

Tesis de Posgrado

Hidrogenación de aceite de maní

Leiguarda, Alberto

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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:

Leiguarda, Alberto. (1946). Hidrogenación de aceite de maní. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0407_Leiguarda.pdf

Cita tipo Chicago:

Leiguarda, Alberto. "Hidrogenación de aceite de maní". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0407_Leiguarda.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

HIDROGENACION DE ACEITE DE MANI

Tesis presentada por

ALBERTO LEIGUARDA

Para optar el título de Doctor en Química

- o -

1 9 4 6

Mi mayor reconocimiento al Dr. Pedro Cattaneo por su incomparable dirección.

Al Dr. Venancio Deulofeu (Cátedra de Química Orgánica de las carreras de Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales, F. C. E. P. y N.), por haberme facilitado los elementos necesarios para la hidrogenación y al Dr. Ricardo Mastropaolo por la sugerencia del tema, mi sincero agradecimiento.

A la Dra. Germaine Karman y al señor Ildefonso Alvarez, mi gratitud por la colaboración prestada en la realización de la presente tesis.

Alberto Riguarda
Cattaneo

DOCUMENTACION BIBLIOGRAFICA

HIDROGENACION DE GRASAS EN GENERAL

La hidrogenacion de aceites y grasas consiste en el endurecimiento de los mismos por saturación con hidrógeno de sus dobles enlaces. (1 a 6)

En toda hidrogenación se pueden considerar varias etapas. En la primera de ellas se agrupan los procesos de producción de hidrógeno, refinación del aceite, preparación del catalizador y reducción del catalizador.

En la segunda ocurre la hidrogenación propiamente dicha. Y por último, en la tercera, se lleva a cabo la refrigeración, separación del catalizador y el aceite, refinación y desodorización de los productos obtenidos.

En los métodos de hidrogenación deben distinguirse aquellos en que el aceite es endurecido en baños con sistemas de agitación o circulación, de los que el endurecimiento se produce continuamente.

En los sistemas de agitación (Normann) el hidrógeno es admitido por la parte inferior del recipiente, que es de forma cilíndrica, el calor es suministrado por una camisa de vapor externa o por un serpentín interno. La agitación se efectúa por medio de un eje vertical con paletas horizontales y debe ser tan profunda como sea posible para facilitar una rápida remoción de las partí-

culas de líquido en la superficie de las partículas sólidas y también para mantener a estas uniformemente distribuidas en la masa del líquido.

La presión usual de hidrógeno es de 2 a 5 atmósferas, la temperatura de 120° a 200° C., siendo la óptima 170° - 180° C. y la concentración del catalizador, expresado en níquel metálico de 0,1 a 1 %.

Como la reacción de hidrogenación es fuertemente exotérmica a menudo es necesario detener el suministro de calor y hasta, a veces, es preciso el pasaje de agua fría.

Los sistemas de circulación (Wilbuschewitsch) también constan de una célula cilíndrica pero más ancha en proporción a su altura que las usadas en los sistemas de agitación.

En este proceso el hidrógeno no pasa a través del aceite sino que forma una atmósfera sobre él, ocupando el tercio superior del recipiente. Durante la hidrogenación el aceite y el catalizador son bombeados desde la superficie y arrojados en fina lluvia mediante un pulverizador hacia la atmósfera de hidrógeno.

La presión de hidrógeno usada aquí es de 10 a 12 atmósferas, la temperatura abarca los límites citados para los otros sistemas y la concentración del catalizador oscila entre 0,1 y 0,3% expresado en níquel metálico. La carga debe circular completamente de 10 a 20 veces por hora.

Por último, otro medio de hidrogenación empleado es el continuo o de Bolton y Lush.

En este sistema el catalizador está formado por virutas, torneaduras o lana de níquel, encerradas en una especie de

canasto o esqueleto, también de níquel, que está fijo a un tubo vertical de acero, el cual es calentado eléctricamente.

El esqueleto es cambiabile y como el catalizador en estas condiciones tiene poco poder catalítico, se lo activa ya sea por inmersión del níquel como ánodo en una solución diluida de carbonato de sodio o por inmersión en una solución diluida de hipoclorito.

El aceite penetra por la parte superior del aparato y se pone en contacto con el catalizador, allí se encuentra con el hidrógeno, que viene en contracorriente desde la parte inferior.

Durante la hidrogenación, el aceite se calienta solamente durante 10 o 15 minutos. El exceso de hidrógeno es colectado en la tapa y puede hacérsele recircular. La grasa hidrogenada se retira del fondo por medio de una llave especial.

CATALIZADORES

Los metales que se emplean como catalizadores en la hidrogenación son muchos y muy variados, pero, sin duda, el más usado es el níquel en distintos tipos.

Se lo emplea como sulfato de níquel o formiato de níquel sobre un soporte que puede ser: piedra pómez, tierra fuller, kieselguhr, etc. y ulterior reducción completa con hidrógeno. También suele usársele como aleación de níquel, es el caso del níquel de Raney, a la cual puede agregársele un soporte o bien directamente.

Otros metales que sirven para el mismo fin son: el

platino, paladio, cobalto, cobre, etc. Hay tambien catalizadores compuestos por dos o mas metales.

Ueno, Inagaki y Misaki (7) emplearon Ni-Cu combinados en varias proporciones, Frazer y Jackson (8) usaron níquel-óxido de cromo y Ueno, Tazumi y Kugo (9) llevaron a cabo hidrogenaciones con catalizadores compuestos por cuatro elementos, dos de ellos, eran en todos los casos níquel y cobre en diversas proporciones y los otros dos metales eran: Co-Mg, Co-Ca, Co-Zn, Co-Pb, Co-V, Mn-Mg, Mn-Ca, Mn-Zn, Mn-Pb y Mn-V.

HIDROGENACION DE ACEITE DE MANI

En 1932 Watermann, Van Dyk y Van Vlodrop (10) hidrogenaron aceite de mani bajo distintas condiciones y siguiendo diferentes métodos. Partieron de un aceite de índice de iodo 82,7 y 19,6 % de ácidos grasos saturados.

