

Tesis de Posgrado

Autoxidación de la oleína

Rella, Nelly

1943

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rella, Nelly. (1943). Autoxidación de la oleína. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0342_Rella.pdf

Cita tipo Chicago:

Rella, Nelly. "Autoxidación de la oleína". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0342_Rella.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Nelly Rella

CONICET

AUTOXIDACION DE LA OLEINA

Tesis presentada en la
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Buenos Aires

1943

Tesis

342

- AUTOXIDACIÓN DE LA OLEÍNA -

La oleína comercial es el líquido obtenido por prensado a baja temperatura de la mezcla de ácidos grasos originada en la saponificación de las grasas. Está constituida principalmente por ácido oleico, además de cantidades variables de ácidos palmítico y esteárico, grasa neutra, y en menor proporción, ácidos eláidico y linólico.

Se distinguen dos tipos de oleína: oleína de saponificación y oleína de destilación. La primera es oleína no destilada que procede directamente del desdoblamiento de las grasas, ya sea en autoclaves o por el proceso Twitchell. Es fuertemente coloreada y contiene aun cantidades bastantes grandes de ácidos grasos sólidos. Su riqueza en ácido graso libre varía entre 90 y 95 % y el contenido en grasa neutra entre 3 y 10 %. Se designan con los nombres de oleína simple, doble y triple, a las obtenidas respectivamente por primera, segunda y tercera presión en frío de los ácidos grasos. El contenido en ácido esteárico y palmítico decrece en el mismo orden.

La oleína de destilación es de color claro y su contenido en ácidos grasos libres es mayor, oscilando entre 93 y 98 %. La grasa neutra varía entre 2 y 3 %. El porcentaje de insaponificable, es también menor que en la oleína de saponificación. Generalmente contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos originados por descomposición de los ácidos grasos durante la destilación.

La oleína tiene amplia aplicación en la industria textil *como agente lubricante* durante los procesos de cardado e hilado. Cumplida su función, debe ser separada del hilo, ya que de otro modo dificultaría las operacion

OLEFINA.

2.-

nes ulteriores. La posición privilegiada que ocupa se debe precisamente al hecho de ser muy fácilmente saponificable convirtiéndose casi íntegramente en jabón en un baño amoniacal o de soda.

Los aceites minerales se utilizan también para el mismo objeto, pero presentan el inconveniente de no ser eliminados por completo mediante el lavado con un jabón común. Siendo perjudicial para ciertas telas la presencia de cantidades aun pequeñas de estos aceites, se ha ensayado el uso de disolventes. Estos producen, sin embargo, un tacto áspero y seco en los tejidos debido a que extraen, además, las grasas naturales que contienen. Por otra parte, este tratamiento encarece notablemente el proceso. Actualmente se ha mejorado el empleo de estos aceites, utilizándolos en mezclas con emulsificantes activos.

Las características del empleo de la olefina hacen deseable un porcentaje reducido de ácidos grasos fuertemente no saturados, ya que estos aumentan hasta tal punto la sensibilidad a la oxidación que puede producirse la inflamación de la fibra por contacto prolongado con el oxígeno del aire. Además de la composición, depende el calentamiento originado por la autoxidación de la superficie expuesta al aire y de la estructura y clase del material impregnado. El desarrollo de calor es mayor en materiales de seda que en los de lana y le siguen en orden decreciente algodón, yute y cáñamo.

Los ácidos grasos no saturados experimentan una autoxidación, formándose primeramente combinaciones inestables del tipo peróxido que por adición ulterior de oxígeno del aire pasan a productos inferiores de oxidación: aldehidos, ácidos y cetonas.

En esta reacción ejercen una influencia importante los ca-

talizadores, ya sea acelerándola o retardándola. La luz y las combinaciones metálicas, especialmente las de Co, Ni, Fe y Mn, actúan como grandes aceleradores de la oxidación, aunque en rigor la acción de la luz no puede considerarse como acción catalítica directa.

Los catalizadores negativos desempeñan un papel fundamental en la estabilización de las grasas y aceites. Entre ellos se encuentran combinaciones orgánicas de conocidas propiedades reductoras, como el pirogalol y la hidroquinona y otras como α y β naftol, fenol, difenilamina, resorcina, etc. En general puede decirse que sólo entran en consideración como antioxidenos sustancias con propiedades básicas o reductoras.

