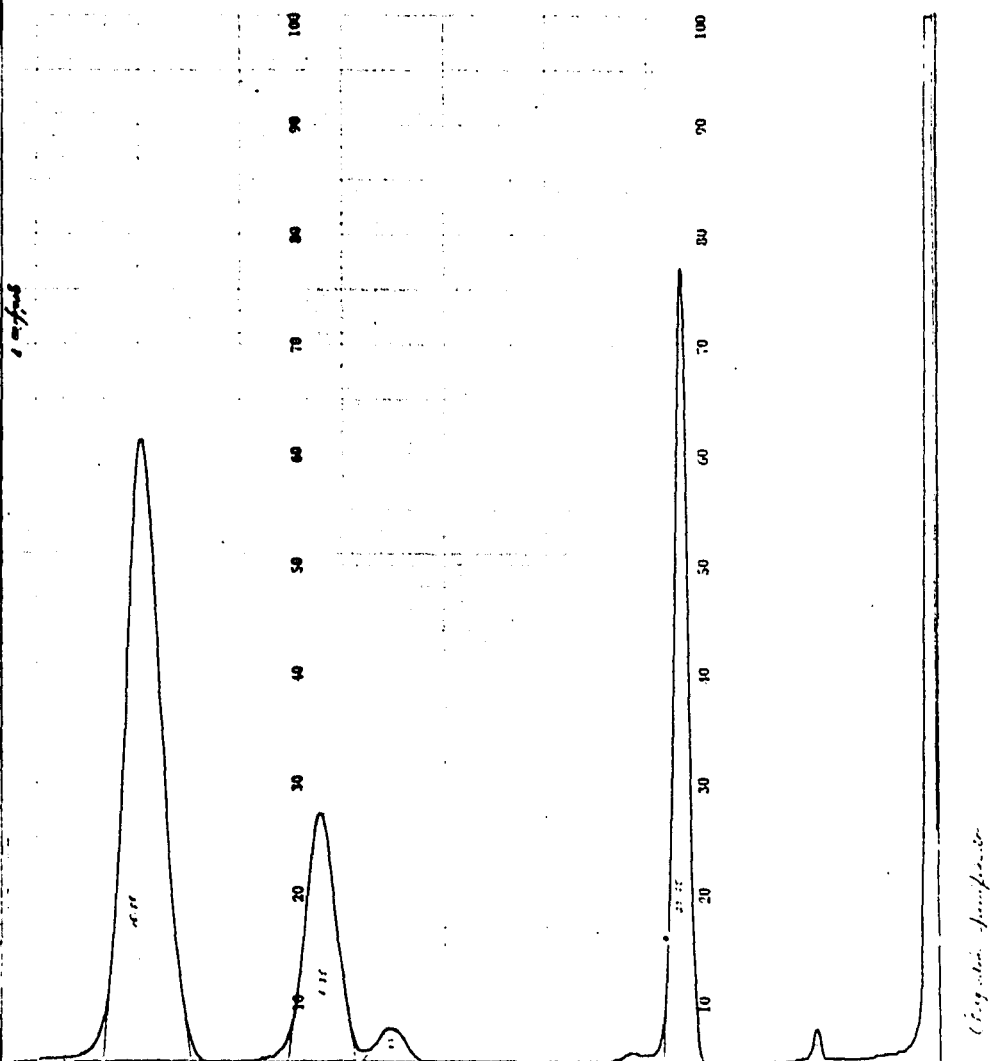


Gráfico 10 - Cloruro de Sódio de Sódio puro.

PRINTED IN GREAT BRITAIN

CHART No. 3401-041A 0-100 EVEN

100



Graph 47 - Emission of Peaks of Polyethylene

Polyethylene

CUADRO DE LOS RESULTADOS DE ANALISIS

Cuadro #3

	Fráfica									
		Aceite								
2	ác. Oléico	trazos	C12							
3	Olivo	-	ác. Láurico							
4	Maíz puro	-								
5	Maíz crudo	-	C14							
6	Ajonjolí	-	ác. mirístico							
7	Algodón	0.55								
			C14	%						
			ác. mirístico							
			C16	de						
			ác. palmítico	ácidos						
			C16	grasos						
			AC. PALMITOLEICO							
			C16							
			C18							
			ác. esteárico.							
			C18							
			ác. oléico.							
			C18							
			ác. linoléico.							