Mediante el método de Normann, hidrogenando durante un tiempo que varió entre 22 y 44 minutos y manteniendo la temperatura alrededor de 180° C (165° a 180°C) obtuvieron productos en que el índice de iodo bajó hasta 58 y el porcentaje de ácidos saturados subió a 29. Trabajaron sobre 200 gr. de aceite y 6 gr. de níquel en kieselguhr.

Por el método de Wilbuschewitsch, sobre 800 gr. de aceite y 24 gr. de níquel en kieselguhr obtuvieron índices de iodo que oscilaron entre 77 y 66, según el tiempo de hidrogenación (48 a 85 minutos) y la temperatura (172° a 184° C). El porcentaje de ácidos saturados varió entre 26 y 28.

Por endurecimiento a temperatura ambiente, de 10-12

gr. de aceite y 5 gr. de catalizador, en solución de éter de petróleo, el índice de iodo disminuyó hasta 44.

En este caso el catalizador usado fué platino en carbón activado (10% de platino en peso). El tiempo de hidrogenación varió entre 15 y 180 minutos. Sólo se consigna un dato de la cantidad de ácidos grasos saturados y es 27%.

Por último, realizaron varias hidrogenaciones a alta presión (120 a 150 kg/cm²) con 4% de níquel en kieselguhr, trabajando entre 30° y 55° C y obtuvieron productos de hasta 38% de ácido saturado y 57,3 índice de iodo.

Observaron que siguiendo el método de Wilbuschewitsch y el mayor grado aún el de Normann, ocurría preferentemente la transformación de glicéridos de ácido linoleico a glicéridos de ácido oléico o sus isómeros.

En ese mismo año Watermann y Zaajier (11) llevaron a cabo varias hidrogenaciones de aceite de maní. Partieron de un aceite de índice de iodo 88,6 y mediante hidrogenaciones en base al método de Normann obtuvieron aceite de hasta 71,8 de índice de iodo, y en base al método de Wilbuschewitsch llegaron a productos de 21,3 de índice de iodo. El tiempo de duración de los distintos ensayos varió entre 3 y 37 minutos.

Hilditch, Ichaporía y Jaspersen (12) en 1938 hidrogenaron aceites de maní y sésamo por los procesos de agitación y continuo. Lo hicieron a 170° - 180°C y usaron como catalizador níquel en kieselguhr (10 gr. conteniendo cerca de 1 gr. de níquel metálico libre). Observaron que, a un índice de iodo prácticamente igual de

las grasas endurecidas, fué mayor la proporción de glicéridos completamente saturados en los productos obtenidos por el proceso continuo que por el proceso de agitación.

Confirmaron, asimismo, las observaciones de Lush de que los productos del proceso continuo contenían menos ácido iso-oléico que las correspondientes grasas del proceso de agitación y que la hidrogenación de los glicéridos linoléicos era menos selectiva. Las explicaciones que dieron a estas diferencias fueron: que en el proceso de agitación las capas de aceite en la superficie del catalizador son constantemente movidas y renovadas, en cambio, en el continuo el aceite desciende en delgadas membranas, por la acción de la gravedad, por la superficie del catalizador estacionario. Hay, por esto, mayor oportunidad para que una molécula triglicérida que haya alcanzado dicha superficie no pueda escapar hasta que hayan sido completadas todas las etapas de la hidrogenación.

A continuación se detalla una comparación entre los productos obtenidos por ambos procesos.

| | Agit | Cont | Agit | Cont | Agit | Cont |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Índice de iodo de la grasa | 71,0 | 76,0 | 51,0 | 56,6 | 39,5 | 39,3 |
| Comp. ácidos en la grasa total: | | | | | | |
| Estéarico (% en peso) | 5,6 | 9,6 | 25,7 | 24,2 | 39,1 | 40,8 |
| Palmitico (% en peso) | 2,9 | 12,8 | -- | 4,8 | -- | 1,5 |
| Glicéridos totalm. sat. (% peso) | 0,6 | 4,6 | 6,1 | 14,7 | 15,7 | 30,9 |
| Comp. ácidos en glicéridos saturados | | | | | | |
| Nó C ₁₈ (% en peso) | -- | -- | 39,0 | 16,5 | 35,2 | 13,7 |
| Estéarico (% en peso) | -- | -- | 61,0 | 83,5 | 64,8 | 86,3 |

Escourrou (13) en 1938 realizó varias hidrogenaciones a presión reducida sobre aceite de maní. Utilizó como catalizador níquel de Raney montado sobre piedra pómez.

1) Pasaje bajo presión de 55 mm de Hg y 350° C. En estas condiciones, debido a la elevada temperatura el aceite sufrió alteraciones. Observó a la salida del tubo nubes blancas. El producto condensado presentaba un color amarillento castaño y olor característico parecido al de la oleína. Trabajando a ese mismo vacío y a 300° C aún persistían las nubes blancas, índice de descomposición.

2) Pasaje bajo presión de 50 mm de Hg y 220° C. Hubo una pequeña alteración y todos los productos condensados presentaron una fluorescencia muy notable.

3) Pasaje bajo presión de 35 mm de Hg y 180° - 190°C. Los cambios que sufrió el aceite no fueron revelados por el refractómetro pero sí por el índice de iodo que descendió de 88 a 72, permaneciendo en ese cifra a pesar de los repetidos pasajes sobre el catalizador. El índice de tiocianógeno se mantuvo prácticamente constante (71 y 70,3 antes y después de la hidrogenación respectivamente).

Esto indicó que la hidrogenación era selectiva en esas condiciones, fijándose el hidrógeno sólo en la segunda doble ligadura del ácido linoléico.

Al año siguiente el mismo Escourrou (14) hizo otra serie de ensayos de hidrogenación de aceite de maní y de sus ácidos grasos. El catalizador usado fue níquel de Raney en suspensión.