Las mismas combinaciones orgánicas, según la naturaleza del aceite o grasa y las condiciones de su empleo, aceleran o retardan la acción del oxígeno. Así, la hidroquinona ejerce una acción antioxidante fuerte sobre el ácido oleico, mientras el β naftol es casi indiferente, el fenol ejerce una acción débil y el ácido salicílico y las combinaciones de Fe actúan como fuertes aceleradores.

Estos resultados no pueden aplicarse al aceite de lino sobre el cual la hidroquinona no ejerce acción retardadora alguna. En cambio el α naftol principalmente, y además el β naftol y la difenilamina se comportan como buenos antioxidantes.

El fenol, agregado en pequeñas cantidades a ciertas grasas y aceites vegetales retarda la autoxidación, pero sobrepasando una determinada concentración, la acelera.

Por otra parte, se presenta la dificultad de medir la cantidad de oxígeno incorporado.

La variación de los índices comunes así como el aumento de peso no proporcionan siempre una idea clara, ya que pueden deberse a otros procesos no relacionados con la autooxidación.

Hemos visto los efectos que esta reacción tiene en la oleína textil y los inconvenientes que presenta.

El análisis químico corriente de la oleína no puede dar una idea sobre la sensibilidad a la oxidación. En general se efectúan las siguientes determinaciones:

Acidos grasos totales

Índice de saponificación

Índice de yodo

Grasa neutra

Insaponificable

Título.

En los últimos tiempos la rodanometría, o determinación del índice ^{de}tiocianógeno, aportó datos interesantes.

El índice de tiocianógeno se define como la cantidad de tiocianato, expresada en cantidad equivalente de yodo, capaz de combinarse a 100 gr. de grasa. El tiocianato reacciona con una de dos dobles ligaduras, por ejemplo, en el ácido linólico.

La diferencia entre el índice de tiocianógeno y el índice de yodo da una medida del porcentaje relativo de ácido linólico. Cuanto mayor es la discrepancia entre ambos índices, mayor es el contenido en este ácido.

Aun en posesión de estos datos no podemos emitir un juicio sobre la inflexibilidad de una oleína ya que la oxidación que conduce

a ella puede ser catalizada en sentido positivo o negativo.

Mackey publicó en 1896 en el Journal of Chem. Ind. un método para medir el grado de calentamiento de los materiales impregnados con algunos aceites. El "Mackey's cloth oil tester" consiste en un baño de María cilíndrico de Cu, con un cilindro de tela metálica, dispuesto en forma de evitar el contacto con el vapor de agua, donde se coloca una determinada cantidad de algodón impregnado con el material en ensayo. Se efectúan lecturas de la temperatura que alcanza el algodón en un tiempo determinado, manteniendo el agua del baño a la ebullición. La temperatura no puede pasar los 100° en un intervalo de 1 hora, y los 105° en 1,30 hora, ni elevarse más después de este tiempo. La tabla siguiente, original de Mackey, muestra algunos de los resultados obtenidos (3).

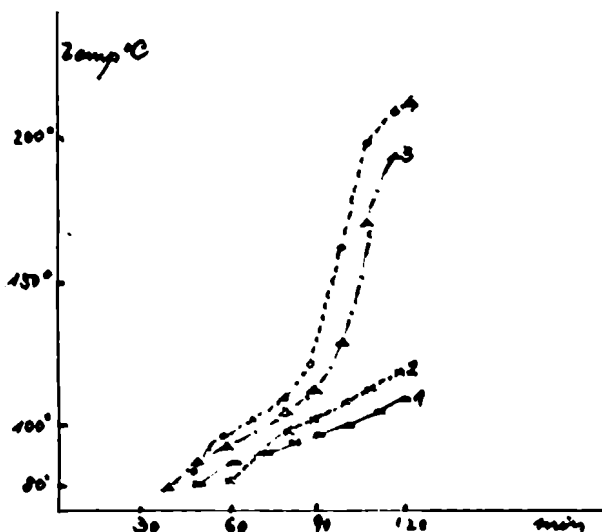
ACEITE	Temp. en una hora	Temp. en 1,15 hs.	Temp. en 1,30 hs.	MAXIMO
Aceite de algodón	121°	242°	282°	284° en 1,15 hs.
íd.	125°	242°	-	272° " 1,15 "
"	128°	212°	225°	225° " 1,30 "
"	124°	210°	-	248° " 1,35 "
"	116°	192°	200°	200° " 1,30 "
"	118°	191°	202°	202° " 1,30 "
"	117°	190°	194°	194° " 1,30 "
"	112°	177°	204°	211° " 1,45 "
Oleína blanca australiana.	103°	115°	191°	231° " 1,45 "
Acido oleico (con 1 % de grasa libre).	98°	102°	104°	241° " 3,25 "
Oleína.	98°	101°	102°	110° " 2,08 "
Oleína 97 %.	98°	100°	102°	172° " 3,15 "
Oleína belga.	98°	99°	100°	173° " 3,16 "
Acido oleico (neutral).	98°	100°	101°	235° " 5,15 "
Idem.	97°	-	101°	235° " 4,30 "
Idem.	97°	100°	101°	228° " 4,55 "

