

Universidad Autónoma de Guadalajara
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO.

*Los Aceites Secantes
en la Fabricación de Barnices.*

TESIS

Presentada por Jesús Alberto Zuloaga para obtener
el Título de Químico Biólogo Farmacéutico.

Jesús Alberto Zuloaga

GUADALAJARA, JAL.

MARZO — 1944.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres.

A mis maestros.

A mis compañeros.

Sumario

I	Las substancias grasas	9
II	Análisis de Grasas y Aceites	10
III	El Aceite de linaza en la fabricación de Barnices	40
IV	Conclusiones	49
V	Bibliografía	51

I.

LAS SUBSTANCIAS GRASAS.

Poco me detendré en enumerar las principales propiedades de las sustancias grasas, por ser un tema demasiado conocido, baste decir que químicamente son ésteres glicéridos de ácidos grasos superiores.

Esta esterificación puede ser total o parcial dando lugar a glicéridos mono, di, o trisustituídos.

Entre sus propiedades físicas que sirven para identificarlas, tenemos viscosidad, color, olor y dejar mancha grasosa sobre el papel. Densidad, etc.

Hay otras muchas sustancias que por su semejanza física con éstas, también se les denomina grasas, pero distan mucho de tener parentesco químico con las verdaderas grasas, así por ejemplo los derivados de petróleo son hidrocarburos de aspecto aceitoso, así como algunos derivados del alquitrán.

CLASIFICACION DE LAS SUBSTANCIAS GRASAS.

Estas se pueden clasificar de varias maneras:

- a) Atendiendo a su procedencia; en animales y vegetales.
- b) Según su estado físico; en grasas a las sólidas y aceites a las líquidas a 15° C.
- c) Atendiendo a la mayor a menor facilidad que tienen para absorber oxígeno formando películas transparentes sólidas; (secatividad). En: aceites y grasas no secantes, semi-secantes y secantes.

La mayoría de los aceites son semi-secantes, es decir, que aumenta su viscosidad considerablemente por oxidación, pero nunca llegan a formar de por sí, por sola oxidación masas plásticas aún en delgadísimas láminas. Ejemplos de esto tenemos en los aceites sopladados de algodón, maíz, soya, ricino, etc.

A la rama de los aceites secantes que tienen aplicación en la fabricación de barnices y pinturas, y muy especialmente al aceite de linaza es al que voy a referir-

me en este breve estudio.

Son varios los aceites secantes que se usan en grande escala para la fabricación de barnices grasos. De entre ellos citaré los más importantes y expondré en un cuadro sus principales constantes:

N. V.	N. C.	I. DE YODO
Ace. de Perilla	Perilla Ocinoides.	206.1
Ace. de Linaza	Linun Usitalissinun	175.205
Tung (China)		
Tung (Japón)	Aleurites Cordata	150.163
Aleurites	Aleurites Molucana	163.
Cáñamo.	Cannabis Sativa	148.
Nuéces	Juglans Regia	145.
Alazar	Castamus Tinctorius	130.147
Adormidera	Papaver Somniferum	123.143

Cuyo poder secante está en relación, como se sabe, con su índice de yodo, pues mientras mayor cantidad de yodo absorbe quiere decir que se trata de ácidos menos saturados y por consiguiente susceptibles de oxidarse en mayor grado sin romper su cadena, dando lugar a glicéridos sólidos de oxiácidos.

Luego, para poder identificar un aceite, y ver además si tiene aplicación en ésta rama industrial, una de las determinaciones más importantes será la de su índice de yodo.

II.

ANÁLISIS DE GRASAS Y ACEITES.

La forma sistemática para verificar los análisis de grasas o aceites, comprende una serie de determinaciones físicas y químicas que, son en general, constantes para cada grasa o aceite o varían dentro de límites muy estrechos.

TOMA DE LA MUESTRA.—Las muestras deben ser previamente homogeneizadas. Tratándose de aceites líquidos, simplemente se agitan éstos, pero si la grasa a analizar es sólida, se calentará previamente a 60° C. y se agita como en el caso anterior.

Una vez obtenida la muestra se verifican las diferentes determinaciones.

Estas determinaciones pueden ser físicas o químicas.

Las químicas a su vez, pueden ser constantes y variables.

DETERMINACIONES FISICAS:

PESO ESPECIFICO.

TEMPERATURAS DE FUSION Y SOLIDIFICACION.

TEMPERATURAS DE FUSION Y SOLIDIFICACION DE LOS ACIDOS GRASOS.

INDICE DE REFRACCION.

PODER ROTATORIO.

COMPORTAMIENTO CON LOS SOLVENTES.

DETERMINACIONES QUIMICAS:

INDICE DE SAPONIFICACION. (Kóttstorfer).

INDICE DE ACIDEZ.

INDICE DE ETHERES.

INDICE DE YODO O DE Hübl.

INDICE DE ACETILO.

SUBSTANCIAS NO SAPONIFICABLES.

ACIDOS GRASOS SOLUBLES Y VOLATILES.
(Reichert).

GLICERINA.

ACIDO ESTEARICO MASPALMITICO.

SECATIVIDAD.

REACCIONES CROMATICAS.

ENSAYO ELAIDINICO.

CARACTERES ORGANOLEPTICOS.

ADULTERACIONES PRINCIPALES.

ESTADO FISICO, VISCOCIDAD, COLOR, OLOR e indicaciones previas que pueden aportar datos sobre la pureza o adulteración, para poder verificar el juicio de la substancia en examen.

Para la determinación de cualquier constante física o química, necesitamos partir de una muestra exenta de humedad para relacionar los resultados, a un aceite anhidro.

DETERMINACION DE HUMEDAD.

Se pone en una cápsula de fondo plano, 20 gramos aproximadamente de arena lavada y desecada. Se ca-

lienta todo a 100 o 105° durante dos horas para eliminar el agua emulsionada y el agua higroscópica. Se enfría en desecador de ácido sulfúrico y se pesa. Sobre esta cápsula tarada, se ponen alrededor de 12 gramos de grasa a analizar, se lleva a la estufa de aire caliente hasta peso constante, se enfría en desecador y se pesa.

La diferencia de peso es la humedad o agua contenida en la muestra de aceite. Para mayor claridad los resultados se refieren a por ciento.

MUESTRA No. 1.

Aceite de Linaza crudo. Bruto.	
Peso de la cápsula más arena	32.6437
Cápsula más arena + aceite	43.2235
	<hr/>
Aceite	9.4202
	<hr/>
Aceite después de desecar	42.9538
	<hr/>
Humedad	0.2697
Reduciendo a %.	
9.4202 — 0.2697 = 2.86 %	
100 ————— X	

PESO ESPECIFICO.

Este se determina por el picnómetro ó con la balanza de Mohr, de preferencia a 15° C. si por cualquier causa no se pudiere verificar la operación a dicha temperatura se corrige la verificación correspondiente multiplicando por el factor 0.00064, la diferencia entre la temperatura a la cual se hizo la determinación y 15° C. sumando el resultado si la temperatura era superior o restando en caso de haberse determinado a una temperatura inferior a 15° C.

Si la grasa cuyo peso específico se quiere determinar es sólida, (Stand Oil) es conveniente seguir el método de Gintl, que usa un matraz pequeño cilíndrico de fondo plano, cuya boca se cierra con una placa de vidrio esmerilado.

Se llena con grasa fundida dejando rebosar de manera que forme menisco, se deja enfriar y se tapa con la placa imprimiéndole a ésta un pequeño giro para que el exceso de substancia salga fuera del matraz. Este exceso se quita con un paño humedecido en eter de petróleo.

**DETERMINACION DEL PESO ESPECIFICO DE
UN STAND-OIL.**

Peso del matraz con agua	32.2436	
Peso del matraz vacío	12.0273	
	19.2163	
Peso del agua	20.2163	
	20.2163	
Peso del matraz con aceite	31.1932	
Peso del matraz vacío	12.0273	
	19.1659	
Peso del Stand-Oil	19.1659	= 0.9484
	20.2163	

PUNTOS DE FUSION Y DE SOLIDIFICACION.

Se practica esta determinación estirando un tubo de vidrio de manera de dejar un tubo, punto menos que capilar con un ligero ensanchamiento en su centro a manera de una pipeta.

Se aspira el aceite o grasa fundida hasta que la mitad de la parte ensanchada quede cubierta de líquido.

Se deja enfriar durante 24 horas y se coloca junto al bulbo de un termómetro sensible a 1/2 grado en un tubo de ensayo de paredes delgadas, el cual a su vez se sumerge en un vaso de precipitados con agua y se calienta suavemente para que el aumento de temperatura sea homogéneo.

