



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN
JABONES DE LAVANDERÍA"

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

T E S I S

Que Para obtener el Título de:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

JESUS GUADALUPE VALENCIA DIONICIO

1 9 8 6



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
Capítulo I. GENERALIDADES	
1.1 Antecedentes históricos.....	3
1.2 Definición de jabón.....	5
1.3 Síntesis y acción limpiadora de los jabones.....	6
1.4 Componentes de los jabones.....	8
1.5 Métodos de fabricación de jabones de lavandería.....	11
1.6 Datos económicos y estadísticos.....	13
1.7 Aplicaciones del producto comercial.....	14
1.8 Los ácidos grasos.....	15
1.9 Tratamiento teórico de las determinaciones efectuadas en la caracterización de ácidos grasos.....	19
1.10 Cromatografía de gases.....	26
Capítulo II. PARTE EXPERIMENTAL.	
2.1 Selección de muestras.....	29
2.2 Preparación de la muestra.....	30
2.3 La separación de los ácidos grasos.....	30
2.4 Índice de ácido.....	32
2.5 Índice de saponificación.....	34
2.6 Índice de iodo.....	36
2.7 Índice de resina.....	40
2.8 Cromatografía de gases.....	42
Capítulo III. RESULTADOS Y COMENTARIOS.	
3.1 Particularización de los objetivos de esta tesis.....	50
3.2 Tablas de resultados experimentales.....	51
3.3 Análisis de los resultados experimentales.....	59
3.4 Las tablas reportadas en la literatura química.....	67

	Página
3.5 Comentarios.....	75
Capítulo IV. CONCLUSIONES.....	79
4.1 Conclusiones cualitativas.....	79
4.2 Conclusiones cuantitativas.....	80
4.3 Conclusiones generales.....	82
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	84

INTRODUCCION.

El presente trabajo trata sobre la caracterización de ácidos grasos en jabones de lavandería y da una orientación sobre el control de calidad de estos productos de uso cotidiano (análisis-control de calidad). La caracterización de los ácidos grasos que se encuentran presentes en los jabones de lavandería se determina por el: índice de ácido, índice de saponificación, índice de iodo, e índice de resina.

Además de la composición individual de ácidos grasos que es efectuada por cromatografía de gases.

Se habla también sobre lo que es un jabón, sus propiedades físicas y químicas, poniendo énfasis en la acción limpiadora que tiene este producto sobre las superficies sucias, así como los diversos métodos de fabricación existentes para su elaboración.

Se aborda el aspecto económico, (costo de materia prima y producción) de estos productos comerciales.

Se desarrolla un tratamiento teórico-práctico de las diferentes de terminaciones efectuadas, interpretando los resultados obtenidos y por último se da un planteamiento de las conclusiones a las que se llegan, proponiendo límites máximos y mínimos de las determinaciones realizadas.

Las normas de control de calidad oficiales y vigentes en la República Mexicana, únicamente hacen mención de la determinación de ácido libre en jabones de lavandería de una manera cuantitativa (1981) y de la determinación de ácidos resínicos en jabones de lavandería (1982); pero esta última, sólo de una manera cualitativa. Para nada se hace mención de las otras determinaciones, sobre la caracterización de ácidos grasos en jabones de lavandería (1)

Es por ello que en el presente trabajo se amplía el número de estas determinaciones, para que cuando se requieran normas de control de calidad actualizadas sobre jabones de lavandería, estas sean accesibles y tengan una aplicación práctica rápida en la decisión sobre la calidad de estos productos de uso cotidiano.

CAPITULO 1.- GENERALIDADES.

1.1. Antecedentes históricos.

La fabricación de jabones para limpieza es conocida hace muchos siglos y se encuentra relatada en las crónicas de los primitivos historiadores. Plinio dice que los galos fabricaban jabón con la grasa de cabra y cenizas de madera.

Galeno en el siglo II D.C. dice que el jabón se hacía con grasas y lejía de cenizas con cal, que quitaba la suciedad de los cuerpos y los vestidos. (2)

En el curso de las excavaciones de Pompeya fué descubierto un local con calderas de cocción y cierta cantidad de jabón que se conservó casi 2000 años enterrado bajo las cenizas volcánicas. El vocablo jabón se deriva de la palabra latina "sapo".

Ya en el siglo IX se encuentra en Marsella la fabricación del jabón, estos eran de excelente calidad, hechos con aceite de oliva y álcali de las cenizas de madera y algas marinas. (3)

En la Edad Media el jabón era todavía en Alemania un artículo de lujo. La ropa se lavaba principalmente con lejía de cenizas de madera. Al tratarse de la fabricación servían de materias primas el sebo y las cenizas de leña y en los países de la costa norte de Alemania también la grasa de pescado. (4)

La fabricación de jabón fué introducida en Inglaterra a principios del siglo XIV, y las primeras patentes relativas a dicha industria fueron otorgadas en 1622. En 1791 ocurrió un cambio radical en la saponificación, al descubrir el químico francés Leblanc, un proceso para fabricar carbona

CAPITULO 1.- GENERALIDADES.

1.1. Antecedentes históricos.

La fabricación de jabones para limpieza es conocida hace muchos siglos y se encuentra relatada en las crónicas de los primitivos historiadores. Plinio dice que los galos fabricaban jabón con la grasa de cabra y cenizas de madera.

Galeno en el siglo II D.C. dice que el jabón se hacía con grasas y lejía de cenizas con cal, que quitaba la suciedad de los cuerpos y los vestidos. (2)

En el curso de las excavaciones de Pompeya fué descubierto un local con calderas de cocción y cierta cantidad de jabón que se conservó casi 2000 años enterrado bajo las cenizas volcánicas. El vocablo jabón se deriva de la palabra latina "sapo".

Ya en el siglo IX se encuentra en Marsella la fabricación del jabón, estos eran de excelente calidad, hechos con aceite de oliva y álcali de las cenizas de madera y algas marinas. (3)

En la Edad Media el jabón era todavía en Alemania un artículo de lujo. La ropa se lavaba principalmente con lejía de cenizas de madera. Al tratarse de la fabricación servían de materias primas el sebo y las cenizas de leña y en los países de la costa norte de Alemania también la grasa de pescado. (4)

La fabricación de jabón fué introducida en Inglaterra a principios del siglo XIV, y las primeras patentes relativas a dicha industria fueron otorgadas en 1622. En 1791 ocurrió un cambio radical en la saponificación, al descubrir el químico francés Leblanc, un proceso para fabricar carbonato

to de sodio partiendo de la sal común, esto hizo innecesaria la lejía procedente de las cenizas de madera.

Chevreur en 1823 por estudio de la estructura de las grasas explicó la naturaleza de la acción química que se verifica al reaccionar las grasas y los álcalis para formar el jabón. Estas investigaciones dieron por resultado la recuperación de la glicerina de las lejías saponificadas.

(5)

En 1830 fué por primera vez empleado en Alemania el aceite de coco para la fabricación del llamado jabón en frío.

El aceite de palma se introdujo especialmente en la fabricación de jabones ingleses.

Desde América se introdujo también en Europa el empleo de la resina para la fabricación del jabón. En Alemania desempeñaba permanentemente un papel importante como componente legítimo del jabón y es empleada con aceptación particular por su acción incrementadora del poder espumante del jabón.

Aproximadamente a fines del siglo XIX la industria del jabón se vio precisada a trabajar en gran escala materias primas de inferior calidad, a consecuencia del florecimiento y mayor consumo de las industrias de grasas alimenticias artificiales. Este desarrollo dió el impulso para el perfeccionamiento de los métodos de refino de grasas; en particular la destilación de ácidos grasos produjo beneficios a la industria del jabón. Para poder obtener jabón de buen aspecto con grasas oscuras de poco valor se acudió al blanqueo químico de los aceites y grasas por medio de oxidantes y reductores.

En el siglo XIV, las grandes fábricas aceptaron el movimiento por vapor y abandonaron el sistema de caldeo por fuego directo de la caldera

del jabón. En el siglo XX el enfriamiento artificial del jabón abrevió el proceso de producción de una manera considerable, hasta entonces se acostumbraba dejar el jabón en grandes cajas de enfriamiento (moldes para que se enfriase y solidificase lentamente).

Cuando en Norteamérica se fabrica por vez primera jabones, se emplean los métodos ingleses. El rápido progreso realizado por la industria en los siglos XIX y XX poco cambió la fabricación del jabón; hasta hoy en día se sigue produciendo en calderas por tareas (método de la caldera), y hasta hace poco se ha empezado a emplear el proceso continuo, que es muy mecanizado, se opera a contracorriente y el número de lavados depende de la cantidad de glicerina que ha de ser recuperada del jabón.

En México se utiliza el método de la caldera para la fabricación de jabones de lavandería, que consta de varias operaciones, mediante las cuales se efectúan: la saponificación de las materias grasas, la precipitación del jabón en la lejía del jabón concentrada, la separación de la glicerina y la cocción de acabado para dar punto a la masa jabonosa de modo que por el reposo forme un jabón limpio.

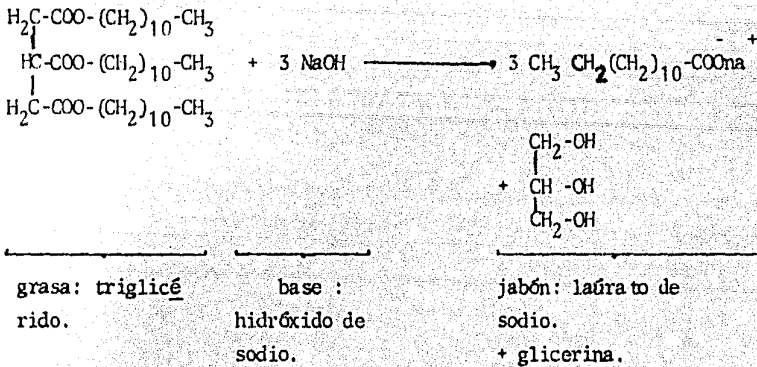
1.2 Definición de jabón.

Jabón, es la denominación de las sales de ácidos grasos de elevado peso molecular, con 8 átomos (por lo menos), de carbono; en sentido más estricto y según los usos de la vida diaria, se entiende por jabones las sales alcalinas de estos ácidos grasos, en particular las sales de sodio y de potasio. (6)

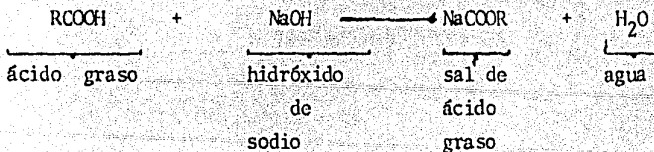
Las sales de sodio fabricadas en grandes cantidades son los jabones duros y algo se emplean los de potasio llamados jabones blandos. (7)

1.3. Síntesis y acción limpiadora de los Jabones.

La reacción química que se verifica en la fabricación de jabones - de grasas y aceites neutros (triglicéridos) se expresa en la forma siguiente (tomando como ejemplo el ácido láurico) :

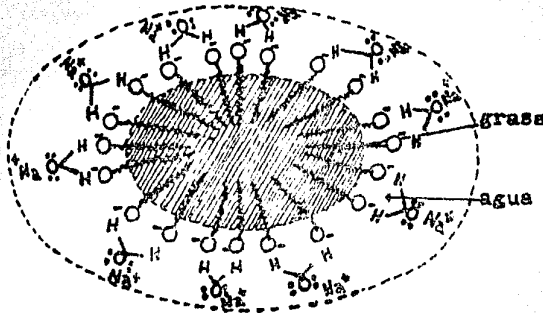


En la neutralización de los ácidos grasos la reacción química se expresa en la forma siguiente:



Para explicar la acción limpiadora de los jabones conviene observar más en detalle la estructura molecular de las sales de ácidos grasos o jabones. Por ser sales presentan un enlace o unión iónica:

Esquema de micela:



1.4. Componentes de los Jabones.

1.4.1. Materias primas orgánicas.

Son por lo general grasas y aceites vegetales y de mamíferos, de las cuales, los de mayor importancia que se utilizan en la fabricación de jabones de lavandería son los siguientes:

a) Aceites de ácido láurico. Se distinguen por su insaturación muy baja y un contenido elevado de ácido láurico y de otros ácidos de cadena corta. Se funden a temperaturas relativamente bajas y definidas y tienen calor bastante claro y proporción baja de componentes glicéridos. Los aceites de ácido láurico son el de coco y el de semilla de palma. (10)

b) Grasas de mamíferos terrestres. Tienen insaturación relativamen

te baja y contienen principalmente ácidos C_{16} y C_{18} . Los ácidos no saturados son casi por entero ácido oleico y linoleico. Con los ácidos saturados y no saturados irregularmente distribuidos, se funden por grados y tienen puntos de fusión relativamente elevados. Si se derivan de materiales no enranciad^os, tiene color claro y contenido bajo de componentes no glicéridos; las calidades no comestibles tienen a menudo color obscuro. La manteca de cerdo y el sebo (de vaca, ternera y carnero), son las variedades de este tipo de grasas.

c) Aceites Marinos. Son usados después de su hidrogenación y se distinguen por su contenido considerable de ácidos grasos cuya longitud de cadena varía bastante por debajo y por encima de C_{18} y por la presencia de ácidos muy insaturados (cuatro ó más dobles enlaces) justamente con un contenido considerable de ácidos saturados (hasta 25 % del total de ácidos).
(11)

Los aceites marinos proceden principalmente del aceite de ballena y de peces (sardin^os).

d) Además de las anteriores grasas y aceites también se utilizan grasa de huesos, grasa de caballo y aceite de cacahuate.

