

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
Facultad de Ciencias e Industrias Químicas

---

# Estudio Sobre el Aceite de Hígado de Tiburón

TESIS

Que sustenta Carlos Salas y Rosete, en  
su Examen Profesional de Químico

México, D. F.  
1950

1385



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Vol. I E 211-6  
1930-1930

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
Facultad de Ciencias e Industrias Químicas

---

# Estudio Sobre el Aceite de Hígado de Tiburón

TESIS

Que sustenta Carlos Salas y Rosete, en  
su Examen Profesional de Químico

México, D. F.  
1930

*A mis queridos padres,  
Doña María R. de Salas  
y Don Antonio G. Salas,  
con gratitud.*

*A mis hermanos.*

*Al señor doctor  
Carlos Puig Casauranc,  
con agradecimiento, por la  
valiosa ayuda que me impartió.*

*A los señores*

*Quim. Roberto Medellín,  
Dr. Phil. Teófilo García Sancho,  
Jesús Alvarado Lang.*

*A mis maestros.*

*A mis compañeros.*

## ***Unas palabras***

D. Roberto Medellín, Director de la Facultad, por un lado, y mi padre, por otro, me hicieron ver la conveniencia de estudiar el asunto de esta tesis (a primera vista sin importancia), puesto que, siendo el aceite de hígado de tiburón una materia muy abundante, se encontraba muy restringida su explotación, por su falta de aplicaciones.

Dada mi natural inexperiencia en trabajos de esta índole, me concreté a aplicar los conocimientos adquiridos en la escuela, del mejor modo que pude, a la resolución de este problema de posible industrialización.

Por lo tanto, señores del jurado, os pido sepáis dispensar los errores que sin duda encontraréis en el presente trabajo.

## **PRIMERA PARTE**

**Generalidades sobre el tiburón. Maneras como se pesca. Variedades clasificadas en la República Mexicana. Aplicación de los productos derivados del tiburón. Métodos de extracción del aceite. Datos estadísticos.**

## **SEGUNDA PARTE**

**Generalidades del aceite de hígado de tiburón. Métodos usados para analizar las muestras de dicho aceite y análisis de las mismas.**

## **TERCERA PARTE**

**Transformación del aceite de hígado de tiburón en materia prima aplicable a la industria jabonera. Neutralización. Decoloración. Hidrogenación. Desodoración. Conclusiones.**



---

---

## PRIMERA PARTE

### Generalidades Sobre el Tiburón

Con el nombre de tiburón se designa, vulgarmente, a peces de la clase de los selacios, orden plagiostomos (plagiostomata), cuyas características son las siguientes: boca ancha, hendida transversalmente debajo del hocico y muy atrás, en forma de curva. Los espiráculos abiertos, generalmente encima de la cabeza, detrás de los ojos y comunicando con las fauces. Las branquias perfectamente desarrolladas, con compartimientos independientes que se abren hacia afuera. La piel desnuda o bien aparece revestida de excrecencias duras formadas de la misma materia que las espinas de las aletas dorsales. Poseen un aparato óseo bien definido y en la columna vertebral se distingue la división en vértebras, así como las articulaciones del cráneo, consistente en cavidad esférica. Son exclusivamente carnívoros y se reproducen por la cópula de individuos de diferente sexo, los cuales están bien definidos, siendo vivíparos. Sus dimensiones son muy variables, pues cuando nacen sólo miden unos cuantos centímetros, en cambio, después de algunos años, llegan a tener 5 a 6 metros. Un tiburón de unos 3 metros pesa alrededor de una y media tonelada.

El tiburón es un animal que tiene aceite en diversas regiones de su cuerpo, pudiéndose estimar su cantidad, según algunos autores, en una tercera parte del peso de todo el animal. El órgano más rico en aceite es el hígado, el cual lo contiene en una proporción que alcanza al 50%. Este órgano, como todos los del aparato digestivo, se encuentra hipertrofiado en los tibu-

rones, llegando a pesar hasta 500 kgrs. Yo estuve trabajando con un hígado, que me fue proporcionado por mi maestro, don Roberto Medellín, el cual pesaba sólo unos 10 kgrs. Hay que hacer notar que, a pesar de haber transcurrido unos 8 meses de haber sido traído dicho hígado, de Puerto México, Ver., y de haber sido enviado en forma rudimentaria, pues únicamente se lavó con agua salada, para quitarle la sangre y la bilis, y se cubrió completamente con sal común, envasándolo en una lata, la cual no estaba cerrada herméticamente, se encontraba en muy buenas condiciones. Como dato curioso, en el cuanteo de la cantidad de grasa que tenía dicho hígado, pude determinar que la parte central es más rica que los extremos. En la primera encontré 62% y en los extremos sólo 34%.

#### **Maneras Como se Pesca**

Los tiburones se pescan de diversas maneras, según la región e importancia de la pesca que se trate. En México, según tengo entendido, no existe pesca de este animal en gran escala, amén de la que pudiera haber clandestinamente en las costas adyacentes a California, dedicándose a este trabajo pescadores aislados que lo efectúan con irregularidad. Para hacerlo se valen de arpones y anzuelos, los cuales pueden ser fijos o móviles. La pesca en esta forma es bastante peligrosa y cara; pero según información que me suministró la Secretaría de Agricultura, Departamento de Caza y Pesca, últimamente se está introduciendo el uso de redes para capturarlos en grandes cantidades. Estas redes tienen unos 200 mtrs. de largo por 50 mtrs. de ancho cuando están colgadas, tejidas con hilo de Bramante N° 72; en la parte superior están sujetas a trozos de corcho de unos 1,000 c. c., habiendo una distancia, entre unos y otros, de un metro. En la parte inferior se suspenden las plomadas que consisten en balas de plomo de unos 60 grs., las cuales se colocan a distancias de 60 cms. Se fijan estas redes por medio de aletas de cepo, galvanizadas, de 25 kgrs. de peso, y sujetas a unas boyas con banderas para su fácil localización. Existe un aparato, patentado, con N° 22,371, en febrero de 1923, por F. López Cervera (mexicano), el cual captura automáticamente a los tiburones. El aparato

en cuestión consiste en una varilla de acero, en cuyo extremo inferior se sujeta, por medio de cadena, un anzuelo con el cebo; a la mitad de la varilla están suspendidos, diametralmente colocados y sujetos por medio de goznes, cuatro arpones curvos, los cuales caen y se introducen en el cuerpo del tiburón en el momento que éste muerde el anzuelo y lo jala. No sé si este aparato haya tenido algún resultado práctico y se use en la actualidad.

### **Variedades Clasificadas en la República Mexicana**

Las especies más conocidas y abundantes en los diversos mares son: selachoides, carchariidas, galeus, squalus, zygaeninae, mustelinae, lamnidae, rhina, squatinae. En las costas de México existen bastantes variedades, algunas de las cuales han sido clasificadas por investigadores extranjeros (véase la tabla N° 1).

### **Aplicación de los Productos Derivados del Tiburón**

En algunas naciones, como E.E. U.U. de A., se efectúa una pesca, sistemática y en gran escala, de tiburones, los cuales son aprovechados en todas sus partes. La carne, sometida a determinados tratamientos, se utiliza como comestible o bien se emplea como abono, siendo para este fin muy estimada. Los huesos también se utilizan en la fabricación de fertilizantes. Las aletas de algunas variedades constituyen un alimento muy apreciado entre algunos pueblos asiáticos. Ultimamente también se les está empleando como materia prima en la fabricación de grenetinas finas. La piel es susceptible de curtirse, dando un cuero de buena calidad, compitiendo con el de bovino. En cuanto a la grasa tal como se la encuentra en el comercio, casi no tiene aplicación, debido, principalmente, a su fuerte olor desagradable. Sin embargo, en virtud de sus propiedades secantes e impermeables, se emplea, aunque en muy pequeña escala, en la fabricación de barnices y en curtiduría.

En los países de más avanzada potencia manufacturera, después de brillantes investigaciones de laboratorio y de experi-

mentación industrial, se ha logrado transformar al aceite de tiburón, mediante su hidrogenación, en una materia prima de gran valor para la industria jabonera, al grado de tener preferencia sobre el sebo de res. Parece que en algunos países se la emplea como ingrediente de las mantecas artificiales, teniendo en cuenta su gran contenido en vitaminas cuando es hidrogenada a bajas temperaturas. En el comercio se encuentra a esta grasa hidrogenada como un producto casi sin olor, recordando al de la estearina, enteramente blanca, cuyo punto de fusión varía de 45° C. a 65° C. (correspondiendo a índices de iodo de 50 a 15) aumentando su precio a medida que aumenta el punto de fusión, vendiéndose bajo diversas denominaciones: óleo, talgol, etc.

#### **Métodos de Extracción del Aceite**

El procedimiento usado en México para extraer el aceite del hígado de tiburón es muy rudimentario y consiste en lo siguiente: se lavan los hígados con agua de mar y se ponen, con dos veces su peso de agua de mar, en una paila calentada con fuego directo. Se agita durante tres horas y se deja reposar, decantándose la grasa que sobrenada. Se cuele por una tela de tejido grueso y se envasa. El rendimiento que se obtenga por este procedimiento lo ignoro, pero debe ser bastante malo. Además, se obtiene un aceite muy colorido, lo cual lo deprecia. En el extranjero se aplican los mismos procedimientos que usan para extraer el aceite de hígado de bacalao. Uno de ellos consiste en cortar los hígados en pequeños pedazos y colocarlos en un recipiente, de fondo perforado, el cual está calentado por medio de un serpentín de vapor. El aceite escurre por las perforaciones y se recoge en otro recipiente colocado abajo del primero. Otro procedimiento consiste en hacer una pulpa de los hígados y calentarla en autoclave a determinada presión. Se rompen las células y fluye la grasa. Se obtiene un aceite casi neutro. Yo experimenté este procedimiento y obtuve un aceite bastante claro y con muy buenos rendimientos. Trabajé a 3 atmósferas durante 30 minutos, obteniendo 46%, siendo el contenido de este hígado de 52% de aceite. El procedimiento de extracción por disolventes no es practicable

TABLA N.º 1.

*Varietades Clasificadas en los diversos mares que bañan a la República Mexicana. (Suministrados por el Dpto. de Pesca de la Sría. de Agricultura)*

Costa del Océano Pacífico					
Nombre Vulgar	Nombre Científico	Clasificado por	Región en que se localiza	Cantidad en que se encuentra	Manera como se pesca
Tiburón o pez gata	Ginglymostoma cirratum	Gmelin	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Mustelus dorsalis	Gill	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Cynilus lunulatus	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón de aletas comestibles	Galeorhinus zyopterus	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Scoliodon longurio	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Carcharias Platyhynchus	Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Carcharias Aethalurus	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Carcharias fronto	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón o pez martillo	Boniceps Tiburo	Linnaeus	cerca de la costa	escaso	arpones
Tiburón o pez martillo	Platysqualus tudes	Cuvier	en alta mar	escaso	arpones
Tiburón o pez martillo	Sphyrna zygaena	Linnaeus	en alta mar	escaso	arpones
Tiburón ballena	Rhincodon typicus	Smith	en alta mar	escaso	arpones
Costa del Golfo de México					
Tiburón	Carcharias Platyhynchus	Pey	en alta mar	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón o Cazón de playa	Carcharias Falsiformis	Bibrón	cerca de la costa	abundante	anzuelos
Tiburón o pez martillo	Platysqualus tudes	Cuvier	cerca de la costa	escaso	arpones
Tiburón o Dentada	Isurus Tigris	Atwood	en alta mar	escaso	arpones
Costa del Golfo de California					
Tiburón	Cynilus lunulatus	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Mustelus Dorsalis	Gill	cerca de la costa	abundante	arpones y anzuelos
Tiburón de aletas comestibles.	Galeorhinus zyopterus	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Scoliodon longurio	Jordan y Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón	Carcharias platyhynchus	Gilbert	cerca de la costa	abundante	anzuelos y arpones
Tiburón o pez martillo	Platysqualus tudes	Cuvier	en alta mar	escaso	arpones

en este caso, debido a su alto costo y a que da un aceite sumamente colorido, casi negro. El análisis de aceite obtenido por este último procedimiento podrá verse en la segunda parte.