Al llegar el momento en que la materia grasa empieza a fundir y corre por las paredes del tubo para recogerse en la parte inferior, se observa la temperatura, así como también cuando toda la grasa se ha escurrido, estas dos lecturas dan los límites de fusión de la materia en examen.

Se deja enfriar lentamente y cuando empieza a solidificarse o a enturbiarse (principio de la solidificación) se lee la temperatura en ese instante y se tendrá la temperatura de la solidificación. Puede también determinarse el punto de la solidificación poniendo en un tubo de ensayo de paredes finas 2 ó 3 c.c. de Grasa y un termómetro cuyo bulbo introduzca en ella, se introduce en otro tubo concéntrico de mayor diámetro, y éste a su vez

en un vaso de precipitados con agua.

Se calienta a 40 o 50° C. y se deja enfriar lentamente, se observa entonces que la columna de mercurio desciende regularmente hasta un cierto punto o sea hasta que la materia grasa comienza a solidificarse, en cuyo punto la columna se detiene un instante y vuelve a descender. La temperatura en que la columna se detuvo, indica el punto de solidificación de la materia.

Tratándose de aceites las operaciones son las mismas, solo que para la solidificación se recurre a agua de hielo, hielo finamente picado o alguna mezcla frigorífica.

TEMPERATURA DE FUSION Y SOLIDIFICACION DE LOS ACIDOS GRASOS.

Una buena orientación en análisis de grasas y aceites la dá la determinación de los ácidos grasos procedentes de la saponificación y descomposición del jabón formado con un ácido.

MODO DE OPERAR.

Se tratan 20 gr. de substancia a saponificar con 15 c.c. de KOH al 50% y 30 a 40 c.c. de alcohol de 95°. Se pone todo en un Erlenmayer con un tapón y un tubo ascendente de 90 a 100 cmts. que hace las veces de refrigerante de reflujo. Se calienta a baño maría agitando de vez en cuando hasta que el líquido se vuelva transparente. Generalmente se necesitan de $\frac{1}{2}$ a 1 hora.

Esta masa líquida no es otra cosa que una solución de sales potásicas de ácidos grasos (jabón) glicerina y substancias no saponificables. Para separar los ácidos grasos se separan primero el alcohol por evaporación a baño maría en cápsula de porcelana. El residuo se disuelve en agua caliente, y a la solución obtenida se le añade H₂SO₄ diluido 1:10 en exceso, el ácido neutraliza al alcali y pone en libertad a los ácidos grasos. Se pasa todo a un embudo de separación despues de haber calentado lo suficiente para que los ácidos grasos se separen en la superficie en una capa transparente. Se decanta y se lava varias veces hasta que las aguas de lavado no den reacción ácida (prueba con heliantina).

Los ácidos grasos así preparados se vierten en una cápsula plana y se calientan a 100° C. durante una hora en la estufa de aire, se filtra a través de papel filtro seco y con los ácidos grasos así preparados se efectúan las distintas determinaciones analíticas.

En la determinación de puntos de fusión y solidificación se sigue la misma técnica ya explicada para aceites y grasas.

INDICE REFRACTOMETRICO.

Por medio de ésta determinación pueden lograrse valiosas indicaciones acerca de la identidad y pureza de grasas y aceites.

Esta determinación suele verificarse por medio del refractómetro de Abbé, observando la refracción toda entre prismas de una substancia de mayor índice de refracción produce sobre el haz luminoso.

MODO DE OPERAR.

Descripción del AOAC Bulletin.

Se coloca un pedazo de papel de seda de 3 cm. de longitud por 1 cm. de anchura sobre el prisma inferior de los dos que componen el aparato, sobre este papel se dejan caer de 2 a 3 gotas de grasa o aceite y el prisma superior se enfoca cuidadosamente de modo de no mover el papel de su lugar al cargar el aparato en esta forma se coloca en posición horizontal. Luego que el papel con la substancia grasa se asegura actuando sobre el mecanismo del instrumento el aparato se coloca en su posición normal y el indicador se mueve hasta que el haz de luz que refleja el espejo a través del aparato muestre el campo visual dividido en una región oscura y otra iluminada. El sector de dispersión se gira entonces hasta que los colores del espectro o arco iris que aparecen entre ambos campos, el oscuro y el iluminado, hayan desaparecido. Antes de hacer esto sin embargo, se ajusta el ocular de modo que las líneas cruzadas del campo de visión se vean netamente dentro del foco.

El indicador del aparato se mueve ahora hacia adelante o hacia atrás hasta que la línea de ambos campos visuales caiga exactamente en la intersección de las líneas cruzadas. El índice de refracción de la grasa en examen se lee entonces directamente en la escala por medio de un Vernier acondicionado con un pequeño vidrio de aumento.

Para verificar la exactitud de esta primera lectura el aparato de dispersión se gira 180° hasta que los colores hayan desaparecido nuevamente, y, después de ser ajustado se lee de nuevo la escala del instrumento.

Estas dos lecturas deberán coincidir muy aproximadamente y su media es la verdadera lectura de la grasa en examen.

Para grasas sólidas el aparato deberá mantenerse caliente, regulando la circulación de agua del aparato muy por encima de 30° C. Para reducir los resultados obtenidos a una temperatura tipo digamos a 25° C., se emplea el factor 0.000176. Si la temperatura se eleva al índice de refracción fija. Ej.: Índice determinado a

$$\begin{aligned}
 & 32.4^{\circ} \text{ C.} \dots\dots\dots 1.4540 \\
 & \text{Reducción a } 25^{\circ} \text{ C.} \dots\dots\dots - 7.4 \\
 & 7.4 \times 0.000176 = 0.0013 \text{ ---: I. de Refracción a } 25^{\circ} \text{ C.} = 1.4540 + 0.0013 \\
 n = & 1.4553.
 \end{aligned}$$

El instrumento deberá proveerse con agua destilada a 25° C. y el índice teórico de refracción a esa temperatura es de 1.333. En la práctica puede suceder que resulte 1.3300 y por tanto en No. Obtenido se corrige adicionando 0.0030.

Luego el índice de la grasa será:

$$1.4553 + 0.0030 = 1.4583.$$

PODER ROTATORIO.

Las materias grasas tienen acción sobre la marcha de los rayos de luz polarizados, es decir, desviados, diciéndose de ellas que son ópticamente activas.

Esta desviación es sensiblemente constante para cada una de ellas. La observación se efectúa, valiéndose de un polarímetro, empleando tubo de 20 cm. de largo.

DESVIACION POLARIMETRICA DE LOS PRINCIPALES ACEITES.

Aceite de Linaza	0.	a	0.5
Aceite de Oliva	+		6.6
Aceite de Ricino	-38.5	a	48
Aceite de Sésamo	- 4.5	a	5.1
Aceite de Pata de Buey	0.	a	0.3
Aceite de Resina	- 30°		

COMPORTAMIENTO CON LOS SOLVENTES.

Los solventes comunes para las materias grasas son el eter, benzol, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, éteres de petróleo, triclorometileno.

etc. La solubilidad de las materias grasas en estos solventes depende de la materia grasa de que se trate y de las condiciones de manipulación. (temperatura, presión, etc.)

El aceite de ricino es completamente soluble en el alcohol etílico. Así como los ácidos grasos en general, lo cual sirve para diferenciar estos de los aceites y grasas, pues estos sólo lo son parcialmente en frío.

El siguiente cuadro nos da una idea del comportamiento de algunas grasas con los principales disolventes.

Aceites, Grasas o Ceras.	Agua. Todos Insolub.	Alcohol en frío Casi insolubles	Alcohol en caliente Más solub. que en frío	Eter Todos solubles
Excepciones		Muy solubles. Aceites de: Castor. Oliva (Caroso). Soluble: Palma. Coco. Lino. Apenas soluble: Lanolina. Cera de abejas. Cera de insectos.		Poco solubles: Estearina. Cera de insectos.

Determinaciones químicas (constantes y variables).

INDICE DE SAPONIFICACION.

Determina la cantidad de miligramos de KOH necesarios para saponificar exactamente un gramo de substancia grasa. Pudiéndose establecer la cantidad de ácidos totales libres y combinados existentes, deduciendo los que corresponden a la acidez (índice de acidez) se tendrán los ácidos combinados (índice de Esteres).

MODO DE OPERAR.

En un matraz de cuello ancho (Erlermayer de 200 c.c) se colocan de uno a dos gramos de la grasa libre de humedad y se añaden 25 c.c. de solución alcohólica medio normal de KOH con una pipeta. Se une el matraz con un refrigerante a reflujo. Puede servir para esto un tubo de vidrio de 90 a 100 cms. de largo; y se calienta a baño maría, sosteniendo la ebullición durante media hora y agitando de cuando en cuando. Se añaden luego unas gotas de solución alcohólica de fenolftaleína y se titula el exceso de KOH con una solución medio normal de HCl.