Por medio de este aparato se efectuaron estudios sobre la acción catalítica de los metales en la autoxidación. Mackey y Fahrion buscaron una relación entre esta actividad y el peso atómico de los metales, pero sin resultado. Establecieron la siguiente serie de metales, ordenados según su actividad decreciente:

Co (III), Mn, Ni, Ce, Pb, Co, Fe, U, Na, Bi, Ag, Zn, Th, Hg, Al.

Meister (Farben Ztg. 1909-10) estudió la acción de 17 metales distintos: Mn, Pb, Zn, Ca, Co, Fe, Sr, Cd, Ni, Al, Mg, Ba, Sn, Cr, Hg, Bi, y encontró que todos ellos actúan con mayor o menor grado como catalizadores positivos.

Kaufmann y Fiedler, de la Universidad de Münster, estudiaron basándose en el ensayo de Mackey y los datos del análisis rodanométrico, la influencia de algunos jabones metálicos (estearatos de Fe y Ni) y de algunos autoxidantes sobre la sensibilidad a la oxidación. Los resultados obtenidos con ácido oleico puro pueden verse en la fig. 1.



- 1) Acido oleico puro.
- 2) " " más 0,1 % estearato de Ni.
- 3) " " " 1 " " " "
- 4) " " " 0,1 " " " Fe.

De acuerdo con los resultados obtenidos por estos autores, la sensibilidad a la oxidación de una oleína puede por lo tanto deberse a su contenido elevado en ácidos grasos fuertemente no saturados o a la presencia de catalizadores positivos.

En el primer caso existe la posibilidad de reducirle: a) por agregado de antioxidantes (β naftol, piridina u otros ya mencionados); b) por aumento del contenido en insaponificación, que también ejerce una acción protectora.

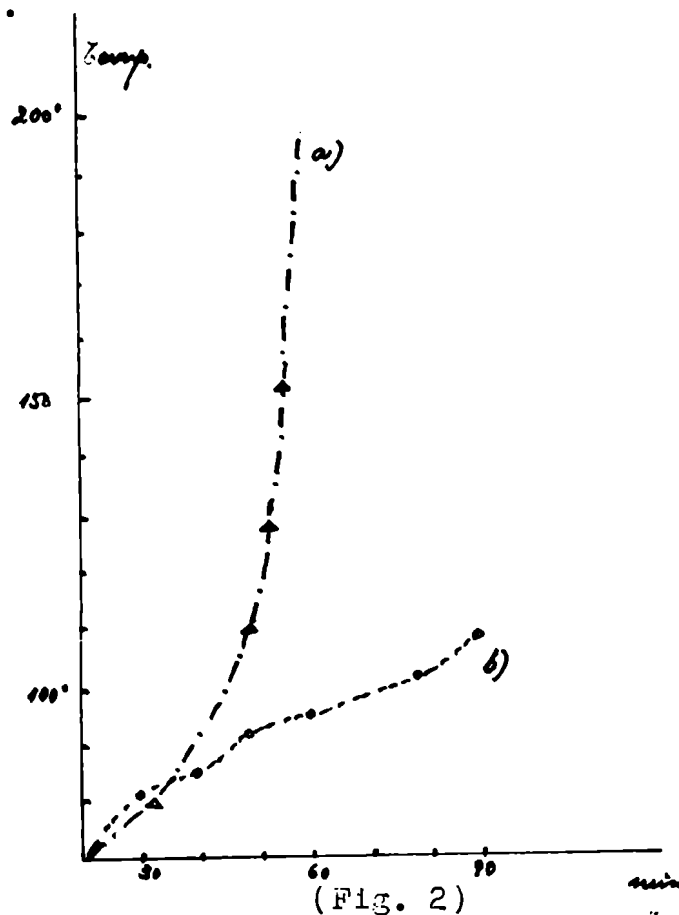
Ultimamente se han ensayado como antioxidantes combinaciones de Su solubles en aceites (estearato, oleato y benzoato de Su). Según datos publicados por C.H. Tuphohne (Text. Colorist, febrero 1938), 0,1 % de Su en forma de alguna de estas combinaciones alarga el período de inducción y reduce la velocidad de una reacción ya comenzada. 0,01 % no produciría efecto.. Se establecen como ventajas la de su no toxicidad y el no producir manchas en los tejidos, como ocurre con la hidroquinona, pirogalol, etc.