### Datos Estadísticos

El tiburón, tanto en variedades como en cantidad, es muy abundante, aunque es imposible fijar, ni aproximadamente, el monto a que asciende esta fuente de riqueza. Sin embargo, dada su fecundidad (una hembra engendra alrededor de 30 a 40 hijuelos anualmente), se tiene que suponer como venereo inagotable, para la humanidad, de materias primas que hasta hace algunos pocos años no tenían aplicaciones industriales.

En cuanto a la estadística de la pesca y de las industrias subsidiarias del tiburón, en la República Mexicana, es muy defectuosa, debido, en gran parte, a la tendencia que tienen los pequeños explotadores mexicanos de efectuar su trabajo a solapadas; por otra parte, el gobierno forma sus estadísticas, casi exclusivamente, con los datos suministrados por las aduanas.

En seguida pongo algunos datos estadísticos suministrados por el Departamento de Pesca de la Secretaría de Agricultura.

### Explotación del Tiburón en la República Mexicana, de enero a junio de 1930

Región	Aleta (Kgr.)	Piel (Kgr.)	Aceite (Kgr.)
Baja California.....	1162		180
Sinaloa.....	2440		
Sonora.....	596		
Tamaulipas.....	1282	2295	
Veracruz.....	40	225	
Yucatán.....	792		
Quintana Roo.....	594		

Salta a la vista la imperfección de los anteriores datos, puesto que, sólo en la ciudad de México, se consumen alrededor

de 5,000 kgrs. de aceite, según declaración que me hizo un comerciante del mismo.

En el año de 1929 se importaron unos 4,000,000 de kgrs. de grasas para fines industriales (sebo y grasas de animales marinos, hidrogenadas), a las cuales podría competir ventajosamente el aceite de tiburón, hidrogenado. Parece que en la actualidad ha aumentado la importación de esa clase de grasas, en virtud del auge que está alcanzando la industria jabonera en México.

1/2

---

## SEGUNDA PARTE

### Generalidades del Aceite de Tiburón

El aceite de tiburón, a unos 15° C., se presenta con una consistencia heterogénea, es decir, una parte líquida y otra formada de "estearina", la cual se encuentra cristalizada y en suspensión en el seno de los glicéridos líquidos. Bastan unas cuantas horas para que la "estearina" se deposite perfectamente. Enfriando a 8° C. se vuelve una masa pastosa. Calentando a 35° C. se funde la "estearina", homogeneizándose el aceite. Las muestras examinadas presentaban un color pardo muy subido. Tiene un olor semejante al del aceite de bacalao, pero más repulsivo, cuando neutro, pero cuando comienza a enranciarse es irritante. El sabor también es similar al de bacalao. El aceite comercial viene acompañado de materia insaponificable, cuya cantidad varía entre límites muy grandes. Hay autores que le asignan al aceite de algunas variedades de tiburón hasta 97% de materia insaponificable. Las muestras con las que trabajé no llegaron a tener más de 6%, y esto incluyendo la materia extraña sólida (detritos, etc.) que siempre acompañan a esta clase de aceites. Hay que hacer notar que esta grasa se saponifica fácilmente. Se oxida rápidamente, dejando una película dura, similar a la del aceite de linaza, teniendo la ventaja, sobre éste, de resistir mejor la acción de la intemperie y de ser más impermeable. Al llegar a la completa oxidación pierde su olor.

### Ácidos Grasos que se Encuentran Esterificando a la Glicerina en el Aceite de Tiburón

Son muchos los ácidos grasos constituyentes de la grasa de tiburón, algunos de ellos se encuentran en muy pequeñas pre-



porciones, otros, por el contrario, llegan a alcanzar proporciones predominantes, dándole individualidad a este aceite.

**Acidos grasos no saturados.** Los ácidos grasos no saturados son los preponderantes, siendo su grado de no saturación desde una sola doble ligadura hasta seis dobles ligaduras.

Los siguientes son los ácidos cuya presencia se ha logrado determinar.

**Acido miristoleico.** (Tetradecenoico)  $C_{14}H_{26}O_2$ . Se han encontrado dos formas 5:6 y 9:10. A este ácido se le atribuye ser el origen del ácido valerianico, que generalmente se encuentra en los aceites de animales marinos.

**Acido palmitoleico.** (Hexadecenoico)  $C_{16}H_{30}O_2$ . 9:10. Se le ha encontrado en muy pequeñas cantidades.

**Acido oleico.** (Octadecenoico)  $C_{18}H_{34}O_2$ . Este ácido se encuentra en el aceite de hígado de fiburón, en dos formas. El ordinario 9:10 y el ácido oleico hepático, 12:13.

**Acido gadoleico.** (Eicocenoico)  $C_{20}H_{38}O_2$ . Se cree que la doble ligadura ocurre en 9:10 o bien en 11:12, pero no se ha podido dilucidar.

**Acido erúxico.** (Dococenoico)  $C_{22}H_{42}O_2$ . 13:14. Se encuentra en pequeñísimas cantidades.

**Acido linólico.** ( $C_{18}H_{32}O_2$ ). 9:10. 11:12. Se encuentra en regulares cantidades. Este ácido se oxida fácilmente y se polimeriza dando un producto de consistencia gomosa y que es el principal constituyente de la "linoxina". Se cree que el proceso de oxidación de este ácido consiste en lo siguiente: formación de un peróxido doble, entrando el puente de oxígenos en las dobles ligaduras; en seguida este peróxido reacciona con la doble ligadura de otra molécula, quedando dos moléculas de ácido óxido, las cuales se polimerizan, ignorándose el proceso de esta transformación. Por lo tanto, este ácido, una vez completamente oxidado, absorbe 2 átomos de oxígeno por cada molécula de ácido.

**Acido linoleico.**  $C_{32}H_{50}O_2$ . 9:10. 12:13. 15:16. Este ácido se encuentra en menores proporciones que el linólico. También tiene

propiedades secantes, es decir, se oxida, sólo que absorbe 3 átomos de oxígeno por cada molécula de ácido.

**Acido clupanodónico.** Este término engloba varios ácidos de 20 a 22 átomos de carbón, los cuales suelen tener 4, 5 y 6 dobles ligaduras. También incluye ácidos de peso molecular más bajo,  $C_{18}$ ,  $C_{19}$ , etc., de la misma insaturación, que se encuentran en pequeñas cantidades. Hace algunos años se creía que el ácido clupanodónico tenía la fórmula  $C_{18}H_{28}O_2$ , pero en la actualidad hay razones para asignarle las fórmulas empíricas  $C_{20}H_{30}O_2$ ,  $C_{20}H_{32}O_2$ ,  $C_{22}H_{34}O_2$ ,  $C_{22}H_{36}O_2$ , pero no se han demostrado. Los investigadores que han estudiado a estos ácidos, han encontrado motivos para suponer que la no saturación comienza del noveno al onceavo carbono, a contar del carboxilo; de ser esto cierto, las dobles ligaduras se deben encontrar muy próximas unas de las otras y aun se tiene que admitir la existencia de triples ligaduras. Estos ácidos también se oxidan y polimerizan con suma facilidad, probablemente por un proceso semejante al del ácido linólico, hasta cuerpos resinosos. Se ha tratado de correlacionar a estos ácidos con el colesterol y el escualeno que siempre los acompañan.

**Ácidos saturados.** Los ácidos saturados se encuentran en menor proporción que los no saturados. Los principales y más abundantes son:

**Acido mirístico normal.**  $C_{14}$ . Se encuentra en proporciones que llegan hasta 10%.

**Acido palmítico normal.**  $C_{16}$ . De los ácidos saturados es el que se encuentra en mayor proporción.

**Acido esteárico normal.**  $C_{18}$ . Este ácido se encuentra en proporciones que no llegan a 10%.

**Alcoholes.** En cuanto a los alcoholes que entran en la constitución de este aceite, el glicerol es el único, el cual tiene esterificados los tres oxidrilos, normalmente, por los ácidos antes mencionados.

Se encuentran otros alcoholes de estructura complicada y aún no bien definida, a los cuales se les aplica el nombre genérico de "esteroles"; en este caso, o sea en el de las grasas animales, se les

el tapón, calentado a la misma temperatura. Se saca el picnómetro, se deja enfriar y se pesa.

Séquese el frasco a 100° C., llénese con aceite caliente a casi 93° C. y repítase la misma operación que con el agua. Divídase el peso de la grasa por el peso del agua. Las pesadas se deben verificar a la temperatura ambiente.

**Índice de refracción.** Se determina con el refractómetro de Abbé, o bien con el butyrorrefractómetro de Zeiss. La temperatura, cualquiera que sea el aparato usado, a que se opera es de 40° C. en este caso. El refractómetro de Abbé da el verdadero índice de refracción  $[n]_D$ , el segundo da valores arbitrarios que tienen cierta relación con  $[n]_D$ .

**Índice de iodo.** En las determinaciones que llevé a cabo, de esta constante, únicamente emplee el método de Hanus, que aunque no es muy exacto, según la opinión de algunos autores, tiene la gran ventaja de su rapidez y la conservabilidad de la solución.

El método de Hanus es enteramente semejante al de Wijs, variando únicamente en que en la solución de Hanus el cuerpo reaccionante es IBr y en la de Wijs es ICl, y aunque la última es una sustancia más estable, en la solución no lo es, en virtud de la imposibilidad práctica de preparar el cloro enteramente seco necesario para la formación del ICl. Bastan pequeñísimas cantidades de agua para que se descomponga formándose HIOI y HCl.

**Preparación de la solución.** Se disuelven 13.0 grs. de iodo sublimado, en 1,000 c. c. de ácido acético glacial puro. Se agrega suficiente Br para doblar el contenido de halógeno, el cual fue previamente determinado por titulación. Al disolver el iodo se puede calentar, pero el bromo se debe disolver en frío. Un procedimiento práctico para preparar esta solución es el siguiente: se disuelven 13.615 grs. de iodo en 825 c. c. de ácido acético, para lo cual se puede calentar, con el objeto de hacerlo más rápido. Se enfría y se titulan 25 c. c. de esta solución con tiosulfato de sodio N/10. Por otro lado, se disuelven 3 c. c. de bromo en 202 c. c. de ácido acético. Se titulan 5 c. c. de esta solución con tiosulfato N/10. Se calcula el número de c. c. de la solución de bromo necesarios para doblar el contenido de halógeno de los 800 c. c.

de solución de iodo, mediante la fórmula siguiente  $A = \frac{B}{C}$  en la cual A es el número de c. c. de solución de Br. necesarios.

B es 800 multiplicado por el número de c. c. de tiosulfato N/10 correspondientes a 1 c. c. de la solución de iodo.

C es el número de c. c. de tiosulfato N/10 correspondientes a 1 c. c. de la solución de Br.

**Otros reactivos.** Solución de tiosulfato de sodio N/10. Solución de ioduro de potasio en agua, al 15%. Engrudo de almidón al 0.5%, preparado al usarse.

**Determinación del índice de iodo.** Se pesan exactamente alrededor de 0.3 grs. de la grasa, poniéndola en un frasco de tapón esmerilado. (Para efectuar estas pesadas encontré práctico proceder de la siguiente manera: se ponen unos 7 c. c. de la grasa fundida (a unos 30°), en una cápsula de porcelana de 5 c. c. de diámetro y se pesa junto con un gotero de 1 c. c. de capacidad, el cual se coloca apoyado en los bordes de la cápsula. Con el gotero se pone, en el recipiente que se desee, la cantidad de aceite que se quiera pesar, teniendo en cuenta que unas 35 gotas de aceite pesan aproximadamente 1 gr., y se vuelven a pesar la cápsula y el gotero.) Se agregan 10 c. c. de cloroformo, en los que se disuelve la grasa. Se añaden 25 c. c. de la solución de Ianus y se deja, en un lugar fresco y oscuro, durante 30 minutos, agitando de vez en cuando. Se hace una prueba testigo con el cloroformo, sometiéndola al mismo tratamiento, siendo conveniente principiársela 10 minutos después que la otra. A los 30 minutos se agregan 20 c. c. de la solución de KI, se tapa el frasco y se agita vigorosamente. Se añaden 100 c. c. de agua hervida y enfriada recientemente, teniendo cuidado de lavar el tapón con ella. Se titula el exceso de halógeno. Se calcula el iodo absorbido, en centigramos por un gramo de grasa, y se da como índice de iodo Ianus.