1) A presión reducida y 180°C

| Presión mm de Hg | Duración horas | Índice de iodo | Ácidos sólidos gr % |
|---------------------|-------------------|----------------|------------------------|
| -- | 0 | 88 | 13,8 |
| 15 | 12 | 80,4 | -- |
| 35 | 16 | 76,9 | -- |
| 45 | 19,30 | 71,6 | 22,7 |
| 50 | 27,30 | 62,3 | 55,2 |

2) A presión ordinaria y 180°C

| Presión mm de Hg | Duración horas | Índice de iodo | Ácidos sólidos gr % |
|---------------------|-------------------|----------------|------------------------|
| -- | 0 | 88 | 13,8 |
| 760 | 6 | 61,5 | 37,3 |

Resultó que, a un índice de iodo igual, una grasa hidrogenada a presión reducida es mucho más rica en ácidos sólidos que otra hidrogenada a presión ordinaria. De esto dedujo que es posible, endurecer aceite de maní fijando poco hidrógeno, siempre que se oriente esta fijación hacia la producción de ácido iso-oléico, que es lo que ocurre a presión reducida.

En 1939 De León y Agdeppa (15) hidrogenaron aceite de maní bajo las siguientes condiciones: trabajaron a 180°C y 1400 lbw y usaron níquel de Raney como catalizador.

A continuación se detallan algunos de los resultados que obtuvieron a partir de un aceite de índice de iodo 95,46 (determinado por el método de Hanus).

Las determinaciones las hicieron cada dos horas no fi-

gurando en el cuadro la totalidad de ellas.(')

| Horas de hidrogenación | Con 3% de cat. | | Con 2% de cat. | | Con 1% de cat. | |
|------------------------|----------------|---------|----------------|--------|----------------|---------|
| | II | PF | II | PF | II | PF |
| 2 | 65,87 | 11q. | 75,66 | 11q. | 79,23 | 11q. |
| 4 | 40,66 | 32.39° | 60,70 | 11q. | 68,68 | 11q. |
| (') | (') | (') | (') | (') | (') | (') |
| 18 | 17,17 | 55-62° | 28,02 | 44-50° | 37,97 | 34-40°5 |
| 20 | 16,40 | 55-62°5 | 26,33 | 46-53° | 35,89 | 37-42°7 |

Bailey, Feuge y Smith (16) en el año 1942 efectuaron numerosas hidrogenaciones de aceite de semilla de algodón y de maní. Investigaron los efectos que producen en la hidrogenación la variación de los siguientes factores: concentración de catalizador, presión de hidrógeno, temperatura, grado de agitación y naturaleza del catalizador de níquel.

Observaron que, aumentando la temperatura y concentración de catalizador y disminuyendo la presión de hidrógeno y agitación se encontraba reprimida la formación de ácido estéarico, favoreciéndose simultáneamente la formación de ácido iso-oléico.

Usaron tres tipos de catalizador de níquel; el primero de ellos era del tipo precipitado, soportado en kieselguhr y reducido en seco; el segundo lo prepararon por precipitación de sulfato de níquel con carbonato de sodio sobre kieselguhr y subsiguiente reducción seca a 900° F y el tercero era del tipo de aleación níquel de Raney.

Trabajaron entre 250 y 350° F, 5 y 50 lbs/pulg² de presión de hidrógeno, 290 a 528 r.p.m. y 0,3 a 0,025 % de concentración de catalizador expresado en níquel.

DISCUSIÓN DE LA PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA

- I -

ENSAYOS DE HIDROGENACION

Mediante un agitador de la American Instrument Company unido de una bomba de reducción, se efectuaron seis hidrogenaciones de aceite de maní variando las presiones de hidrógeno, los tiempos de hidrogenación y las concentraciones del catalizador.

En la totalidad de los casos se trabajó sobre 100 ml de aceite de maní refinado puro. La temperatura se mantuvo entre 160° y 180°C y la agitación fué de 60 balanceos por minuto en todos los ensayos. (Ver cuadro N° 1)

Las condiciones en que se llevaron a cabo las hidrogenaciones difieren de las seguidas en los tres métodos clásicos, fundamentalmente en lo que se refiere a la agitación pues: 1°) es muy inferior a la usada comunmente en el método de Normann; 2°) los balanceos que sufre la bomba y por medio de los cuales ocurre el contacto entre la mezcla de aceite y catalizador y el hidrógeno, no pueden compararse a la proyección en lluvia fina de esa mezcla hacia la atmósfera de hidrógeno, como sucede en el método de circulación (Wilbuschewitsch); y 3°) en mucho menor grado aún, existe comparación con el proceso continuo (Bolton-Lush) en el cual el catalizador está fijo.

Asimismo, en casi toda la bibliografía, incluso la

que cita el níquel de Raney, el catalizador va montado sobre kieselguhr, piedra pómez, etc.; en nuestro caso se trabajó con el catalizador directamente suspendido en el aceite.

C U A D R O N° 1

| E n s a y o | VARIABLES DE HIDROGENACION | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|-----------|
| | Presión de hidrógeno | Tiempo de hidrogenación | Conc. de catalizador | Temp. de hidrogenac. | Cant. de aceite a hidrogenar | Agitación |
| n° | kg/cm ² | minutos | gr% | °C | ml | Bal/min |
| 4 | 2 | 45 | 2 | 160-180 | 100 | 60 |
| 2 | 2 | 90 | 1 | 160-180 | 100 | 60 |
| 6 | 2 | 90 | 2 | 160-180 | 100 | 60 |
| 1 | 6 | 45 | 2 | 160-180 | 100 | 60 |
| 5 | 6 | 90 | 1 | 160-180 | 100 | 60 |
| 3 | 6 | 90 | 2 | 160-180 | 100 | 60 |

- II -

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DEL ACEITE ORIGINAL
Y DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

1) TEMPERATURAS DE ABLANDAMIENTO Y FUSION

Se determinaron en tubos semicapilares, operando en baño de agua. Selos cargó con grasa fundida y se esperó 24 horas antes de efectuar la determinación.

Como se había previsto, el punto de fusión de las distintas muestras, fué en aumento a medida que aumentó la presión de hidrógeno, la concentración del catalizador y el tiempo de hidrogenación.

Los datos numéricos figuran en el cuadro N°2.

2) INDICES DE IODO

a) Indices de iodo del aceite original y de los productos obtenidos. Se determinaron siguiendo la técnica de Hamus (17).

Al igual que los puntos de fusión, los índices de iodo respondieron a lo esperado que era que a condiciones mas estrictas de hidrogenación fuera menor el índice de iodo. Tambien se observó que a menor índice de iodo correspondió mayor punto de fusión.