1.4.2. Aditivos.

Los aditivos se le agregan al jabón para darle ciertas características físicas y químicas adicionales, estos comprenden; la resina; los colorantes ordinarios y los fluorescentes o brillantadores; pigmentos; constructores alcalinos tales como el carbonato, silicato y el fosfato de sodio, etc.; preventores de la redeposición de la suciedad, tales como la carboximetilcelulosa; agentes blanqueantes como los perboratos; preservadores del enranciamiento, tales como los agentes antioxidantes y especialmen

te los agentes secuestrantes que inactivan los metales que catalizan la oxidación; aire para los jabones flótantes y glicerina para los transparentes. (12)

Blanqueadores ópticos que aplicados en los jabones o materiales que han perdido su blancura, absorben la luz ultravioleta de la luz solar y emiten energía absorbida en forma de luz visible. La luz azul emitida compensa ópticamente el tono amarillento (original o adquirida por el uso) del material y le da un color blanco mucho más duradero y puro. Ejemplos de este tipo de blanqueadores son los derivados de los siguientes compuestos: de estilbena-s-triazina, de 1H-naftol (1,2) triazol, de bis benzimidazol, y los de la 4-metil cumarina. (13)

Estos aditivos se incorporan generalmente por medios mecánicos al jabón en mezcladores potentes llamados "crutchers".

2.4.2. Materiales de Relleno.

Este tipo de material tal y como su nombre lo indica sirve para aumentar el peso o para relleno de jabones. Antes de la guerra desempeñaron las sustancias minerales insolubles un papel secundario, para ello se utilizó el caolín; ó el talco, silicato de magnesio hidratado.

Además de las sustancias anteriores se utilizan como relleno: vidrio soluble, sulfato de sodio y cloruro de potasio.

1.4.4. Materias primas inorgánicas.

Son por lo general álcalis o sales inorgánicas que se utilizan pa-

ra iniciar la saponificación con una grasa, en el proceso de fabricación - del jabón, estos son:

1.- Alcalis.

- a) sosa calcinada (sosa al amoniaco).
- b) sosa cáustica.
- c) potasa cáustica, (únicamente para jabones blandos).

2.- Otras materias.

- a) sal común, para salinizar. (14)

1.5. Métodos de fabricación de jabones de lavandería.

Los jabones de lavandería son consumidos en tremendas cantidades - en el hogar. Este tipo de jabones son hechos generalmente por cualquiera - de los métodos siguientes: saturado en frío y saturado en caliente (usan- do aceites y grasas naturales o los ácidos grasos derivados de ellos).

1.5.1. Saturado en frío. Las materias grasas más apropiadas pa - ra la fabricación del jabón por este método, son los que pertenecen al gru - po del aceite de coco y del aceite de ricino, puesto que tienen la propie - dad de convertirse en jabones sin más que agitarlos con soluciones de sosa cáustica. (15)

La instalación que se necesita para esta fabricación es la cons - trucción más sencilla y generalmente, consiste en un molde o caja de hie - rro o de madera donde se coloca la materia grasa, previamente calntada a - 35°C, entonces se agita dicha materia grasa y entretanto se le añade una - cantidad exactamente medida de sosa cáustica de peso específico 1.35. Se - tapa el molde y se deja en reposo, con lo cual la masa desarrolla calor, -

en grado suficiente, para completar el proceso de saponificación en 24 horas. Para fabricar un buen jabón debe calcularse la cantidad de sosa cáustica que se requiere para la saponificación en conformidad con el índice de saponificación de la materia grasa empleada. (16)

El jabón preparado en frío no puede obtenerse en buenas condiciones a gran escala, partiendo de ácidos grasos libres o de grasas que contienen una cantidad notable de estos, puesto que a causa de la combinación inmediata de los ácidos grasos con la sosa cáustica, se forman grumos que engloban los materiales no combinados.

1.5.2. Saturado en caliente.

a) Con aceites y grasas naturales. Los aceites y las grasas se introducen en la caldera y se agitan mecánicamente o mediante el vapor, según sea el tipo de caldera; en tanto se añade una solución diluida de sosa cáustica que favorece la emulsión de la grasa y produce una hidrólisis rápida -es necesario emplear un exceso de sosa cáustica para obtener una saponificación completa. Experimentos hechos por Glapham y De Greiff, han demostrado que, usando la cantidad de sosa cáustica que se requiere teóricamente, se establece un equilibrio entre el jabón y la grasa no saponificada de tal modo que la masa resultante contiene una cantidad tan grande de esta última que el jabón resultante es invendible, para contrarrestar esto se adiciona cloruro de sodio (sangrado del jabón), con lo cual se precipitan los jabones de sosa. Dejando la mezcla en reposo se obtienen dos capas: 1) una capa acuosa inferior que contiene sal, glicerina y exceso de sosa cáustica; 2) una masa cuajada superior, de granos de jabón que retiene, aproximadamente, de 30-35% de agua. La capa inferior se desagua y se recupera con objeto de separar la glicerina que contiene. Los granos de jabón cuajado que quedan en la caldera se hierven con agua hasta formar una pasta homogénea, que de nuevo se hierve con una poca de sosa cáustica; con objeto de asegurar la saponificación completa y se vuelve a separar en

dos capas de la manera antes descrita. El jabón se trata una vez más de una igual manera para eliminar las impurezas que perjudican su color, a veces se hierve con una solución de sosa cáustica algo concentrada y de nuevo se precipita por el cloruro de sodio. Finalmente, la torta de jabón, que sobrenada se separa del líquido y se licúa para convertirla en jabón acabado. (17)

El jabón puro acabado, aun en caliente, se vierte en máquinas mezcladoras (de una cantidad de 610 a 760 Kg de jabón) donde se incorporan con el jabón, todo tipo de aditivos que se requieren, y después se pasa a los moldes de jabón, donde se deja enfriar la masa caliente.

b) Con ácidos grasos libres. Este método fué indicado primeramente por Chevreul, la operación inicial de la fabricación es equivalente a neutralizar los ácidos grasos, con sosa cáustica o con carbonato de sodio. Sin embargo, debe tomarse la precaución de poner primero en la caldera la solución de sosa cáustica o de carbonato de sodio y verter lentamente los ácidos grasos mientras hierve la masa, de modo que se evita la formación de grumos de jabón y facilita el desprendimiento de anhídrido carbónico. Después de esto se trata el jabón de la misma manera como se ha descrito anteriormente con los otros métodos. (18)

1.6. Datos económicos y estadísticos.

A continuación se da una lista del consumo y producción de grasas y aceites, siendo estos los más variables, en comparación con cualquier otro tipo de mercancía que haya en el mercado. Los datos son de 1964, y son para toda la República Mexicana. (19)

grasa o aceite	calidad	envases	consumo de las grasas o aceites en la producción de jabón (Kg).
aceite de coco	crudo	tanques	5 000 000
aceite de linaza	crudo	vagones-tanque	3 000 000
aceite de cacahuete	crudo	vagones-tanque	1 000 000
aceite de mamíferos marinos	crudo	vagones-tanque	10 000 000
manteca de cerdo	crudo	vagones-tanque	14 000 000
sebo de res y ternera	crudo	vagones-tanque	36 000 000

De la tabla anterior se desprende que al hacer la suma total del consumo de las grasas y aceites en la producción de jabón, esta es de: 69 000 000 Kg anualmente.

El consumo anual per cápita de jabones y detergentes sintéticos (en Kg) en la República Mexicana en el año de 1984 es el siguiente:

Año	consumo (Kg)
1984	8.4

1.7 Aplicaciones del producto comercial.

Aunque el jabón es generalmente conocido como agente de limpieza y la mayor parte que actualmente se produce se utiliza para este fin, sin embargo también tiene otras aplicaciones, como son: auxiliar en la industria textil, basado en su capacidad para reducir la tensión superficial del agua, fenómeno que determina sus propiedades detergentes -del latín 'Ueter

gere" que significa lavar-; humectante, dispersante y espumante en la industria de la lavandería; en la industria del cemento se utiliza como emulgentes y plastificantes; en los restaurantes y hoteles se utiliza en la limpieza de los utensilios.

1.8. Los ácidos Grasos.

Los ácidos grasos forman un grupo numeroso de ácidos alifáticos monocarboxílicos, muchos de los cuales están como glicéridos (ésteres de glicerol) en las grasas y aceites naturales.

Los ácidos grasos saturados de número par existen en estado libre o de combinación en la naturaleza, y todos ellos, se hallan como glicéridos en las grasas o como monoésteres en las ceras. El ácido palmítico $C_{16}H_{34}O_2$, es el más abundante. El ácido esteárico $C_{18}H_{38}O_2$, es el más importante de los ácidos superiores. (20)

Los ácidos grasos insaturados monoetanoides y polietanoides se encuentran también en las grasas y aceites vegetales y animales. En los aceites vegetales predominan los ácidos C_{18} - y C_{18} =

1.8.1. Propiedades físicas:

Punto de ebullición. Los puntos de ebullición de los ácidos grasos aumentan con el número de átomos de carbono; pero el aumento de carbono va disminuyendo a medida que se asciende en la serie. Los miembros superiores sufren alguna descomposición, incluso a presiones inferiores a la atmosférica. El calor de asociación disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada.

- Densidad. La densidad de los ácidos grasos en estado líquido a cualquier temperatura dada, es esencialmente función lineal de ella. En el estado líquido a cualquier temperatura, la densidad de los ácidos grasos disminuye cuando aumenta su peso molecular. (21)

- Índice de refracción. Este índice a una temperatura de 30°C en los ácidos grasos va aumentando conforme aumenta el número de átomos de carbono en la cadena.

- Viscosidad. En relación a esta propiedad y de acuerdo con el número de átomos de carbono que presentan los ácidos grasos en su estructura; a mayor número de átomos de carbono, mayor viscosidad. (22)

- Solubilidad. Los ácidos grasos muestran solubilidades mayores en agua que los hidrocarburos correspondientes, debido al grupo carboxilo polar o hidrofílico. Los cuatro primeros miembros de la serie de ácidos grasos son miscibles con el agua en todas las proporciones a la temperatura ambiente, pero a medida que aumenta la longitud de la cadena carbónica, disminuye la capacidad del carboxilo para producir la solubilidad de los ácidos en el agua, hasta actuar simplemente para orientar el ácido graso con respecto a una superficie de agua. (23)

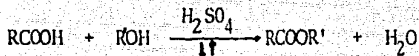
1.8.2. Propiedades químicas.

Como ácidos carboxílicos alifáticos típicos, los ácidos grasos manifiestan las reacciones que podrían esperarse. Además de las reacciones características del grupo carboxilo y de la cadena hidrocarbonada los ácidos insaturados tienen las reacciones del enlace doble. A continuación se enuncian las más importantes de estas reacciones:

- Formación de sales. Es la reacción de los ácidos grasos con los metales alcalinos, alcalino térreos y una base.

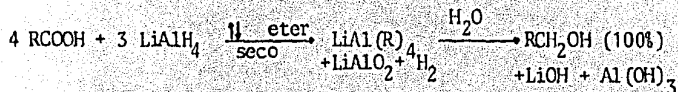


- Esterificación. La reacción de los ácidos grasos con un alcohol da como producto un ester, esta reacción es reversible. (24)



- Reducción. Esta reacción puede efectuarse en los ácidos grasos por adición de hidrógeno en el grupo carbónilo (C=O) para dar alcoholes. Método aplicable a los aceites grasos y ésteres alquílicos de los ácidos grasos, por cualquiera de las formas siguientes:

a) Con hidruro doble de litio y aluminio. El ácido se trata con el hidruro en éter a reflujo y la sal que se forma se hidroliza, liberando el alcohol.



b) Con diborano, método análogo al anterior.



c) Con hidrógeno gas, utilizando como catalizador platino.

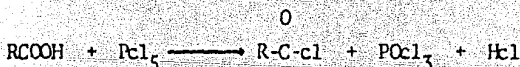


- Formación de halogenuros de ácido. Estos compuestos se preparan comúnmente mediante la reacción de un ácido graso con cloruro de tionilo - - (SOCl_2), pentacloruro de fósforo y tribromuro de fósforo, tal y como se indica a continuación:

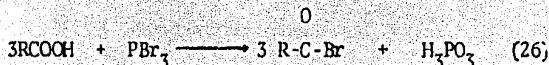
a) Acido graso con cloruro de tionilo.



b) Acido graso con pentacloruro de fósforo.



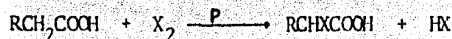
c) Acido graso con tribromuro de fósforo.



- Halogenación. Los derivados halogenados de ácidos grasos, que pueden obtenerse por sustitución en ácidos saturados o por adición en ácidos insaturados, son útiles en síntesis, purificaciones, análisis y determinaciones de estructura por la facilidad con que se forman:

a) Sustitución. Los ácidos grasos saturados anhidros reaccionan -- con el cloro o bromo secos en presencia de un catalizador (fósforo) para -

dar primero derivados α -cloro y α -bromo.



b) Adición. El cloro, bromo y yodo libres, el monobromuro de yodo y el monocloruro de yodo, se agregan generalmente a los enlaces dobles de los ácidos no saturados para formar derivados dihalogenados de los ácidos saturados correspondientes.



1.9. Tratamiento teórico de las determinaciones efectuadas en la caracterización de ácidos grasos.

Las pruebas para caracterizar y analizar los ácidos grasos como componentes de un jabón de lavandería son las siguientes:

- Índice de ácido (Ia).
- Índice de saponificación (Is).
- Índice de yodo (Ii).
- Índice de resina (Ir).
- Composición por cromatografía de gases.

1.9.1. Determinación de índice de ácido (Ia).

La presencia natural de acidez o ácidos grasos libres en las grasas, es decir, de ácidos grasos no combinados es el resultado de la hidró-

lisis de algunos de los triglicéridos, que se producen de acuerdo con la siguiente reacción:



La acidez en una grasa o aceite puede expresarse de diversas formas. Esto es, expresar la acidez en tanto por ciento de ácido graso libre en el caso de aceites y grasas comestibles y de índice de ácido o de neutralización cuando se trata de ácidos grasos y jabones comerciales.