Para que esta determinación sea correcta, es necesario usar, cuando menos, un exceso de un 50% del iodo absorbido.

**Índice de saponificación.** Este dato sirve para calcular el "peso molecular medio de la grasa" y, por ende, de los ácidos grasos que la constituyen. Además, es un dato indispensable

para conocer el valor de las grasas como materia prima en la industria jabonera.

**Determinación.** Se pesan exactamente 5 grs. de grasa, se agregan 50 c. c. de solución alcohólica de KOH N/2, se hierve a reflujo durante  $1\frac{1}{2}$  horas. Hágase una prueba en blanco de la solución de KOH. Titúlese con HCl N/2 el exceso de KOH. Como al calentar la potasa con el alcohol se produce una coloración café, es necesario usar como indicador una cantidad considerable de fenolftaleína (1 c. c. de solución alcohólica al 1%). Para hacer más visible el fin de la reacción, es conveniente agregar unas 4 ó 5 gotas de solución de azul de metileno al 1%. En este caso el vire es de violeta a verde. Hay casos en que se hace indispensable esta combinación, dada la fuerte coloración de la grasa y, por consiguiente, del jabón resultante.

**Índice de acidez.** Este índice nos da la acidez originada por los ácidos grasos que no están esterificados. Es dato de mucha importancia cuando se va a someter el aceite al proceso de la hidrogenación, en virtud de tener una acción negativa sobre la misma. Además, también interfiere en la acción decolorante de las arcillas, como veremos más adelante.

**Determinación.** Se pesan 20 grs. de la grasa, se ponen en un Erlenmeyer de 300 c. c. Se agregan 50 c. c. de alcohol neutro. Se calienta a ebullición, en baño de maría, durante 2 minutos. Se enfría y se titula con KOH N/10. Se expresa en mgrs. de KOH por gramo de grasa. También se acostumbra expresarlo en porcentaje del ácido más abundante del aceite o bien tomando el "peso molecular medio de los ácidos grasos", dato que se obtiene de la determinación del índice de saponificación.

**Materia insaponificable.** Esta determinación abarca al escualeno, esteroides y materias sólidas. Es importante esta determinación, pues nos indica si el aceite es susceptible de aplicarse en la fabricación de jabones, pues es claro que un aceite que tenga una fuerte proporción de insaponificable, no tiene valor para esa industria. Las muestras examinadas, de aceites del país, afortunadamente no eran el caso.

**Determinación.** Se pesan 5 grs. de aceite, se ponen en un frasco de Erlenmeyer, se agregan 30 c. c. de alcohol y 5 c. c.

de solución de KOH al 50%. Se hierve a reflujo durante 1½ horas. Se transvasa a un cilindro graduado de 150 c. c. y de tapón esmerilado. Con 40 c. c. de alcohol se lava el matraz y se vierten a la probeta graduada y se completa a 80 c. c. con agua destilada, se deja enfriar a la temperatura ambiente y se agregan 50 c. c. de éter de petróleo (que destile abajo de 75°). Agítase vigorosamente durante 1 minuto y se deja reposar hasta que se separen perfectamente las dos capas, alcohólica y etérea. Se sifonea esta última recibéndola en un embudo de separación de 500 c. c. Esta operación se repite por 4 veces (si el aceite tiene más de 5% de insaponificables es necesario repetirla 5 veces). Lávese esta solución etérea con 25 c. c. de alcohol al 10%, por tres veces. Transválese a un vaso ligero y tarado y evapórese el éter en baño de maría. Séquese en la estufa a 105° C. en corriente de CO<sub>2</sub> y determínese su índice de iodo. Esto último nos servirá para calcular la cantidad de escualeno.

### Acidos Grasos

**Acidos grasos solubles.** Esta determinación nos da la cantidad de ácidos butírico y valerianico que contenga nuestro aceite. Es de importancia su conocimiento, en virtud de haberse encontrado que estos ácidos tienen acción venenosa sobre los catalizadores.

**Determinación.** Esta determinación se puede efectuar en la solución que queda después de titular, en la determinación del índice de saponificación. Se evapora en B-M el alcohol, se agrega suficiente HCl N/2 (exactamente medido y para lo cual se agrega un número de c. c. igual a la diferencia de los gastados para neutralizar al testigo y los usados en la muestra, más un c. c.). Pónganse en B-M hasta que se separen los ácidos grasos en capa clara. Se agregan 250 c. c. de agua hirviente y se enfría en baño de hielo hasta que se endurezcan los ácidos. Viértase el líquido a un frasco de 1 litro. Repítase la operación por tres veces, recogiendo los líquidos en el mismo frasco. Titúlense todos estos juntos con NaOH N/10. Réstese el número de c. c. de esta solución de NaOH correspondientes a 1 c. c. de solución de HCl N/2 y la diferencia multiplíquese por el factor 0.00881 que nos da ácido butírico. Calcúlese en porciento.

**Acidos grasos no solubles.** Los métodos que se conocen en la actualidad para resolver a las grasas en sus ácidos grasos son todos ellos aproximados, pero tienen suficiente valor para formarse una idea de la constitución de las mismas. Además, hay algunos ácidos para los cuales no se ha encontrado un método para su cuanteo. Entre éstos tenemos al mirístico, palmítico, miristoleico, etc. Por lo tanto, estos ácidos quedarán incluidos en otros más abundantes y de propiedades similares.

**Determinación del ácido clupanodónico (y linoleico).** Se obtienen los ácidos grasos de una cantidad determinada de grasa, teniendo cuidado de evitar oxidaciones en el transcurso de la operación. Se pesa alrededor de 1 gr. de estos ácidos, secos, y se disuelven en 20 c. c. de éter, también seco, en frasco con tapón esmerilado. Se pone en baño de hielo para enfriar a 0° C. Se agrega Br., gota a gota, hasta obtener una coloración rojiza permanente, teniendo cuidado de que no se eleve la temperatura durante esta adición. Se tapa el frasco y se deja en reposo durante 4 horas en el baño de hielo, con el fin de que se efectúe la completa precipitación. Se decanta el líquido y los cristales se centrifugan. Se decanta el éter. Se vuelven a lavar los cristales con éter y se vuelven a centrifugar. Se repite esta operación otra vez y se pasan los cristales a un filtro de papel tarado. Se seca a peso constante y se calcula el por ciento de bromuros insolubles. Se determina el punto de fusión de los bromuros. Los bromuros de los aceites vegetales funden entre 170 a 180° C., en cambio, los de los aceites de animales marinos lo hacen arriba de 200° C., pero se oscurecen a 180°.

En cuanto a la proporción de bromo que contienen los bromuros, se determina descomponiendo una determinada cantidad de bromuro mediante etilato de sodio, formándose bromuro de sodio, el cual se precipita con un exceso de solución de nitrato de plata, se filtra, lava, seca y pesa con la técnica acostumbrada. Esta última determinación nos sirve para calcular la proporción de ácido linoleico y clupanodónico, puesto que el primero forma un exabromuro y el segundo un octobromuro.

.. **Determinación de los ácidos oleico, linólico y saturados totales.** Está basada en la propiedad que tienen las sales de plomo de

los ácidos grasos líquidos de ser solubles en éter, mientras que las de los ácidos grasos saturados (sólidos) son insolubles.

Se pesan 3 grs. de la grasa, se saponifica con 2 grs. de NaOH en 50 c. c. de alcohol a 96%, en ebullición a reflujo. Habiéndose terminado la saponificación, se acidifica ligeramente con ácido acético y se neutraliza con solución alcohólica de NaOH, usando como indicador fenolftaleína. Se evapora el alcohol en B-M y el jabón se disuelve en 100 c. c. de agua. A esta solución se le agregan poco a poco y agitando constantemente, 50 c. c. de solución al 10% de acetato de plomo normal, filtrado y previamente calentado a ebullición. Se deja enfriar para que el jabón de plomo se endurezca: una vez que esto haya sucedido, se decanta el líquido filtrándolo, con el objeto de regresar al frasco cualquier porción de jabón que pudiera ser arrastrada. Estos jabones se lavan por tres veces con agua hirviente. Antes de separar el agua es necesario dejarla enfriar perfectamente para que se endurezcan los jabones. Finalmente, se deja escurrir el agua con el objeto de que quede la menor cantidad de ésta en el frasco. Se agregan 100 c. c. de éter, se tapa y se agita vigorosamente, después de lo cual se hierve a reflujo durante 30 minutos, agitando a menudo. Por este medio se disuelven las sales de los ácidos líquidos, conociéndose el final de la operación, porque las sales insolubles se separan en forma pulverulenta. Se enfría y se deja en reposo en un lugar fresco y fuera del contacto del aire para evitar oxidaciones, durante 18 horas. Se filtra recogiendo el filtrado en un embudo de separación. Las sales insolubles que quedan en el filtro se lavan por tres veces con 30 c. c. de éter, adjuntando este éter de lavado con el filtrado. A la solución de las sales de plomo se les agrega 100 c. c. de agua y un exceso de HCl. Se tapa el embudo y se agita hasta que el cloruro de plomo formado ya no se asiente. Las sales contenidas en el embudo se arrastran mediante éter a otro embudo de separación y se someten al mismo tratamiento que las de los dos ácidos grasos líquidos. Una vez decantadas las porciones acuosa y etérea, en los respectivos embudos, se deja escurrir el agua junto con la mayor cantidad de cloruro de plomo que sea posible. La porción etérea se lava con pequeñas cantidades de agua hasta eliminar totalmente el HCl. Una vez separada el agua, se vierte la solución etérea por la boca del embudo, a un pequeño filtro (teniendo cuidado de no arrastrar agua), re-



cibiéndola en un matracito tarado. Se lava el embudo con un poco de éter y se vierte al filtro. Se evapora el éter en B-M y se secan los ácidos grasos en la estufa a 105° C. Se pesan y se determina el índice de iodo de los ácidos líquidos.

Puesto que el ácido clupanodónico se oxida fácilmente, es necesario, en las diversas manipulaciones, evitar en lo posible el contacto del aire. Además, la última evaporación del éter se debe efectuar en una corriente de CO<sub>2</sub>, para los ácidos grasos líquidos.

**Determinación del ácido esteárico.** Después de pesar los ácidos grasos sólidos obtenidos por el método de las sales de plomo, se disuelven, en un matracito ligero y tarado, en 100 c. c. de alcohol que fue saturado de ácido esteárico a 0° C. Se deja en baño de hielo durante toda la noche, después de lo cual se agita y se deja reposar un rato en el baño de hielo. Los cristales formados, en el caso de haber ácido esteárico, se separan del líquido, sifoneando éste. Al extremo del sifón, que penetra en el matraz fungiendo de filtro, se le coloca una tela de tejido fino. Esta operación se efectúa manteniendo al matraz sumergido en el baño de hielo. Se lava la tela con unas gotas de alcohol y se evapora éste en B-M, se seca y pesa.

La solución saturada de ácido esteárico se prepara de la manera siguiente: unos 4 grs. de ácido esteárico puro se disuelven en 1,000 c. c. de alcohol de 96% en un matraz de tapón esmerilado. Se deja sumergido hasta el cuello durante toda la noche en baño de hielo. Se sifonea el alcohol estando el matraz en el baño de hielo.