En los cuadros Nos. 2 y 3 se detalla lo dicho ante-

riormente.

C U A D R O N° 2

| Ensayo | Indice de iodo método de Harus | Temperatura de ablandamiento | Temperatura de fusión total |
|----------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| N° | | °C | °C |
| Ac.orig. | 104,7 | líquido | líquido |
| 4 | 74,3 | 36,5 | 40,5 |
| 2 | 72,1 | 36 | 41 |
| 6 | 66,4 | 36,5 | 43,5 |
| 1 | 33,5 | 52 | 56,5 |
| 5 | 32,9 | 52 | 57,5 |
| 3 | 23,6 | 56 | 60 |

b) Indices de iodo de ácidos grasos no saturados. Se efectuaron los índices de iodo de los ácidos grasos no saturados del aceite original y de los productos obtenidos mediante cálculo con el fin de ver si la hidrogenación era selectiva.

Los resultados obtenidos por aplicación de la fórmula:

$$II_x \cdot (95-x) = 100 \cdot II_t$$

muestran, que en efecto, el índice de iodo de esos ácidos disminuye, con lo cual, debe admitirse una mayor hidrogenación por parte del ácido linoléico.

II_t = índice de iodo del aceite II_x = II de ácidos grasos no saturados
 x = % de ácidos grasos saturados.

Los dos últimos ensayos que figuran en el cuadro N°4 son anormales y atribuimos ese comportamiento a errores de cálculo, pues, hemos partido de la suposición de una cifra de 95% de ácidos totales, lo cual muy posiblemente no es rigurosamente exacto en todos los casos.

Pequeñas variaciones en este porcentaje producen alteraciones notables en el índice de iodo de los ácidos grasos no saturados.

C U A D R O N° 3

| Ensayo | Variables de hidrogenación | | | Índice de iodo |
|--------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| | Presión de hidrógeno | Tiempo de hidrogenación | Concentrac. de catalizador | |
| N° | kg/cm ² | minutos | gr % | |
| Aceite orig. | -- | -- | -- | 104,7 |
| 4 | 2 | 45 | 2 | 74,3 |
| 2 | 2 | 90 | 1 | 72,1 |
| 6 | 2 | 90 | 2 | 66,4 |
| 1 | 6 | 45 | 2 | 33,5 |
| 5 | 6 | 90 | 1 | 32,9 |
| 3 | 6 | 90 | 2 | 23,6 |

3) ACIDOS GRASOS SATURADOS

Determináronse sobre el aceite de origen y los distintos productos de hidrogenación de acuerdo al método de Bertram modificado (18 cita original y 19). Se comprobó que según lo previsto, aumentó el porcentaje de ácidos grasos saturados a medida que disminuyó el índice de iodo. Por consiguiente, las muestras que dieron mayor cantidad de ácidos saturados por ciento fueron las hidrogenadas a mayor presión de hidrógeno, tiempo de hidrogenación y concentración de catalizador.

El cuadro N° 4 ilustra lo expresado.

C U A D R O N° 4

| Ensayo | II del total del aceite | Acidos grasos sat. (Mét.de Bertram) | II de ácidos grasos no sat. |
|--------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| N° | | Gr % | |
| Aceite orig. | 104,7 | 20,51 | 140,5 |
| 4 | 74,3 | 25,62 | 107,1 |
| 2 | 72,1 | 27,37 | 106,6 |
| 6 | 66,4 | 28,05 | 99,6 |
| 1 | 33,5 | 60,36 | 96,7 |
| 5 | 32,9 | 61,90 | 99,3 |
| 3 | 23,6 | 73,21 | 103,5 |

4) INDICES DE SAPONIFICACION

a) Indices de saponificación del aceite original y de los productos obtenidos. Se establecieron siguiendo la técnica de la A.O.A.C.(20). Se observó que prácticamente, se obtuvieron valores constantes, de lo que se dedujo que a las presiones operadas, en ningún caso, hubo producción de alcoholes superiores, pues, de haber ocurrido eso, los índices de saponificación habrían disminuido sensiblemente (Cuadro N° 5)

b) Indices de saponificación de ácidos saturados. Sobre los ácidos saturados obtenidos por el método de Bertram y aplicando la técnica de la A.O.A.C., se determinaron los índices de saponificación y por cálculo el peso molecular medio de los mismos.

Estas determinaciones se hicieron principalmente con dos fines, a saber: 1°) calcular más exactamente los índices de todo de los ácidos no saturados, y 2°) establecer si, en algunos de los productos de hidrogenación, el peso molecular medio de dichos ácidos sufría un aumento que pusiera en evidencia la presencia de ácidos grasos no saturados en el aceite con más de 18 átomos de carbono.

Al efectuar esta operación se obtuvieron los valores que figuran en el cuadro N° 5 en el que se incluye igualmente los pesos moleculares medios correspondientes calculados según la fórmula $PMM = \frac{56}{IS}$.

El análisis de estos datos demuestra que son anorma-

les (ensayos 4, 2 y 3) salvo algunos casos en que se observó normalidad (ensayos 6, 1 y 5). Los valores bajos se atribuyen a la presencia de pequeñas cantidades de azufre, como fué demostrado experimentalmente.

C U A D R O N° 5

| Ensayo | IS del total del aceite | Acidos grasos saturados | IS de ácidos grasos sat. | PMM de ácidos grasos sat. |
|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| N° | | gr % | | |
| Ac.orig. | 190,6 | 20,51 | 242,8 | 230,6 |
| 4 | 188,9 | 25,62 | 237,5 | 235,7 |
| 2 | 188,7 | 27,37 | 231,7 | 241,6 |
| 6 | 188,8 | 28,05 | 194,2 | 288,3 |
| 1 | 190,7 | 60,36 | 191,4 | 292,5 |
| 5 | 190,6 | 61,90 | 190,1 | 294,5 |
| 3 | 189,5 | 73,21 | 216,9 | 258,1 |

Estas impurezas no influyen mayormente en los valores de ácidos saturados por ciento, pero sí, en gran medida en los índices de saponificación y por lo tanto en los de pesos moleculares medios.