El índice de ácido se define como el número de mg de KOH que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de grasa. El porcentaje de ácidos grasos libres, expresado como ácido oleico, es igual al índice de ácido dividido por 199. (28)

Puesto que los ácidos grasos son débiles, es necesario emplear una base fuerte. Por estas razones, la acidez originada por los ácidos grasos libres se valor con NaOH empleando como indicador fenolftaleína.

El etanol se emplea como disolvente y medio para las valoraciones ácido-base, fue estudiado y recomendado por Bishop-Kithidge y Hildebrand, quienes prepararon una escala de indicadores para su empleo en valoraciones alcohólicas comparable a la existente para valoraciones en medio acuoso.

La mayor parte de los métodos normalizados especifican actualmente el empleo de etanol, sin embargo pueden utilizarse propanol y butanol como disolventes. (29)

La fenolftaleína se especifica como indicador para la determinación de ácidos grasos libres prácticamente en todos los métodos normalizados. No obstante, Shney informó que tanto la timolftaleína como el azul de timol, eran superiores a la fenolftaleína en estas valoraciones. De acuerdo con Anves y Licata, el cambio de color de la fenolftaleína como de la timolftaleína aparece por encima del verdadero punto de inflexión determinado por valoración electrométrica, siendo el último indicador el que lo presenta más alto de los dos. (30)

Hay dos tipos de métodos de determinación de ácidos grasos libres, los de la American Oil Chemist's Society (este es el que se utilizó y se discute en la parte experimental del presente trabajo) y de la British Standard Institution, este último se diferencia del primero, ya que prescribe la adición de benceno o éter etílico al disolvente alcohólico, con el fin de facilitar la disolución de la muestra grasa. Se eligió el primer método, ya que es más fácil de realizar.

1.9.2. Determinación del índice de saponificación (Is).

El índice de saponificación llamado a veces número de saponificación, es una medida de la cantidad de álcali requerida para saponificar un determinado peso de grasa, y que generalmente viene expresada como el número de mg de KOH necesarios para saponificar un gramo de grasa. El índice de saponificación está relacionado con el peso molecular medio de la grasa. (31)

El índice de saponificación es un dato muy útil en el análisis de grasas y aceites. Es una de las constantes de estas sustancias, útil para la identificación de muestras desconocidas y útil también para la estimación de la composición de mezclas grasas. Koettstorfer fué el primero que desarrolló un método para la determinación de índice de saponificación que,

esencialmente, no ha variado hasta la fecha. El método se basa en la reacción, expresada por la siguiente ecuación:



El procedimiento general es calentar un exceso de KOH/etanólico con un peso conocido de muestra, hasta que la saponificación es completa. El exceso de álcali se valora después con solución tipo de ácido y se calcula el índice de saponificación a partir de la cantidad de álcali que reacciona con la muestra. (32)

El disolvente en el que se disuelve el álcali sirve como medio de reacción. Este hecho tiene una marcada influencia sobre la determinación puesto que dependientes de él, hay una serie de factores tales como la solubilidad de la muestra, temperatura y velocidad de la reacción. Todos ellos tienen relación con la totalidad de la reacción. El etanol, en la mayor parte de los métodos, está especificado como el disolvente del álcali y su empleo es satisfactorio para grasas que son difíciles de saponificar.

La mayor parte de las grasas corrientes reaccionan rápida y fácilmente con el KOH disuelto en etanol, y los ácidos grasos reaccionan aún más rápidamente que los glicéridos. La sustitución del etanol por otros disolventes, tales como el isopropanol, butanol, alcoholes amílicos, etanodiol y carbitol, conducen a una saponificación más rápida debido a una temperatura de ebullición más alta y una mejora en la solubilidad de la grasa. Los valores así obtenidos tienden a ser ligeramente superiores sobre los niveles comúnmente aceptados. (33)

Algo que nos ejemplifica lo anterior, es el efecto del disolvente y del tiempo de reacción sobre los índices de saponificación, tal y como

se indica en la tabla siguiente con semillas de algodón y sebo de res:

Aceite de semillas de algodón.

tiempo en minutos	etanol	isopropanol	butanol
10	193	195	196
30	194	197	198
60	194	197	199

Sebo de res.

10	196	196	198
30	197	196	197
60	198	196	198

1.9.3. Determinación del índice de iodo.

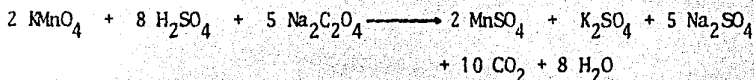
El índice de iodo es el número de gramos de iodo absorbidos en condiciones precisas por 100 gramos de insaturación. Este índice es importante porque nos indica el grado medio de insaturación.

La determinación del índice de iodo en grasas (6 ácidos grasos), - que contienen enlaces dobles aislados, se basa en la absorción del halógeno bajo condiciones elegidas, para provocar resultados estequiométricos. También se mide la insaturación de grasas que contienen enlaces dobles conjugados, pero en la mayor parte de los casos, los resultados obtenidos indican más bien una significancia parcial que una total insaturación. Como agentes de halogenación se emplean corrientemente el iodo, el monocloruro o el monobromuro de iodo, aunque los resultados se expresan en términos de iodo (gramos de iodo por 100 gramos de grasa o ácido graso) independientemente del halógeno o combinación de halógenos empleada. (34)

El procedimiento general implica la adición de un exceso de halógenos a la muestra, reducción de este exceso con ioduro de potasio, y por último, valoración de este iodo libre con solución tipo de tiosulfato de sodio, empleando almidón como indicador.

Las reacciones que intervienen en las pruebas para la detección del índice de iodo tienen lugar de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

1.- La reacción de una solución de permanganato de potasio con oxalato de sodio (para determinar el título de la solución de KMnO_4):



En este método el oxalato de sodio reduce al permanganato de potasio.

2.- La reacción del permanganato de potasio con tiosulfato de sodio:

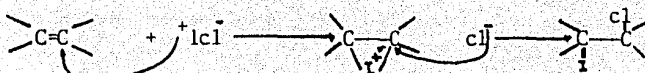


3.- La reacción del cloruro mercuríco con iodo (para producir la especie reactiva, monocloriguro de iodo):



esta es una reacción de óxido-reducción en la cual el iodo se oxida (1° a 1⁺) y el mercurio se reduce (Hg^{2+} a Hg^{1+}).

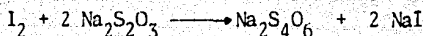
4.- La reacción del monocloruro de iodo, con la insaturación de los ácidos grasos :



5.- La reacción del exceso de monocloruro de iodo con ioduro de potasio.



6.- la reacción del exceso de iodo con tiosulfato de sodio.



En esta reacción el iodo es reducido. El tiosulfato actúa como reductor, oxidándose sus átomos de azufre de S^{2+} a $\text{S}^{2.5+}$ (en promedio).

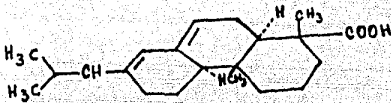
De los muchos procedimientos que se han propuesto para la determinación de este índice, cuatro de ellos son mejor conocidos que todos los demás. Son los métodos de Wijs, Hanus, Mühl (que es el que se utilizó en el presente trabajo) y el de Rosemund y Kuhnheim. Menos conocidos son el de Margosches, Kaufmann y Winkler, Marshall y Mukherjee. Este último es relativamente nuevo. El método de Margosches y el primitivo de Rosemund y Kuhnheim, conducen a resultados erróneos y, aún cuando son rápidos, no son de empleo común.

El método de Kaufmann tiene la ventaja de la facilidad de preparación de reactivo.

En general se puede indicar que la diferencia más marcada entre estos métodos, es el tipo de disolvente que se utiliza para la muestra.

1.9.4. Determinación del índice de resina (lr).

Las resinas son un tipo de materia orgánica no saponificable, que se componen principalmente de ácido abiético:



ácido abiético

($C_{20}H_{30}O_2$ Peso Molecular: 302.44-
g/mol)

Se consideran en general, como de inferior calidad para la preparación de jabones, aunque estos tienen ciertas propiedades deseables, como son la alta solubilidad, superior acción germicida, alta capacidad para los rellenos de silicato y acción antioxidante en pequeñas concentraciones. (35)

La resina es insoluble en agua, pero soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Está constituida de aproximadamente 90% de ácidos resínicos y de alrededor de 10% de materiales neutros.

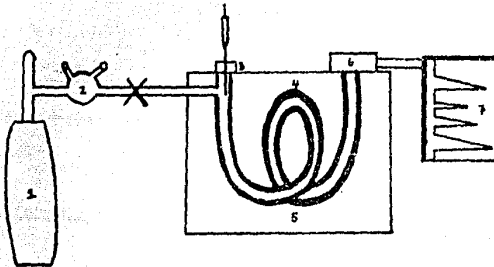
1.10 Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase estacionaria (dentro de una columna) con gran área superficial que tiene un líquido, en el cual se van a llevar a cabo la separación de los solutos. La otra fase móvil (gas) lleva los solutos a través de la fase estacionaria.

Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez, resultados cuantitativos y útil en escala preparativa. (37)

Sus limitaciones son: sólo pueden manipularse muestras volátiles y a menudo es necesario eliminar interferencias en la muestra. (38)

La siguiente figura representa el esquema de un sistema para cromatografía de gases. Las partes básicas son: 1) cilindro de gas portador; 2) control de caudal de gas; 3) entrada de la muestra; 4) termostato de la columna; 5) columna; 6) detector y 7) registro gráfico.



Esquema de cromatografo de gases.

En el cromatógrafo de gases sucede lo siguiente:

El gas portador inerte (helio o nitrógeno) fluye continuamente desde un cilindro de gas a través de la cámara de inyección (inyector), a la columna y al detector.

La muestra se inyecta comúnmente con una jeringa graduada en micro

litros, en la cámara de inyección calentada, donde se vaporiza y arrastra hacia la columna.

La columna es un tubo largo de metal o vidrio empacado con partículas sólidas (el soporte sólido). Sobre el soporte sólido se ha distribuido de modo uniforme una película delgada de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria).

La separación de una muestra por este sistema se efectúa cuando esta, se reparte entre gas portador y la fase estacionaria y se separa en cada uno de sus componentes. Los componentes de la muestra que tengan mayor solubilidad en la fase estacionaria se desplazan con más lentitud y se eluyen mucho después de la columna, sucediendo lo contrario con los componentes que presentan menor solubilidad en dicha fase, ya que estos se desplazan más rápido y son los primeros que se eluyen en la columna. (39)

Después de la columna, el gas portador y la muestra pasan a través de un detector. Este dispositivo mide la concentración de la muestra y genera una señal eléctrica. Esta señal pasa a un registrador gráfico, el cual configura un cromatograma (registro escrito del análisis).

En muchos casos, un procesador de datos integra automáticamente el área del pico y en algunos casos efectúa cálculos e imprime resultados cuantitativos y tiempos de retención. (40)

CAPITULO 2.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Selección de muestras.

Los jabones que se utilizaron para alcanzar los objetivos de esta tesis se seleccionaron de forma simple, tan solo considerando ciertas condiciones que simplificaran el muestreo y la determinación del marco de trabajo. Las condiciones de los jabones seleccionados fueron los siguientes:

- (1) Que sean jabones de uso común (popular).
- (2) Que sean jabones de precios accesibles.
- (3) Que sean jabones fabricados (vendidos y distribuidos) en el Distrito Federal, México.

En orden alfabético, los jabones utilizados fueron los siguientes:

- 1.- Castillo (Cas).
- 2.- Corona (Cor).
- 3.- Fama (Fam).
- 4.- Gusanillo (Gus).
- 5.- Hada (Had).
- 6.- Ibis (Ibi).
- 7.- Puente (Pue).
- 8.- Roma (Rom).
- 9.- Solar (Sol).
- 10.- Tepeyac (Tep).
- 11.- Uno, dos, tres (Udt).
- 12.- Zote (Zot).

Las pruebas experimentales se realizaron dos veces para cada una de dos pastillas diferentes de la misma marca, esto es, en cuatro -- lotes.

2.2. Preparación de la muestra.

Se toma una pastilla de jabón y se hacen cortes paralelos a las diferentes caras, de modo que la parte central de la pastilla quede disponible para trabajar con ella. (41)

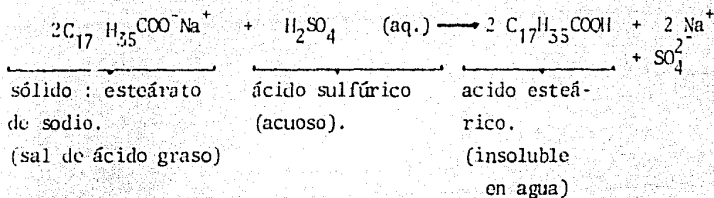
Esto es conveniente ya que esta parte de la pastilla no ha estado en contacto con el aire y en consecuencia, no se ha resecado, ni los ácidos grasos han sufrido alteración apreciable debida a la luz o al aire y por ello, la muestra ha de ser la parte interna de la pastilla, esta se desmenuza rápidamente y se guarda dentro de un frasco color ámbar (a fin de evitar que la luz altere la materia), bien cerrado con tapa de plástico mientras no se efectúen las pruebas.

2.3. La separación de los ácidos grasos.

De las hojuelas de jabón que se han obtenido en la preparación de la muestra se toman 10 g de jabón -los cuales se pesan en una balanza analítica- y posteriormente se depositan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml de capacidad. Al mismo matraz se agregan 150 ml de agua caliente y así, hasta la disolución total de las hojuelas de jabón. Cuando las hojuelas se han disuelto en 100%, entonces se añade en caliente a esta misma solución, 20 ml de solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 30% de concentración. (42)

Con esto las sales de ácidos grasos se pasan a ácidos grasos.

Por ejemplo:



En este paso de la obtención de los ácidos grasos, debe verificarse que el pH de la disolución después de agregar el ácido sulfúrico sea realmente ácido (pH=1.0).