El caso más frecuente en las oleínas comerciales es la presencia de jabones de Fe. Su formación resulta fácil, debido a los ácidos grasos libres que atacan rápidamente los recipientes de hierro. La fig. 2 representa las curvas de temperatura de una oleína sudamericana antes y después de eliminar el Fe. (6).

Esta eliminación es difícil de realizar en forma cuantitativa, por lo cual la determinación previa y ulterior del ensayo de Mackey no es un método práctico.

El ensayo de Mackey no puede decidir, por lo tanto, cuál es la causa de la sensibilidad a la oxidación. Tendrá únicamente el

valor práctico de decidir si la oleína en ensayo es o no apropiada para fines textiles.



- a) Antes de la eliminación del Fe.
 b) Después " " " "

Kaufmann y Fiedler, combinando los datos del análisis rotométrico y el ensayo de Mackey, estudiaron hasta qué discrepancia entre los índices de yodo y de tiocianógeno es el ensayo de Mackey aun negativo. La tabla siguiente reproduce los resultados obtenidos.

VARIACION DE LA DIFERENCIA ENTRE INDICES DE IODO Y TIOCIANOGENO POR AGREGADO DE ACIDOS GRASOS NO SATURADOS.

MATERIAL	Indice de yodo	Indice de Tiocianóg.	Discrepancia.
Ac. oleico puro.	84,8	78,9	5,9
" " más 1 % ac. grasos maíz	89,7	79,3	10,4
" " " 5 " " " "	91,5	79,1	12,4
" " " 10 " " " "	95,2	78,4	16,8
" " " 20 " " " "	102,1	77,0	25,1
Ac. grasos maíz.	116,4	68,5	47,9

RELACION ENTRE LA DISCREPANCIA ENTRE AMBOS INDICES Y EL ENSAYO DE MACKEY

MATERIAL	E.M.	Indice de yodo	Ind. de Tiocia.	Discrepancia
Ac. oleico	-	84,8	78,9	5,9
" " más 5% ác. grasos no saturados.	pos	98,7	82,6	16,1
" " " 10% " grasos no saturados.	pos.	105,6	83,3	21,8
" " " 1% naftol.	-	84,9	79,8	5,1
" " " 5% ác. no saturados	-	98,9	82,9	16,0
" " " 1% naftol.	-	98,9	82,9	16,0
" " " 0,1 % estearato de Ni.	-	84,5	79,0	5,5
" " " 1 % estearato de Ni.	pos	84,7	79,4	5,3
" " " 0,1% estearato de Fe.	pos.	84,8	79,5	5,3

Por lo tanto, si a pesar de ser pequeña la discrepancia entre los índices de yodo y de tiocianógeno es el ensayo de Mackey positivo, se deducirá la presencia de jabones metálicos. En el caso opuesto, es decir, gran discrepancia entre los índices y ensayo de Mackey negativo, se deducirá la presencia de antioxidantes.