Después de determinar los índices de saponificación, se intentó eliminar el azufre que estaba allí bajo forma de sulfuros o polisulfuros y obtener nuevas cifras de índices de sapo-

nificación y pesos moleculares medios, pero no se consiguieron los resultados esperados.

De ello se dedujo que el método de Bertram debe ser modificado a los efectos de obtener valores correctos de índices de saponificación de ácidos saturados, cuando sea esa la finalidad de su empleo.

La presencia de azufre debe provenir de una reducción del ácido sulfúrico usado durante el proceso de calentamiento, necesario para disolver los óxidos de manganeso formados.

PARTE EXPERIMENTAL

1) APARATO USADO EN LA HIDROGENACION

Las hidrogenaciones se llevaron a cabo en un agitador de la American Instrument Company provisto de una bomba de reducción de un litro de capacidad.

La descripción total del aparato usado (fig.1) es: un tubo de hidrógeno de $3m^3$ de capacidad, a la salida del mismo se colocó una válvula de reducción de presión con dos manómetros. Uno de los manómetros indicaba la presión de hidrógeno en el interior del tubo y el otro la presión de trabajo, es decir, a la cual se iba a hidrogenar. La escala de los mencionados aparatos registradores estaba graduada en kg/cm^2 .

A continuación se encontraba el agitador movido por un motor de $1/4$ HP. de fuerza que producía 60 balanceos por minuto.

La bomba de reducción estaba ubicada dentro de un tubo de doble pared con una resistencia eléctrica interior para producir los cambios de temperatura. Dicha bomba (fig. 2 y 3) consta de: un cilindro hueco de acero (a); un cabezal (b) que tiene dos pequeños orificios para entrada y salida de hidrógeno y un tubo en el cual va introducido el termómetro que penetra en el cilindro; y por último, otro cabezal (c) que va stornillado al cilindro, sirviendo de cierre hermético al anterior.

Dentro del cilindro de acero se agregó otro de hojalata (d) donde se introdujo el aceite a hidrogenar y catalizador.

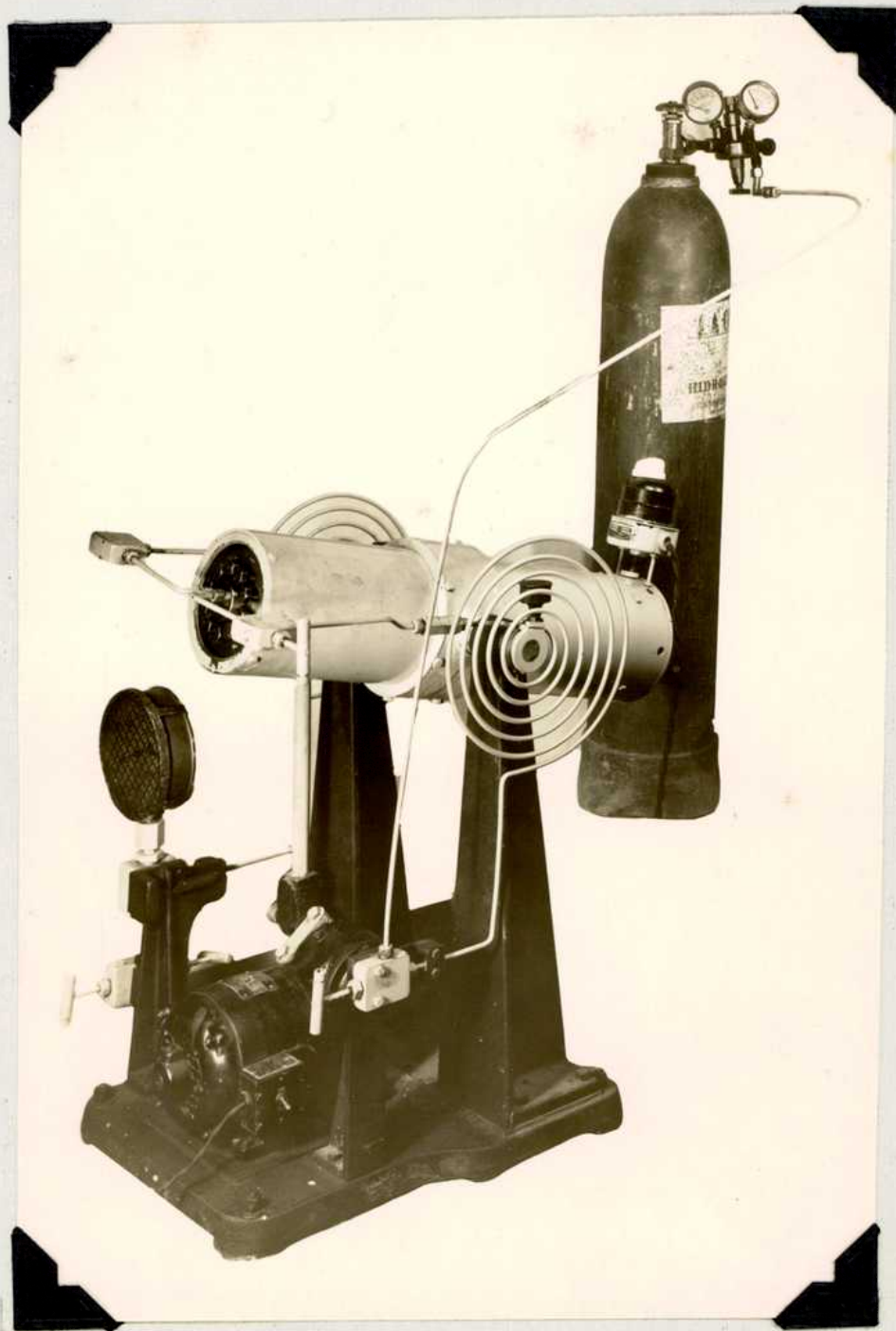


Figura 1

Este segundo cilindro está provisto de una tapa con seis tornillos y una guarnición de amianto, un pequeño orificio para la entrada y salida de hidrógeno y un tubo en el cual va introducido el tubo del cabezal (b) con su termómetro.