Al separarse los ácidos grasos del seno de la disolución, se distribuyen en la superficie de la disolución en forma de una fase superior -que es grasa líquida- arrastrado consigo colorante y otras cargas. Mucho del material accesorio del jabón queda en la fase líquida inferior o "agua residual". Al enfriarse esta disolución, los ácidos grasos en la superficie forman una pastilla sólida, por lo que esto es aprovechable para eliminar las aguas residuales por decantación, y añadir nuevamente agua caliente para hacer lavados (tantos como sea necesario) a los ácidos grasos ya separados y eliminar la mayor cantidad de cargas, hasta que el agua residual sea prácticamente incolora. Se dejan solidificar los ácidos grasos y se procede a eliminar el colorante que contienen. Este se elimina mediante ataques con carbón activado (a algunos jabones se les realizó hasta cinco veces este paso), para ello se transfieren los ácidos grasos obtenidos a un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se agrega la mínima cantidad de etanol caliente, suficiente para disolver por completo los ácidos grasos (por lo general 50 ml), así en caliente se agrega al carbón activado (entre 1 y 2 g) y la disolución se deja en un baño de agua caliente para que tenga ebullición de unos 5 a 10 minutos; inmediatamente -en caliente- se filtra al vacío para eliminar el carbón. El filtrado deberá quedar incoloro. Entonces se procede a recrystalizar los ácidos grasos, dejando enfriar el matraz Erlenmeyer en hielo y agregando 150 ml de agua helada al matraz que contienen los ácidos grasos en etanol. Se observa una recrystalización abundante.

dante y efectiva.

Posteriormente los ácidos grasos se filtran al vacío y de allí se les lava con agua helada y se les deja secar -primero en el mismo embudo - Büchner al vacío y después en papel filtro, al aire libre, para un secado más efectivo, durante 3 días, pues quedan bastante húmedos, al filtrarse.

2.4. Índice de ácido (Ia).

2.4.1. Reactivos usados.

- Disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH 0.1 N).
- Indicador; disolución etanólica de fenolftaleína al 1%.
- Etanol destilado (EtOH, disolvente).

2.4.2. Preparación de reactivos.

- Hidróxido de sodio 0.1 N. Teniendo en cuenta que el peso equivalente del hidróxido de sodio (NaOH) es 40, para preparar un litro de solución - decimonormal se necesitan 4g, los cuales se pesan en un vidrio de reloj, - se disuelven rápidamente en 200ml de agua, se calienta esta mezcla y se -- agrega una solución también caliente, de 2 a 3g de cloruro de bario en 25 a 30ml de agua. Se deja enfriar y cuando el precipitado de carbonato de ba -- rrio se ha ido al fondo, se filtra, el filtrado que contiene el hidróxido - de sodio libre de carbonato, se diluye con agua caliente y fría (para desa -- lojar el gas carbónico que casi siempre tiene disuelto), hasta un litro -- aproximadamente. La solución así obtenida se titula con ácido clorhídrico - 0.1 N, para conocer su normalidad.

- Solución etanólica de fenolftaleína. Se pesan 1.00g de fenolftaleína --

(con pH de vire óptimo entre 8.2 y 9.8; indicador para el análisis volumétrico y para valoraciones en líquidos no acuosos), y en un vaso de precipitados se disuelve en 80ml de etanol puro. Ya disuelta esta disolución se pasa a un matraz aforado, aforando a 100 ml con etanol.

- Etanol. Se destila etanol. Punto de ebullición en la Ciudad de México con presión atmosférica de 585 mm de mercurio aproximadamente: 71.5°C - 72°C.

2.4.3. Procedimiento.

Se siguió el método establecido por la American Oil Chemist's Society para la determinación de índice de ácido en aceites vegetales y marinos, crudos y refinados, en grasas animales y en ácidos grasos se lleva a cabo en la siguiente forma:

Pesar 100mg de ácidos grasos en un matraz Erlenmeyer de 125 ml de capacidad y añadir 20ml de etanol caliente.

En seguida, añadir 0.5ml de solución indicadora de fenolftaleína y valorar en caliente esta solución con hidróxido de sodio acuoso 0.1 N hasta que un color de rosa persista durante 30seg. Preparar un blanco y hacer una determinación simultánea como en las muestras.

2.4.4. Cálculos.

$$I_a = \frac{(V - (V - v)) \times N \times 56.102}{g}$$

donde: V = volumen de muestra

V-v = volumen de blanco.

N = normalidad del hidróxido de sodio 0.1N

56.102 = peso equivalente del hidróxido de potasio.

g = gramos de muestra; 0.1g.

2.5. Índice de saponificación (Is).

2.5.1. Reactivos usados.

- Solución decimormal (0.1 N) de hidróxido de potasio etanólica.
- Indicador. Disolución etanólica de fenolftaleína al 1%.
- Titulante; solución acuosa decimormal de ácido clorhídrico (1kl 0.1 N).

2.5.2. Preparación de reactivos.

- Solución de potasa etanólica. Se pesan con un 10% de exceso 5.6102g de hidróxido de potasio puro y molido, en un vidrio de reloj limpio, en una balanza analítica. Tal cantidad de potasa se transfiere inmediatamente a un matraz aforado de 1 000ml y en el matraz, se añaden 800ml de etanol destilado. Se agita el matraz hasta disolución total de todo el hidróxido de potasio y entonces se afora la solución a 1 000ml. La solución de potasa etanólica decimormal se guarda en una botella color ámbar, con tapón de plástico, bien cerrada. Se toman 10ml de esta solución de KOH y se titula con la disolución de ácido clorhídrico de una concentración conocida, usando la solución de fenolftaleína (0.5ml) al 1% como indicador (vire color rosa a incoloro) con lo que se podrá conocer la normalidad exacta de la solución de hidróxido de potasio.

- Indicador. Solución de fenolftaleína al 1% en etanol (ver página 32 de esta tesis).

- Titulante. Se dispuso de una ampollita de solución de ácido clorhídrico de una concentración tal que al diluirla en un matraz aforado de 1 000ml - proporcione 1 lt de solución acuosa decimonormal de HCl.

2.5.3. Procedimiento.

Se siguió el método establecido por la American Oil Chemist's Society para la determinación de índice de saponificación, en ácidos grasos, haciendo lo siguiente: Se pesan 100mg de muestra de ácidos grasos en un matraz bola Quickfit de 25 ml en balanza analítica, se coloca dicho matraz en posición de reflujo, añadir 10 ml de solución etanólica de hidróxido de potasio 0.1 N y piedras de ebullición, reflujo durante 1 hora con agitación constante. Dejar enfriar. Lavar las paredes interiores del condensador con 20 ml de agua destilada, recogiendo los lavados en el matraz bola. Separar el condensador del matraz y agregar 0.5 ml de indicador de fenolftaleína.

Proceder a titular con HCl 0.1 N, hasta que el color rosa desaparezca.

Preparar un blanco y hacer una determinación simultánea como en la muestra.

2.5.4. Cálculos.

$$I_s = \frac{(B-A) (N) (56.102)}{m}$$

donde: B = volumen de HCl requerido para el blanco en ml.

A = volumen de HCl requerido para la muestra, en ml.

N = normalidad de la solución etanólica de hidróxido de potasio: 0.1 N.

m = peso de la muestra de ácidos grasos: 0.1g.

56.102 = peso equivalente de KOH.

2.6. Índice de iodo (Ii).

2.6.1. Reactivos usados.

- Cloroformo destilado (CHCl_3).
- Solución etanólica de iodo (I_2/EtOH).
- Solución etanólica de cloruro mercúrico ($\text{HgCl}_2/\text{EtOH}$).
- Solución de ioduro de potasio (KI).
- Solución acuosa de almidón.
- Solución acuosa de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), decimonormal.

2.6.2. Preparación de reactivos.

- Cloroformo. Se destiló cloroformo a la temperatura de 54.5°C , en la Ciudad de México a 585 mm de mercurio de presión, previamente separada el agua del disolvente, mediante una trampa de Dean Stark invertida.

- Solución etanólica de iodo (I_2/EtOH) 0.4 N. Se disuelven 25 g de iodo resublimado, en 500 ml de etanol puro de 95° G.L.

- Solución etanólica de cloruro mercúrico ($\text{HgCl}_2/\text{EtOH}$) 0.2 N. Se disuelven 30 g de cloruro mercúrico en 500 ml de etanol puro de 95° G.L.

Estas dos soluciones (I_2/EtOH y $\text{HgCl}_2/\text{EtOH}$) se mezclan en volúme-

nes iguales 48 horas antes de ser utilizadas.

- Solución acuosa de almidón. Se pesan 2 g de almidón y se mezclan en mortero de porcelana con 0.01 g de ioduro de mercurio (11), se agrega una poca de agua hasta formar una pasta homogénea, la cual se diluye con 30 ml de agua y se vierte poco a poco en un litro de agua hirviendo; se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar. Cuando los sólidos insolubles se han separado, se decanta la solución y se conserva en frascos de vidrio. El ioduro de mercurio es un conservador, que evita la descomposición del engrudo.

- Solución acuosa de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), decimonormal. Se pesan 25 g de tiosulfato de sodio cristalizado, se disuelven en 300 ml de agua -- destilada hervida y fría y se transfieren a un matraz aforado de un litro, completando el volumen.

Se agregan 0.1 g de carbonato de sodio anhidro por litro, con el fin de mantener libre la solución de iones hidrógeno y de ciertas bacterias que aceleran su descomposición.

Se titula esta solución de tiosulfato de sodio con iodato de potasio y para ello: se pesan con la mayor exactitud 0.3567 g de iodato de potasio puro; se disuelven en 80 ml de agua destilada y el volumen se completa a 100 ml en un matraz aforado de esa capacidad. De esta solución se miden con una pipeta volumétrica, un volumen de 25 ml, se colocan en un matraz Erlenmeyer adicionando 1 g de ioduro de potasio, se acidula con 3 ml de solución de H_2SO_4 (1:10).

El iodo puesto en libertad se titula con la solución de tiosulfato de sodio, hasta amarillo pálido, se diluye entonces con 200 ml de agua destilada esta disolución, se agrega almidón, y se continúa la titulación hasta vire de amarillo pálido - violeta - incoloro. Se repite la titulación -

con otras dos porciones iguales.

- Solución de yoduro de potasio (KI) al 10%. Se pesan 50 g de yoduro de potasio en un vidrio de reloj, en balanza analítica, inmediatamente esta cantidad de yoduro de potasio se transfiere a un matraz aforado de 500 ml de capacidad, se añaden 400 ml de agua destilada. Se agita hasta disolución total de todo el yoduro de potasio y entonces se afora la solución a 500 ml.

2.6.3. Procedimiento.

Se siguió el método de Hübl avalado por la International Union of Pure and Applied Chemistry, y para ello se realizó lo siguiente:

Pesar 100 mg de muestra de ácidos grasos en un matraz seco de 250-ml provisto de tapón esmerilado. Disolver la muestra en 15 ml de cloroformo y añadir 20 ml del reactivo de Hübl (mezcla de $I_2/EtOH-HgCl_2/EtOH$). Tapar el matraz, mezclar y dejar en la oscuridad durante 5 horas. Después de esto añadir 15 ml de solución de yoduro de potasio al 10%. Añadir 100 ml de agua destilada y valorar el exceso de yodo. Con solución de $Na_2S_2O_3$ 0.1 N, empleando solución de almidón como indicador. Este se añade cuando se ha titulado la mayor parte del yodo y la solución presenta un color amarillo paja; el final de la titulación lo indica la desaparición del color violeta..

Preparar y realizar la determinación en un blanco.

2.6.4. Cálculos.

$$I_i = \frac{(B-A) (N) (12.69)}{m}$$

donde: B = volumen de solución de tiosulfato de sodio requerida por el blanco en ml.

A = volumen de Solución de tiosulfato de sodio requerida por la muestra en ml.

N = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio:
0.1 N.

m = peso de la muestra de ácidos grasos:
0.1 g.

12.69 = meq. del iodo x 100.

2.7. Índice de resina.

2.7.1. Reactivos usados.

- Solución etanólica de hidróxido de potasio: 0.1 N.
- Indicador: solución etanólica de fenolftaleína al 1%.
- Solución de ácido bencesulfónico en metanol anhidro, 0.1 N.

2.7.2. Preparación de reactivos.

- Solución etanólica de hidróxido de potasio. (ver página 32 de esta tesis)
- Indicador, (ver página 32 de esta tesis).

Solución metanólica de ácido bencesulfónico. Se pesan 15.8 g de ácido bencesulfónico exactamente en un vidrio de reloj, inmediatamente se transfieren a un matraz aforado de 1 000 ml, se disuelven con 800 ml de metanol -- anhidro y se aforan a dicho volumen, para obtener 1 litro de solución decimormal (0.1N) de ácido bencesulfónico.

2.7.3. Procedimiento.

Se siguió el método establecido por la American Oil Chemist's Society y para ello se realizó lo siguiente:

Pesar 100 mg de muestra de ácidos grasos en un matraz bola Quick-fit de 25 ml de capacidad y adicionar 10 ml de solución 0.1 N de ácido bencesulfónico. Colocar en posición de reflujo durante 30 minutos con agitación constante. Dejar enfriar. Separar el refrigerante del matraz bola de

reacción y agregar a este 0.5 ml de indicador de solución etanólica de fenolftaleína y proceder a titular inmediatamente con solución etanólica de KOH 0.1 N, hasta que la primera coloración rosa sea persistente durante 30 segundos.

Simultáneamente con la muestra, se lleva el mismo proceso con un blanco.

2.7.4. Cálculos.

$$I_r = \frac{(A-B) (N) (34.6)}{m}$$

donde: A = volumen de solución de hidróxido de potasio requerida para la muestra, en ml.

B = volumen de solución de hidróxido de potasio requerida para el blanco, en ml.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio:
0.1 N.

m = peso de la muestra de ácidos grasos:
0.1 g.

34.6 = meq. de resina x 100.