C₁₂ saturado - ácido láurico, duodeciloico - CH₃ (CH₂)₁₀ COOH

C₁₄ saturado - Ácido mirístico, tetradeciloico - se obtiene de manteca
ca de nuez moscada manteca de ballena, CH₃ (CH₂)₁₂ COOH

C₁₄ mono-insaturado

C₁₆ saturado - ácido palmítico, hexadeciloico - se obtiene de gra--
sas animales - CH₃ (CH₂)₁₄ COOH

C₁₆ mono-insaturado

C₁₆ di-insaturado

C₁₈ saturado - ácido esteárico, octodéciloico - se prepara a par--
tir de grasas animales - CH₃ (CH₂)₁₆ COOH

C₁₈ mono-insaturado - ácido oléico - se obtiene de grasas --
animales y vegetales.

C₁₈ con dos uniones etilénicas - ácido linoléico:

Superponiendo la gráfica 1a a las demás gráficas, se puede identificar los picos presentes en estas o sea los ácidos grasos presentes en los diferentes aceites.

El análisis cuantitativo de los ácidos se hace -- calculando las áreas de los picos, y tomando como 100% el total de las áreas. Así se obtuvieron los resultados que se ven en el cuadro # 3

REACCION YODO-ACEITE.

Este trabajo consistió en una comparación del poder de fijación del yodo del ácido oléico con el poder de fijación del yodo del ácido oléico con el poder de fijación de diversos aceites, que tienen una composición en aceites grasos más variada.

Para lograrlo se hará la misma prueba de reacción tanto con el ácido oléico como con los aceites de ajonjolí, de algodón, y de maíz tanto crudo como refinado, cuidando siempre de tener las mismas condiciones de operación.

El yodo es el menos electronegativo de los halógenos, por lo cual su reacción con las dobles uniones es muy lenta. Por lo consiguiente el primer paso en la reacción será el previo calentamiento del ácido oléico o del uceite para facilitar después la ionización del yodo el rompimineto de la doble ligadura.

Método para la reacción:

En un matraz erlenmeyer de capacidad suficiente se pesa la cantidad necesaria de ácido oléico o de aceite -- (16 g. de aceite o ácido oléico para cada 6.18 g. de yodo). A continuación se pone el matraz en un baño de agua previamente calentado a 60° C. (para un matraz erlenmeyer de 250 ml. se usa un vaso precipitado de 1000 ml. para uniformizar las condiciones de reacción). Se agita el oléico (aceite) de vez en cuando para estabilizar la temperatura en el interior del matraz. Cuando la temperatura del oléico (aceite) -- alcanza los 60° C., se agrega el yodo resublimado pesado -- exactamente, utilizando una campana de aire para evitar que se impregne el lugar con los vapores de yodo. Esa campana de

aire se seguirá usando durante todo el tiempo que dure la -- reacción.

Entonces con un agitador de vidrio se empieza una agitación continua, pero muy lenta. Se deja reaccionar durante una hora, después de haber agregado el yodo, siempre sin dejar de agitar.

Después de agregar el yodo se registra una rápida alza de la temperatura que en 5 minutos puede alcanzar los 80° C., dependiendo esto de la clase de aceite o de la pureza del ácido oléico. La temperatura se mantiene estable durante un rato, y, a medida que va avanzando la reacción -- baja hasta llegar al final de ella al punto de partida: 60° C.

Cuando ya haya terminado la reacción yodo-aceite- (ácido oléico) se vacía la mezcla a un vaso de precipitado que contiene una cantidad de petrolato fundido necesaria para llegar a los 100 g. ($100 - (16 \text{ g} + 6.18)$). Esa adición de petrolato sirve para ayudar al fácil manejo de la mezcla, en los análisis que se le harán.