El objeto de este cilindro fué simplificar la carga de la bomba de reducción y la extracción del aceite una vez hidrogenado, como así tambien, evitar que pequeñas cantidades de aceite, derivadas del balanceo del agitador, penetraran en los orificios del cabezal (b)

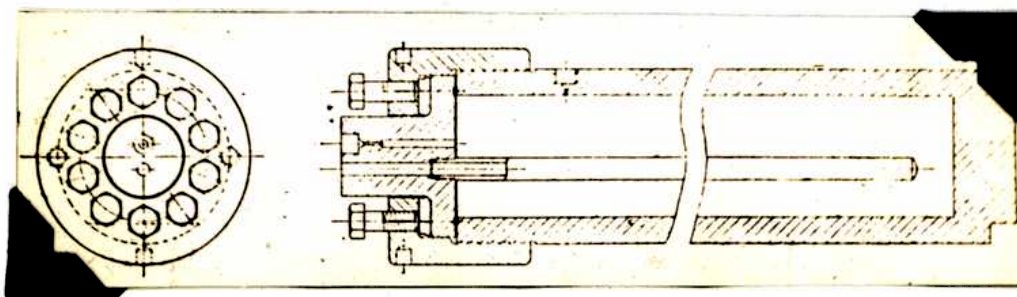


Figura 2

Además el aparato consta de una serie de tubos, tornillos y tuercas para asegurar el ajuste de todas sus partes.

2) PREPARACION DEL CATALIZADOR (21)

Se prepara en un vaso de precipitados una solución de 30 gr de hidróxido de sodio en 150 ml de agua destilada, se lo sumerge en un baño de hielo y sal hasta que la temperatura sea inferior a 10°C.

Se le agrega en pequeñas porciones y lentamente 30 gr de aleación de níquel-aluminio, el agregado de toda la aleación

requiere mas o menos 2 horas.

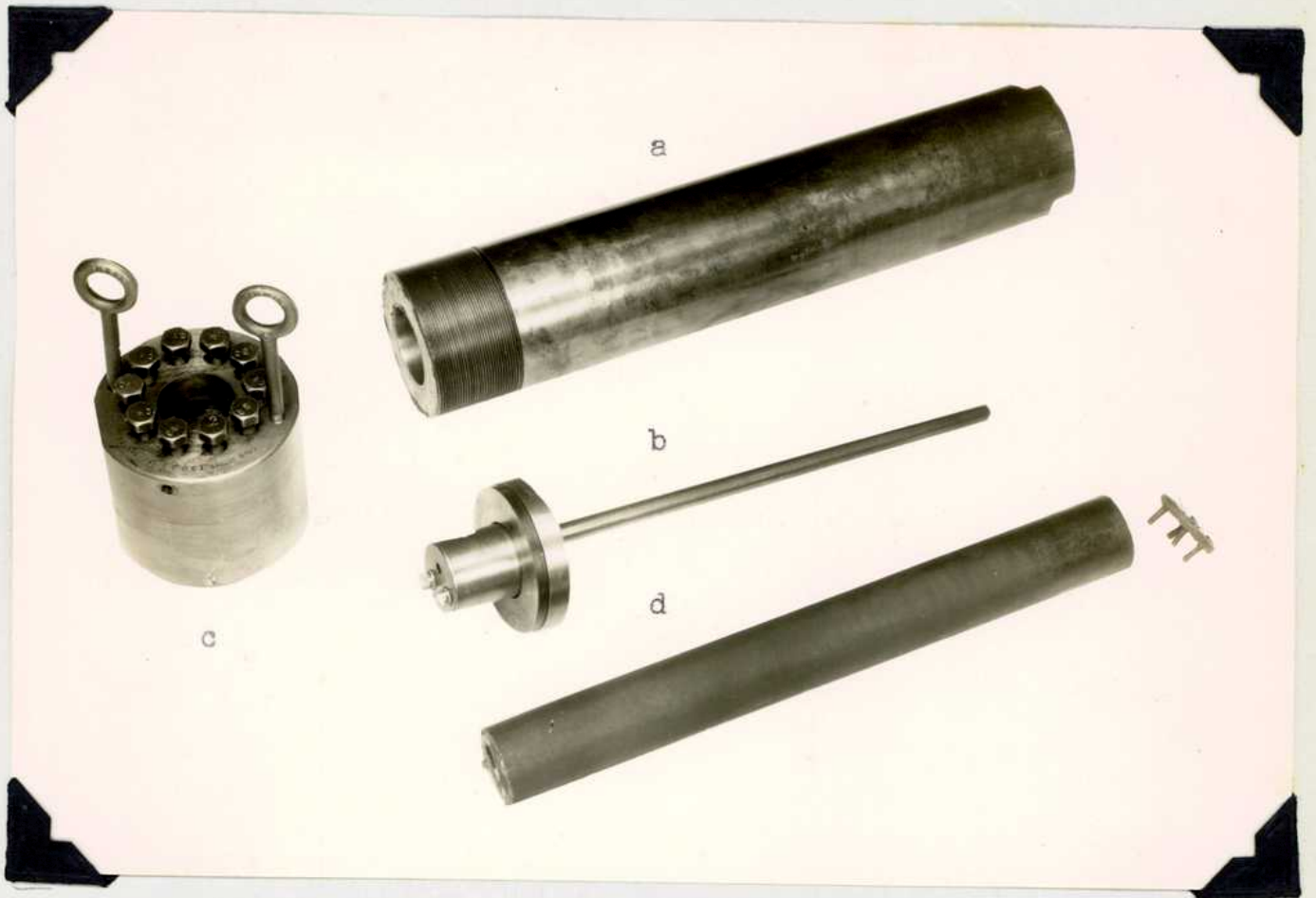


Figura 3

Se lo saca del baño y se espera hasta que practicamente cese la producción de hidrógeno; se lo coloca entonces en un baño de vapor produciéndose nuevamente gas y se lo deja allí hasta que se detenga el desprendimiento de hidrógeno.

Se debe mantener constante el volumen de la solución mediante el agregado de agua destilada.

Despues del calentamiento se deja sedimentar el níquel y se decanta el líquido; se lava el precipitado con agua destilada

y luego con solución de hidróxido de sodio al 10 % en agua destilada.