2.8. Cromatografía de gases.

Para conocer la composición de las mezclas de ácidos grasos de las muestras de los diversos jabones fué necesario preparar sus ésteres metílicos y obtener los cromatogramas correspondientes por cromatografía de gases.

2.8.1. Preparación de los ésteres metílicos, de las mezclas de ácidos grasos para conocer su composición.

2.8.1.1. Reactivos usados.

- Metanol absoluto (CH_3OH)
- n-hexano ($\text{n-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).
- Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 conc.).
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4 anh.).

2.8.1.2. Procedimiento.

Se pesan 300 mg de muestra de ácidos grasos en un matraz bola Quickfit de 50 ml, se añaden 35 ml de metanol absoluto (CH_3OH anh.) y 5 ml de H_2SO_4 concentrado. Se conecta un refrigerante en posición de reflujo y una trampa de humedad, y se permite a la mezcla de reacción hervir durante 15 minutos (efectivos) con agitación constante. Se deja enfriar y la solución se transfiere a un embudo de separación de 125 ml de capacidad y se usan 20 ml de n-hexano para efectuar la extracción de los ésteres metílicos. Lavese el matraz de reacción con 5 ml más de n-hexano y adiciónarlos al embudo de separación. Se agita el embudo de separación y posteriormente se los deja reposar hasta la separación completa de 2 fases, (la fase orgánica hay que secarla con 1 g de sulfato de sodio anhidro). La fase supe-

rior (n-hexano con ésteres metílicos). La fase inferior (es acuosa y no -- utilizable). La fase superior se coloca en un rotavapor para evaporar el - disolvente y obtener los ésteres metílicos de los ácidos grasos, listos pa ra separarlos en el cromatógrafo de gases.

2.8.2. Condiciones de trabajo del cromatógrafo de gases, para ob tener los diferentes cromatogramas de las mezclas de ácidos grasos, presen tes en las muestras de jabón.

Equipo: Cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Signa 2 β con detector- de ionización de llamas.

Integrador: Hewlett Packard 3 390 A°.

Columna: 6 pies x 1/8 de pulgada de acero inoxidable.

Empaque: 5% DEGS (succinato de dietilen glicol chromosorb)
WHP 100/120.

Temperaturas:

Columna: Programa Ti = 45°C; vp = 10°/min.; Tf =
195°C; tf = 15 min.

Inyector: 200°C.

Detector: 200°C.

Gas transportador:

flujo de nitrógeno: 25 ml/min.

2.8.3. Cronatogramas obtenidos.

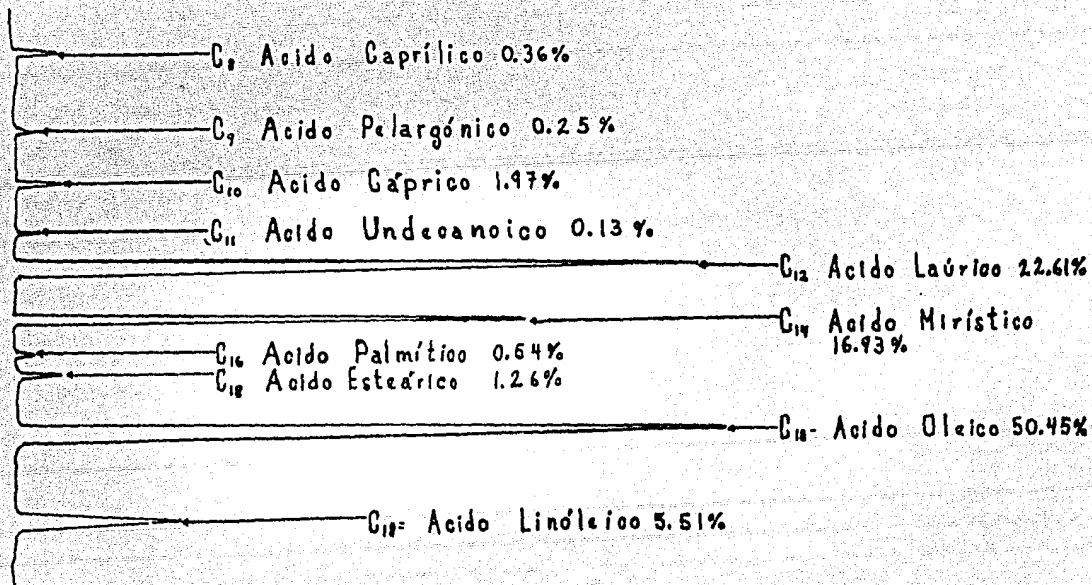
Se obtuvieron cromatogramas de ácidos grasos, de los doce jabones-enlistados en la página 29 de esta tesis.

A continuación se muestran cinco cromatogramas diferentes. La reseña total de datos proporcionados por los cromatogramas se muestran en la -página 58 de esta tesis.

Los ácidos grasos que se determinan en la cromatografía común son- los siguientes:

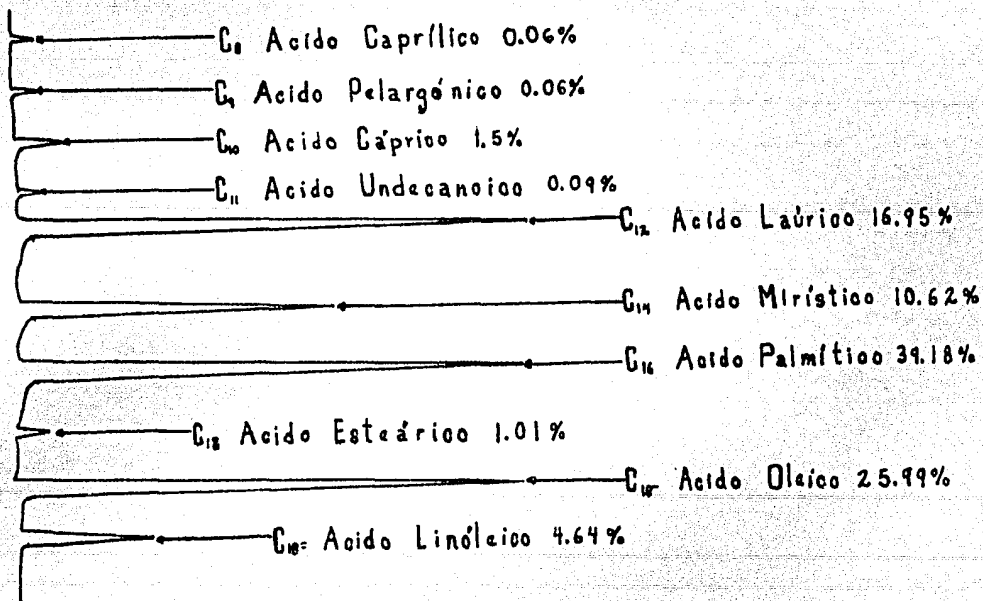
No.de átomos de carbono	Nombre común	Nombre de la I.U.P.A.C.	Fórmula molecular desarrollada	Abrevia tura
ácido C ₈	caprílico	octanoico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	C ₈
ácido C ₉	pelargónico	nonanoico	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	C ₉
ácido C ₁₀	cáprico	decanoico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	C ₁₀
ácido C ₁₁		undecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	C ₁₁
ácido C ₁₂	laúrico	dodecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	C ₁₂
ácido C ₁₄	mirístico	tetradeca- noico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	C ₁₄
ácido C ₁₆	palmítico	hexadecanoi- co	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	C ₁₆
ácido C ₁₈	esteárico	octadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	C ₁₈
	oleico	9-octadeceno- co	CH ₃ (CH ₂) ₇ -CH=CH- CH (CH ₂) ₆ COOH	C ₁₈
	linóleico	9,12-octadedi- enoico	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CH- CH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COOH	C ₁₈

Muestra 2.
Jabón Corona.

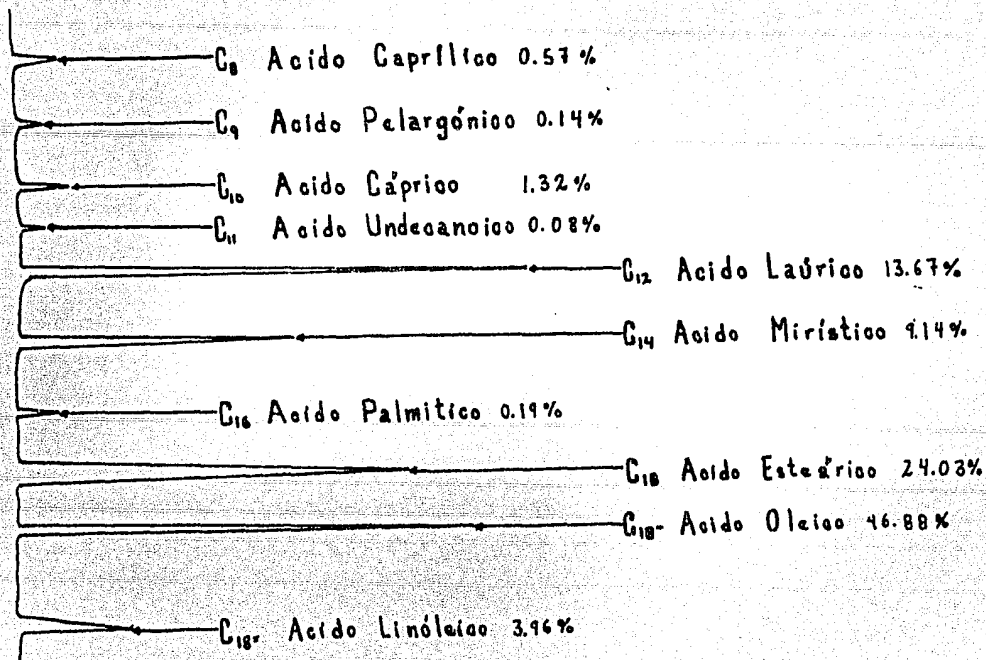


Muestra 6.

Jabón Ibis.

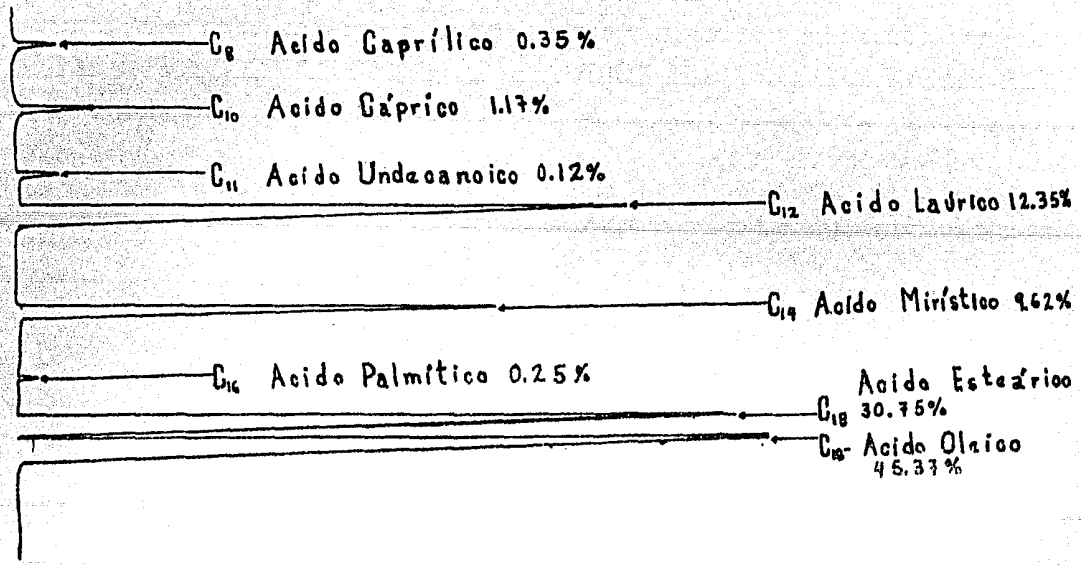


Muestra 10. Jabón Tepalcates.



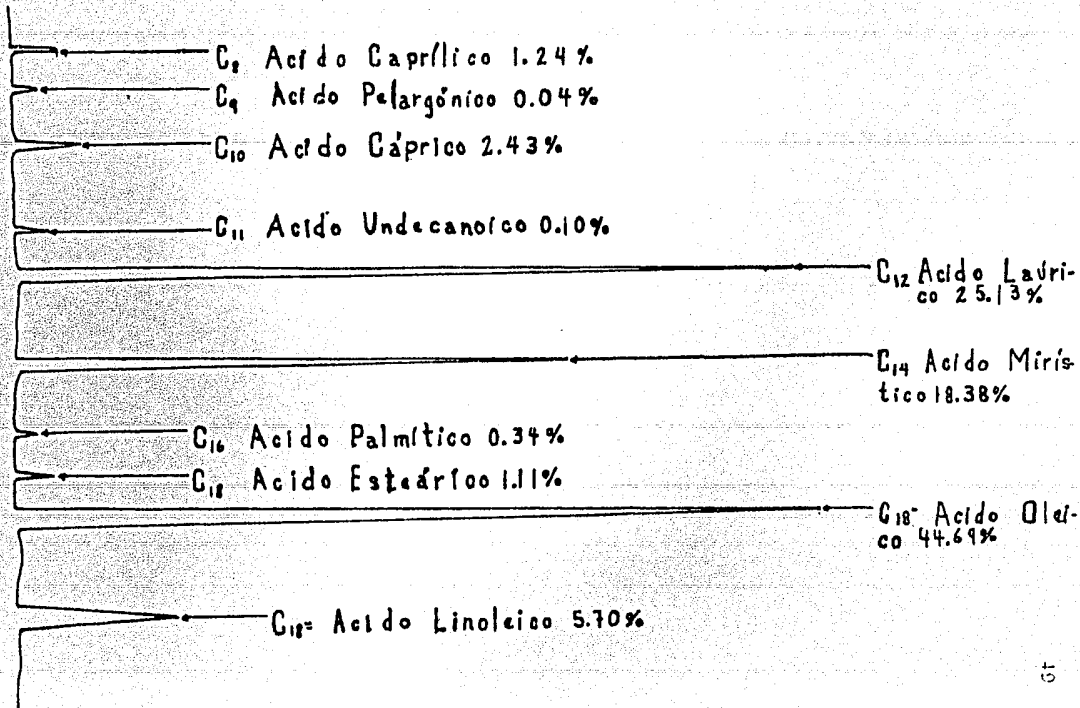
Muestra II.