INDICACIONES.—El alcohol que se usa para hacer la solución de KOH, debe ser exento de aceite de fusel y se ensaya su reacción a la fenolftaleína, añadiendo, si fuere necesario, unas gotas de ácido clorhídrico.

S ₂ C. Todos Solub.	Cloroformo Todos solub.	Benzol. Todos solub.	Aceites Minerales Todos solub.	Eter de Petróleo Todos solub.
			Insoluble. Castor.	Insoluble. Castor.

Como la solución alcohólica de KOH, varía de factor por evaporación, se requieren frecuentes retitulaciones, tomando 25 c.c. y titulando con N HCl.

—
2

Peso del matraz vacío 28.3462 gr.
 Peso del matraz aceite 29.7454 gr.

Peso del aceite = 1.3992

KOH en solución alcohólica — $\frac{N}{2}$ 25 c.c. x (Factor)

0.9978 = 24.94 50 c.c. $\frac{N}{2}$

HCl — $\frac{N}{2}$ F(1.0164) para neutralizar el exceso
 de KOH = 14.9

14.9 x 1.0164 = 15.2 c.c. $\frac{N}{2}$

KOH gastada en la saponificación de la muestra

24.9450 — 15.2 = 9.745 c.c. $\frac{N}{2}$

o en peso 9.745 + .028 = 0.27286 gr. KOH.

Correspondiendo a un gramo de grasa en miligramo

272.86 \div 1.3992 195.01

Índice de saponificación de la muestra de aceite de linaza tomada.

INDICE DE ACIDO.

La acidez de un aceite se debe generalmente a una descomposición química parcial del aceite con liberación de ácidos grasos.

Se toman para el ensayo alrededor de 10 gr. de la substancia en examen, se calientan ligeramente en un matraz con alcohol neutro exento de fusel y de 95% y se agita constantemente el líquido. Se deja enfriar y se añaden unas gotas de fenolftaleína titulando en seguida con N KOH, hasta que la coloración roja sea persistente

2

te después de agitar un poco.

El No. de miligramos de KOH, necesarios para la neutralización de un gramo de substancia grasa, dará el índice de acidez.

Este suele también expresarse en grados Burstyn. Estos representan el No. de c.c. de N KOH, para combinarse con el ácido libre presente en 100 c.c. de la substancia.

Peso del matraz vacío	28.3478
Peso del matraz + aceite	37.4567

Cantidad de aceite	9.1089 gr.
---------------------------------	------------

N	
KOH gastada 0.85 c.c. (F 0.9978) ---	0.84813

0.84813 \div .028 = .02374764

Extrasado un miligramo por gr. de grasa:

23.74764 \div 9.1089 = 2.59

Índice de ácido de la muestra tomada.

INDICE DE ESTER.

Se expresa en miligramos de KOH, y nunca se determina en el laboratorio, sino que se obtiene por diferencia de las dos determinaciones anteriores. Es fácil comprender que tratándose de una grasa neutra, el índice de ester será igual al índice de saponificación, puesto que, el índice de acidez es 0 en éste caso.

Restando en índice anteriores nos dará el índice de ester del aceite 195.01 $-$ 2.59 192.42.

INDICE DE YODO O DE HÜBL.

Los ácidos grasos no saturados y las grasas formadas por éstos, tienen la propiedad de dar fácilmente productos de adición cloroyodados al ser tratados por una solución de yodo y HgCl_2 .

También las grasas derivadas de ácidos grasos saturados absorben yodo, pero muy lentamente dando productos de sustitución.

REACTIVOS.

a) Solución de Yodo.

Se disuelven 25 gr. de yodo sublimado en 500 c.c. de alcohol puro de 95°, libre de aceite de fusel. En otros 500 c.c. de la misma clase de alcohol se disuelven 30 gr. de HgCl_2 . Esta última solución si es necesario se filtra.

Se mezclan a continuación ambas soluciones y se deja en reposo la mezcla durante 15 días a la acción de los rayos solares, antes de hacer la valoración.

Reacción: $4\text{I} + \text{Hg Cl}_2 = \text{HgI}_2 + 2\text{ICl}$.

b) Solución N de tiosulfato sódico. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

—
10

c) Pasta de almidón.

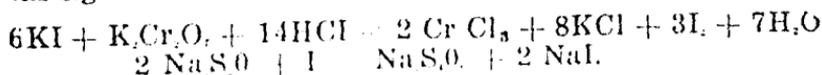
4) Solución de KI (150 gr.) en agua a completar un litro.

5) Solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3.874 Gr.) en agua a completar un litro.

TITULACION DE LA SOLUCION DE TIOSULFATO DE Na.

En un matraz con tapón de vidrio se ponen 20 c.c. de solución $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a la cual se le agrega 10 c.c. de solución KI y 5 c.c. de HCl conc. con una bureta se añade lentamente la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hasta que el líquido quede casi incoloro.

Se añaden unas gotas de solución de engrudo de almidón y agitando constantemente se continúa la adición de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gota a gota hasta que por adición de una gota desaparezca exactamente la coloración azul debido al yodo libre, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Aunque en ciertas condiciones y muchas veces aún a la temperatura ordinaria se forman pequeñas cantidades de sulfato, es relativamente fácil ver el punto final de la reacción sin ayuda de indicador cuando se trabaja con soluciones decinormales por la desaparición del color amarillo del yodo, siempre que no se haya diluido demasiado.

Sin embargo, lo corriente es hacer uso del engrudo de almidón como indicador, por la intensa coloración azul que toma en presencia del yodo libre y que desaparece cuando este se combina, como en el caso de la reacción que estudiamos.



SENSIBILIDAD DE LA REACCION DEL YODO CON EL ENGRUDO DE ALMIDON.

Son varias las causas que influyen en la sensibilidad de ésta reacción: La temperatura es una de ellas y la práctica ha demostrado que conviene operar con soluciones frías

La alcalinidad o una fuerte acidez hacen variar los resultados de la reacción, prefiriéndose soluciones neutras o ligeramente ácidas, pues tenemos que tomar en cuenta la acción hidrolítica de los ácidos frente a nuestro indicador el engrudo de almidón. Una solución de almidón bien preparada produce con el yodo, al principio una coloración rojiza, pero añadiendo más yodo, da una coloración azul.

Una solución de almidón que produzca coloración verdosa debe desecharse.

DETERMINACION DEL INDICE DE YODO.

En un matraz de tapón esmerilado de 300 c.c. se pesan 0.10 a 0.20 gramos de aceite deshidratado, 0.20 a 0.30 gramos de aceite no deshidratado o bien 1 gr. de grasas sólidas. Se añaden 10 c.c. de cloroformo y luego que se ha efectuado la disolución se adicionan 30 c.c. de solución de yodo. Se abandona entonces el matraz en un lugar obscuro durante tres horas por lo menos, agitando de vez en cuando.

Pasado este tiempo, se incorporan 100 c.c. de agua destilada al contenido del matraz junto con 20 c.c. de solución de yodo de potasio, hecho lo cual, se procede a titular el exceso de yodo con la solución de tiosulfato sódico, el cual se va dejando caer con la bureta gota a gota.

ta y agitando constantemente la solución hasta la desaparición casi total, del color debido al yodo libre.

Entonces se adicionan unas gotas del reactivo de almidón y se continúa la titulación hasta que la coloración azul desaparezca totalmente. Ahora se tapa y se agita fuertemente, si después de cinco minutos no reaparece el color azul, hacemos la lectura de la bureta, pero si reapareciera, adicionaremos tantas gotas como fuere necesario para que la totalidad del yodo libre, entre en reacción.

Se hacen una o dos pruebas en blanco al mismo tiempo con otro matraz igual al anterior para corregir el factor de la solución de yodo. Los resultados de estas determinaciones son:

1) 30 c.c. de solución de yodo requieren 46.4 c.c. de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2) 30 c.c. de solución de yodo necesitan 46.8 c.c. de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

El promedio será: $46.4 + 46.8 = 46.6$ c.c. $\frac{1}{2}$ sol. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, equi- $\frac{1}{2}$
 $\frac{46.6}{2}$ vale a $\frac{1}{2}$ 81 grs.
 $= 0.01234$ gr. de I_2 .