**Cálculos para determinar las proporciones de los diferentes ácidos.** Para efectuar este cálculo es necesario suponer que el ácido clupanodónico tiene un peso molecular de 318, es decir, que tiene 21 carbonos y 4 dobles ligaduras (que es aproximadamente el promedio). El ácido linoleico tiene 3 dobles ligaduras y su peso molecular es 278. Por consiguiente, el primero absorbe 8 átomos de bromo y el segundo 6. Tomaremos el peso atómico del bromo como 80. El peso molecular del bromuro del ácido clupanodónico será 958 y el del linoleico será 758.

Como datos obtenidos en la determinación tenemos: el peso

de los bromuros, de la mezcla de los dos ácidos, obtenidos de una determinada cantidad de ácidos grasos totales. Llamaremos A a esta cantidad. Sea B la cantidad de bromo contenido en estos bromuros.

Sea  $x$  la cantidad de bromuro del ácido clupanodónico.

$A-x$  la cantidad de bromuro del ácido linoleico.

$y$  la cantidad de bromo contenida en  $x$ .

$z$  la cantidad de bromo contenida en  $A-x$ .

$$958 : 640 :: y : x \quad y = \frac{640}{958}x \dots \dots \dots (1)$$

$$758 : 480 :: A-x : z \quad z = \frac{480}{758}(A-x) \dots \dots \dots (2)$$

Por otra parte tenemos que

$$B = y + z \dots \dots \dots (3)$$

sustituyendo los valores de  $y$ ,  $z$ , de la (1) y (2) en la (3), tendremos:

$$B = \frac{640}{958}x + \frac{480}{758}(A-x)$$

$$x = \frac{B - \frac{480}{758}A}{\frac{640}{958} - \frac{480}{758}} \dots \dots \dots (4)$$

$$x = 28.7B - 18.2A \dots \dots \dots (5)$$

y si  $X$  es la cantidad de ácido clupanodónico, tendremos:

$$958 : 318 :: x : X \quad X = \frac{318}{958}x \text{ y sustituyendo el valor de } x,$$

$$X = \frac{318}{958}(28.7B - 18.2A)$$

$$X = 9.53B - 6.04A \dots \dots \dots (6)$$

y en por ciento sobre los ácidos grasos del aceite si  $P$  es la cantidad en gramos sobre la que se trabajó,

$$P : X :: 100 : (\% \text{ Ac. Clup.}) \quad (\% \text{ Ac. Clup.}) = \frac{100X}{P} \dots (7)$$

sustituyendo el valor de X de la (6) en la (7),

$$(\% \text{ Ac. Clup.}) = \frac{100(9.53B - 6.04A)}{P} \dots (8)$$

Para calcular el porcentaje de ácido clupanodónico sobre la grasa, tendremos que corregir por concepto de la cantidad de glicerilo, correspondiente a los ácidos grasos, y por la materia insaponificable.

Conocemos el índice de saponificación de la grasa, K (mgrs. de KOH por 1 gr. de grasa). Tenemos que 56.1 de KOH corresponden a la tercera parte del P. M. del radical glicerilo (41/3), pero por cada glicerilo que pierde la molécula de glicérido, al ponerse los ácidos grasos en libertad, entran en la formación de éstos tres hidrógenos; de donde en realidad la diferencia de pesos entre la parte de glicérido que corresponde a un radical ácido y el ácido graso en libertad, no es de (41/3), sino (38/3), o sea 12.7. Habiendo hecho las anteriores consideraciones, podremos poner:

$$56.1 : 12.7 :: K : G \quad G = \frac{12.7K}{56.1}$$

en la cual G es la cantidad de glicerilo en mgrs., contenidos en 1 gr. del aceite. Expresando lo anterior en grs., tendremos:

$$G = \frac{12.7K}{56100} \dots (9)$$

Por otra parte, si a es la cantidad de ácidos grasos que contiene 1 gr. del aceite.

n la cantidad de materia insaponificable contenida en 1 gr. del aceite, tendremos:

$$1 = a + G + N \quad a = 1 - G - n \dots (10)$$

Si C es la cantidad de grasa correspondiente a P gr. de ácidos grasos, que fue la cantidad de ácidos sobre la que se trabajó, podremos poner:

$$1:a::C:P \quad \therefore C = \frac{P}{a} \quad \dots\dots\dots (11)$$

sustituyendo el valor de a de la (10) en la (11),

$$C = \frac{P}{1-G-n} \quad \dots\dots\dots (12)$$

sustituyendo el valor de G de la (9) en la (12),

$$C = \frac{P}{1 - \frac{12.7K}{56100} - n} \quad \dots\dots\dots (13)$$

conociendo C, podremos calcular el porcentaje de ácido elupanodónico sobre la grasa total.

$$C:X::100:(\% \text{ Ac. Clup.}) \quad (\% \text{ Ac. Clup.} = \frac{100 X}{C} \quad \dots\dots (14)$$

sustituyendo los valores de X de la (6) y de C de la (13) en la (14),

$$(\% \text{ Ac. Clup.}) = \frac{100(9.53B - 6.04A) \left(1 - \frac{12.7K}{56100} - n\right)}{P} \quad \dots\dots\dots (15)$$

Para calcular el porcentaje de ácido linoleico tendremos:

$$758 : 278 :: A - x : Y \quad Y = \frac{278}{758} (A - x) \quad \dots\dots\dots (16)$$

en la cual Y es la cantidad de linoleico contenido en los P gr. de ácidos grasos.

Sustituyendo el valor de x de la (6) en la (16),

$$Y = \frac{278}{758} A - (28.7B - 18.2A)$$

$$Y = 7.00A - 10.47B \quad \dots\dots\dots (17)$$

Haciendo razonamientos análogos a los empleados para obtener los porcentajes de ácido elupanodónico, tendremos:

$$(\% \text{ Ac. Linoleico}) = \frac{100(7.00A - 10.47B)}{P} \quad \dots\dots\dots (18)$$

y para tener el porcentaje sobre la grasa,

$$(\% \text{ Ac. Linoleico}) = \frac{100(7.00A - 10.47B) \left(1 - \frac{12.7K}{56100} - n\right)}{P} \dots (19)$$

Los ácidos linólico y oleico se pueden calcular de la siguiente manera:

llamaremos a A el por ciento de ácido linoleico (sobre la grasa).

B	"	"	elupanodónico.	"
C	"	"	saturados.	"
D	"	"	oleico.	"
L	"	"	linólico.	"
G	"		de glicerilo.	
n	"		de materia insaponificable.	
I <sub>a</sub>			índice de iodo de la grasa.	
I <sub>n</sub>			índice de iodo de la materia insaponificable.	

Tendremos las siguientes ecuaciones:

$$A+B+C+D+L+G+n=100 \quad L=100-A-B-C-D-G-n \dots (20)$$

por otra parte,

$$274A+319.5B+39.9D+181L+I_n n=100I_a \dots (21)$$

sustituyendo el valor de L de la (20) en la (21) y despejando a D,

$$D = \frac{18100+93A+138.5B-181(C+G+n)-100I_a + I_n n}{91.1} \dots (22)$$

y el por ciento de ácido linólico será:

$$L=100-A-B-C-G-n-D \dots (23)$$

El ácido esteárico se calcula directamente en por ciento sobre la grasa pesada para la formación de los jabones de plomo.

El ácido palmítico y mirístico juntos se determinan por diferencia de los ácidos grasos saturados y el esteárico.

**Esteroles.** Según tengo entendido, no existen métodos para determinar cuantitativamente el colesterol, por lo que me concreté a determinar su presencia por medio de la reacción de Liebermann Buchard, y supuse que la materia insaponificable

estaba formada únicamente por colesterol y escualeno. De acuerdo con lo anterior, la cantidad de colesterol será la diferencia entre la materia insaponificable y el escualeno.

**Reacción de Liebermann-Buchard.** Esta reacción, como todas las propuestas para la caracterización de los esteroides, no es típica de ellos, pues hay otros cuerpos que se comportan de igual manera. En el caso de los aceites se ha demostrado que interfieren ciertos complejos derivados de los terpenos.

Se disuelve una pequeña muestra de aceite en la menor cantidad de cloroformo y se añaden 20 gotas de anhídrido acético seguidas de una gota de ácido sulfúrico concentrado. Se produce una coloración que varía de verde a violeta.

**Escualeno.** Como ya dije antes, no se ha determinado todavía la constitución exacta del llamado escualeno, pero se le asigna una fórmula media de  $C_{16}H_{32}$ . Teniendo esto en cuenta, su determinación está basada en el conocimiento del índice de iodo de la materia insaponificable.

Para hacer esta determinación se procede de la manera siguiente: en la determinación de la materia insaponificable, la evaporación del éter de petróleo se efectúa en corriente de dióxido de carbono. Se pesa y se determina el índice de iodo.

#### **Análisis Efectuados en Muestras de Aceite de Hígado de Tibarón de Diferentes Procedencias**

Todas estas determinaciones fueron efectuadas por los métodos ya expuestos y, como ya manifesté antes, se concretan a las indispensables para formarse una idea de la constitución del aceite en cuestión, puesto que es bastante variable. De los resultados de estas determinaciones se deduce la posibilidad de ser aplicable, como materia prima, a la industria jabonera, y el tratamiento a que se debe someter para el efecto.

**Muestra A.** Conseguída en el comercio de la ciudad de México. Procedente de tiburones pescados en el Golfo de México, cerca de Puerto México. Tenía un mes de haber sido traída del lugar de procedencia. Se obtuvo por el procedimiento usado en México, ya descrito.

#### Caracteres organolépticos:

Color .....Café oscuro.  
Olor y sabor.....Semejantes al del bacalao.  
Consistencia .....Heterogénea.

#### Constantes físicas:

Densidad a 93° C..... 0.9136  
[ $n_D$ ]..... 1.4836

#### Constantes químicas:

Indice de saponificación..... 204  
Indice de acidez..... 1.45 (en porciento Ac. oleico.)  
Indice de iodo..... 114  
Indice de iodo de la materia insa-  
ponificable ..... 46.6  
Materia insaponificable..... 3%  
Reacción de Liebermann-Buchard.. positiva.

#### ANALISIS DEL ACEITE

##### Radicales de ácidos y ácidos grasos:

Valeriánico y butírico..... 0.2  
Clupanodónico ..... 21.5  
Líoleico ..... 5.1  
Oleico ..... 15.8  
Línólico ..... 8.7  
Estearico ..... 4.7  
Palmítico y mirístico..... 36.4

##### Alcoholes:

Glicerol ..... 4.6  
Colesterol ..... 1.7

##### Hidrocarburos:

Escualeno ..... 1.3

**Muestra B.** Facilitada por don Roberto Medellín, director de la Facultad de Ciencias e Industrias Químicas. Según tengo entendido, esta muestra procede de la costa del Golfo (Puerto Mé-

xico), fue extraída por el procedimiento usual en el país, y tenía cerca de año y medio de haber sido traída del lugar de procedencia.

**Caracteres organolépticos:**

Color ..... Café oscuro.  
Olor y sabor..... Semejantes al del bacalao.  
Consistencia ..... Heterogénea.

**Constantes físicas:**

Densidad a 93° C. .... 0.9142  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> ..... 1.4829

**Constantes químicas:**

Indice de saponificación..... 182  
Indice de acidez..... 2.3 (en porcentaje Ac. oleico.)  
Indice de iodo..... 98.3  
Indice de iodo de la materia insaponificable ..... 58  
Materia insaponificable..... 1.2%  
Reacción de Liebermann-Buchard... positiva.

**ANÁLISIS DEL ACEITE**

**Radicales de ácidos y ácidos grasos:**

Valerianico y butírico..... 0.0  
Clupanodónico ..... 14.3  
Linoleico ..... 5.1  
Oleico ..... 15.9  
Linólico ..... 13.1  
Esteárico ..... 6.2  
Palmitico y mirístico..... 40.1

**Alcoholes:**

Glicerol ..... 4.1  
Colesterol ..... 0.5

**Hidrocarburos:**

Escualeno ..... 0.7



**Muestra C.** Muestra obtenida extrayéndola de un hígado de tiburón, por medio de éter de petróleo. El procedimiento usado fue el siguiente: Se dividió en pequeños fragmentos un kilogramo de hígado y se puso a hervir a reflujo, durante media hora, con un peso igual de éter de petróleo. Se filtró la solución grasa-éter y se evaporó este último en baño de maría. Se repitió esta operación por tres veces, con los mismos fragmentos de hígado y nuevas porciones de éter. Los tres residuos obtenidos después de evaporar el éter se juntaron y constituyeron la muestra C.