Jabón Uno dos tres.



Muestra 12.

Jabón Zote.



CAPITULO 3.- RESULTADOS Y COMENTARIOS.

3.1. Particularización de los objetivos de esta tesis.

Partiendo de los objetivos iniciales de este trabajo, los cuales fueron; analizar y proponer normas de control de calidad para jabones de lavandería en base a la caracterización de su materia prima (ácidos grasos) y realizando para ello determinaciones químicas, se pretende hallar intervalos o límites que sirvan como marco de referencia para todos y cada una de las determinaciones realizadas en esta tesis (excepto cromatografía de gases).

Dicho en términos estadísticos, se quieren hallar intervalos numéricos mínimos y máximos para cada una de las determinaciones. Es decir un valor de " ia_m " (índice de ácido mínimo) y otro valor " ia_M " (Índice de ácido máximo), de tal manera que cualquier valor de índice de ácido " ia_j " de toda materia grasa destinada a ser materia grasa prima para jabón de lavandería, cumpla con la condición:

$$ia_m \leq ia_j \leq ia_M$$

De la misma manera que se ha razonado para el índice de ácido, se piensa establecer reglas análogas para el índice de saponificación:

$$is_m \leq is_j \leq is_M$$

Para el índice de iodo;

$$ii_m \leq ii_j \leq ii_M$$

Y para el índice de resina;

$$lr_m \leq lr_j \leq lr_M$$

Pero entonces hay el cuestionamiento: ¿Qué valores la_m , la_M , ls_m , ls_M , li_m , li_M , lr_m e lr_M satisfacen las condiciones señaladas?.

Precisamente es en este trabajo donde se trata de determinar tales parámetros. Al realizarse las primeras cuatro determinaciones citadas en el capítulo anterior, para cada una de las muestras de jabón, dos veces para cada una de dos pastillas diferentes de la misma marca, esto es en cuatro lotes, se obtienen 192 resultados experimentales (ó datos numéricos), correspondiendo 48 de ellos al índice de ácido (la); 48 al índice de saponificación (ls); 48 al índice de iodo (li) y 48 al índice de resina (lr).

Consideréanse además los 120 datos numéricos obtenidos en la cromatografía de gases, de las 12 muestras de jabón.

3. 2. Tablas de resultados experimentales.

En las tablas siguientes se han ordenado los datos obtenidos para cada una de las determinaciones de la Parte Experimental.

3.2.1. Para las determinaciones de índice de ácido, de saponificación, de iodo y de resina, las tablas de resultados muestran ocho columnas, siendo estas las siguientes.

La primera columna indica el nombre del jabón del cual se han hecho las determinaciones sobre su materia grasa.

Las siguientes dos columnas (señaladas como subíndices 1 y 2) se refieren a los resultados obtenidos para las dos veces que se hizo la determinación respectiva, en la primera tanda.

Las otras dos columnas siguientes (señaladas con subíndices 3 y 4) se refieren a los resultados obtenidos para las dos veces que se hizo la determinación respectiva en la segunda tanda.

La sexta columna (señalada con un subíndice "m"), incluye los valores mínimos de cada uno de los grupos de cuatro datos obtenidos para cada una de las muestras de jabón, en cada determinación.

La séptima columna (señalada con un subíndice "M") incluye los valores máximos de cada uno de los grupos de cuatro datos obtenidos para cada una de las muestras de jabón, en cada determinación.

La octava columna incluye el valor promedio de los resultados numéricos registrados en las columnas, segunda, tercera, cuarta y quinta (este valor promedio se refiere al promedio aritmético).

3.2.2. Para la composición por cromatografía de gases, los datos se ordenan de la manera siguiente.

Primera columna se refiere a la marca o muestra de jabón.

De la segunda a décimo primera columna, se enuncian los tipos de ácidos: caprílico (C_8), pelargónico (C_9), cáprico (C_{10}), undecanoico (C_{11}), laúrico (C_{12}), mirístico (C_{14}), palmítico (C_{16}), esteárico (C_{18}) oleico (C_{18}) y linoleico (C_{18}^2).

Para cada columna respectivamente, como el porcentaje molar relativo de cada ácido.

3.2.3. Las tablas de resultados obtenidos para la caracterización de ácidos grasos en jabones de lavandería se presentan en el siguiente orden.

Tabla 1.- Índice de ácido (1a).

Tabla 2.- Índice de saponificación (1s).

Tabla 3.- Índice de iodo (1i).

Tabla 4.- Índice de resina (1r).

Tabla 5.- Composición por cromatografía de gases.

5.- Cromatografía de gases.

	marca de jabòn	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ⁻	C ₁₈ ⁺
1	Castillo	0,095	0,00	0,07	0,11	7,91	11,62	0,26	1,13	78,25	0,53
2	Corona	0,36	0,25	1,97	0,13	22,61	16,93	0,54	1,26	50,45	5,51
3	Fama	0,12	0,28	0,51	0,33	24,44	17,49	0,38	0,62	54,85	0,97
4	Gusanillo	0,05	0,20	1,88	0,17	27,99	19,11	0,29	0,86	45,71	3,71
5	Hada	0,19	0,10	1,04	0,07	12,07	8,99	0,19	27,34	46,15	3,88
6	Ibis	0,06	0,06	14,9	0,09	16,95	10,62	39,18	1,01	25,99	4,64
7	Puente	0,43	0,50	0,30	0,15	3,10	7,18	51,31	1,03	35,62	0,35
8	Roma	0,00	0,13	0,53	0,08	14,64	9,83	30,30	0,60	27,25	16,67
9	Solar	0,93	0,05	3,16	0,12	34,02	0,07	0,31	24,42	36,52	0,39
10	Tepeyac	0,57	0,14	1,32	0,08	13,67	9,14	0,19	24,03	46,88	3,96
11	Uno dos tres	0,35	0,00	1,17	0,12	12,35	9,62	0,25	30,75	45,37	0,00
12	Zote	1,24	0,04	2,43	0,10	25,93	18,38	0,34	1,11	44,69	5,70

3.3. Análisis de los resultados experimentales.

El ordenamiento de los resultados obtenidos en las tablas ayuda al objetivo que se pretende, de obtener límites mínimos y máximos de calidad para cada muestra de jabón dependiendo de las determinaciones efectuadas.

A continuación se esquematiza para el índice de ácido la idea por la cual se han determinado los parámetros la_m e la_M .

Como se procede a manejar los datos de índice de ácido, de igual manera se hace con los datos de las demás determinaciones.

El "universo de datos" de índice de ácido de trabajo experimental de esta tesis, lo forma el conjunto de "N" datos, siendo $N=48$.

La idea más simple para determinar la_m sería buscar en la sexta columna, que corresponde a la columna de valores mínimos, el valor de índice de ácido más pequeño de todos; esto es 172.15.

Analogamente para determinar la_M , nos encontramos el valor de 217.08, como el más grande de la séptima columna.

Es obvio, que cualquier dato de índice de ácido, que pertenezca al universo citado, caerá siempre en el intervalo:

$$172.15 \leq la_j \leq 217.08$$

Con esto el problema de determinar los parámetros la_m (=172.15) e la_M (=217.08), quedaría resuelto.

Sin embargo; es natural que cualquier índice de ácido que pertenezca a este universo de datos (propio tan sólo de esta tesis) pueda tener -- dos alternativas: primera, que quede incluido en la regla anterior; segunda, que no quede incluido. ¿Qué probabilidad hay para cualquiera de los -- dos casos?.

No se puede saber, al menos con tan sólo estos datos.

Los valores 172.15 y 217.08 no tienen ninguna confiabilidad, como para elegirlos de límites en la regla que se desea establecer, ya que es -- muy factible, que sólo por casualidad son el menor y el mayor respectivamente, de todo el universo de datos de este experimento.

Por esta razón no conviene darles tal crédito de confianza a los -- valores 172.15 y 217.08.

Se debe ensayar algún medio diferente.

Otra idea menos simple, pero no complicada, es la de determinar el valor promedio de todos los índices de ácido menores; esto es, hallar el -- valor la_m que es promedio aritmético de los doce datos de la sexta columna:

$$\langle la_m \rangle = (1/n) \sum_{k=1}^{12} (la_m)_k = \frac{2272.95}{12} = 189.41$$

De igual modo podremos evaluar el promedio de todos los índices de ácido mayores, o sea el promedio de los doce datos de la séptima columna:

$$\langle la_M \rangle = (1/n) \sum_{k=1}^{n_{12}} (la_M)_k = \frac{2453.55}{12} = 204.87$$

Y entonces hallamos otros nuevos límites del intervalo:

$$189.41 \leq la_j \leq 204.87$$

Se observa que el intervalo definido por estos límites es más estrecho que el anterior.

El intervalo inicial incluía 44.93 unidades de extensión, siendo que este nuevo intervalo se reduce al de 15.46 unidades, esto es 29.47 unidades más pequeño que el primero; esto es una reducción en un 65.59% de extensión.

Al hacer un breve análisis del nuevo intervalo, se observa que:

A). 8 datos, del universo de N=48 datos, quedan por debajo del límite inferior ($la_m = 189.41$) o se difieren por defecto a la regla. Ocho datos de los 48 representan un 16.66% de N, o sea 0.1666 N.

B). 8 datos, del universo de N=48 datos, quedan por arriba del límite superior ($la_M = 204.87$) o sea difieren por exceso a la regla. Ocho de los 48 datos representan un 16.66% de N, o sea 0.1666 N.

C). En consecuencia 33.33% de los datos del universo, no son incluidos en la regla.

33.33% de la falla en la regla, es apreciable.

Esto obliga a que se reconsidere el proceder para evaluar los límites la c la N .

Se pueden hacer algunos ajustes y correcciones que afinen la exactitud de la regla. A continuación se menciona uno de tales ajustes.

De los doce datos de la sexta columna, el análisis estadístico revela que algunos de los datos se disparan de la media y además se espera -- que con la corrección, el límite inferior disminuya; en consecuencia los -- datos de alto calor --dentro de la columna de mínimos-- deben descartarse -- (señalados con asterisco) y redeterminar el promedio aritmético (43) de to dos los demás:

$$\text{mínimo corregido} = \frac{1660.65}{9} = 184.51$$

Por otro lado, la corrección debe conducir a un aumento del límite superior, a fin de optimizar la eficiencia del intervalo, de tal manera -- que los datos de bajo valor en, la séptima columna (señalados con asterisco) deben descartarse y también redeterminar el promedio aritmético de los restantes:

$$\text{máximo corregido} = \frac{1667.98}{8} = 208.49$$

Así pues el siguiente nuevo intervalo, que incluye dos correcciones será:

$$184.51 \leq la_j \leq 208.49$$

El cual comprende 23.98 unidades de extensión (8.52 unidades mayor que el anterior y 20.95 unidades menor que el primero).

Con respecto a este último intervalo, se observa que cinco datos (10.41% de N) difieren por defecto; y cinco datos (10.41% de N) difieren por exceso, esto se refiere a que $0.2082 N$ no son incluidos en esta regla, o dicho de otro modo,

la regla:

$$184.51 \leq la_j \leq 208.49$$

Predice 79.18% de los casos expuestos en la Parte Experimental de]
esta tesis.

La corrección fué útil pues amplió el intervalo y en consecuencia aumento la eficiencia.

Evidentemente, el intervalo ideal:

$$la_m \leq la_j \leq la_M$$

que tienen 100% de eficiencia no es algo simple de determinar.

Se requiere un trabajo extenso en cantidad de datos por acumular y profundo en calidad; con el mínimo de errores experimentales y el máximo de correcciones apropiadas.

Lo mencionado hasta el momento puede resumirse en tablas.

Nota. En las tablas que a continuación se presentan, se han usado las siguientes literales y signos para esquematizar las siguientes ideas:

- A.- Número del ensayo.
- B.- Procedimiento usado en el ensayo. Fueron tres procedimientos; a saber:
 - P(1).- Simple elección del menor y del mayor de todos los datos incluidos en el universo de N elementos. (N=48 datos en cada una de las determinaciones de la Parte Experimental de esta tesis).
 - P(11).- Cálculo de los promedios aritméticos de todos los mínimos y de todos los máximos (en la sexta y séptima columnas de cada una de las tablas de resultados).
 - P(111).- Corrección estadística del procedimiento (P-(11).
- C.- Regla (intervalo que se concluye).
- D.- Extensión del intervalo (expresado en las unidades propias de cada parámetro).
- E.- Confiabilidad de la regla deducida (expresada en porcentaje de casos predecibles por la regla, dentro del universo de N elementos).
- F.- Cuantificación de fallas (por defecto y por exceso). - Se refiere al porcentaje de casos que no son predecibles por la regla.

1.- Índice de ácido (Ia).					
A	B	C	D	E	F
1	P(1)	$172.15 \leq I_{aj} \leq 217.08$	44.94 u	* (?)	No determinadas (?)
2	P(11)	$189.41 \leq I_{aj} \leq 204.87$	15.46 u (a)	66.67%	16.66% (ocho da- tos) por defecto. 16.66% (ocho da- tos) por exceso.
3	P(111)	$184.51 \leq I_{aj} \leq 208.49$	23.98 u (b)	79.18%	10.41% (cinco da- tos) por defecto. 10.41% (cinco da- tos) por exceso.

2.- Índice de saponificación (Is).					
A	B	C	D	E	F
1	P(1)	$181.43 \leq I_{sj} \leq 247.40$	65.97 u	* (?)	No determinadas (?)
2	P(11)	$195.29 \leq I_{sj} \leq 217.62$	22.33 u (c)	70.83%	8.33% (cuatro da- tos) por defecto. 20.83% (diez da- tos) por exceso.
3	P(111)	$193.87 \leq I_{sj} \leq 222.66$	29.79 u (d)	79.17%	8.33% (cuatro da- tos) por defecto. 12.50% (seis datos) por exceso.