YODO ABSORBIDO:

Peso del aceite tomado	0.2346 gr.
Solución de yodo usada	30 c.c.
Tiosulfato equivalente al yodo usado	46.6 c.c.
Tiosulfato equivalente al yodo restante	12.3 c.c.
Tiosulfato equivalente al yodo absorbido	34.3 c.c.
Porcentaje de yodo absorbido,	
$34.3 \times 0.01234 \times 100$	= 173 μ mgr.
<hr/>	
0.2346	

INDICE DE YODO ABSOLUTO O INTERNO.

Se denomina así la cantidad en peso de yodo que pueden absorber 100 partes de ácidos grasos líquidos obtenidos en la forma indicada, para la determinación del punto de fusión de los mismos. Se pesan 10 a 15 gotas en un tubito de paredes finas y se procede en la misma forma que para las materias grasas en general.

INDICE DE ACETILO.

El No. de Ulzer y Benedict, o índice de acetilo, ex-

presa el No. de miligramos de KOH necesario para saponificar los grupos acétilos en un gramo de grasa acetilada.

Este índice se determina sobre los ácidos grasos de las grasas a analizar. Para lo cual se ponen en un matraz 30 gr. de la grasa con 60 a 70 c.c. de alcohol puro y 10 gr. de KOH, disuelto en un poco de agua. Esta mezcla se hierve en baño maría con refrigerante de reflujo, hasta la saponificación total de las grasas que se reconoce porque después de añadir una pequeña cantidad de agua y agitar el líquido permanece perfectamente claro, se pasa todo a una cápsula de porcelana y se evapora a baño maría el alcohol presente.

El jabón que queda como residuo se disuelve en agua caliente y se pasa a un vaso de precipitados de 1000 c.c. de capacidad.

Esta solución se hierve con H_2SO_4 diluido hasta que las grasas se fundan totalmente, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de CO_2 por la misma solución para impedir una ebullición tumultuosa.

El agua acidulada que se encuentra bajo la capa de ácidos grasos se separa sifonando y se sustituye por una nueva cantidad de agua dejando hervir y se repite esta misma operación hasta que las aguas sifonadas no tengan reacción ácida a la heliantina (rojo).

Los ácidos se filtran en papel filtro seco puesto sobre embudo con camisa de agua y se acetilan hirviéndolos durante 2 horas con un volumen igual de anhídrido acético en un matraz provisto de un condensador vertical. El contenido del matraz se pasa a un vaso de 1000 c.c. se mezcla con 500 o 600 c.c. de agua y se hierve durante media hora, haciendo pasar CO_2 para obtener una ebullición tranquila. Terminada la operación se sifona el agua y se añade una nueva cantidad de esta, repitiendo la operación 3 veces, con lo cual queda eliminada la totalidad de ácido acético.

Por último los ácidos acetilados se filtran por filtro seco en estufa de aire a una temperatura próxima a $80^{\circ} C$.

En una porción de los ácidos acetilados se determina el índice de saponificación como ya se ha descrito (índice de saponificación de acetilo).

En otra porción se determina el índice de acetilo de la misma manera que se hizo para determinar el índice de acidez ordinario.

La diferencia entre los dos índices nos da el índice de

acetilo. Si una grasa no contiene oxácidos grasos su índice de acetilo será claro. (No es un dato específico).

SUBSTANCIAS NO SAPONIFICABLES.

Tratándose de grasas, las materias insaponificables son el conjunto de sustancias que formando parte de ellas ni se disuelven en el agua ni reaccionan con los álcalis cáusticos para formar jabones solubles. La filostेरina en las grasas vegetales y la colesterina en los animales son una pequeña parte de estas sustancias, así como algunos alcoholes e hidrocarburos que en pequeñísimas cantidades también se encuentran.

Esta determinación se lleva a cabo saponificando la grasa tal como se ha dicho al tratar de la determinación del No. o índice de saponificación. Por lo cual y para ahorrar tiempo conviene ligar estas dos determinaciones.

Se pesan alrededor de 5 gr. de grasa, los cuales se saponifican con 25 c.c. de solución alcohólica de KOH doble normal en matraz con refrigerante de reflujo. Terminada la saponificación se evapora el exceso del alcohol. El residuo jabonoso se disuelve en 50 cm. ³ de agua caliente, se pasa a un tubo de bromo de 250 c.c. lavando la cápsula en que estaba contenida la solución jabonosa con 20 a 30 c.c. de agua caliente. Una vez que el contenido del frasco de separación se ha enfriado, se agregan 40 c.c. de éter agitando cuidadosamente. En caso de que la capa etérea no se separe con facilidad de la capa acuosa, se añaden unos c.c. de alcohol que facilitan esta separación.

La solución jabonosa se pasa entonces a otro frasco de separación igual a la anterior y se vuelve a agitar con éter y para asegurarse de un buen resultado se repite la operación en un tercer frasco.

Se juntan los líquidos etéreos que se lavan con una pequeña cantidad de agua para eliminar los restos de jabón y se pasan a un matraz tapado, se elimina el éter por destilación a baño maría, se deseca el residuo a 100°, se deja enfriar en desecador CaCl₂ y se pesa.

Este método no se puede emplear en mezclas de aceites con grasas vegetales o animales porque los jabones de estas son poco solubles en H₂O y en alcohol diluido.

EXAMEN DE LAS MATERIAS INSAPONIFICABLES.

El examen de insaponificables presenta gran utilidad para reconocer el origen de las grasas, pues como dijimos, en este residuo se encuentran presentes la coleste-

rina y la filosterina, según se trate de grasas animales o vegetales, respectivamente.

Para verificar estos exámenes se disuelven el residuo insaponificable en la misma cantidad posible de alcohol absoluto y dejando cristalizar.

Siempre que las sustancias resinosas no se encuentran en cantidades grandes así como las materias resinosas se obtendrán cristales bien definidos. De lo contrario será necesario disolver toda la materia insaponificable en alcohol de 95° y decolorar con carbón animal. Los cristales obtenidos se examinan al microscopio y se comparan con las formas patrones de colesteroína y fitosterina.

Pero cuando ambas se encuentran juntas el resultado microscópico es muy inseguro. En cuyos casos se recurre a la reacción del acetato de fitosterilo o reacción de Boemer.

REACCION DE BOEMER.

Se elimina el alcohol de la solución que contiene los cristales por evaporación a sequedad a baño maria y el resultado se calienta durante 2 o 3 minutos con 2 o 3 c.c. de anhídrido acético por cada 100 c.c. de grasa empleada. El calentamiento deberá ser con llama débil para que en cuanto apenas hierva; y la cápsula deberá estar tapada con vidrio de reloj. Pasado este tiempo se destapa la cápsula y se deja evaporar libremente, el exceso de anhídrido acético calentando a baño maria.

El residuo seco se sigue calentando con adición de la mínima cantidad posible de alcohol absoluto y se deja cristalizar, añadiendo unos c.c. de alcohol para evitar una cristalización rápida.

Por evaporación lenta del alcohol cristaliza el acetato de fitosterilo, que se recoge en un filtro y se lava con alcohol de 95°. Se vuelven a la cápsula, se redisuelven en alcohol absoluto y se dejan recrystalizar, vuelven a separarse por filtración y se determina su punto de fusión, que tratándose de este conjunto debe ser de..... 114'3", 114'8".

Los de acetato de fitosterilo P.f 125° C. Generalmente para obtener datos definitivos se hacen hasta 7 cristalizaciones sucesivas.

Si el punto de fusión de la quinta cosecha es 115 - 116° C. puede asegurarse la ausencia de fitosterina.

La mejor prueba de la presencia de la fitosterina es la elevación gradual de la temperatura del punto de fusión superior a 114° después de cada recrystalización.

ACIDOS GRASOS SOLUBLES VOLATILES.

Resulta de mucha utilidad esta determinación en los análisis de grasas y consiste en la neutralización de los ácidos grasos volátiles. Estos se determinan por el índice de Reichert Meissl, que representa el No. de c.c. de álcali decinormal necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles en 5 gr. de grasa.

En un matraz de 200 a 300 c.c. se pesan 5 gr. de grasa aproximadamente, se pone todo en un baño maría y se añaden unos 2 gr. de KOH, QP en lentejas y 50 c.c. de alcohol al 70% para que se efectúe una buena saponificación agitando frecuentemente al matraz, trabajando en la operación anterior con refrigerante de reflujo. Terminada la saponificación, se quita el refrigerante y se sigue calentando para eliminar el alcohol por evaporación, hasta que el contenido del matraz tome consistencia pastosa.

Se disuelve en seguida calentando suavemente con 100 c.c. de agua, 40 c.c. de H₂SO₄ diluido (1:10) y unos pedazos de piedra pomez, uniéndose al matraz por medio de un tubo con bulbo a un condensador de Liebig. Se lo caliente primero lentamente hasta que funden las grasas, formando una capa clara, después de lo cual se destila y se recogen exactamente 110 c.c. en un matraz graduado a dicha capacidad.