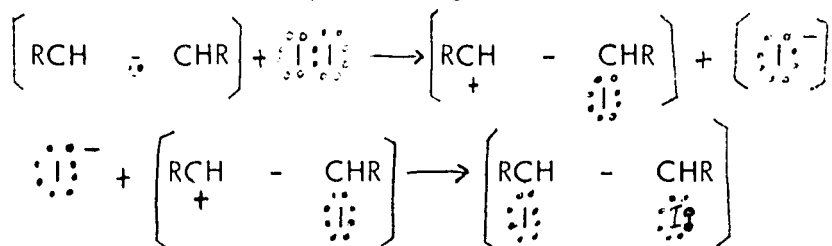
Mecanismo de la reacción.

El mecanismo de la reacción no es todavía bien conocido. Una de las teorías supone que el yodo reacciona con los ácidos más saturados rompiendo las dobles ligaduras.

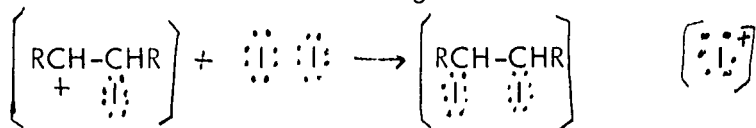
Se propone el siguiente mecanismo. Se sabe que una reacción de adición es una reacción de formación de un aducto, a expensas de una sustancia insaturada y de un reactivo capaz de ionizarse. Se podía considerar este tipo de reacción debido a que el ácido oléico es un compuesto insaturado, -- que los aceites tienen en su composición ácidos grasos no-saturados -- y que el yodo es un reactivo capaz de ionizarse.

La representación más simple de la reacción entre el yodo y una doble ligadura sería la adición simultánea de --

ambos átomos de yodo de la misma molécula. Sin embargo, - en base a una gran número de experimentos, es casi seguro - que este tipo de reacción no se efectúa; en cambio, se produce una reacción en etapas por un mecanismo iónico, donde el hidrocarburo no saturado usa los electrones de la doble - ligadura para separar de la molécula de yodo una partícula - de yodo que sólo tiene seis electrones. El ion carbonio que - resulta adiciona un ión yoduro negativo de la solución.



El ion halogenuro separado de la solución no debe ser, y desde el punto de vista estadístico probablemente - no lo es, el mismo ion halogenuro liberado en la primera -- etapa de la reacción. El ion intermedio positivo puede atraer un ion halogenuro del halógeno molecular, especialmente - cuando la concentración del halógeno es relativamente elevada.



El ion halógeno positivo liberado puede reaccionar con una molécula de olefina para continuar la cadena, o -- con un ion halogenuro negativo para dar una molécula de - halógeno.

Aunque como ya se vió el yodo en las reacciones de halogenación de cadenas insaturadas es muy poco o nada - reactivo, teniendo en cuenta la temperatura a la que se inicia la reacción, la agitación lenta y continua, la temperatura del baño (60° C) Durante la reacción y el tiempo que - dura ésta, podemos presumir que venciendo la poca electronegatividad del yodo habrá una adición aunque pequeña de yo-

do a las dobles ligaduras.

Lógicamente la cantidad de yodo adicionado variará de acuerdo a la presencia de dobles ligaduras en el ácido oléico y en los aceites utilizados. Para comprobar esto se hicieron análisis de los productos resultantes de la reacción.

ANALISIS DEL COMPUESTO FORMADO.

Ese capítulo no tratará, como podría pensarse de una análisis del compuesto formado en cuanto a naturaleza química de los ácidos halogenados originados, o bien de determinar el punto exacto de inserción del yodo, sino de una simple determinación cuantitativa del yodo fijado por los diferentes aceites y el yodo, después de una hora de reacción en condiciones idénticas.