Notas: La u en la columna D se refiere a las unidades propias de cada índice o parámetro.

(a).- Este intervalo es 29.47 unidades más pequeño que el 1..

(b).- Este intervalo es 8.52 unidades mayor que el 2. y 20.95 unidades menor que el 1...

(c).- Este intervalo es 43.64 unidades más pequeño que el 1..

(d).- Este intervalo es 7.46 unidades mayor que el 2. y 36.18 unidades menor que el 1..

(*).- No determinado.

3.- Índice de iodo (Ii).					
A	B	C	D	E	F
1	P(1)	$10.2 \leq IiJ \leq 41.40$	31.2 u	* (?)	No determinadas (?)
2	P(11)	$26.29 \leq Iij \leq 32.48$	6.19 u (e)	45.48%	18.75% (nueve) datos por defecto. 35.41% (diecisiete) datos por exceso.
3	P(111)	$24.25 \leq Iij \leq 34.22$	9.97 u (f)	75.01%	16.66% (ocho) datos por defecto. 8.33% (cuatro) datos por exceso.

4.- Índice de resina (I _r).					
A	B	C	D	E	F
1	P(1)	$0.00 \leq I_{rj} \leq 3.11$	3.11 u	*	No determinadas (?)
2	P(11)	$0.00 \leq I_{rj} \leq 2.33$ (g)	2.33 u	97.92%	0.00% (cero) datos por defecto. 2.08% (un) dato por exceso.
3	P(111)	$0.00 \leq I_{rj} \leq 2.55$	2.55 u (h)	97.92%	0.00% (cero) datos por defecto. 2.08% (un) dato por exceso.

Notas: la u en la columna D se refiere a las unidades propias de cada índice o parámetro.

(e).- Este intervalo es 25.01 unidades más pequeño que el 1..

(f).- Este intervalo es 3.78 unidades más grande que el 2. y 21.23 unidades más pequeño que el 1. .

(g).- Este intervalo es 0.78 unidades más pequeño que el 10..

(h).- Este intervalo es 0.225 unidades más grande que el 20. y 0.55 unidades más pequeño que el 10..

(*).- No determinado.

3.4. Las tablas reportadas en la literatura química.

Es interesante, a la vez que útil el tener información que permita orientar y/o saber la trascendencia e importancia de los datos obtenidos en el experimento.

Se piensa que la información que proporcionan las tablas en la literatura química, sobre este tema pueden servir al respecto.

Se consultaron algunas tablas, que incluyen de manera parcial para efectos de este trabajo- datos sobre índices de ácido, de saponificación, de iodo, y composición promedio de ácidos grasos presentes en algunas grasas naturales, procedentes de aceites y grasas vegetales y de mamíferos terrestres, además de grasas y aceites marinos.

Se han reunido los datos de diferentes tablas de la literatura, en una sola tabla, que se presenta a continuación.

La tabla incluye datos sobre 55 grasas y aceites naturales.

Del dato 1 a 48 se mencionan los índices de ácido, iodo y saponificación, además de composición de ácidos grasos de muestras representativas de grasa y aceites vegetales y de mamíferos terrestres, en orden alfabético.

Del dato 49 a 55 se mencionan los índices de ácido, iodo y saponificación, además de composición de ácidos grasos de muestras representativas de grasas y aceites marinos, en orden alfabético.

Tabla de datos reportados en la literatura. Parte 1.

Síntesis de los datos sobre índices de ácido (Ia), saponificación- (Is), iodo (Ii), y composición de ácidos grasos (expresado en porcentaje)- para diferentes tipos de grasas y aceites, reportados en la literatura.

Grasa o aceite	Fuente (nombre científico)
1 Aceite de albaricoque	<i>Prunus armeniaca</i>
2 Aceite de almendra	<i>Prunus amigalus</i>
3 Aceite de babasí	<i>Orbignya (Attalea) speciosa</i>
4 Aceite de cacahuete	<i>Arachis hypogaeas</i>
5 Aceite de cañamones	<i>Cannabis sativa</i>
6 Aceite de cártamo	<i>Carthamus tintorús</i>
7 Aceite de coco	<i>Cocos nucifera</i>
8 Aceite de colza	<i>Rassica campestris</i>
9 Aceite de coquito	<i>Attalea cohune</i>
10 Aceite de estilingia	<i>Stillingia sebifera</i>
11 Aceite de germen de maíz	<i>Zea mays</i>
12 Aceite de germen de trigo	Especies de <i>Triticuna</i>
13 Aceite de girsaol	<i>Helianthus annvus</i>
14 Aceite de kapok	<i>Eriodendron anfractuosum</i>
15 Aceite de linasa	<i>Linus usitatissimum</i>
16 Aceite de lumbang	<i>Aleurites moluccana</i>
17 Aceite de mostaza	<i>Brassica nigra</i>
18 Aceite de murumuru	<i>Astrocaryum murumuru</i>
19 Aceite de nuez (inglés)	<i>Junglans regia</i>
20 Aceite de oiticica	<i>Licania rigida</i>
21 Aceite de oliva	<i>Olea europea</i>
22 Aceite de palma	<i>Elais guineensis</i>
23 Aceite de perilla	<i>Perilla ocymoides</i>
24 Aceite de pie de buey	<i>Bos taurus</i>
25 Aceite de revisón	Variedades de <i>Brassica campestris</i>
26 Aceite de ricino	<i>Ricinus communis</i>

Parte 2

Grasa o aceite	Fuente (nombre científico)
27 Aceite de salvado de arroz	<i>Oryza sativa</i>
28 Aceite de semilla de adormidera	Especies de papaveráceas
29 Aceite de semilla de algodón	<i>Gossypium hirsutum</i> , <i>G. barbadense</i> .
30 Aceite de semilla de naranja	<i>Citrus sinensis</i>
31 Aceite de semilla de palma	<i>Elaeis guineensis</i>
32 Aceite de té	<i>Thea sasanqua</i>
33 Aceite de toronja	<i>Citrus paradisi</i>
34 Aceite de sésamo	<i>Sesamum indicum</i>
35 Aceite de soja	Soja max
36 Aceite de tucum	<i>Astrocaryum tucuma</i>
37 Aceite de tung	<i>Aleurites fordii</i> , <i>A. montana</i>
38 Aceite de uricuri	<i>Syagrus coronata</i>
39 Mantequilla de cacao	<i>Theobroma cacao</i>
40 Mantequilla de cerdo	<i>Sus scrofa</i>
41 Mantequilla de galam	<i>Butyrospermum parkii</i>
42 Mantequilla de mowrah	<i>Bassia longifolia</i> , <i>B. latifolia</i>
43 Mantequilla de uculuba	<i>Virala sebifera</i> , <i>V. surinameensis</i>
44 Mantequilla de vaca	<i>Bos taurus</i>
45 Sebo de borneo	<i>Shorea stenoptera</i>
46 Sebo de buey	<i>Bos taurus</i>
47 Sebo de carnero	<i>Ovis aries</i>
48 Sebo vegetal chino	<i>Stillingia sebifera</i>
49 Aceite de arenque	<i>Clupea harengus</i>
50 Aceite de ballena (cabeza)	<i>P. macrocephalus</i>
51 Aceite de ballena - (cuerpo)	<i>P. macrocephalus</i>
52 Aceite de hígado de bacalao	<i>Gadus morhua</i>
53 Aceite de sábalo	<i>Brevoortia tyrannus</i>

Parte 3

Grasa o aceite	Fuente (nombre científico)
54 Aceite de sardina	Sardinopa caerulea
55 Grasa de ballena	Balaena mysticelus

Parte 3.
A c i d o s S a

	ls		ls		li		Laúrico	Mirístico	Palmi- tico.
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)			
1	-	-	190	-	108.7	-	-	-	2.6
2	-	-	190	-	95.0	-	-	-	4.5
3	-	-	249	-	16.1	-	44.1	15.4	8.5
4	-	-	190	-	93.3	-	-	0.5	7.8
5	-	-	190	-	167.0	-	←-----		10.0
6	-	-	191	-	136.2	-	0.4	1.1	2.9
7	-	-	257	-	8.7	-	48.0	17.5	9.0
8	-	0.36-1.0	175	168-179	102.3	94-105	-	-	1.9
9	-	-	251	-	9.8	-	46.4	16.1	9.3
10	-	-	207	-	185.8	-	←-----		9.0
11	-	-	189	-	127.1	-	-	0.1	8.1
12	-	-	184	-	128.6	-	←-----		15.5
13	-	-	188	-	130.8	-	-	-	3.6
14	-	-	192	-	96.0	-	-	-	10.4
15	-	1-3.5	191	188-195	179.8	175-202	-	-	6.3
16	-	-	191	-	164.3	-	-	-	5.5
17	-	-	175	-	103.0	-	←-----		6.0
18	-	-	242	-	11.0	-	42.5	36.9	4.6
19	-	-	190	-	155.7	-	←-----		8.1
20	-	-	192	-	-	-	←-----		11.3
21	-	0.5-1.0	194	185-196	84.2	79.88	-	1.2	15.6
22	-	10.0	200	200-205	52.9	49.2-58.9	-	2.4	41.6
23	-	-	191	-	207.3	-	←-----		6.6
24	-	0.1-0.6	196	193-199	73.3	57.5-75	-	0.7	16.9
25	-	-	178	-	108.5	-	-	-	4.3
26	-	-	195	-	85.8	-	←-----		2.4
27	-	-	185	-	99.9	-	-	0.5	11.7
28	-	-	197	-	133.4	-	←-----		7.2
29	-	0.6-0.9	196	194-196	105.0	103-111.3	-	1.4	23.4
30	-	-	196	-	97.6	-	-	-	23.8
31	-	-	244	-	16.3	-	46.9	14.1	8.8
32	-	-	192	-	86.3	-	-	0.3	7.6
33	-	-	197	-	100.8	-	-	1.2	27.5
34	-	-	190	-	110.6	-	-	0.1	8.2
35	-	-	193	-	132.6	-	-	0.4	10.6
36	-	-	241	-	15.8	-	48.9	21.6	6.4
37	-	-	192	-	-	-	←-----		5.0
38	-	-	257	-	14.7	-	45.8	9.0	7.7
39	-	1.1-1.9	194	193-195	36.7	32.8-41.7	-	-	24.4
40	-	-	195	-	68.5	-	←-----		34.0
41	-	-	184	-	59.1	-	-	-	5.7
42	-	-	144	-	63.9	-	-	-	23.7
43	-	-	228	-	9.9	-	14.8	72.5	4.9
44	-	-	237	-	32.9	-	4.5	14.6	30.2
45	-	0.25	193	196-200	35.2	35.4-42	-	-	18.0
46	-	-	196	-	44.7	-	0.2	3.1	24.9

Parte 4.

47	-	-	197	-	41.2	-	-	4.6	24.6
48	-	-	204	-	22.1	-	1.2	2.9	63.1
49	-	-	185-195	-	120-145	-	0.1	7.0	11.7
50	-	-	140-144	-	70.0	-	16.0	14.0	8.0
51	-	15.2	122-130	120-137	76.88	80-84	1.0	5.0	6.5
52	-	5.6	185-195	171-189	155-175	137.166	-	5.8	8.4
53	-	-	191	-	170	-	-	5.9	16.3
54	-	-	-	-	-	-	-	5.1	14.6
55	-	1.9	190-200	160-202	110-125	90-146	-	9.2	15.6

t u r a d o s	Acidos monoeta- noides			Acidos dietanoides		Parte 5 Acidos trieta- noides
	Esteá- rico	Araqui- dico	Palmito- leico	Oleico	Linoleico	Linolé- nico
1	1.2	-	-	64.4	31.8	-
2	-	-	-	77.0	17.3	-
3.	2.7	0.2	-	16.1	1.4	-
4	3.1	2.4	1.7	54.3	26.0	-
5				16.0	46.0	28.0
6	1.1	0.5	-	32.8	61.1	0.1
7	2.1	-	-	5.7	2.6	-
8	3.5	0.7	1.5	12.3	15.8	8.7
9	3.3	-	-	9.9	0.9	-
10				10.0	30.0	45.0
11	2.5	-	1.2	30.1	56.3	-
12				25.5	52.8	6.3
13	2.9	0.6	-	34.0	57.5	-
14	8.6	-	1.2	46.2	33.6	-
15	2.5	0.5	-	19.0	24.1	47.4
16	6.7	0.3	-	10.5	48.5	28.5
17				20.0	16.0	8.0
18	2.1	-	-	10.8	0.4	-
19				19.1	65.9	6.9
20				6.2	-	-
21	2.0	-	1.6	64.6	15.0	-
22	6.3	-	1.8	38.0	9.5	0.4
23				13.5	14.7	65.2
24	2.7	0.1	9.4	64.4	2.3	0.7
25	2.1	1.8	0.6	15.5	20.9	9.9
26				7.4	3.1	-
27	1.7	0.5	-	39.2	35.1	-
28				28.3	58.5	-
29	1.1	1.3	2.0	22.9	47.8	-
30	8.3	0.7	-	24.8	37.1	5.3
31	1.3	-	-	18.5	0.7	-
32	0.8	0.6	-	83.3	7.4	-
33	2.9	2.1	-	21.1	39.3	5.9
34	3.6	1.1	0.5	45.3	41.2	-
35	2.4	-	-	23.5	51.2	8.5
36	1.7	-	-	13.2	2.5	-
37				5.0	3.0	-
38	2.3	0.1	-	13.1	2.2	-
39	35.4	-	-	38.1	2.1	-
40				52.0	14.0	-
41	41.1	-	-	49.0	4.3	-
42	19.3	-	-	43.3	13.7	-

Parte 6

43	-	-	-	6.3	-	-
44	10.5	-	5.7	18.7	2.1	-
45	43.3	1.1	-	37.4	0.2	-
46	24.1	0.8	2.4	41.8	1.8	0.5
47	20.5	-	-	36.0	4.3	-
48	3.2	-	-	29.6	-	-
49	0.8	0.1	11.8	19.6	-	-
50	2.0	-	15.0	17.0	6.5	-
51	-	-	26.5	37.0	19.0	-
52	0.6	-	20.0	29.1	-	-
53	0.6	0.6	15.5	-	-	29.6
54	3.2	-	11.8	17.8	-	-
55	1.9	0.6	13.9	37.2	-	-

3.5. Comentarios

Son muchos y variados los comentarios que se pueden hacer al trabajo hasta aquí presentado. De todos estos, se piensa, que los que tienen mayor relevancia son los siguientes:

Tomando en cuenta los datos estadísticos obtenidos, de las diferentes determinaciones experimentales realizadas, de estas la que tuvo menor confiabilidad fué la de índice de iodo (Ii), a pesar de haber utilizado un método confiable y relativamente sencillo, sin embargo y a pesar de ello, quizá la volatilidad del iodo sea un factor que, al no estar bajo pleno control (se utilizó material adecuado), afecta notablemente los resultados.