El período de destilación deberá regularse de manera que no tome menos de 30 minutos.

Después de sacudir a fondo el contenido del matraz se filtran 100 c.c. en una probeta graduada se traspasan a un vaso de tamaño apropiado, se titula con álcali decinormal, usando fenolftaleína como indicador. La cantidad de álcali usada se aumenta en un décimo y se calcula la cantidad exacta sobre 5 gr. de grasa.

REACCIONES CROMATICAS.

Son muchos los aceites grasos que al ser tratados con reactivos químicos producen coloraciones características. Hasta cierto punto estas reacciones cromáticas son un medio de identificación. No hay que olvidar, sin embargo que las sustancias albuminosas, resinas y otras influyen grandemente en el color de la reacción y en los procesos de refinación, decoloración deodorización, etc., quedan más o menos eliminadas o modificadas, debido a lo cual se obtienen en muchas ocasiones resultados completamente diferentes.

Menos dignos de confianza serán los resultados cro-

máticos obtenidos con mezclas de diferentes aceites.

A pesar de las desventajas mencionadas, los ensayos de coloración efectuados con cuidado, dan grandes luces y a veces identificaciones precisas sobre la procedencia o clase de una grasa o aceite, o para desenmascarar una mezcla, sea industrial o fraudulenta. Las reacciones con los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados son las más valiosas. Siempre que un examen cromático se va a efectuar, deben tenerse tipos patrones de aceites puros para comprobar los resultados, pues este medio resulta siempre seguro, no así, la descripción de colores dada por los libros o las tablas que en ellos suelen encontrarse.

ENSAYO CROMATICO POR EL ACIDO SULFURICO.

Uno de los ensayos más sencillos y de mayor provecho, es el realizado con el ácido sulfúrico.

Se practica colocando en una placa de porcelana blanca con varias concavidades, como las usadas para las reacciones biológicas, unas 20 gotas de aceite sobre las cuales se añaden con gotero de una a dos gotas de H_2SO_4 , haciendo observaciones antes y después sobre el color.

La tabla siguiente orienta bastante, salvo las excepciones antes mencionadas.

REACCION CROMATICA DE LOS ACEITES VEGETALES CON EL H₂SO₄.

Nombre del aceite.	1 ó 2 gotas de Acido Sufúrico concentrado por 20 gotas de aceite.	
	Antes de Mezclar	Después de Mezclar
Oliva	Amarilla verde ó Castaño pálida	Pardo clara ó verde oliva.
Almendras.	Incolora o amarilla.	Amarilla obscura, oliva ó parda.
Cacahuete.	Amarillo, grisáceo ó anaranjado.	verde ó pardo rojiza.
Colza crudo.	Verde con anillos pardos.	Verde brillante tirando a parduzco.
Colza refinado.	Amarilla con anillos rojos	Parda.
Mostaza.	Amarilla obscura con líneas anaranjadas.	Pardo rojiza.
Algodón Crudo.	Roja muy brillante.	Roja obscura, casi negra.
Algodón refinado.	Pardo rojiza.	Pardo rojiza Obscura.
Semilla niger.	Amarilla con coágulos pardos.	Rojiza o pardo. verdosa.
Amapola.	Manchas amarillas con líneas ó amarilla anaranjada.	Oliva o pardo. rojiza.
Linaza crudo.	Coágulos pardos o pardo verdosos.	pardo obscura o jaspeada.
Linaza cocido.	Coágulos pardos. Amarilla ó parda pálida.	Pardo obscura jaspeada Casi incolora ó parda pálida.
Ricino,		

REACCIONES CROMATICAS DE ACEITES ANIMALES.

Nombre del aceite.	1 ó 2 gotas de Acido Sulfúrico concentrado por 20 gotas de aceite.	
	Antes de Mezclar	Después de Mezclar
Manteca de Cerdo.	Amarilla verdosa ó parduzca con líneas pardas.	Parda jaspeada o sucia.
Aceite de sebo.	Manchas amarillas con líneas rosas.	Roja acuajarada.
Grasa de Ballena.	Roja tirando a violeta.	Roja parduzca tirando a parda ó negra.
Grasa de Foca.	Manchas anaranjadas con líneas púrpuras.	Roja brillante cambiando a parda jaspeada.
Hígado de Bacalao.	Manchas rojas obscuras con líneas púrpuras.	Púrpura cambiando a parda oscura
Esperma.	Manchas pardas obscuras con anillos debilmente amarillos.	Púrpura cambiando a rojizo o pardo obscuro.

REACCIONES CROMATICAS CON ACEITES DE HIDROCARBUROS.

Nombre del aceite.	1 ó 2 gotas de Acido Sulfúrico concentrado por 20 gotas de aceite.	
	Antes de Mezclar	Después de Mezclar
Lubricantes de Petróleo.	Parda.	Parda oscura con fluorescencia azul.
Lubricantes de Esquistos.	Pardo rojiza obscura.	Pardo rojiza con fluorescencia azul.
Resina pardo	Pardo caoba brillante.	Pardo oscura con fluorescencia púrpura.
Resina pálido.	Pardo caoba.	Pardo rojiza con fluorescencia púrpura.

Estas reacciones se complican algunas veces o se hacen indistintas debido a la coloración producida por el ácido, lo cual puede evitarse disolviendo una gota de aceite en 20 gotas de CS₂, y agitando la solución con una gota de H₂SO₄.

Así por ejemplo la grasa de ballena tratada por este método da una fina coloración violeta que cambia con rapidez a parda; mientras que con el H₂SO₄ solo produce simplemente una coloración roja o parda rojiza que cambia a parda o negra.

REACCIONES CROMATICAS CON EL ACIDO NITRICO.

Algunas de estas reacciones son características especialmente de los aceites de semillas.

Este ensayo se puede llevar a cabo de varias maneras pero suelen preferirse aquéllas que combinan la observación del color y el carácter de la elaidina.

O. Bach por ejemplo agita 5 cc. de la muestra con un volumen igual del ácido nítrico de peso 1.3 Después de percibir alguna coloración se sumerge la mezcla durante 5 minutos en agua hirviente y se observa nuevamente la temperatura.

Con mucha frecuencia el efecto, térmico de la reacción hace que ésta se produzca con violencia, y puede suceder (aceites de algodón y sésamo) que la mezcla sea proyectada fuera del tubo.

TABLA COMPARATIVA DE O. BACH.

Aceite de:	Después de mezclar con HNO ₃ .	Después de calentar por 5 minutos	Después de un reposo de 12 a 18 horas
Oliva	Verde pálido	Amarillo anaranjado	Sólido
Cacahuete	Rosa pálido	Amarillo parduzco	Sólido
Colza	Rosa pálido	Amarillo anaranjado	Sólido
Sésamo	Blanco	Amarillo parduzco	Líquido
Girasol.	Blanco sucio	Amarillo rojizo	Mantecoso
Algodón.	Pardo amarillento	Pardo rojizo	Mantecoso
Ricino.	Rosa pálido	Amarillo oro	Mantecoso

Massie verifica un ensayo muy semejante al anterior, agitando 10 grs. de aceite con 5 cc. de ácido nítrico de peso específico 1.4 y 1 gr. de mercurio observando el color del producto después de una hora y el tiempo que dura en solidificarse.

La tabla adjunta dada por el mismo Massie, dá algunos de los resultados obtenidos.

Aceite de:	COLOR	Minutos para Solidificación
Avellana	Blanco	60
Oliva	Verde amarillento pálido	60
Almendras	Blanco	90
Cacahuate	Rojizo pálido	105
Albaricoque	Rosa	105
Colza	Anaranjado	200
Algodón	Rojo anaranjado	105
Sésamo	Naranja amarillenta	150
Nuez de Haya	Naranja rojizo	360
Amapola	Rojo	Fuído

Ensayo cromático con ácido nítrico y sulfúrico.

H. Meyer propuso una mezcla de nítrico y sulfúrico para ensayos de coloración de las grasas en la proporción de una gota de cada uno de estos ácidos concentrados en 10 gotas de aceite.

Esta reacción identifica de preferencia a los aceites de pescado.