- PARTE EXPERIMENTAL -

Las muestras ensayadas son de oleína de saponificación de los tres tipos: simple, doble y triple. En cada una de ellas se determinaron los ácidos grasos totales, el índice de yodo y el contenido en Fe.

ACIDOS GRASOS TOTALES - 2 gr. de oleína se disuelven en 50 ml. aproximadamente de alcohol neutro, en caliente, y se titulan con NaOH ^N/2 en presencia de fenolftaleína. El número de ml. gastados, multiplicado por el factor 7,05 da directamente el porcentaje de ácidos grasos.

Oleína simple:	91,65	%	ácidos	grasos	totales
"	doble:	92,35	"	"	"
"	triple:	93,50	"	"	"

INDICE DE YODO - Se determinó por el método de Hübl. 0,5 gr. de oleína se disuelven en 20 ml. de CHCl₃, en erlenmeyer de tapa esmerilada, y se añaden 40 ml. de solución de yodo y Cl₂Hg (solución de Hübl). Se dejan en contacto 6 horas ambas soluciones, en la oscuridad, y se titula luego el yodo restante con S₂O₃Na₂ ^N/10, en presencia de ioduro de potasio y usando engrudo de almidón como indicador. El número de ml. de S₂O₃Na₂ gastados, deducidos del ensayo en blanco y multiplicados por 0,01269 dan los gramos de yodo absorbidos por la muestra.

Oleína simple:	73,57	
"	doble:	77,04
"	triple:	79,27.

CONTENIDO EN Fe - Fué determinado por incineración y pesa de como Fe₂O₃.

Oleína simple: 0,060 % en Fe.
 " doble: 0,054 " " "
 " triple: 0,068 " " "

ENSAYO DE MACKEY - El aparato utilizado, representado en la fig. 3, consta de un baño de María cilíndrico de chapa de Cu, con una tapa provista de dos tubos A y B para la circulación del aire y un orificio central para introducir el termómetro. Esta tapa ajusta mediante un anillo de amianto para impedir la entrada de vapor de agua del baño. En C se coloca el cilindro D de tela metálica de bronce estañada, de base cónica.

El método seguido es el siguiente: se pesan 7 gr. de algodón hidrófilo común y se impregnan con 14 gr. de la oleína en ensayo. Es importante que la repartición de la oleína sobre las fibras sea lo más uniforme posible. Se coloca el algodón en el cilindro D, abriendo los copos para asegurar un buen contacto con el bulbo del termómetro.

El agua del baño se lleva a ebullición, que se mantiene por espacio de una hora y media haciendo lecturas de la temperatura cada 5 minutos.

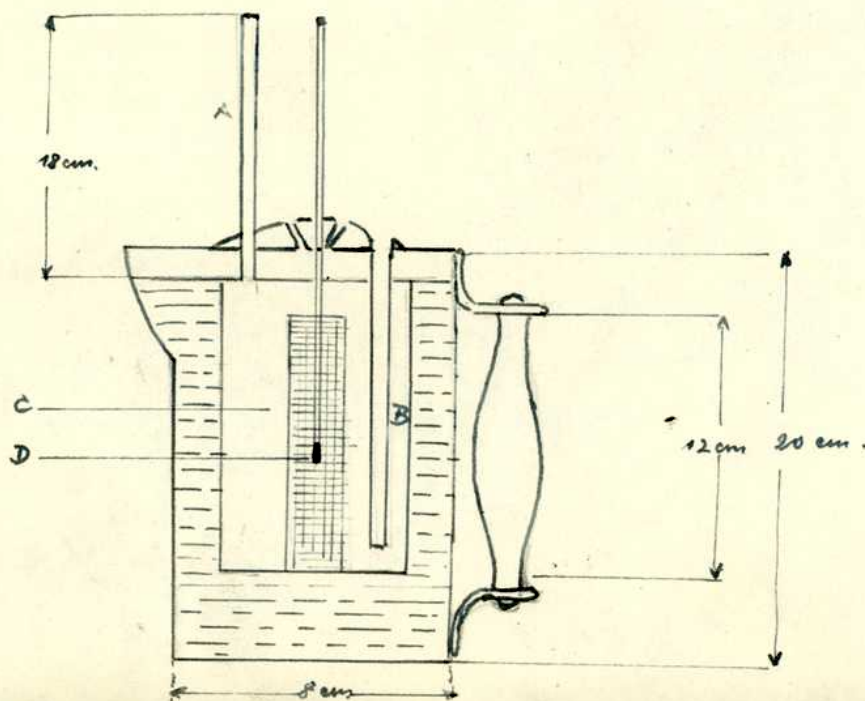


Fig. 3.