De las determinaciones experimentales efectuadas, las que tuvieron mayor confiabilidad fueron la de índice de ácido (Ia) y la de índice de saponificación (Is).

La determinación de índice de ácido tuvo confiabilidad de un 79.18% y la de índice de saponificación de un 79.17%.

La determinación de índice de resina tuvo confiabilidad de un 97.92%, sin embargo el límite inferior de Ir es en muchos casos 0.00 y la resina no siempre está como aditivo o componente de toda grasa (en nuestro caso ácidos grasos de jabones de lavandería). Además el cálculo de una diferencia de volumen tan pequeña (del orden de 0.01 ml) en muchos casos tiene alta probabilidad de error, en esta determinación, cuando no se dispone de instrumentos de alta precisión adecuados.

Las determinaciones de índice de ácido y de saponificación, a pesar de tener un % de confiabilidad (en número) menor, en relación con el índice de resina, experimentalmente tienen mayor confiabilidad, debido a

que son relativamente sencillos de manipular, tanto en reactivos, como en equipo de laboratorio, para llevarlas a cabo.

De las tablas de datos reportados en la literatura química se puede comentar que:

- El índice de ácido más pequeño es de 0.1 (aceite de pata de vaca) y el más alto es de 13.2 (aceite de ballena).

- El índice de saponificación más pequeño, es de 120 (aceite de ballena -cuerpo-) y el más alto, es de 257 (aceite de coco y aceite de uricuri).

- El índice de iodo más pequeño, es de 8.7 (aceite de coco) y el más alto, es de 207.3 (aceite de perilla).

- Los ácidos grasos que más suelen predominar en la composición de grasas son:

a) ácidos grasos saturados: laúrico (en muchos casos), palmítico y esteárico.

b) ácidos grasos insaturados: oleico y linoleico.

Las comparaciones de los intervalos hallados experimentalmente, de las diversas determinaciones efectuadas, con las reportadas en la literatura son:

	Literatura	Extensión	Experimental	Extensión
Índice de ácido	0.1a13.2	13.1 u	184.51a208.49	23.98 _u
Índice de saponificación	120a257	137 u	193.87a222.66	29.79 _u
Índice de iodo	8.7a207.3	198.6 u	24.25a34.22	9.97 _u

De donde se observa que:

- Los índices de ácido experimentales son mucho mayores que los reportados en la literatura y eso nos da un indicio, de que las grasas utilizadas en la industria para la fabricación de jabones de lavandería, tienen un carácter ácido mayor que el de las grasas naturales. Debido a que en las muestras se mide la acidez total, mientras que en las grasas se mide el % de ácido libre.

- Los índices de saponificación experimentales quedan incluidos en un 100% dentro del intervalo que se reporta en la literatura.

- Los índices de iodo experimentales quedan incluidos en un 100% dentro del intervalo que se reporta en la literatura.

Con respecto a la extensión de los intervalos:

- El intervalo la experimental es 10.88 u más grande que el intervalo la de la literatura.

$$(la)_e > (la)_l$$

- El intervalo ls experimental es 107 o más pequeño que el intervalo ls de la literatura, sin embargo el primer intervalo, se encuentra en un 100% incluido dentro del segundo.

$$(ls)_e < (ls)_l$$

- El intervalo li experimental es 188.63 u más pequeño que el intervalo li de la literatura, sin embargo el primer intervalo, se encuentra en un 100% incluido dentro del segundo.

- Los datos experimentales de cromatografía de gases, revelan que los ácidos grasos más predominantes en las muestras de jabones de lavandería son:

a) ácidos grasos saturados: laúrico, palmítico y esteárico.

b) ácidos grasos insaturados: oleico y linoléico.

Sin embargo estas proporciones no son iguales, pero en algunos casos si semejantes a las reportadas en la literatura.

Las comparaciones de las determinaciones experimentales de índices de ácido, saponificación y iodo, además de la composición de ácidos grasos, con las reportadas en la literatura en muy pocos casos son semejantes o iguales, de lo que se deduce que, el tipo de grasas y/o aceites que se utilizan en la industria para la fabricación de jabones de lavandería, no son de un solo tipo, sino una mezcla de ellas y/o ellos (grasas y/o aceites), variando de una especie a otra.

CAPITULO 4.- CONCLUSIONES.

Tomando como base, los comentarios hechos en la parte final del capítulo anterior, se llega a una serie de conclusiones, las cuales son: conclusiones cualitativas, conclusiones cuantitativas y conclusiones generales.

4.1. Conclusiones Cualitativas.

Si se toman en consideración los resultados experimentales obtenidos de las diversas muestras de jabones (12), y los teóricos reportados en tablas para diversos tipos de grasa y aceites, de la composición de ácidos grasos por cromatografía de gases, se observa que:

1.- Los resultados experimentales tienen una composición química en la cual, los tipos de ácidos grasos que predominan en las mezclas son los siguientes:

a) ácidos grasos saturados: laúrico y mirístico (en 11 muestras), en menor grado palmítico y esteárico (en 3 y 4 muestras respectivamente).

b) ácidos grasos insaturados: oleico (en todas las muestras, pero además en 8 de ellas se observa como el principal componente de las mezclas de ácidos grasos), en menor grado linoléico (en una sola muestra).

2.- De las tablas reportadas en la literatura se deduce que las diversas grasas y aceites naturales (vegetales y animales), tienen una composición química casi constante en la cual, los tipos de ácidos grasos que predominan en las mezclas son los siguientes:

a) ácidos grasos saturados: mirístico, palmítico y esteárico principalmente, en menor grado láurico.

b) ácidos grasos insaturados: oleico y linoleico principalmente, en menor grado palmitoleico y linolénico.

Aun y cuando comparativamente podemos concluir que el tipo de ácidos grasos (saturados e insaturados), que se encuentran como componentes principales tanto en las muestras de jabones de lavandería, como en las grasas y aceites naturales (vegetales y animales), son los mismos o similares, ninguna composición de grasa o aceite reportada en la literatura fué similar (en % de ácidos grasos), a las halladas experimentalmente.

Además de la cromatografía de gases, si se observan los datos de índices de ácido, saponificación y iodo experimentales, y se comparan con los reportados en la literatura, se observa que tampoco ninguno de estos datos son similares.

De todo lo anterior se concluye que las diversas industrias que se dedican a la fabricación de jabones de lavandería, manejan mezclas de grasas y/o aceites naturales (vegetales y/o animales), a fin de optimizar calidad y/o economía.

4.2. Conclusiones Cuantitativas.

Se sugieren los siguientes intervalos para los índices de ácido, saponificación, iodo y resina, dentro de los cuales se garantiza, bajo cierta confiabilidad, el funcionamiento o calidad de las grasas usadas para fabricar jabones de lavandería.

Para el índice de ácido:

De 184.51 a 208.49; confiable en un 79.18%

Para el índice de saponificación:

De 193.87 a 222.66; confiable en un 79.17%

Para el índice de iodo:

De 24.25 a 34.22; confiable en un 75.01%

Para el índice de resina:

De 0 a 1.99; confiable en un 97.92%

Se propone además, que todos estos resultados sean enfocados para el enriquecimiento de las normas de calidad de jabones de lavandería.

4.3. Conclusiones Generales.

Las determinaciones de índices de ácido, saponificación, iodo y resina, además de cromatografía de gases de las muestras de ácidos grasos de los jabones de lavandería, tienen una relación muy estrecha químicamente hablando, que se puede comprobar en la práctica de la vida, al hacer uso de ellos diariamente.

Si tomamos como referencia el índice de iodo y la composición por cromatografía de gases, podemos observar que los jabones de lavandería se enrancian (oxidan) fácilmente al contacto con el aire y esto se comprueba con los datos de índice de iodo y composición de ácidos grasos por cromatografía de gases, hallados experimentalmente, ya que en estos, el ácido graso que se encuentra en mayor proporción en las muestras de jabones es el ácido oleico (ácido graso insaturado con dos dobles ligaduras en su estructura).

El universo de datos (con N=48) datos para cada una de las determinaciones experimentales es pequeño y en consecuencia tienden a manifestar una realidad parcial y no total, del aspecto objetivo que se busca. Tendría que realizarse un muestreo mucho más amplio y detallado de un mayor número de marcas de jabón y diversas pastillas de la misma marca y varias veces el mismo experimento, para lograr detectar con mayor exactitud los intervalos buscados.

En general se considera que los intervalos encontrados para los diversos tipos de índices son válidos bajo cierta confiabilidad para el área Metropolitana de la República Mexicana, ya que todas las muestras de jabón utilizadas para su caracterización de ácidos grasos, de esta zona, fueron las únicas que se hallaron en el mercado comercial.

El presente trabajo de tesis, lejos de pretender agotar el tema, -- tan solo bosqueja un modelo que se propone pueda ser aplicable a controlar la calidad de la materia prima con que se fabrican jabones de lavandería.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1.- Normas oficiales de la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial (Dirección General de Normas). Normas NCM-K-521-S-1981 y NCM-K-525 - S-1982.

2.- Ullmann. Enciclopedia de Química Industrial. Editorial Gustavo Gili, S.A. Barcelona. 1931. Sección III. Vol- 5. Pág. 510.

3.- Kirk-Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química. Editorial Hispano-Americana. México. 1962. Vol. 9. Pág. 782.

4.- J. Davidsohn, E.J. Better and A. Davidsohn. Soap Manufacture - Vol. 1. Interscience Publishers, Inc. New York. 1953. Pág. 1.

5.- Kirk-Othmer. Obra citada Vol. 9. Pág. 782.

6.- Ullmann. Obra citada. Pág. 510.

7.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 9. Pág. 781.

8.- Andrew Streitwieser, Jr y Clayton H. Heathcock. Química Orgánica. Editorial Interamericana. México. 1979. Pág. 431.

9.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 9. Pág. 783.

- 10.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 8. Pág. 948.
- 11.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 8. Pág. 949.
- 12.- George L. Clark-Gessner G. Hawley. Enciclopedia de Química. - Ediciones Omega, S.A. Barcelona. 1961. Pág. 781.
- 13.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 3. Pág. 208.
- 14.- Ullmann. Obra citada. Pág. 512.
- 15.- E.G. Thomssen and C.R. Kemp. Modern Soap Making. Mc Nair - Dorland Company Publishers. New York. 1937. Pág. 79.
- 16.- E.G. Thomssen and C.R. Kemp. Obra citada. Pág. 161.
- 17.- Thorpe. Enciclopedia de Química Industrial. Tomo 4. Editorial-Labor. S.A. Barcelona. 1922. Pág. 362.
- 18.- Thorpe. Obra citada. Pág. 372.
- 19.- Lista de precios. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial 1984.
- 20.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 243.

- 21.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 255.
- 22.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 253.
- 23.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 256.
- 24.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 279.
- 25.- Henry Rakoff y Norman C. Rose. Química Orgánica Fundamental. Editorial Limusa. México. 1980. Pág. 299.
- 26.- Andrew Streitwieser, Jr. y Clayton H. Heathcock. Obra citada. Pág. 440.
- 27.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 1. Pág. 286.
- 28.- Mehlenbacher C.V. Enciclopedia de Química Industrial. Tomo 6- Análisis de grasas y aceites. Editorial Urmo, S.A. Bilbao. 1979. Pág. 114.
- 29.- Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 115.
- 30.- Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 116.
- 31.- Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 314.

32. - Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 315.
33. - Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 317.
34. - Mehlenbacher C.V. Obra citada. Pág. 330.
35. - Bailey E. Alton. Aceites y grasas industriales. Segunda Edición. Editorial Reverté, S.A. España. 1961. Pág. 292.
36. - Harold M. Mc Nair. Cromatografía de gases (Serie monográfica - # 25. Secretaría General de los Estados Americanos). Washington D.C. 1961. Pág. 5.
37. - Harold M. Mc Nair. Obra citada. Pág. 4.
38. - Harold M. Mc Nair. Obra citada. Pág. 7.
39. - Harold M. Mc Nair. Obra citada. Pág. 31.
40. - Harold M. Mc Nair. Obra citada. Pág. 21.
41. - Morrison-Boyd. Química Orgánica. 3a. Edición. Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. E.U.A. 1976. Pág. 701.
42. - Snell-Ettre. Encyclopedia of industrial chemical analysis. Interscience Publishers. New York. 1973. Vol. 18. Pág. 182.

43.- Kreyszing Erwin. Introducción a la Estadística Matemática. -
(Principios y métodos). Primera edición. Editorial Limusa. México. 1976.
Pág. 39.

44.- Mc. Graw Hill. Encyclopedia of Science and Technology. U.S.A.
1972. Vol. 5. (Fat). Pág. 189.

45.- Kirk-Othmer. Obra citada. Vol. 8. Páginas 942-945.