Aceite de:	P. Esp.	Antes de Mezclar	Después de Mezclar
Hígado de Bacalao	0.9290	Violeta que pasa rápidamente a rosa rojo	Rosa-rojo que pasa a castaño claro
Hígado de Merluza	0.9270	Violeta oscuro que pasa a castaño oscuro	Violeta parduzco que pasa a pardo claro
Hígado de Lisa	0.9327	Violeta claro que pasa a castaño	Violeta parduzco que pasa a pardo
Hígado de Tiburón	0.9285	Castaño claro con manchas rojas	Pardo claro que se vuelve oscuro
Arenque	0.9326	Castaño	Pardo oscuro
Sardina	0.9284	Castaño claro	No cambia
Foca	0.9245	Castaño claro	Amarillo limón que pasa a verde esmeralda y azul verdoso.
Ballena	0.9301	Castaño claro	Más oscuro

La siguiente reacción es una modificación de la reacción de Massie: Se agita con varilla de vidrio durante 2 o 3 minutos una mezcla de 10 grs. de aceite con 5 grs. de ácido nítrico de 40° a 42° Be. Se deja en reposo y se observa después de transcurrido un cierto tiempo la coloración que adquieren el aceite y el ácido.

La siguiente tabla dá algunos de los resultados obtenidos.

Aceite de	Color del Aceite	Color del ácido
Oliva	Blanco amarillo o verdoso	Amarillo pálido.
Cacahuete	Ligeramente rosado-amarillo	Incoloro.
Sésamo	Amarillo-anaranjado	Verde pasa al rojo azafrán
Ricino	Amarillo	Incoloro
Nabo	Rojo naranja	Incoloro
Colza	Rojo naranja.	Incoloro
Algodón	Marrón rojizo	Incoloro o marrón

Entre las reacciones aromáticas las principales son las siguientes:

REACCION BROMICA DE HALPHEN.

Tiene por fundamento la formación de compuestos bromados insolubles cuando se someten a la acción del bromo algunas substancias grasas.

La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:

En un tubo de ensayo se ponen 0.5 grs. de materia grasa y 10 c.c. de reactivo de Halphen.

Se agita y se observa después de algún tiempo si el líquido queda límpido, se enturbia o se forma precipitado. El aceite de linaza da abundante precipitado, debido a la formación de exabromuros del ácido linoléico.

El precipitado formado es soluble en benzol caliente y funde a 175° — 185° C. sin descomponerse, lo cual sirve para diferenciarlo de los aceites de animales marinos.

Reactivo de Halphen:

Acido acético glacial 28 c.c.

Nitro benzol 4 c. c.

Bromo 1 c.c.

Los aceites de nuez y cáñamo se comportan igual que el aceite de linaza. Los otros aceites no dan precipitados.

REACCION DE VILLABECCHIA-FABRIS O FURFUROLICA

Esta reacción se lleva a cabo poniendo en un tubo de ensayo dos o tres gotas de solución furfurólica.

(Furfurol 2 grs.; alcohol de 95% 100 c.c.)

Añadiendo después 10 c.c. de ácido clorhídrico (D. 1.19). Se agita y se deja reposar. El ácido se colorea en rojo solferino y el aceite da una emulsión amarillo rojiza. Esta reacción es característica del aceite de sésamo.

REACCION ELAIDINICA.

El ácido oléico al ser tratado por el anhídrido nítrico, se isomeriza gradualmente dando el ácido eláidico, que es sólido a temperatura ordinaria. La oleína sufre un cambio similar formado un isómero sólido la elaidina. Lo mismo sucede a los aceites que contienen oleína en estado más o menos pura.

Contrariamente a los aceites secantes que casi no son afectados por ésta reacción, por contener pequeñas cantidades (5 a 15%) de ácido oleico, pues están principalmente compuestos de ácidos de la serie del linoléico.

El método de Poutet estudiado por Archbut y el método de Bach son sin duda los mejores.

REACCION DE POUTET.

En un frasco de 30 c.c. de capacidad se agregan 24 c.c. de aceite y dos grámos de una mezcla preparada de la siguiente manera:

Mercurio 2 grs.; ácido nítrico de 38 grados Baume, 2.5 grs. Se cierra el frasco con un tapón de corcho y se agita cada 10 minutos durante dos horas. Se deja en reposo durante 24 horas y se observa al final la consistencia y color del producto obtenido.

TABLA DE INTERPRETACION. DE LA REACCION DE POUTET.

Coloración	Consistencia	Acusa aceite de
Decoloración casi completa.	Masa pastosa firme que se rompe con la varilla de vidrio.	Oliva avellana
	Consistencia de miel grumosa que funde a 18° C.	Almendras dulces
Varía del rosa claro al amarillo naranja. No solidifica ni espesa.		Colza Nuez
		Lino Nabo
		Manzanilla Ricino
		Mostaza Sésamo
Coloración más o menos amarilla.		
Amarillo anaranjado.	Grasa.	Algodón Cacahuate
Rosa claro, mezcla de anaranjado.	Grumoso. Después de 24 hs. la mitad del volumen total.	Haya.

ADULTERACIONES PRINCIPALES.

Las determinaciones anteriores nos dan datos bastante precisos para conocer la pureza de un aceite y en muchos casos, para saber cuál o cuales son los aceites o grasas que lo impurifican. Pero además de la adulteración de un aceite por otros aceites de menor calidad, y también de menor poder secante, tratándose de aceite para barnices (aceite de pescado) se puede adulterar un aceite con sustancias que produzcan un aumento en la viscosidad y en el poder secante del aceite (recinas) o con aceites de hidrocarburos de bajo precio que disminuye notablemente el poder secante de éste.

INVESTIGACION DE RESINAS.

Para identificar las resinas (colofonia principalmente) en un aceite se sigue de ordinario el siguiente procedimiento debido a Gottlier.

Se saponifica una pequeña cantidad de aceite (20 grs.) con KOH o NaOH alcohólicas y se evapora el alcohol. Se disuelve el residuo jabonoso en agua, se trata a la ebullición y se añade entonces una solución concentrada de $MgSO_4$, hasta que precipitan totalmente los ácidos grasos. Los resيناتos de magnesio quedan en solución. Después de hervir durante dos o tres minutos la solución, se filtra, y el filtrado caliente se acidula con H_2SO_4 diluido.

En presencia de resina el líquido se enturbia, debido a la separación de ácidos resínicos. Se continúa la ebullición por media hora para asegurarse que la propiedad se debe a los ácidos resínicos y no a los ácidos grasos volátiles.

DETERMINACION CUANTITATIVA DE LA RESINA METODO DE Hübl.

Se toman de 0.5 al 1 gr. de mezcla sólida de ácidos grasos y resínicos, obtenida en la forma descrita anteriormente, se calienta el matraz cerrado en baño maría con 20 c.c. de alcohol hasta la total disolución. Los ácidos se neutralizan con álcali usando fenolftaleína como indicador.

La solución alcohólica de jabón se vierte entonces a un vaso de precipitados lavando el matraz con agua y la solución se diluye a más o menos 200 c.c. y se agrega nitrato de plata hasta completar la precipitación.

El precipitado se compone de las sales de plata de los ácidos grasos y resínicos debiendo protegerse de la luz del sol.

Se separan por filtración y se lavan totalmente con agua, se seca a $100^\circ C.$ y se somete a la extracción con éter en el aparato de Soxhlet.

Las sales de plata de los ácidos grasos son insolubles en el éter, en cambio los resيناتos de plata quedan en disolución. Se hace la separación por filtración y la solución tendrá una coloración castaño clara o amarilla. Se agita ésta con ácido clorhídrico en un tubo de bromo. La solución etérea de los ácidos resínicos, resultante se separa por filtración del $AgCl$ formado, se lava con agua

el filtro y el embudo de separación se enjuaga con éter; se separa por destilación el éter y el residuo se seca y se pesa.

Como la resina se pesa en forma de hidrato, su peso debe multiplicarse por 0.9732 para obtener el peso en la forma anhidra.

INVESTIGACION CUALITATIVA DE ACEITES MINERALES.

Los hidrocarburos más frecuentemente empleados en la adulteración de los aceites, son:

- a) Los procedentes de la destilación del petróleo y esquistos betuminosos.
- b) Los producidos por la destilación de la resina común.
- c) Aceites neutros de petróleo de la porción que destila sobre 170° C. del alquitrán de hulla.
- d) Parafinas sólidas.

Los índices de yodo y saponificación bajan notablemente cuando se encuentran los aceites con éstas adulteraciones.

Además, la densidad se encuentra disminuída cuando el aceite contiene los tipos a) y b) y aumentada con los c) y d).

El punto de inflamación y ebullición decrece.

Presenta florescencia de los miembros de las dos primeras clases.

SAPONIFICACION INCOMPLETA.

Por calentamiento desprenden olor que revela la presencia de compuestos minerales y el sabor puede también dar indicaciones de utilidad.

DETERMINACION CUANTITATIVA DE ACEITES MINERALES.