Para lograrlo se hará en primera instancia -- una determinación del yodo total absorbido por el aceite. - La diferencia entre este último y la cantidad de yodo libre da el valor del yodo que ha quedado fijado en el aceite.

METODOS.-

Yodo Libre.-

Se trata de una simple extracción del yodo que no ha reaccionado con el aceite, usando un solvente adecuado, y su titulación con solución valorada de tiosulfato de sodio, obteniéndose los resultado en gramos por ciento.

En un vaso de precipitado de 100 ml. tarado, se ponen aproximadamente 5 g de muestra, exactamente pesadas. Se les agrega 20 ml. de cloroformo, y se disuelve calentando un poco a baño María; se vacía la mezcla a un embudo de separación de 250 ml. se lava el vaso con dos porciones sucesivas de 10 ml. de cloroformo añadiendo los --

lavados al embudo de separación. Se agregan luego 40 ml. de una solución acuosa de yoduro de potasio (KI) al 10%; se agita bien el embudo y se espera que se separen las dos capas la clorofórmica se pasa a otro embudo de separación de 250 ml.; la capa acuosa se filtra através de algodón humedecido con agua, recibiendo en un matraz de yodo.

A la parte clorofórmica se le agregan 40 ml. de solución de yoduro de potasio (KI) al 10%, extrayéndose en la misma forma. Se repite la operación con otra porción de 40 ml. de solución de yoduro de potasio (KI), se lavan embudo y algodón con 10 ml. de agua, recibiendo se el lavado en el mismo matraz de yodo.

La solución contenida en el matraz se titula con solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). usando el almidón como indicador. El vire es del azul al incoloro.

YODO TOTAL.-

En un pedazo de papel glassine de peso conocido se pesan con cuidado, una muestra aproximada de 5 g de mezcla. Se pone el papel en un matraz erlenmeyer con boca esmerilada, de 250 ml. Se le agregan 25 ml. de ácido acético glacial y 3 g. de granalla de zinc (reactivo químicamente puro). el matraz se calienta a reflujo durante dos horas, después de las cuales se deja enfriar 15 minutos. Se lava el aparato de reflujo con 30 ml. de agua destilada, recibiendo al lavado en el matraz.

El contenido del matraz de yodo se filtra através de algodón humedecido, pasándole a un matraz de yodo con capacidad de 500 ml. Al primer matraz se agregan 20 ml. de agua destilada, se calienta para lavar el residuo se enfría y se filtra; esa operación se repite una vez

mas con igual cantidad de agua, y se reciben los lavados en el matraz de yodo.

Al filtrado se le añaden 100 ml. de ácido clorhídrico concentrado, y se deja enfriar a chorro de agua durante 5 minutos cuidando de tapar bien el matraz. Se titula con solución N/50 de yodato de potasio (KIO₃). La solución va tomando un color claro, se añaden 5 ml. ³ de cloroformo que nos servirá de indicador. Se agita, el yodo presente pasa al cloroformo, que toma una coloración violeta, más o menos intenso según la cantidad de yodo presente. Se sigue titulando con agitación hasta que el cloroformo quede incoloro.

CALCULOS

Los cálculos esquemáticamente son los mismos para las dos determinaciones; las variantes depende de las soluciones empleadas para la titulación.

$$\frac{\text{gasto en ml.} \times \text{factor} \times \text{X meq. del I}}{\text{peso de la muestra en gramos}} \times 100$$

Para el yodo libre el factor es de la solución titulada de tiosulfato y para el yodo total de yodato de potasio. Los resultados en los dos casos se dan en gramos por cierto de yodo.