Se decanta el álcali y se lava el níquel con agua tantas veces como sea necesario para que las aguas de lavado se presenten neutras al tornasol. Se repite el lavado tres veces con 20 ml. de alcohol de 95 % y aún tres veces más con alcohol absoluto. Se considera ya al catalizador lo suficientemente puro para ser empleado; se lo guarda bajo alcohol absoluto en frascos completamente llenos de alcohol para evitar todo posible contacto con el aire.

3) HIDROGENACIONES

En total se efectuaron seis hidrogenaciones variando las presiones de hidrógeno, tiempos de hidrogenación y concentraciones de catalizador.

Todos los ensayos se hicieron sobre 100 ml. de aceite.

Se procedió así: se introdujo en el cilindro de hojalata 100 ml. de aceite de maní y la cantidad de catalizador deseada; se atornilló la tapa y se puso dentro del cilindro de acero al cual se le adicionó el cabezal (b) provisto de un termómetro; y por último se cerró herméticamente a este conjunto por medio del cabezal (c).

Todo esto se colocó en el agitador y se establecieron las conexiones necesarias hasta el tubo de hidrógeno. Antes de cada hidrogenación se hicieron varios lavados con hidrógeno para eliminar el aire del interior de la bomba y cañerías.

En cada operación se probó si existían pérdidas de gas y una vez suprimidas se comenzó la agitación, que en todos los casos, fué de 60 balanceos por minuto, simultaneamente con el calentamiento, mediante el motor y la resistencia eléctrica respectivamente.

Se controló a menudo la temperatura para que se mantuviera en 360° y 180°C .

De los seis ensayos, tres de ellos se hicieron a una presión de hidrógeno de 2 kg/cm^2 y los otros tres a 6 kg/cm^2 .

A su vez, el tiempo de hidrogenación fué de 45 minutos en dos ensayos y de 90 minutos en los restantes.

Igualmente se procedió así con las concentraciones de catalizador, que fueron de 1 y 2 gr % según los casos.

Una vez transcurrido el tiempo de hidrogenación deseado, se detuvo el agitador, se desconectó la resistencia y se extrajo del interior del cilindro de hojalata el aceite hidrogenado todavía caliente y por consiguiente fundido, filtrándosele de inmediato para separar el catalizador.

En el cuadro n° 1 figuran agrupadas las experiencias de hidrogenación realizadas y sus respectivas variables.

4) DETERMINACIONES ANALITICAS

a) Temperaturas de ablandamiento y fusión total. Se determinaron en tubos semicapilares, operando en baño de agua; se los cargó con grasa fundida, esperándose 24 horas para efectuar las determinaciones. Los puntos de fusión se anotaron una vez

que fundió la totalidad de la grasa. (Cuadro N°2)

b) Indices de iodo. Se efectuaron mediante la técnica de Hanus. Todos los datos se obtuvieron por duplicado (Cuadros Nos. 2 y 3).

Los índices de iodo correspondientes a los ácidos grasos no saturados se fijaron por cálculo (Cuadro N°4).

c) Acidos grasos saturados. Se determinaron siguiendo el método de Bertram modificado.

Se pesa exactamente, alrededor de 5 gr de muestra en un Erlenmeyer de 200 ml; se agregan 30 ml de alcohol y 5 ml de solución concentrada de hidróxido de potasio. Se mezcla enteramente por rotación del frasco y se calienta durante 20 minutos usando un condensador a reflujo; se transfiere la solución de jabón álcali-alcohólica a un Erlenmeyer de 2 litros y se calienta en un baño de vapor hasta que destila la mayor parte del alcohol. Se continúa el calentamiento cuidadosamente sobre una llama para eliminar el remanente de alcohol.

Después de enfriar un poco se agregan unos 300 ml de agua y se calienta hasta que el jabón se ha disuelto. Se debe tener la certeza de que todo el jabón se ha solubilizado completamente, antes de seguir. Se enfría la solución a temperatura ambiente (no superior a 25°gr) y se agrega una solución de 35 gr de permanganato de potasio en 750 ml de agua. Se deja reposar de 12 y 18 horas con una agitación ocasional.

Se acidifica la solución con ácido sulfúrico 1:2 y se agrega suficiente bisulfito de sodio en polvo para decolorar

la solución y disolver los óxidos de manganeso precipitados durante el calentamiento; se continúa calentando sobre un baño de vapor hasta que los ácidos grasos se han separado enteramente de la solución acuosa.

Se enfría y se transfiere a un embudo de decantación de tamaño conveniente; se extrae tres o cuatro veces con porciones de 200 a 250 ml de éter de petróleo (se usó éter etílico); se mezclan las extracciones de éter en un embudo de decantación y se lava con 3 porciones de 100 ml de agua.

Se pasa a un Erlenmeyer y se destila el solvente tan completamente como sea posible; luego se separa el remanente en estufa a 110° C durante una hora.

Se trata el residuo con 200 ml de agua caliente y un exceso de óxido amonio; se calienta hasta que se disuelva; se agregan 30 ml de una solución de cloruro de amonio al 10% y un exceso de una solución de sulfato de magnesio al 15%. Luego de enfriar, se separa por filtración y se lava el precipitado a fondo con agua. Se lo transfiere a un vaso de precipitados con agua y se descomponen los jabones con ligero exceso de ácido sulfúrico diluido. Nuevamente se repite la precipitación de los jabones de magnesio por adición de cloruro de amonio e hidróxido; se filtra, lava y retorna el precipitado al vaso original y se descompone completamente como antes con ácido sulfúrico diluido.

Se enfría, se transfiere a un embudo de separación y se extraen los ácidos grasos saturados usando tres porciones de 200 ml de éter. Se mezclan las extracciones de éter y se lava

dos o tres veces con 50 ml de agua; se transfiere al frasco y se destila el solvente hasta que el volumen se reduce a cerca de 50 ml; se pasa a un Erlenmeyer tarado; se destila el solvente tanto como sea posible y se calienta el residuo de ácidos grasos saturados en estufa a 110°C durante una hora o bien hasta obtener constancia de peso.

Se calcula el porcentaje de ácidos grasos saturados (Cuadros Nos. 4 y 5).

d) Índices de saponificación. En todos los casos se siguió la técnica de la A.O.A.C. (Cuadro N° 5).

e) Pesos moleculares medios de ácidos grasos saturados. Se determinaron por cálculo mediante la fórmula $PMM = \frac{56}{IS}$ (Cuadro N° 5).

f) En el cuadro N° 6 se han agrupado todas las determinaciones realizadas.