Un método rápido y sencillo es el siguiente:

Se saponifican 5 grs. de la muestra con NaOH alcohólica, liberándose parcialmente el alcohol de la solución. Se transpasa ésta a un embudo de separación de 200 cc.. El líquido se diluye con agua a 100cc., se añaden 50 o 60 cc. de éter y el contenido se agita bien, se deja reposar durante algunos minutos.

Por regla general, se separan dos capas bien definidas, la inferior de tono parduzco consistente en la solución acuosa de jabón, la superior compuesta de la solución etérea de hidrocarburos.

Esta separación suele en ocasiones no ser completa quedando el líquido, homogéneo en apariencia y tomando consistencia gelatinosa.

Por enfriamiento del contenido del embudo y adición de una solución de NaOH se puede provocar una separación completa o también añadiendo nueva cantidad de éter y volviendo a agitar; por último añadiendo un poco de alcohol y agitando suavemente para que la mezcla no se efectúe totalmente, con lo cual se puede obtener una separación rápida, total de la capa, etérea. El líquido acuoso se deja escapar por la llave del embudo, al éter que ha quedado en él se le añaden 10 cc. de agua y unas gotas de solución de NaOH y se agita, se deja escapar otra vez el líquido acuoso y se repite el tratamiento con agua. La solución etérea se pasa entonces a un matraz tarado. El líquido acuoso y las aguas del lavado se vuelven al embudo y se tratan de nuevo con éter, que después de ser lavado como el anterior se vierte en el matraz, se repite el mismo tratamiento por tercera vez.

La solución etérea ordinariamente será bastante fluorescente.

Se separa por destilación a baño maría la mayor parte del éter y cuando la destilación ha terminado, se desconecta el condensador y se pone en la estufa de aire para eliminar el resto del éter.

Si se notan glóbulos de agua, se agita el matraz para que los hidrocarburos se extiendan en capa delgada en las paredes del matraz, facilitando la evaporación del agua. Se deja secar y se pesa.

III

EL ACEITE DE LINAZA EN LA FABRICACION DE BARNICES.

El aceite de linaza se obtiene de las semillas de lino, (*Linum Usitatissimum*) planta originaria del Asia Central.

En México, según datos estadísticos, se consumía anualmente 907,160 Kgs. de semilla en la elaboración de aceite, lo que producía anualmente \$131,970.00 (Considerando solamente las regiones productoras de Arandas, Jal., y San Juan del Río, Qro.) Siendo mucho más elevadas éstas cifras en la actualidad.

En estos mismos lugares se hacen ensayar para industrializar la fibra del lino, habiéndose obtenido resultados muy halagadores, lo cual nos hace creer que pronto pueda pasarse del terreno experimental al industrial.

Esta planta es conocida desde la antigüedad como puede apreciarse en algunos pasajes del antiguo testamento: "ENTONCES QUITOSE DE LA MANO SU ANILLO DE SELLAR Y LO PUSO EN LA MANO DE JOSE Y LO VISTIO CON VESTIDURAS DE FINO LINO".

En México, se designa **linaza**, tanto a la planta como a la semilla:

Es una planta anual de la familia de las lináceas, orden dialipétalas., superováricas, clase dicotiledoneas.

Tiene cinco sépalos libres, cinco pétalos, cinco estambres, caja de cinco celdas, y algunas veces 3 subdivididas por un tabique más o menos completo, con otras dos celdas que encierran una semilla.

Estas semillas contienen del 28 al 35% de aceite, según el suelo, clima etc., de donde se cultiva.

Un análisis medio, dado por Konig de 61 verificados, es el siguiente:

H ₂ O.	Prot.	Grasa.	Subs. no Nit.	Fibra.	Cenizas.
9.0	22.8	34.4	22.8	6.8	4.2

Todos éstos componentes están sujetos a grandes variaciones: así por ejemplo: Prot. puede variar entre 16

y 31%, Grasas de 22 a 40%.

El clima más apropiado para el desarrollo de ésta planta es el templado frío.

Suelo: El más apropiado es el areno-arcilloso, rico en humus aunque no sea profundo pero si permeable.

La rotación del cultivo es indispensable porque empobrece el suelo notablemente, sobre todo de N. y sales potásicas, como puede verse por el análisis de las cenizas de la semilla:

K ₂ O.	Na ₂ O	Ca O.	Mg O.	Fe ₂ O.	P ₂ O ₅ .	SiO ₂	Cl ₂
30.2%	2.1%	8.1%	14.3%	1.1%	40.5%	1.2%	0.2%

La semilla entera, así como el residuo (torta) de la elaboración de aceites por el método de expresión, se usa mucho en la alimentación del ganado, sobre todo de animales en crecimiento, como sucedaneo de la leche. Sin embargo debe administrarse en cantidades no mayores del 10 al 15% en animales que estén en gestación por tener propiedades abortivas cuando se dá a dosis mayores.

Su valor alimenticio (torta) como puede verse es excelente, poseyendo una relación nutritiva de:

(Sustituyendo los valores anteriores en la siguiente fórmula:

$$\frac{(\text{Hidrato de Carbono}) + (\text{grasa} \times 2.25)}{\text{Proteínas.}} = \text{R. N.}$$

Proteínas.

R. N. = Relación nutritiva.

$$\frac{31.7 + (8.6 \times 2.25)}{33.5} = \frac{51.07}{33.5} = 1.52$$

Deducido del siguiente análisis:

Torta residual de la extracción del aceite por expresión.:

H ₂ O.	Prot.	Grasa	Ext. No N.	Fibra.	Ceniza.
11.	33.5	8.6	31.7	8.7	6.5

El aceite extraído por disolvente presenta el inconveniente de ser casi inutilizable para la preparación de barnices debido a la gran cantidad de materias colorantes que deja el disolvente por evaporación, comunicando además a la pasta un sabor repugnante y en algunos casos hasta propiedades tóxicas (S.C.) no pudiendo por lo

tanto utilizarse para alimento del ganado (concentrados):

El análisis de la torta por disolvente es como sigue:

H. O.	Proteína.	Grasa.	Ext. no N.	Fibra.	Cenizas
10.2	37.4	3.8	32.7	9.1	6.8

Pero dada su composición se le puede usar como abono, para lo cual es excelente, y como tal se le usa en Inglaterra.

EXTRACCION DEL ACEITE.

El procedimiento generalmente empleado es el de reducción de la semilla a pasta mediante el uso de molinos adecuados y prensado en prensas hidráulicas de la pasta.

Puede también hacerse la extracción por medio de expellers.

El aceite de primera expresión generalmente se obtiene en frío, dando un aceite muy claro y de excelente valor. La segunda y tercera expresiones suelen darse con ayuda de vapor, dando aceites de inferior calidad que se emplean en la fabricación de jabones.

El aceite que se ha extraído en los expeller, pasa generalmente a los filtros prensas para separarle las pequeñas partículas sólidas que arrastró.

Aunque vimos que el aceite de linaza así como otros aceites representan una mezcla de diferentes triglicéridos, la cantidad de éstos en cada uno de éstos aceites es bastante constante.

CONSTITUCION DEL ACEITE DE LINAZA.

Aún cuando no pueden darse datos muy precisos sobre su constitución, son aceptables los siguientes:

Compuestos sólidos 10% (glicéridos de los ácidos palmítico y aráquico).

Compuestos líquidos:

Oleína de 5 a 15%.

Aceites secantes de 65 a 75% (glicéridos del ácido linoléico e isómeros).

Aceites grasos volátiles hasta 5%.

Impureza (musilago, humedad, residuos de semillas, etc) 5%.

A pesar de que los datos anteriores son bastante im-

precisos, nos ilustran lo suficiente acerca del tratamiento que debemos dar a los aceites para transformarlos en barnices. Así por ejemplo sabemos que los glicéridos sólidos contenidos en éste aceite no son secantes y por consiguiente le restan secatividad. Por lo tanto para obtener un buen barniz de aceite de linaza, debemos separarlos.

La estructura de los ácidos grasos, que forman con la glicerina los diferentes ésteres del aceite de linaza, es la siguiente:

Acido palmítico.—Acido graso saturado de fórmula $C_{16}H_{32}COOH$.

Punto de fusión $52.6^{\circ} C$.; Punto de ebullición $272^{\circ} C$. (100 mm.)

Densidad a $62\frac{3}{4}^{\circ} = 0.8527$.

100 cc. de alcohol de 95% a $0^{\circ} C$. disuelven 0.56 grs.

“100 cc. de alcohol absoluto a $19.5^{\circ} C$. disuelven 9.32 grms”.

En alcohol hirviente se disuelve con facilidad, en cambio en eter de petróleo es muy poco soluble.