Los resultados promedio obtenidos en el análisis de las diferentes muestras del producto yodo-oléico o aceite oléico se expresan en los cuadros # 4 y 5

YODO TOTAL.-

Cuadro # 4

Aceite	Gasto ml.	peso g.	Yodo %
ácido oléico	17.6 X 1.1024	5.0002	4.92
olivo	17.8 X 1.1024	4.9632	5.01
maíz puro	18.2 X 1.1024	4.9885	5.10
maíz crudo	17.4 X 1.1024	5.0023	4.866
ajonjolí	18.0 X 1.1024	4.9723	5.06
algodón	17.95 X 1.1024	5.0091	5.08

YODO LIBRE.-

Cuadro # 5

Aceite	gasto ml.	peso g.	Yodo %
Acido oléico	1.3 X 1.0083	5.0044	.33
olivo	1.3 X 1.0083	5.0023	.28
maíz puro	1.1 X 1.0070	4.9849	.33
maíz crudo	1.2 X 1.0083	5.0016	.30
ajonjolí	1.8 X 1.0083	5.0085	.43
algodón	2.0 X 1.0070	4.9909	.51

Restando los valores del cuadro 5, del 4 se obtiene los porcentajes de yodo que han fijado en el aceite.

Acido oléico	- 4.59%
Aceite de olivo	- 4.73%
Aceite de maíz puro	- 4.77%
Aceite de maíz crudo	- 4.56%
Aceite de ajonjolí	- 4.63%
Aceite de algodón	- 4.57%

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Al encontrar los siguientes datos:

Aceites	Yodo fijado %	Ac. oléico	Ac. linoléico%
Ac. oléico	4.59	85.43	0.34
Ac. de olivo	4.73	85.15	4.59
Ac. de maíz puro	4.77	42.89	42.03
Ac. de maíz crudo	4.56	43.08	40.74
Ac. de ajonjolí	4.63	42.85	45.42
Ac. de algodón	4.57	16.17	53.56

Se observa que la cantidad de yodo fijado por el ácido oléico es un poco diferente de la de los aceites. Sin embargo es difícil explicar estas diferencias en función de la relación ácido oléico-ácido linoléico. Parece ser que solamente se fija el yodo en una de las dobles ligaduras de ácido linoléico, puesto que si se suma la concentración de los ácidos da en general la concentración del ácido oléico puro; por ejemplo en el aceite de maíz puro la suma es de 84.92, muy cerca de 85% del oléico, y sin embargo la cantidad de yodo que se fija es ligeramente mayor (4.77 %).

Es difícil suponer que el yodo no es suficiente puesto que en algunos casos, especialmente cuando se trataba de fijar yodo en el ácido oléico se usó un 5% en lugar de 6% y la cantidad fijada no fué menor de 4.5%. Si se aumenta la cantidad de yodo a 7% o más tampoco se fija una mayor cantidad, y, en cambio se forma un residuo con el resto del yodo, de aspecto resinoso. Se trató de determinar la cantidad de yodo en ese residuo, por el mismo método que en la pomada, no fué posible desplazarlo.

El objeto de éste trabajo era ver si cambiando el ácido oléico por un aceite que tuviera mayor proporción de ácido linoléico se pudiera fijar una mayor can-

tividad de yodo, sin necesidad de complicar los métodos utilizados para fabricar las pomadas yodadas (yodo-yodurada, etc).

Las conclusiones a que se llegó fueron:

1.- En un tiempo constante el yodo se fija en igual proporción, aún en presencia de mayor cantidad de dobles ligaduras por lo tanto no es posible aumentar el yodo fijado cambiando el ácido oléico por un aceite con más ácido linoléico.

2.- Para lograr una mayor fijación de yodo sería necesario cambiar los sistemas de preparación de las pomadas, bien utilizando catalizadores que aceleren la reacción bien haciendo que ésta se efectuará lentamente de tal manera que el yodo se pudiera fijar poco a poco hasta ocupar todas las dobles ligaduras sin formar el residuo del cual se trató.

3.- No hay ningún cambio importante en la fijación del yodo, sin embargo puede ser interesante saber que no es necesario usar exclusivamente ácido oléico para fabricar las pomadas sino que pueden utilizarse otros aceites.