El hígado de tiburón tratado tenía 54% de grasa, haciendo la determinación por medio de un aparato de Soxhlet, usando como disolvente éter de petróleo.

**Caracteres organolépticos:**

Color .....Negro.  
 Olor y sabor.....Semejantes al del bacalao.  
 Consistencia .....Heterogénea.

**Constantes físicas:**

Densidad a 93° C. .... 0.9102  
 [n]<sub>D</sub>.....

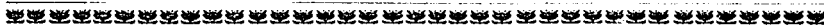
**Constantes químicas:**

Indice de saponificación..... 176  
 Indice de acidez..... 0.8 en porciento Ac. oleico.)  
 Indice de iodo..... 93  
 Indice de iodo de la materia insa-  
 ponificable ..... 50.8  
 Materia insaponificable..... 5.7  
 Reacción de Liebermann-Buchard... positiva.

**ANALISIS DEL ACEITE**

**Radicales de ácidos y ácidos grasos:**

Valerianico y butírico..... 0.0  
 Clupanodónico ..... 10.0  
 Linoleico ..... 3.6  
 Oleico ..... 19.3



### TERCERA PARTE

#### **Transformación del Aceite de Hígado de Tiburón en Materia Prima Aplicable a la Industria Jabonera**

Como ya he manifestado, los principales inconvenientes que presenta el aceite de hígado de tiburón, para su aplicación en la industria jabonera, son, de acuerdo y concretándose a las muestras examinadas, el olor y el color. Puede presentarse el caso de que la materia insaponificable se encuentre en muy fuerte proporción, siendo en ese caso enteramente inutilizable, pues según parece no se ha encontrado un procedimiento económico para eliminarla.

El color que presenta el aceite es debido a diversas causas. En parte, se debe a la carbonización del mismo aceite durante la extracción; en consecuencia, el aceite resulta menos colorido a mayor cuidado en dicha operación. Además, lo constituyen albuminoides y materias resinosas en dispersión coloidal y materia colorante natural extraída de los tejidos del animal y disuelta en la grasa.

El olor se debe principalmente a la presencia del ácido clupanodónico, el cual posee el olor característico a marisco, que se encuentra como glicérido y en una proporción bastante fuerte en las grasas de animales marinos. Probablemente también existen pequeñas cantidades de compuestos orgánicos nitrogenados complejos, que imparten cierto olor.

En vista de lo anterior, el tratamiento a que se deba someter el aceite tendrá por objetivos desodorarlo y blanquearlo. Lo primero se consigue transformando al ácido clupanodónico en los

más saturados correspondientes, mediante la adición de hidrógeno en las dobles ligaduras del ácido. En cuanto al blanqueo, se puede efectuar mediante la acción de diversos agentes mecánicos y químicos.

Para verificar lo anterior se procede de la manera siguiente: A. Neutralización del aceite, si la acidez original así lo requiere, para el tratamiento subsiguiente, como veremos más adelante. B. Blanqueo preliminar. Coagulación y absorción, por medio de arcillas o carbones y calor, de las materias colorantes y eliminación de la humedad. C. Hidrogenación, o sea la disminución de dobles ligaduras en la grasa, trayendo como resultado su desodoración y su aumento de punto de fusión, lo cual le dará más valor. D. Blanqueo final. Este tratamiento destruye los restos de materia colorante, por medio de su oxidación. Debe ser posterior a la hidrogenación, pues de otra manera, al tratar con el agente oxidante, en lugar de destruir a la materia colorante obraría oxidando a los ácidos clupanodónico, linólico y linoleico presentes, lo cual no sólo implicaría un gasto inútil de oxidante, sino que también interferiría en la hidrogenación, pues se ha encontrado que los aceites oxidados obran como venenos activos de los catalizadores, lo cual es lógico dada la presencia de peróxidos en estos aceites, que actuarían oxidando al níquel reducido. E. Desodoración final. Esta operación no es indispensable y se efectúa cuando se trata de obtener un producto de muy alta calidad. Consiste en arrastrar, mediante la acción de un fuerte vacío y de una corriente de vapor sobrecalentado (hasta 400°), las pequeñas cantidades de sustancias odoríferas que contiene la grasa.

**A. Neutralización.** Esta se puede efectuar por la acción de diversas sustancias; sin embargo, en la actualidad se emplean, casi exclusivamente, el hidróxido y el carbonato de sodio. La neutralización con la sosa cáustica tiene el inconveniente de formar emulsiones muy persistentes, amén de que se necesita usar con mucha discreción, dado el peligro que hay de saponificar no sólo a los ácidos grasos libres, sino también a los glicéridos.

El carbonato de sodio, aunque un poco más caro, difícilmente saponifica a la grasa, en las condiciones en que se opera y forma un jabón que se separa fácilmente y en poco tiempo, un ja-

bón de consistencia esponjosa, debido al bióxido de carbono que queda aprisionado, el cual flota. Hay que tener en cuenta, al usar el carbonato, que el recipiente en que se verifique la neutralización debe ser, cuando menos, de un volumen doble que el del aceite tratado, pues súbitamente, al llegar a determinada temperatura (unos 73° C.), se desprende el bióxido de carbono, formando una gran cantidad de espuma. Además, dado que el carbonato de sodio comercial es de riqueza muy variada en  $\text{Na}_2\text{O}$ , debido a la propiedad que tiene de ir perdiendo moléculas de agua de cristalización, es necesario efectuar un análisis previo de una muestra representativa del carbonato, para así poder calcular, conociendo el índice de acidez del aceite, el álcali necesario para neutralizar a ésta.

El carbonato de sodio, cuando tiene 10 moléculas de agua de cristalización, se disuelve en las mismas, al calentar; pero generalmente está menos hidratado, por lo que hay necesidad de agregar un poco de agua, para obtener una solución saturada a 100° C. Esta solución se debe preparar en el momento de usarse, pues de otro modo se vuelve a cristalizar.

Para efectuar la neutralización se procede de la manera siguiente: Se calienta el aceite, por medio de un baño de vapor, a unos 50° C., en seguida se agrega la solución de carbonato, se agita y eleva la temperatura a 80° C., durante media hora. Se abate la temperatura a 50° C. y se deja reposar, manteniendo esa temperatura durante dos horas. Después de este proceso se separan tres capas, la superior constituida por jabón; la media, de grasa neutra y la inferior formada de impurezas sólidas, albuminoides coagulados, etc. Para separar el aceite se puede usar un sifón o bien por medio de una llave cuyo nivel inferior de salida esté más alto que el nivel de separación de la capa inferior y el aceite. Una vez que haya salido espontáneamente el aceite, se puede sacar el resto subiendo el nivel gradualmente, por medio de agua que se vierte cuidadosamente al recipiente. En éste queda el llamado "soap-stock", que yo denominaré residuo jabonoso, el cual está formado por aceite, jabón y otras materias, en una cantidad que varía de 6 a 8% del peso de la grasa tratada. En la industria constituye una fuerte pérdida que, por lo general se recupera. Esta recuperación se efectúa tratando al

residuo jabonoso con una solución de ácido sulfúrico, en caliente, para que se pongan en libertad los ácidos grasos saponificados. En el caso de los aceites vegetales, esta mezcla de ácidos grasos y aceites se vende con el nombre de aceites ácidos, los cuales son muy solicitados por los jaboneros, debido a su fácil saponificación. En el caso de los aceites de animales, esto no es posible, en virtud de estar presente el ácido clupanodónico; sin embargo, estos residuos jabonosos son susceptibles de ser hidrogenados, como veremos más adelante.

**Blanqueo.** Como vimos ya, el proceso de blanqueo se hará en dos operaciones; la primera consiste en eliminar parte de la materia colorante por medios físicos, es decir, utilizando la propiedad que tienen algunas sustancias de absorber las sustancias dispersas y aquellas en solución cuyas moléculas son muy grandes, como lo son, en general, las materias colorantes naturales. La cantidad de materia colorante casi nunca excede de 0.5% del peso de la grasa; sin embargo, es menester usar grandes excesos de agentes decolorantes para tener resultados prácticos.

**Blanqueo preliminar.** Este se efectúa, industrialmente, mediante la acción de arcillas y carbones especiales.

**Arcillas.** Con este nombre se designan los materiales silicosos, generalmente en forma de hidrosilicatos de aluminio y magnesio con óxido de hierro combinado, los cuales se encuentran en yacimientos naturales en Florida, E.U.A.; Silesia, Alemania; Surrey y Somerset, Inglaterra, etc. En el comercio, a las arcillas americanas se les conoce con el nombre de Tierra de Florida (Floridin), y a las europeas como Tierra de Füller. Además se encuentran otras arcillas, activadas por tratamientos especiales, las cuales poseen un poder decolorante mucho más fuerte y que se conocen con diversos nombres comerciales, v. gr., arcilla ácida japonesa (Japanese acid clay), tonsil, arcilla decolorante neutra (Neutral bleaching clay), arcilla decolorante G.B. (G.B. Bleaching clay), etc. Yo únicamente trabajé con Tierra de Füller (alemana), arcilla decolorante G.B. y arcilla decolorante neutra.

El tratamiento con las arcillas consiste en calentar la grasa, por medio de un baño de vapor, a unos 70° C., en un recipiente provisto de agitador, y agregar poco a poco la arcilla, cuya cantidad fue previamente determinada en el laboratorio. En nues-

tro caso, y con objeto de eliminar la materia albuminoidea, humedad y sustancias volátiles que pudiera contener la grasa, las cuales actúan como venenos del catalizador en el posterior proceso de hidrogenación, es conveniente elevar la temperatura arriba de 100° C. Se ha encontrado que la temperatura a que se efectúa la decoloración con más eficiencia es a 150° C., en un lapso de tres horas, con agitación constante. El tiempo requerido para la operación depende del aceite tratado y de la temperatura a que se trabaje, siendo menor a mayor temperatura. Una vez transcurrido este tiempo, se filtra rápidamente al abrigo del aire. En el laboratorio esta operación la hice en un filtro de papel corrugado puesto en un embudo herméticamente cerrado y conectado directamente, por el vástago, a través de un tapón de hule, con un matraz. El embudo se calentaba exteriormente, a unos 70° C., por medio de un baño de agua, para mantener flúido al aceite. Esta operación es muy importante para la experimentación, pues al principio tuve bastante dificultad para hidrogenar el aceite, debido a que al filtrarlo en caliente en un embudo común y corriente, en virtud de hacerse muy lentamente y en pequeñas gotas, se oxidaba en parte, lo que, como ya vimos, es un veneno del catalizador.

**Carbones.** En la industria se emplean, con fines decolorantes, tanto carbones de origen vegetal como de procedencia animal; sin embargo, en la industria de las grasas casi se usan exclusivamente los primeros. Estos carbones vegetales son preparados a partir de determinadas maderas, las cuales son sometidas a carbonización y a procesos que en la actualidad son secretos. Para la refinación de aceites se preparan estos carbones en forma especial y más voluminosa. En el comercio se conocen diversas clases de carbones a los cuales se les designa con nombres comerciales, v. gr., "Dareo", "Norit F. Q. Q.", etc. Yo únicamente tuve oportunidad de experimentar con el "Norit F. Q. Q.". Dado el alto costo de estos carbones, se hace necesario revivificarlos, lo cual implica un inconveniente para su uso, pues las plantas revivificadoras son costosas; otro inconveniente es el pago de la cuota de derecho de patente, a las compañías explotadoras de estos carbones.

El modo de empleo es similar al de las arcillas y consiste en

mezclar perfectamente el carbón, cuya cantidad se determina previamente en el laboratorio, en cinco veces su peso de aceite. Una vez hecha esta mezcla, se agrega al resto del aceite y se eleva la temperatura por medio de baño de vapor a 80° C., se agita durante unos 10 minutos y se filtra rápidamente. En la industria estas filtraciones se verifican en filtros-prensas con telas especiales.