Acido Aráquico $C_{18}H_{34}COOH$.

Punto de fusión $77^{\circ} C$.; Punto de ebullición $245^{\circ} C$. (18 mm.)

Crystaliza en escamas brillantes poco solubles en alcohol frío.

Se disuelve con facilidad en alcohol caliente, éter de petróleo, éter cloroformo y benzol.

ACIDO OLEICO $CH_2(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$.

Crystaliza en agujas que funden a $6.5^{\circ} C$., solidifica a $4^{\circ} C$.

Se oxida en caliente cuando se le hace pasar burbujeando una corriente de aire dando lugar a ácidos oxidados líquidos insolubles en éter de petróleo.

ACIDO LINOLICO.

Fórmula: $C_{18}H_{32}COOH$; punto de ebullición $228^{\circ} C$.

Los estudios sobre su constitución, conducen a aceptar la siguiente fórmula de estructura como fórmula real:

$CH_2(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

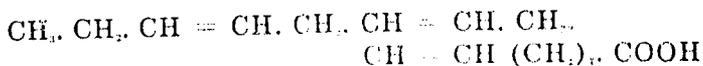
Por reducción conduce al ácido esteárico y por oxidación da lugar a la formación de ácido tetrahidroxiesteárico (satívico), cuyo punto de fusión es $173^{\circ} C$.

Se admite la existencia de un isómero el ácido isolinólico y teóricamente pueden existir cuatro isómeros.

ACIDO LINOLENICO.

Fórmula: $C_{18}H_{32}COOH$ punto de ebullición $157^{\circ} C$.

Fundándose en los resultados obtenidos por desdoblamiento de los ozónidos, se le atribuye la fórmula siguiente:



Como el anterior por hidrogenación se transforma en ácido esteárico, pero por oxidación dá un compuesto más oxhidrilado, el ácido exahidroxiesteárico (ácido linísico) que funde a $203^{\circ} - 205^{\circ} C$.

Un isómero del anterior es el ácido isolinolénico que fué descubierto porque en lugar de conducir su oxidación al ácido linísico se obtuvo si isómero el ácido isolinísico, punto de defusión $173^{\circ} - 175^{\circ} C$.

El aceite de linaza es susceptible de transformarse por oxidación en barnices de gran viscosidad, semejantes a los aceites sopladados de algodón, pero de secado completo y rápido.

Esta propiedad de antiguo conocida se verificaba exclusivamente por una coadura que hacían a elevada temperatura dejando quemar los vapores que se desprendían y resumiendo así el aceite hasta los dos tercios de su volumen, apagando después con una manta de lana mojada. Obteniendo de ésta manera, el aceite de linaza reconocido que se sacaba, tenía buena viscosidad y selectividad pero dejaba mucho que desear respecto a su color.

Después, el uso de los secantes, vino a determinar una cocción mucho más económica (pues se operaba a temperaturas más bajas) obteniéndose oxidaciones más completas y aceites más claros.

Este procedimiento perfeccionado, sigue usándose en la actualidad empleándose como oxidantes y decolorantes perácidos o persales de diferentes metales.

Modernamente la cocción de los aceites se verifica sin secantes y en recipientes cerrados a semejanza de retortas con el fin de alejar el peligro de la inflamación de los vapores que desprende el aceite caliente que, por ser muy inflamables, pueden quemarse con facilidad obscureciendo los aceites.

A éste nuevo tratamiento de los aceites secantes, es al que voy a referirme. Este tipo de aceites es de gran

consumo en la actualidad en la industria de pinturas y emplastos.

Los principales tipos de aceites oxidados que se conocen en el mercado son: aceites cocidos claros, Stand-Oil y aceites polimerizados; ésta última denominación no es muy propia, pues; aún cuando en un principio se pensó que el aumento de viscosidad y en algunos casos gelatinización de éstos aceites, era debida a una polimerización nada pudo demostrarse sobre el particular y sí en cambio puede decirse con fundada razón que se trata de un principio de oxidación de la molécula en las partes en donde existen las dobles ligaduras con formación de glicéridos sólidos de hidroxíácidos.

PREPARACION DEL ACEITE PARA LA COCCION.

El aceite que se va a transformar por cocción y oxidación en barniz, es primero despojado de gran parte de los glicéridos sólidos (del ácido aráquico y palmítico) dando lugar a un aceite constituido casi exclusivamente por compuestos de ácidos grasos no saturados y por consiguiente de poder secante.

Esta operación se verifica por refrigeración.

Se somete el aceite a refrigeración en un tanque construido de dobles paredes entre las cuales hay un aislador térmico (generalmente viruta de corcho) y una tapa de cierre hermético acondicionado de la misma manera.

En la parte interna del tanque, se encuentra instalado el serpentín encargado de producir el descenso de temperatura, por conducir los gases refrigerantes procedentes de una máquina compresora (ordinariamente amoníaco).

Se baja la temperatura paulatinamente hasta que el termómetro marque de uno a dos grados bajo cero y se sostiene ésta durante 24 horas con el objeto de que la totalidad de los aceites sólidos tengan tiempo de cristalizar y conglomerarse en partículas de suficiente tamaño para que puedan ser detenidas en filtros de lona de tejido tupido, por los cuales se cuela en frío con objeto de verificar la separación.

No pueden en ésta operación, usarse filtros prensas ni prensas ordinarias porque un calentamiento ligero fijifica la masa que pasa entonces a través de las lonas junto con el resto del aceite.

El aceite así tratado, pasa al tanque de refinación en donde se lleva a cabo ésta operación. Este tanque es

de fondo cónico acondicionado de llave con objeto de eliminar las lejías, soapstock y las aguas de lavado.

Está dotado de un serpentín de circulación de vapor el cual se toma de una pequeña caldera. Pues para verificar la refinación es necesario mantener el aceite a una temperatura comprendida entre 45° y 50° C. Un agitador mecánico se encarga de verificar la emulsión del aceite.

Cuando el aceite ha tomado la temperatura dicha, se añade la sosa cáustica en solución concentrada, se imprime velocidad al agitador con objeto de emulsionar lo mejor posible la mezcla. Se deja reposar durante 6 a 12 horas con objeto de que la emulsión formada desaparezca y la separación del aceite soap-stock y sublejía, sea completa. La cantidad de NaOH, se calcula a partir del índice de acidez del aceite.

Se elimina por la llave del fondo la lejía y el soap-stock y se lava varias veces con agua agitando y dejando asentar como en el caso anterior, con el objeto de eliminar totalmente el jabón formado y los restos de sosa cáustica lo cual es fácil de conocer por la reacción de las aguas de lavado.

Parte de la materia colorante es arrastrada por el jabón, así como también algunos sólidos en suspensión y materia mucilaginosas. Este hecho se puede apreciar porque el aceite después de éste tratamiento se presenta más claro y transparente.

Las últimas impurezas sólidas del aceite, se eliminan haciendo pasar por una capa formada con coke en pedazos del tamaño de una nuez de un espesor aproximadamente de 75 cms.

El aceite así liberado de ácidos grasos libres y sustancias sólidas, queda listo para entrar a la caldera de cocción.

Esta es generalmente de aluminio o cobre y de una sola pieza, pues el aceite caliente es demasiado fluido y escapa fácilmente por las uniones o remaches con peligro de inflamación.

El calor puede suministrarse directamente tomando las precauciones necesarias o con vapor sobre calentado que circula por un emparrillado de tubos al fondo de la caldera. Un agitador mecánico de trabajo lento remueve constantemente el aceite. Está dotado también de tubo de desprendimiento para los vapores, y de tubo de entrada de oxígeno que llega hasta el fondo de la caldera y da una vuelta a manera de hasa.

IV

Conclusiones

Para que un aceite de linaza no se oscurezca durante la cocción, se requiere una refinación previa, pues de otra manera los albuminoides existentes se carbonizan al elevar la temperatura dando color oscuro a los aceites.

Los ácidos grasos libres que se destruirían a esa temperatura son eliminados por neutralización con NaOH o Na_2CO_3 y la glicerina libre que pasaría a acroleína es eliminada totalmente por lavado.

Luego para obtener un aceite cocido y a cualquier grado de oxidación sin recurrir a decolorantes especiales que resultaría incosteable industrialmente, es indispensable tener en cuenta estos tres factores.

V

Bibliografía

QUIMICA ORGANICA.

Schlenk y Bergmann.

QUIMICA ORGANICA.

Marcelino García Junco.

ENCICLOPEDIA QUIMICA de Thorpe.

ANALISIS INDUSTRIALES --- AOAC.

ANALISIS CUANTITATIVO. --- ICS.

LAS PLANTAS OLEAGINOSAS.

A. Landaverde.