4.- Si bien es cierto que no se logró aumentar la concentración de yodo en las condiciones de éste trabajo se dejan algunos puntos interesantes para estudios posteriores como: el cambio en las condiciones de la reacción yodo-oléico y el estudio a fondo del residuo formado cuando se agrega un exceso de yodo.

RESUMEN.

El trabajo trató de una comparación entre poderes de fijación del ácido y varios aceites. Antes de emplearlos se les hizo los análisis debidos, para cerciorarse de su pureza y de su composición de los diferentes ácidos-grasos.

La reacción de fijación yodo-oléico, yodo-aceite se llevó a cabo, ateniéndose a las condiciones de operación y los resultados no mostraron diferencias apreciables entre poderes de fijación del ácido oléico y los aceites vegetales empleados.

BIBLIOGRAFIA

- Association of official Agricultural Chemists, Official Methods of Analisis, Washington, D.C., Association of Official Agricultural Chemists, 432 (1950).
- Berry R., Gas Chromatography, Van Sway M. Butterworth, Londres, 321, (1962).
- Condon R.D., Scholly P.R. y W. Averill, Gas Chromatography, Scott R.P.W. Butterworth B.T., Londres, 321, - - (1960)
- Eckey E.W., Vegetable Fats and Oils, Monograph Series # 123, Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 127. - - (1954)
- Eicholtz - Fritz, Tratado de Farmacología, Versión de - - la 5ª edición alemana por Fernando Peran Torres, Aguilar Madrid, (1961).
- Erb. E., Gas chromatography, Noebels, Wall and Bunner, Academic Press, N.Y., 357, (1961).
- Ette L.S., J. Chromatography, IV, 166 (1960)
- Finnar I. L., Química Orgánica, Principios Fundamentales, Alambra S.A., Madrid, I., (1960).
- Kircher H.W., Analytical Chemistry, 32, 1103, (1960).
- Khan A.E.R., M.A. Whitham B.T., Gas Chromatography, Scott R.P.W., Butterworth, Londres, 251, (1960).
- Lebeau P., Traité de Pharmacie Chimique, 2ª edición, - Mason et Cie, Paris, (1930).
- Litter M., Farmacología, El Ateneo, Buenos Aires, (1959).
- Markley K.S., Fatty Acids Their Chemistry and Physical Properties, New York Interscience Publishings, Inc. Nueva York, (1947).
- May y Baker, Material gas Chromatography, 2nd edition Dagenham, Inglaterra. (1961).

Medicamenta, 6a. edición, Labor S.A., III, 1391, 1394, 1396, -
(1962).
Musser R.D. y J.G. Bird, Modern Pharmacology and therapeutics,
2nd. edition, Mc Millan, Nueva York, (1960)
Marvin W.F., Industrial Fatty Acids and their Applications, 51, -
86, (1959).
Noller C.R., Química de los Compuestos Orgánicos, Editorial
Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 66, 67, (1961).
Pollard F.H. y C.J. Hardy, Analitical Chim. Acta, 12, 135, - -
(1957).
Ossol - Farrar - H Wood, The dispensatory of U.S.A., 25th ed.,
J.B. Lippincott Company, U.S.A., (1955).
Ralston A.W., Fatty Acids and Their Derivatives, John Wiley and
Sons, Inc., Nueva York, (1948).
Rolsten R.F., Iodide Metals and Metals Iodine, John Wiley and -
Sons, Inc. Publishers, Londres, (1961).
Scott P.B., Industrial Fatty Acids and Their Applications, Mana-
ger Fatty Acids Producers' Council, N.Y.
Reinhold Publishing Corp., Nueva York, (1957).
Staez R.D., Reactions of Unsaturated Compounds, L.C.
Card, # Mic 59-812, 169, U.S.A. (1959).
Stock y Rice, Chromatographic Methods, Reinhold Publishing
Corp., Nueva York., 103, 113, (1963)
Wilson J.N., J. Amer. Chem. Soc., 62, 1583, (1940).
Younghen H.W., Tratado de Farmacognosia, 6a. edición,
A.T. Cante S.A., México D.F., (1959).