A continuación hago un estudio comparativo de la eficiencia de los diversos materiales decolorantes tenidos a mano. Para el objeto procedí a tratar muestras de igual peso y de la misma grasa, por cantidades iguales de materias decolorantes, operando de la manera ya indicada para arcillas y carbones. Las mediciones las hice en un colorímetro común (Dubosq), y como la grasa no es enteramente líquida a la temperatura ambiente, tuve que disolver una muestra de 1 c. c. de aceite en 9 c. c. de gasolina. Además, hice la consideración de que la grasa, antes de ser tratada por los agentes decolorantes, contenía 100 de la materia colorante, y, por lo tanto, el tipo tomado como 100 fue una muestra de 1 c. c. de este aceite disuelto en 9 c. c. de gasolina.

Arcillas: Aceite neutro. Temperatura máxima, 150° C. Tiempo, 3 horas. Se usó 5% de arcillas. Color inicial, 100.

Arcilla usada.	Color final.
Tierra Fuller.....	55
Arcilla Neutra.....	52
Arcilla G.B. ....	48

Carbones: Aceite neutro. Temperatura máxima, 80° C. Tiempo, 10 minutos. Se usó 5% de carbón. Color inicial, 100.

Carbón usado.	Color final.
"Norit F.Q.O." .....	61

De los anteriores resultados podemos tomar a la arcilla G.B. como la más eficiente en nuestro caso, por lo que sería la indicada para tratar industrialmente a la grasa.

**Arcilla G.B.** Habiendo determinado que la arcilla G.B. es la más indicada para el aceite de tiburón, procedí a determinar la acción de la cantidad de la misma, habiendo obtenido los siguientes resultados:

Aceite neutro. Arcilla G.B. Temperatura máxima, 150° C.  
 Tiempo, 3 horas. Color inicial, 100.

Porcentaje de arcilla usada.	Color final.
1.....	68
3.....	55
5.....	48
8.....	33
10.....	25
12.....	23
15.....	22

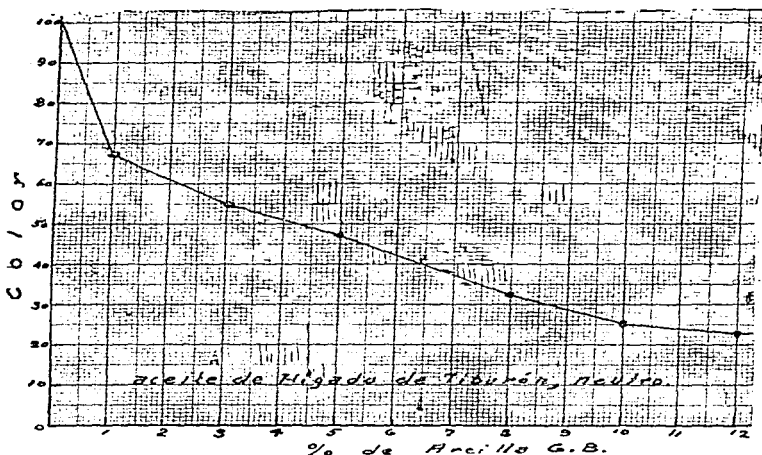


Fig. 1

Expresando gráficamente los anteriores resultados (Fig. 1), saltan más a la vista las siguientes conclusiones: Que sería impracticable, económicamente, obtener una completa decoloración del aceite mediante las arcillas. Que a lo sumo se podría obtener un aceite con un 25% del color que tenía originalmente; mediante la acción de 10% de arcilla, lo cual ya resulta, relativamente, costoso. Además del costo de la arcilla, hay que tener en cuenta



el aceite que queda impregnado en la arcilla y el cual es de un 30% del peso de la arcilla. En algunas partes, este aceite se recupera extrayéndolo con éter de petróleo.

La acidez originada por los ácidos grasos libres, en los aceites, tiene acción sobre el poder decolorante de las arcillas, disminuyéndolo, como se puede comprobar con experimentos hechos a este respecto. Se tomaron muestras de aceite de hígado de tiburón a las cuales se les fue agregando cantidades crecientes de ácido oleico, respectivamente, siendo tratadas después en las mismas condiciones.

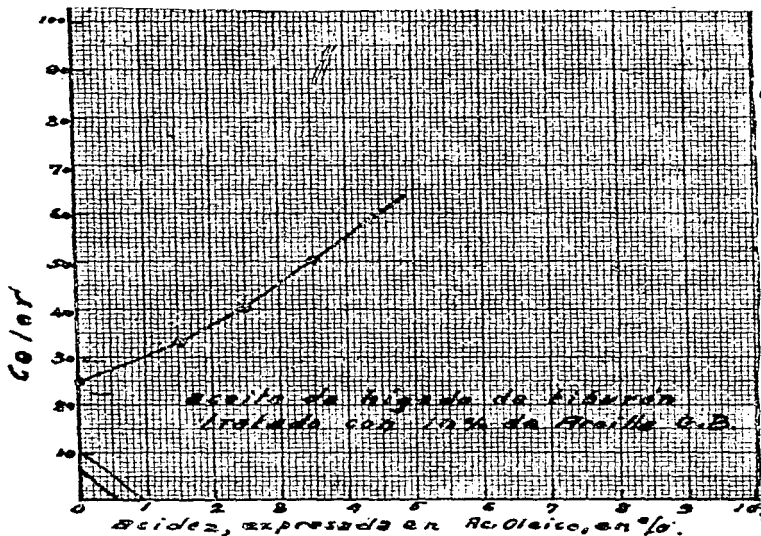


Fig 2

Aceite neutro. Arcilla G.B. Temperatura máxima, 150° C. Tiempo, 3 horas. Color inicial, 100. 10% de arcilla G.B.

Por ciento de ácido oleico agregado.	Color final.
0. ....	25.
1.5. ....	33
2.5. ....	40
3.5. ....	50
4.5. ....	58

La Fig. 2 es la expresión gráfica de los anteriores resultados.

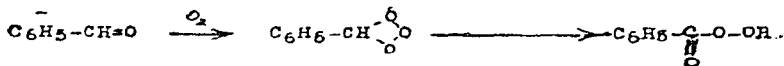
Podremos ver qué cantidades mayores de un 0.5% de acidez (en ácido oleico) en las grasas interfiere sensiblemente en la acción decolorante, por lo que estas grasas deben ser neutralizadas previamente.

**Blanqueo final.** Aunque el blanqueo final debe ser posterior a la hidrogenación, lo pongo aquí con objeto de que queden reunidas en un mismo renglón las dos operaciones.

Como ya vimos, suponiendo usar 10% de arcilla G.B. en el tratamiento de blanqueo preliminar, nuestro aceite queda con un 25% del color inicial. Por otra parte, al ser hidrogenada la grasa por el procedimiento del catalizador de níquel soportado en piedra pómez finamente molida, se verifica una parcial eliminación del color, el cual, en los experimentos efectuados por mí, bajó a 17% del inicial. Ahora bien, las grasas hidrogenadas de aceites animales marinos, que se encuentran en el comercio, tienen un color que varía de 3 a 6% del inicial de tiburón. Teniendo en cuenta lo anterior, sólo nos restaría eliminar de 11 a 13% del color, lo cual, como ya dije, se verifica por medio de la acción oxidante de diversos agentes químicos. Yo experimenté con dicromato de potasio y con "Lucidol".

**Tratamiento con dicromato de potasio.** Se funde la grasa y se agrega una solución de ácido sulfúrico al 5%, dependiendo la cantidad del grado de decoloración deseado (lo necesario en nuestro caso son 20% de esta solución y 0.5% de dicromato de potasio), se agita vigorosamente y se agrega el dicromato de potasio. Se eleva la temperatura durante media hora a 100° C., continuando la agitación. Se deja reposar y se decanta. Este procedimiento, aunque da buenos resultados en lo que se refiere a la acción blanqueante, tiene el gran inconveniente de que siempre hay pérdidas de aceite, debido a que se emulsiona fuertemente con la solución de sulfato de cromo y potasio.

**"Lucidol".** En el comercio extranjero, a este producto se le conoce con el nombre de "Lucidol". Es una sustancia blanca y granuloesponjosa, fabricada y patentada por la "Oxydo Gesellschaft für Chemische Produkte", Düsseldorf, Graf-Adolf-Strasse 91<sup>a</sup>. El peróxido de benzoilo, o sea el "Lucidol", se forma por la reacción del oxígeno molecular con el benzaldehído.



Este último compuesto es una forma inestable del peróxido y es el hidropéroxido de benzoilo. <sup>1</sup> Este hidropéroxido se prepara por la reacción del peróxido de hidrógeno y el benzaldehído, formándose una masa cristalina de reacción ácida y capaz de formar sales.

El "Lucidol" se disuelve gradualmente en las grasas, siendo completamente soluble a unos 70° C.; a esta temperatura se comienza a descomponer en oxígeno y ácido benzoico.

La cantidad requerida de "Lucidol", variando entre 0.3-0.6%, se agrega al aceite, cuya temperatura no debe pasar de 50° C., se agita y eleva la temperatura hasta 100° C., manteniendo estas condiciones durante tres horas.

En la grasa queda disuelto el ácido benzoico, al cual no es menester eliminar.

Como se ve, este procedimiento es sumamente práctico y económico, por lo que es de recomendar su uso.

**Hidrogenación.** La hidrogenación o endurecimiento de las grasas se ha definido como el proceso por medio del cual, parte, o en algunos casos todas, las dobles (y triples) ligaduras de los ácidos grasos son saturadas por hidrógeno bajo la influencia de catalizadores. En general, este proceso se ha aplicado a las grasas líquidas vegetales para transformarlas en grasas sólidas, las cuales tienen un sobreprecio bastante considerable. En nuestro caso, el principal objetivo al efectuar la hidrogenación es la desodoración como consecuencia de la transformación del ácido...

<sup>1</sup> Ergler's Weissberg Baeyer y Viliger, Ber. 1900, 38, 858,1569.

clupanodónico en los más saturados correspondientes. Claro es que también se endurece la grasa, lo que hace a la hidrogenación aún más ventajosa en el caso de los aceites de animales marinos.

Como ya vimos, nuestro aceite está constituido, principalmente, por los siguientes ácidos no saturados:

Clupanodónico, con cuatro dobles ligaduras.

Linoleico, con tres dobles ligaduras.

Linólico, con dos dobles ligaduras.

Oleico, con una doble ligadura.

Por lo tanto, si se hidrogenara totalmente, la grasa resultante estaría constituida por los glicéridos de los ácidos esteárico, saturados de 22 y 20 carbonos, palmítico y mirístico. Sin embargo, puesto que en la industria nunca se llega a la saturación total (sólo se reduce el índice de iodo entre 20-30), la grasa resultante de la hidrogenación estará formada por glicéridos de los anteriores ácidos y de los iso-oleicos, y de los de 22 y 20 carbonos con una doble ligadura.

Existe un gran número de patentes para verificar la hidrogenación, pero en la actualidad sólo dos procedimientos se aplican industrialmente.

El uno implica el uso de pequeñas proporciones de catalizador, el cual se encuentra soportado en materiales inertes, tales como asbestos, kieselguhr, piedra pómez, etc. Este procedimiento es intermitente. El otro es un procedimiento de reciente aplicación, en el cual se emplean grandes cantidades de catalizador, soportado por el mismo níquel, y es continuo.