Muestra	Temp. en 1 hora.	Temp. en 1,30 hs.	Temp. en 2 horas	Máximo
Oleína simple	114°	186°	-	187° en 1,20 hs.
" doble	118°	185°	-	187° ⁵ en 1,18 "
" triple	114°	183°	-	186° en 1,25 hs.

La elevación de temperatura es claramente atribuible a la presencia de Fe, que cataliza fuertemente la reacción de autoxidación. El contenido de ácidos grasos fuertemente no saturado, es normal en las oleínas ensayadas, según los datos de índice de yodo.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN ACIDOS GRASOS FUERTEMENTE NO SATURADOS.

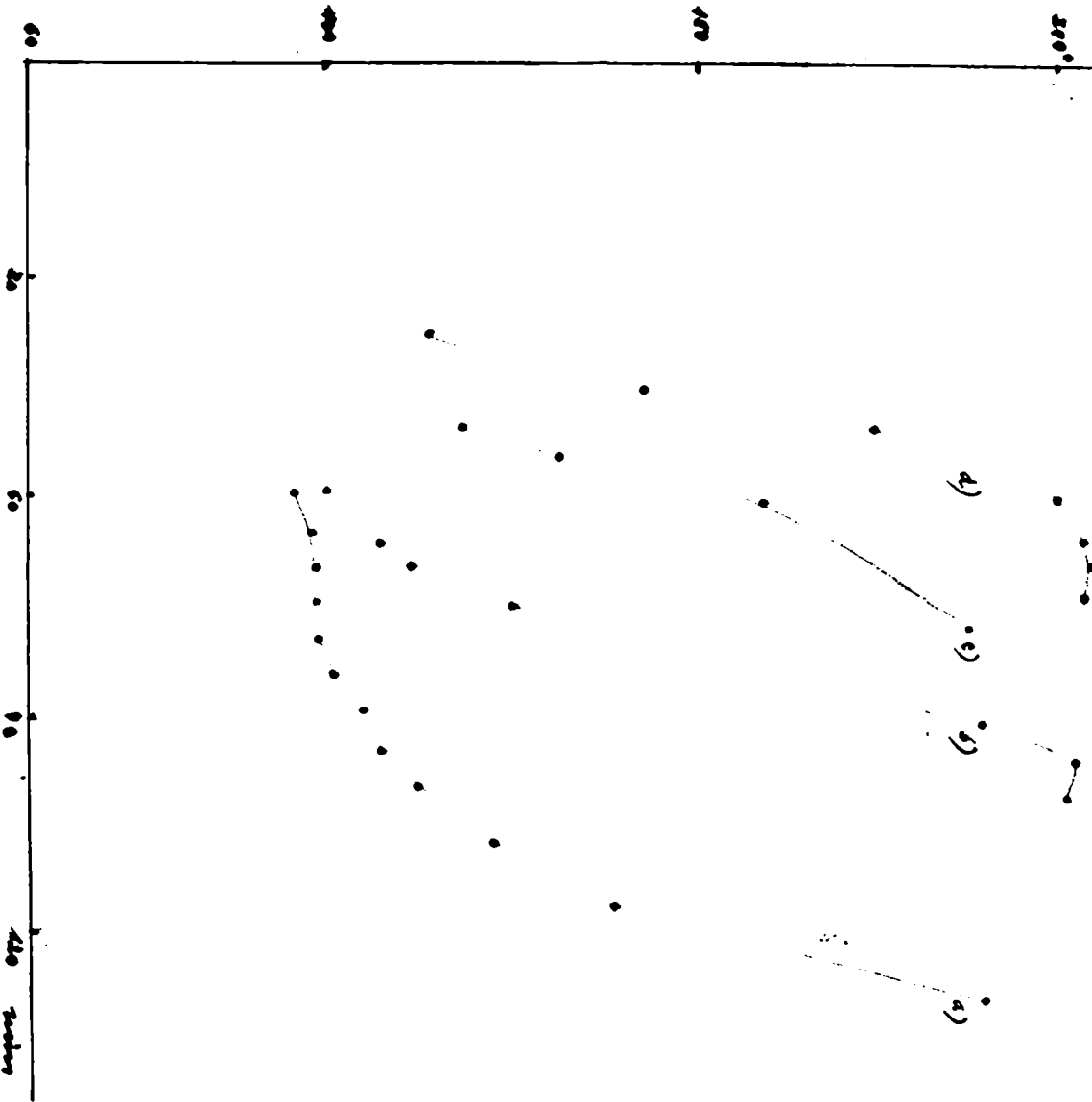
Se realizaron ensayos con ácido oleico puro y ácido oleico con ácidos grasos de aceite de lino en cantidades crecientes.