C U A D R O N° 6

| En sa yo | VARIABLES DE HIDROGENACION | | | | | | | P. | PF | II | IS | Ac. gra. sat. gr% | II de ac. gr. sat. | IS de ac. gr. sat. | PM de ac. gra. sat. |
|----------|----------------------------|----------------|----------|----------|--------|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | Presión Kg/cm ² | Tiempo minutos | Cat. gr% | Temp. °C | Ac. ml | Agt. bal/min | °C | | | | | | | | |
| N° | | | | | | | | °C | | | | gr% | | | |
| Ac. | - | -- | - | - | 100 | -- | 119. | 119. | 104,7 | 190,6 | 20,51 | 140,5 | 242,8 | 230,6 | |
| 4 | 2 | 45 | 2 | 160-180 | 100 | 60 | 36,5 | 40,5 | 74,3 | 188,9 | 25,62 | 107,1 | 237,5 | 235,7 | |
| 2 | 2 | 90 | 1 | 160-180 | 100 | 60 | 36 | 41 | 72,1 | 188,7 | 27,37 | 106,6 | 231,7 | 241,6 | |
| 6 | 2 | 90 | 2 | 160-180 | 100 | 60 | 36,5 | 43,5 | 66,4 | 188,8 | 28,05 | 99,6 | 194,2 | 288,3 | |
| 1 | 6 | 45 | 2 | 160-180 | 100 | 60 | 52 | 56,5 | 33,5 | 190,7 | 60,36 | 96,7 | 191,4 | 292,5 | |
| 5 | 6 | 90 | 1 | 160-180 | 100 | 60 | 52 | 57,5 | 32,9 | 190,6 | 61,90 | 99,3 | 190,1 | 294,5 | |
| 3 | 6 | 90 | 2 | 160-180 | 100 | 60 | 56 | 60 | 23,6 | 189,5 | 73,21 | 103,5 | 216,9 | 258,1 | |

CONCLUSIONES

1.- Se ha hecho una revisión bibliográfica sobre hidrogenación catalítica de grasas, en general y de aceite de maní en especial.

2.- Por hidrogenación catalítica empleando un agitador de la American Instrument Company y níquel de Raney como catalizador se efectuaron seis hidrogenaciones variando las condiciones de: presión de hidrógeno, tiempo de hidrogenación y concentración de catalizador; manteniendo la temperatura entre 160° y 180°C y la agitación, de 60 balanceos por minuto.

Se pudo confirmar:

a) Que a mayor presión de hidrógeno, tiempo de hidrogenación y concentración de catalizador, los productos resultantes presentaron menor índice de iodo.

b) Que en esas mismas condiciones, aumentó el porcentaje de ácidos grasos saturados.

c) Que prácticamente, se mantuvieron constantes los índices de saponificación.

3.- Las comprobaciones anteriores se fundan en las determinaciones de los valores de índices de iodo, porcentajes de ácidos grasos saturados e índices de saponificación.

Las temperaturas de fusión de las grasas hidrogenadas, crecen a medida que disminuye el índice de iodo y que aumenta el porcentaje de ácidos grasos saturados. Los tres ensayos más enér-

gicos produjeron grasas hidrogenadas de puntos de fusión superiores a 50°C.

4.- Mediante las determinaciones analíticas se pudo confirmar, aunque no en todos los casos, que la hidrogenación actúa preferentemente sobre los glicéridos que contienen ácidos más no saturados. Los casos de excepción, se atribuyen a errores de cálculo.

5.- El método de Bertram, proporcionó valores correctos de por ciento de ácidos grasos saturados, pero los productos obtenidos suelen estar contaminados con azufre lo cual invalida los valores de índices de saponificación, obtenidos sobre éstos, que resultaron muy altos.

Se sugiere la conveniencia de estudiar este método, para evitar tales inconvenientes.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- H. Schonfeld Die Hydrierung der Fette. Berlin 1932.
- 2).- E.F. Armstrong y K.A. Williams- Chimie e Industrie 42, N°2, 234 (1939).
- 3).- T.P. Hilditch The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes- Pág. 241-N.York 1941.
- 4).- T.P. Hilditch The Chemical Constitution of Natural Fats. Pág. 194- N. York 1941.
- 5).- G.S. Jamieson Vegetable Fats and Oils. Pág.213-N.York 1943.
- 6).- A.E. Bailey Industrial Oil and Fat Products. Pág.558 N.York 1945.
- 7).- S. Ueno, G. Inagaki y H. Kizaki - J.Soc.Chem.Ind.(Japan) 41, 298 (1938).
- 8).- J.W. Frazer y C.B. Jackson- J.Am.Chem.Soc. 58, 950 (1936).
- 9).- S. Ueno, M. Tazumi y H. Kugo- J.Soc. Chem. Ind.(Japan) 41, 323, (1938).
- 10).- H.I. Waterman, J.A. Van Dyk y C. Van Vlodrop- Rec.Trav.Chim. 51, 653 (1932).
- 11).- H.I. Waterman y M. Zaajier - Rec. Trav. Chim. 51, 401 (1932).
- 12).- T.P. Hilditch, M.B. Ichaporis y H. Jasperson- J.Soc.Chem.Ind. 57, 363 T (1938).
- 13).- R. Escourrou Bull.Soc.Chim. (5), 5, 1184 (1938).
- 14).- R. Escourrou Bull.Soc.Chim. (5), 6, 360 (1939).

- 15).-A.I. De León y F.T. Agdeppa - Phill.Agric. 28,225 (1939).
- 16).-A.E. Bailey,O.Feuge y B.A. Smith - Oil and Soap 19,169(1942).
- 17).-G.S. Jamieson Obra citada-pág. 391
- 18).- Bertram Z. Untersuch. Lebensm. 55,179 (1928).
- 19).-G.S. Jamieson Obra citada-pág.414
- 20).-G.S. Jamieson Obra citada-pág.387
- 21).- Gilman Organic Synthesis 21,15 (1941).
-

Alfredo Liguori