**Catalizadores.** Existe una gran cantidad de catalizadores metálicos, pero en la industria únicamente se usa el níquel, el cual, para el primer procedimiento, se prepara de la manera siguiente: La cantidad requerida de sulfato de níquel, cuya riqueza en Ni se conoce, se disuelve en agua ligeramente caliente. Se agrega piedra pómez perfectamente molida, en una cantidad igual a 5 veces el peso del níquel contenido en la solución. Se agita vigorosamente y se agrega suficiente cantidad de solución de carbonato de sodio para efectuar la completa precipitación, se continúa agitando durante una media hora y se filtra. El carbonato de ní-

quel mezclado con la piedra pómez que queda en el filtro se leixivia con agua, con el fin de eliminar el álcali. Esta operación se repite de tres a cuatro veces, hasta que en el filtrado ya no haya carbonatos o sulfatos. Una vez conseguido esto, se seca en la estufa y se calcina en un tubo de combustión, en corriente de hidrógeno, manteniendo la temperatura a unos 300° C. La total reducción se consigue después de 4 a 6 horas, dependiendo de la temperatura y velocidad de la corriente de hidrógeno. Se deja enfriar en corriente de hidrógeno y en seguida se pasa una corriente de bióxido de carbono. Este catalizador se guarda en aceite, el cual fue calentado a unos 150° C., para eliminar el aire que pudiera tener disuelto y se le hizo burbujear hidrógeno.

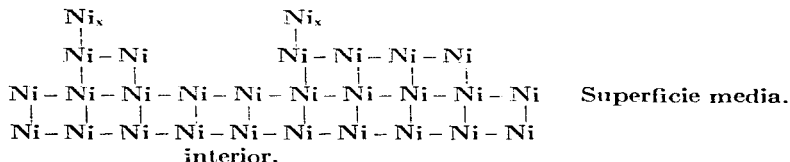
El catalizador empleado en el nuevo sistema continuo consiste en níquel, en virutas o alambres finos, la superficie del cual se oxida primero y luego se reduce por el hidrógeno. Esta forma de catalizador evita el uso de soportes. Por otra parte, el catalizador queda únicamente cubriendo la superficie del níquel y no, como en el caso del catalizador en polvo, impregnando al soporte, lo cual hace que el óxido de níquel se reduzca a muy bajas temperaturas a níquel, siendo suficientes unos 180° C. La preparación de este catalizador se efectúa sumergiendo la viruta de níquel en una solución de carbonato de sodio al 5%; este tratamiento tiene por objeto hacer al níquel muy sensible a la oxidación anódica. Después de algunos minutos se procede a pasar una corriente eléctrica, cuyo d.d.p. no sea mayor de 15 volts con una intensidad que varía entre 2 y 10 amps. por Kgr. de níquel, sirviendo para el efecto, de anodo, la viruta de níquel; de catodo, un disco del mismo material, y de electrolito el carbonato de sodio. Como consecuencia se produce la descomposición del agua, en hidrógeno y oxígeno, el cual irá a oxidar al anodo constituido por la viruta. Se deja accionar a la corriente por un lapso de unas 8 horas, después de lo cual se lava la viruta con agua hasta la eliminación del álcali y se deja en agua pura hasta el momento de usarse. Para reducir la capa de óxido de níquel que cubre a la viruta, se pone en el recipiente en que se va a verificar la hidrogenación, se hace un vacío cuando menos de unos 50 m. m. de Hg. y se introduce hidrógeno a 4 atmósferas de presión, dejando al recipiente con una pequeña salida, para que sea arrastrada el agua que se vaya formando. Se calienta

por medio de un baño de aceite a 300° C. y se mantienen estas condiciones durante 8 horas. Se abate la temperatura y se introduce el aceite que va a ser hidrogenado.

Para la recuperación del catalizador en polvo, es necesario eliminar el aceite que lo impregne y disolver el Ni en ácido sulfúrico, volviendo a proceder en la forma ya descrita. En la industria, en virtud de que se emplean pequeñas proporciones de níquel, que no pasan de 0.2%, generalmente no se recupera. Por otra parte, tiene el inconveniente de necesitar filtrar a la grasa ya hidrogenada, para separar al catalizador. Esta filtración se hace en filtros-prensas, los cuales, por muy eficientes que sean, retienen cuando menos un 100% del peso del catalizador, de aceite, lo cual constituye una fuerte pérdida.

El catalizador metálico, o del proceso continuo, se regenera muy fácilmente lavándolo en el mismo recipiente en que se verifica la hidrogenación, con éter de petróleo para quitarle la grasa; una vez hecho esto, se oxida anódicamente, lo cual remueve a los venenos, y se reduce de la manera ya indicada.

En los últimos 10 años se han hecho numerosas investigaciones con el objeto de determinar la forma en que actúan los catalizadores en el proceso de hidrogenación; como consecuencia de estos estudios se acepta, en la actualidad, como evidente, que la grasa se asocia con el catalizador, lo mismo que el hidrógeno, durante el proceso. Para explicar este fenómeno se han ideado varias teorías, de las cuales la última y más aceptada es la debida a Taylor,<sup>1</sup> que supone a la superficie de los catalizadores, por ejemplo, el níquel, formada por átomos agrupados de la siguiente manera:



1 *Fats & Waxes*, Hinditch, 1927. Pág. 204.

Se ha encontrado, por medio del análisis de los rayos X, que los átomos, en los catalizadores, guardan la misma relación estructural como en los cristales ordinarios del metal. Los átomos que se encuentran en la superficie media, tienen satisfecha, casi totalmente, su afinidad química por la atracción de los átomos adyacentes. En cambio, los átomos que se puedan encontrar arriba de la superficie media, pueden estar unidos a otros átomos, los cuales no son suficientes para saturar su afinidad. Se puede presentar el caso de que algunos átomos únicamente estén unidos a otro, como es en los marcados con x.

Por lo tanto, los átomos catalíticamente activos son aquellos cuyas afinidades no están saturadas, de modo que un catalizador activo implica la presencia de un número, relativamente grande, de átomos del tipo  $Ni_x$ .

Esta teoría implica que los catalizadores no deben ser considerados como las sustancias ordinarias, cuyas propiedades dependen de los átomos que la constituyen, sino más bien como agregados atómicos, la mayoría de los cuales son inactivos, cuyas propiedades catalíticas dependen de una minoría de átomos, en virtud de su particular posición.

Se ha demostrado, experimentalmente, que una superficie de este tipo es afectada al ser calentada a una temperatura que no sea una bien definida para cada catalizador, tendiéndose a reducir el número de átomos del tipo  $Ni_x$  al separarse de dicha temperatura. Por otra parte, esta teoría explica la acción de ciertas sustancias, llamadas venenos, que hacen perder el poder catalítico, puesto que considera a los átomos activos, dada su posición, como los más expuestos a entrar en contacto con esas sustancias ligándose a ellas.

Los venenos que se deben remover lo más posible y que generalmente se encuentran en las grasas son: grasas oxidadas y ácidos grasos de peso molecular bajo, materia mucilaginosa y proteína, humedad y acidez.

En cuanto al hidrógeno, si proviene de la electrolisis del agua, es suficientemente puro (99.8%).

**Procedimientos usados en la hidrogenación.** Como ya dije, industrialmente sólo se usan en la actualidad dos procedimientos. El llamado de catalizador en polvo y el continuo.

**Procedimiento de catalizador en polvo.** Este procedimiento se aplica por medio de dos sistemas de dispositivos.

**Sistema de agitación.** Consiste en tratar el aceite en recipientes de fierro, por hidrógeno a 5 ó 6 atmósferas, en presencia de 0.2 ó 0.5% de níquel y calentando a 180° C. El sistema está provisto de agitador mecánico, el cual funciona constantemente durante la operación.

**Sistema circulatorio.** En este sistema se reemplaza la agitación, usada en el otro sistema, por un dispositivo que consiste en una torre con platos especiales, a la cual se bombea por su parte superior la grasa. La bomba toma el aceite de la parte inferior de la torre formándose un circuito. En cambio, el hidrógeno es succionado de la parte superior de la torre e inyectado por la base a una presión que varía entre 8 a 12 atmósferas. En este sistema se usa la misma cantidad de catalizador.

**Procedimiento continuo.** El aparato consiste en una serie de recipientes cilíndricos de fierro, los cuales están conectados entre sí por medio de un sistema de tubos y bombas que permiten cambiar el curso del aceite a través de la batería, según convenga a la marcha de la operación. Los recipientes en su interior están llenos del catalizador ya descrito, y por fuera se les comunica el calor necesario por medio de un baño de aceite.

Para operar la planta, se pone el níquel, oxidado anódicamente, en los recipientes, se reduce, como ya vimos, y se abate la temperatura a 180° C.; entonces se hace pasar el aceite con una velocidad graduada de acuerdo con el grado de hidrogenación deseado. Cuando el catalizador de alguno de los recipientes ha perdido su eficiencia, se desconecta del sistema y se regenera, sin interrumpir la marcha de la operación.

Para bajar en 80 el índice de iodo, se necesita alrededor de 30% de níquel, en 24 horas, del peso del aceite tratado.

A este procedimiento se le atribuyen grandes ventajas, entre las cuales las principales son:

a) Operación continua. b) Que no se necesita filtrar. c) Que el catalizador se regenera fácilmente y no hay pérdida de él. d) Control de la composición del producto hidrogenado. e) Que la capacidad de la planta es indefinida e inversamente propor-



cional al grado de hidrogenación. f) Que no hay descomposición de la grasa, pues sólo se calienta de 10 a 15 minutos.

**Experimentación con el aceite de hígado de tiburón.** En las experiencias efectuadas hice uso de dos métodos de hidrogenación. El uno consistió en tratar el aceite a 180° C., haciéndole burbujear hidrógeno electrolítico, en presencia de 3% de níquel, en forma de catalizador en polvo, durante 4 horas. En la preparación del catalizador, en el laboratorio, se debe tener la precaución de usar taponés de corcho en el tubo de combustión, pues al calentar a 300° C., se queman parcialmente y si fueran de hule se formarían compuestos de azufre que accionarían sobre el níquel.

Otras experiencias las hice usando un aparato de laboratorio, de capacidad de 500 grs., del sistema de agitación. Con este sistema se obtienen los mismos resultados, usando la misma cantidad de catalizador, en un lapso de 2½ horas.

Hay que hacer notar que los tiempos antes mencionados se refieren a la hidrogenación (reduciendo el índice de iodo a 30) del aceite de ajonjolí, en cambio, el aceite de hígado de tiburón, a pesar de tener casi el mismo grado de insaturación total que el de ajonjolí, requiere casi doble tiempo para obtener el mismo grado de hidrogenación.

**Factores que intervienen en el proceso de hidrogenación.** Se ha determinado que la velocidad de la hidrogenación depende de los siguientes factores: cantidad de catalizador, temperatura y presión.

Como consecuencia de la teoría de Taylor, de los catalizadores, es natural que, puesto que aumentan proporcionalmente el número de átomos activos de níquel con la cantidad de éste, aumente también proporcionalmente la velocidad de la reacción. En cuanto a la temperatura, comienza a verificarse sensiblemente la reacción a 90° C., aumentando la velocidad hasta 180° C., después de la cual vuelve a disminuir. Con la presión, la velocidad varía directamente a la raíz cuadrada de aquélla.

Otro factor muy importante en la velocidad de hidrogenación es la acidez del aceite.

De numerosos experimentos hechos para determinar la ac-

ción de los ácidos grasos en el curso de la hidrogenación, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1) Los ácidos grasos solos se hidrogenan más lentamente que las grasas neutras.

2) Cuando se trata de una mezcla de ácidos grasos y de glicéridos, la velocidad de hidrogenación de los ácidos aumenta considerablemente, en cambio, la de los glicéridos disminuye grandemente.

3) Que la velocidad de hidrogenación de los glicéridos se retarda fuertemente aun en presencia de ácidos saturados.