El aceite de lino contiene de 10 a 15 % de glicéridos de ácidos grasos sólidos (ácidos esteárico, palmítico y mirístico) y 85 a 90 % de glicéridos de ácidos grasos líquidos. Estos últimos tienen la siguiente composición:

Acido oleico	5 %
" linólico	15 "
" linoléico	15 "
" isolinolénico	65 "

Los ácidos grasos de aceite de lino fueron preparados en la siguiente forma: 50 gr. de aceite de lino se saponificaron con 100 ml. de glicerina cáustica (KOH 25 % en glicerina). El jabón obtenido se disolvió en agua y acidificó con SO_4H_2 1:4. (indicador, metil-orange). Los ácidos grasos separados se lavaron varias veces con agua destilada, separada cada vez por sifonación, hasta liberarlos de

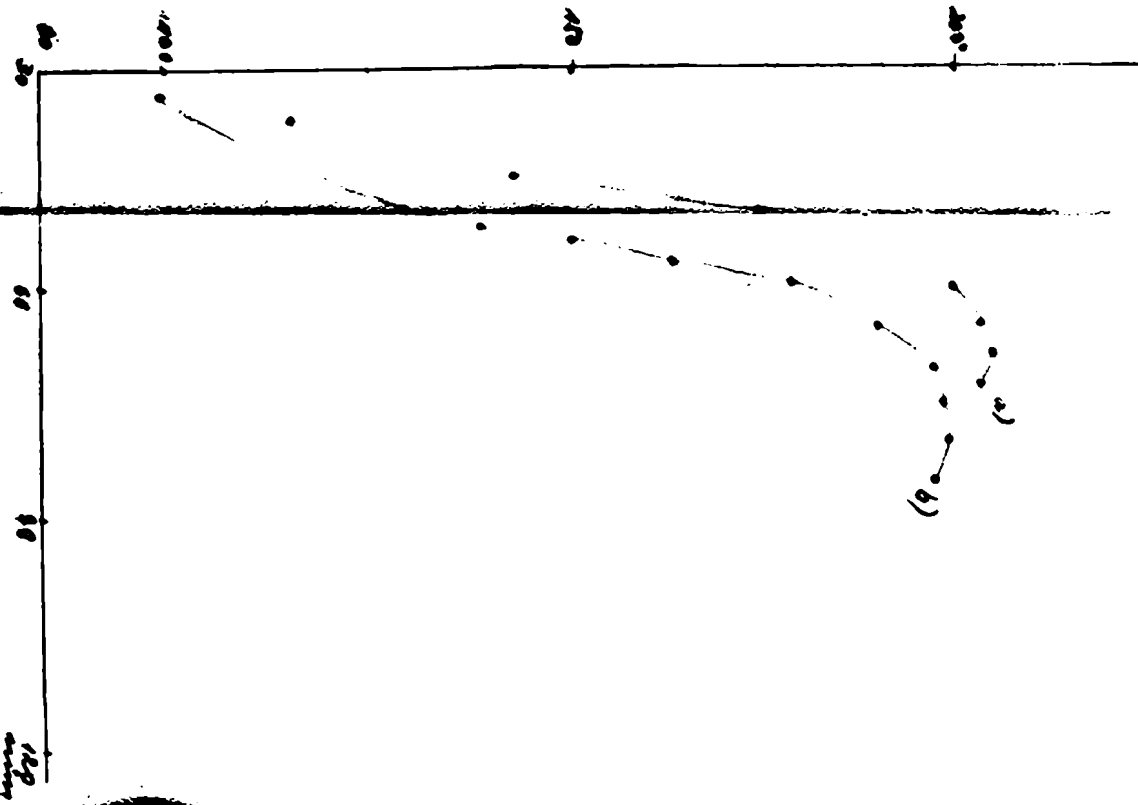
Bump 'C.