Muestras .....	A	B	C
Aceite de algodón (neutro) .....	75	50	25
Ácidos grasos .....	25	50	75

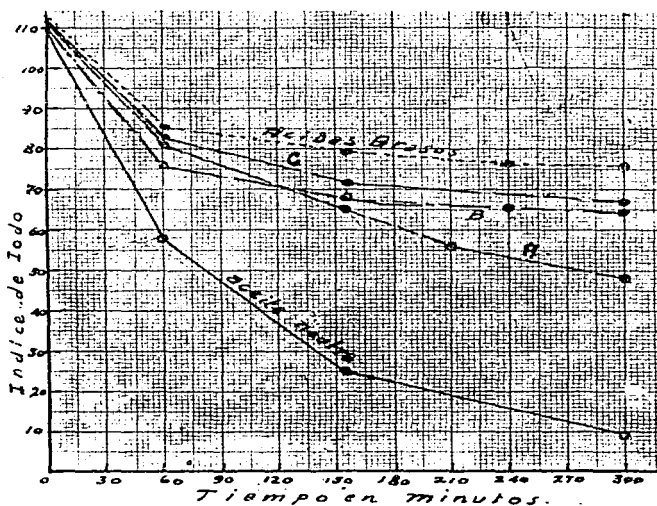


Fig. 3

La Fig. 3 corresponde a los resultados de una de las experiencias de las cuales se sacaron las anteriores conclusiones. Se

trataron a aceite de algodón y ácidos grasos del mismo, mezclados en diferentes proporciones, en las mismas condiciones de hidrogenación (1% de catalizador de níquel-polvo a 180° C.) y se fueron tomando muestras de las diferentes mezclas, de tiempo en tiempo, a las cuales se determinaba su índice de iodo, para conocer el grado de hidrogenación en cada una de ellas. Las mezclas estudiadas fueron las A, B y C.

Considerando el abatimiento del índice de iodo logrado en 300 minutos y el porcentaje de ácidos grasos, se obtiene la curva de la Fig. 4, en la cual se ve que los primeros 25% de ácidos grasos

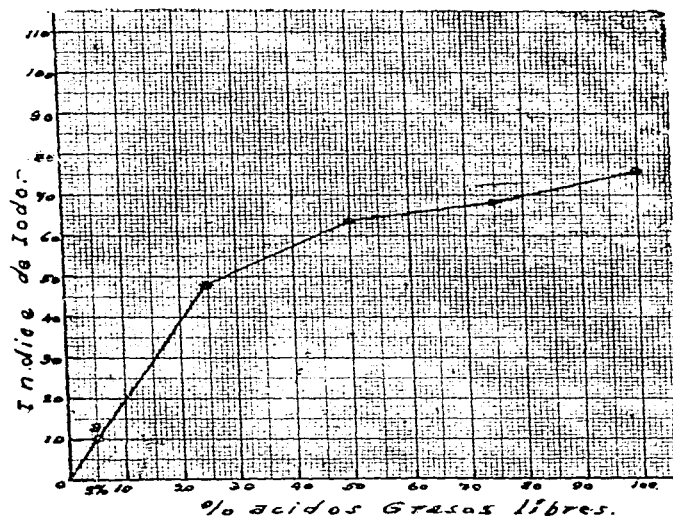


Fig. 4

disminuyen casi en un 50% la velocidad de la reacción. En el caso de la grasa de tiburón, rara vez se encuentran ácidos mayores de 5%; poniéndonos en este caso límite, tendríamos una dis-

minución de la velocidad, de un 10% aproximadamente. Estos resultados son de gran utilidad al tratar de hidrogenar a los aceites ácidos (que resultan de la recuperación, en el residuo jabonoso).

**Selección en el proceso de hidrogenación.** Se ha demostrado que, en la hidrogenación de los aceites, los glicéridos de los ácidos menos saturados son hidrogenados antes que comiencen a serlo los más saturados; por ejemplo, en una grasa en que haya glicéridos del ácido linólico y del ácido oleico, los primeros serán transformados, casi enteramente, en glicéridos de los ácidos oleico e iso-oleicos, antes de que se comiencen a formar glicéridos de ácidos saturados. Este efecto selectivo es incompleto, puesto que pequeñas cantidades de glicéridos de ácidos saturados se comienzan a formar tan pronto como la proporción de glicéridos del ácido linólico baja a menos de 10% del aceite. A este fenómeno se le llama "divergencia de la completa selección", y en el estudio que se ha hecho del mismo, se llegó a las siguientes conclusiones:

1) El valor de la divergencia máxima, D, que es aproximadamente constante para cada aceite hidrogenado a determinada temperatura, es mayor en la hidrogenación de aceites de alto índice de iodo y menor en los de bajo índice de iodo.

2) En la hidrogenación de los ácidos grasos libres la divergencia varía en sentido contrario que en el caso de los glicéridos con el índice de iodo.

3) Que para un aceite, dado el grado de selección, es una función lineal de la temperatura, siendo mayor la selección a mayor temperatura.

4) Que el grado de selección es función lineal de la proporción de dobles ligaduras existentes en la grasa.

En la hidrogenación de los aceites la tendencia debe ser obtener la mayor selección posible, con objeto de eliminar a los glicéridos de ácidos con más de una doble ligadura, los cuales son poco deseables, en virtud de, en el caso del aceite de tiburón, ser los causantes del olor. Por otro lado, los glicéridos, con una sola doble ligadura, son los componentes más apreciados de las grasas líquidas desde el punto de vista de la jabonería.

Entre los glicéridos con una doble ligadura se forman las iso-oleínas, las cuales son sólidas y hacen desmerecer el valor del producto resultante.

Estos isómeros del ácido oleico se forman por la hidrogenación de los ácidos linoleico y linólico. Últimamente se ha demostrado que las iso-oleínas también se forman al ser hidrogenada parcialmente la oleína a estearina, habiéndose identificado a los glicéridos del ácido eláidico (isómero geométrico, sólido, del ácido oleico ordinario) y del isómero 11:12.

La cantidad en que se formen estos isómeros depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de hidrogenación. Se ha encontrado que a mayor temperatura existe mayor tendencia a la formación de los isómeros.

Una de las grandes ventajas que se le atribuyen al proceso continuo de hidrogenación es la posibilidad de bajar la producción de iso-oleínas hasta un 10% mientras que con el procedimiento de catalizador en polvo se producen en proporciones que alcanzan hasta 40%.

Estos isómeros tienen propiedades que los hacen mucho menos apreciables en la fabricación de jabones que a la oleína. En efecto, las sales de sodio de los isómeros son poco solubles y sus soluciones de una tensión superficial mucho mayor que la de la sal de sodio del ácido oleico, lo cual se traduce, prácticamente, en la falta de poder detergente y de formación de espuma de los jabones.

Se ha encontrado que el punto de fusión de las grasas parcialmente hidrogenadas, depende de las condiciones de hidrogenación. Se pueden obtener, tratando a la misma grasa en diferentes condiciones, productos de igual índice de iodo y de diferentes puntos de fusión. Este fenómeno se debe a la divergencia de la selección durante la hidrogenación, en virtud de la cual se forman diversas proporciones de ácidos saturados, según las condiciones del proceso. Por otra parte, también influye la cantidad de iso-oleínas formadas en las condiciones de trabajo. Claro es que el producto resultante de la hidrogenación total de un aceite, cualesquiera que sean las condiciones en que se verifique, tendrá siempre el mismo punto de fusión.

La gráfica de la (Fig. 5) corresponde a la variación de los puntos de fusión y los índices de iodo de un aceite de algodón hidrogenado a varias temperaturas.

- a) Aceite hidrogenado a 140° C.
- b) .. .. .. 150° C.
- c) .. .. .. 160° C.
- d) .. .. .. 175° C.
- e) .. .. .. 180° C.



Fig. 5

Determinando los puntos de fusión en un índice de iodo de 67, al cual se determinó la divergencia de la selección, y relacionándolos con la temperatura de hidrogenación, tenemos la curva de la Fig. 6, en la cual se puede ver que entre 120° y 200°, es inversamente proporcional a la temperatura. Por otra parte, como ya vimos antes, la divergencia de la completa selección es también inversamente proporcional, entre los mismos límites, a la temperatura. Por consiguiente, el punto de fusión de una grasa de determinado índice de iodo es directamente proporcional a la divergencia de la completa selección habida durante la hidrogenación. La gráfica N° 7 relaciona los puntos de fusión de un aceite endurecido y la divergencia de la selección.

El aceite de tiburón hidrogenado por mí, habiendo sido abatido el índice de iodo a 30 (de 114 que era el original), tenía un punto de fusión de 48° C.

**Desodoración.** La grasa de tiburón sometida al tratamiento descrito posee un ligero olor, semejante al del sebo de res, y es perfectamente aplicable en la manufactura de jabones, sin em-

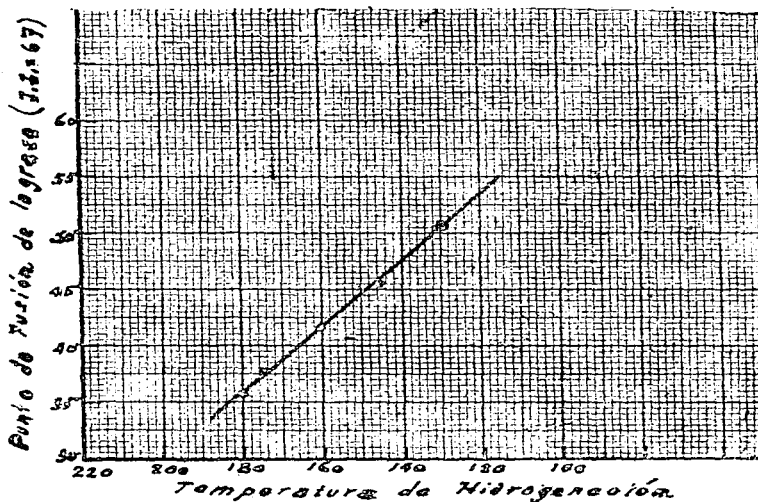


Fig. 6

bargo, en el extranjero se acostumbra desodorarla, casi totalmente, con el objeto de hacerla más estimada.

Después de haber sido hidrogenada y sometida al blanqueo final, la grasa es calentada en aparatos de fierro y por medio de vapor de alta presión, indirecto, a unos 180° C., haciéndose, mientras tanto, un fuerte vacío en el recipiente (usualmente 25 mms. de mercurio) por medio de una pequeña bomba. En seguida se hace pasar una corriente de vapor sobrecalentado

a 250° ó más, a través del aceite por medio de un tubo con pequeñas perforaciones, colocado en el fondo del recipiente. El vapor desprendido arrastra a los hidrocarburos y otras sustancias presentes en pequeñas cantidades de alto punto de ebullición (150° a 200°), las cuales poseen, generalmente, olores par-



Fig. 7

ticulares. Este vapor es condensado generalmente, por condensador de "calandria", lo cual mantiene el vacío del recipiente. El tiempo que dura esta operación es, por o regular, de unas 12 horas.



## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la experimentación efectuada con las muestras de los aceites de hígado de tiburón mencionadas, se llega a las siguientes conclusiones:

1) El aceite de hígado de tiburón sometido al tratamiento indicado es transformado en una grasa aplicable, como materia prima, en la industria jabonera.

2) El procedimiento de extracción de esta grasa en México es muy deficiente y, por lo tanto, es necesario hacer un estudio enaminado a mejorarlo, con el fin de tener una materia de refinación menos costosa.

3) Suponiendo trabajar con aceite de la calidad de las muestras, es conveniente su neutralización cuando la acidez exceda de 1% como operación primera. Esta se hace ventajosamente con carbonato de sodio.

4) La arcilla G. B. es la más adecuada para blanquear aceites de la calidad del experimentado. Siendo la cantidad indicada para tratar a este aceite de un 10%.

5) Dadas las grandes ventajas que reporta el procedimiento continuo, sería el más indicado para hidrogenar, industrialmente, al aceite de tiburón.

6) Suponiendo que el aceite de tiburón tiene un índice de iodo medio de 108 y que se abata a 25, necesitaríamos para hacerlo 101.3 m<sup>3</sup>, en las condiciones normales, de hidrógeno por tonelada de aceite. (En la práctica de la hidrogenación se ha encontrado que se requiere 1.22 m<sup>3</sup> de hidrógeno por cada por ciento de iodo que se baje y por tonelada métrica de grasa.)

7) Aunque no es necesaria la desodoración final del producto hidrogenado, sí es conveniente para elevar su valor.