- a) acido oleico puro
- b) ac. oleico + 5% ac. glicerico anidro de linio
- c) " " + 10% " " " " " "
- d) " " + 15% " " " " " "

(graf. 1)

Bump 'C.



- a) ac. oleico + 15% ac. glicerico anidro de linio
- b) " " " " " " " " " "

+ 0.1 % Sn

(graf. 2)

ácido.

Los resultados del ensayo de Mackey con mezclas conteniendo 5, 10 y 15 % de ácidos grasos de lino, pueden verse en el gráfico 1.

ACCION ANTIOXIDANTE DE LAS SALES DE Sn SOLUBLES EN ACEITES - Según publicaciones ya citadas, han sido ensayadas combinaciones de Su como antioxidantes, con ciertas ventajas. Se ha tratado aquí de comprobar dicha acción sobre un ácido oleico conteniendo un 15 % de ácidos grasos de lino.

La combinación estudiada fué el oleato de Su, preparado en la forma siguiente: 100 gr. de jabón de oleína se disolvieron en 500 ml. de agua. 25 gr. de Cl_2Su se disolvieron en 400 ml. La temperatura de ambas soluciones se mantuvo entre 69-70°C. La solución de Cl_2Su se vertió sobre la anterior agitando. El oleato de Su precipita en forma de una masa blanca pastosa, difícilmente filtrable, que incluye mucha agua. Por secado y fusión da una masa pardo-clara, no pulverizable.

ENSAYO DE MACKEY

	Temp. en 1 hora	Temp. en 1,30 hs.	Máximo
Acido oleico más 15 % ácidos grasos ácido de lino.	200°	-	205° en 1h8min.
Id. más 0,1 % de Su co mo oleato.	179°	190°	200° " 1"20 "

Como puede apreciarse más claramente en las curvas de temperatura, la acción antioxidante si bien existe, no es acentuada y no puede compararse con la de las combinaciones orgánicas ya mencionadas (β naftol, hidroquinona, etc.).

El método no es de todos modos aplicable a las oleínas en sayadas, ya que contienen un catalizador positivo más fuerte, el Fe. Su presencia en oleínas de saponificación es difícilmente evitable.

Aun en las de destilación puede provenir de los recipientes usados para envasarla. Será conveniente por lo tanto usar recipientes estañados, recubiertos interiormente de una capa de resina sintética, o de madera.

CONCLUSIONES

Se ha aplicado el ensayo de Mackey al examen de las oleínas textiles, estableciendo que la elevación anormal de temperatura se debe en las oleínas estudiadas a la presencia de Fe que actúa catalíticamente.

Se han repetido ensayos que comprueban la influencia que ejerce el contenido de ácidos grasos fuertemente no saturados.

Se ha comprobado la acción catalítica negativa del oleato de estaño.

Como medio de reducir la autoxidación en oleína textiles, se aconseja evitar la incorporación de metales durante el proceso de fabricación. En el caso en que se deba a un porcentaje elevado en ácidos grasos fuertemente no saturados, pueden emplearse catalizadores negativos.

16

FCFN-BA
- BIBLIOGRAFIA -

- (1) Allen's Commercial organic analysis. Vol. II.
- (2) Scott - Standard methods of chemical analysis.
- (3) F. Erban - Die Anwendung von Fettsstoffen in der Textil-
industrie.
- (4) H.J. Henk - Seifensieder Zeitung, 64-942 (1937).
- (5) Kaufmann y Fiedler. Fette und Seifen. Abril 1939.
- (6) Kehren - Fette und Seifen. Febrero 1938.
- (7) Ubbelohde's Handbuch des Öle und Fette. Tomo IV.
- (8) Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten.
- (9) Ubbelohde y Goldschmidt. Handbuch der Öle und Fette.
- (10) Ullmann. Enciclopedia de Química Industrial.

--- oOo ---