

## Tesis de Posgrado

# El método de Bertram para la determinación de ácidos saturados en materiales grasos

Sarano, Bolisa Elisa

1947

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Sarano, Bolisa Elisa. (1947). El método de Bertram para la determinación de ácidos saturados en materiales grasos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0507\\_Sarano.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0507_Sarano.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sarano, Bolisa Elisa. "El método de Bertram para la determinación de ácidos saturados en materiales grasos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0507\\_Sarano.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0507_Sarano.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

FISICAS Y NATURALES

FCEN-BA

TESIS  
=====

*Tesis 507*

Presentada por;

BOLISA ELISA SARANO

Para optar al título de

DOCTOR EN QUIMICA

-)1947(-

*Tesis 507*

1000

EL METODO DE BERTRAN PARA LA DETERMINACION DE ACIDOS

SATURADOS EN MATERIALES GRASOS.

Me es muy grato expresar mi agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo quien al sugerirme el tema y por su esfuerzo y eficaz dirección ha hecho posible dar término a este trabajo.-

Así mismo quedo reconocida a la Dra. Germaine Karman por su colaboración y a las autoridades de la Oficina Química Municipal por las facilidades que me acordaron para la realización del trabajo experimental.-

-----

PLAN DE TESIS

1º) INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA..... pag. 1

2º) DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL... pag. 6

3º) PARTE EXPERIMENTAL..... pag. 16

4º) CONCLUSIONES..... pag. 24

5º) BIBLIOGRAFIA..... pag. 26

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

FOFNA

MÉTODOS PARA LA DETERMINACION DE ACIDOS SATURADOS

Los métodos para la determinación cuantitativa del contenido en ácidos saturados en grasas, proporcionan datos útiles, cuando los contenidos en ácidos grasos de poco peso molecular, o cuando el contenido en ácidos con menos de doce átomos de carbono son prácticamente nulos.

Pueden clasificarse en dos tipos de los cuales los unos, proporcionan el contenido en los llamados "sólidos" y otros el real contenido en ácidos saturados.

La primera indicación que registra la literatura se refiere al método de Gusserow (1) quien en 1828 elaboró un método, posteriormente mejorado, por Warrentropp(2), fundado en que las sales de plomo de los ácidos saturados son prácticamente insolubles en éter etílico, quedando en solución las sales de plomo de los ácidos no saturados. Mas tarde David(3) propuso la separación de los ácidos saturados aprovechando la insolubilidad de las sales de amonio de estos ácidos en etanol amoniacal a 14°C. El principio del método de Gusserow se ha mantenido hasta el presente y Jamieson y Baughman(4), establecieron una técnica precisa que tiene aplicación en semimicro y macro escala.

Twitchell(5) ha descripto un procedimiento hoy ampliamente aplicado, fundado en el mismo principio, pero que emplea como solvente de las sales de plomo de los ácidos no saturados, alcohol etílico de 95° en lugar de éter etílico. Este método ha sido modificado por Hilditch(6) en el sentido de adaptarlo a las separaciones en macro escala.

El método de Twitchell involucra la saponificación del material graso la separación del insaponificable, el aislamiento de los ácidos totales, la transformación de estos en los jabones de

plomo, por tratamiento con acetato neutro de plomo en alcohol y finalmente la separación del insoluble obtenido, constituido por los jabones de plomo de los ácidos llamados "sólidos". La designación de "sólidos" y no de "saturados" se debe a que los ácidos que se obtienen no son la totalidad de los ácidos saturados presentes ya que contienen pequeñas cantidades de ácidos no saturados.

La composición de los ácidos "sólidos" queda determinada por la solubilidad en etanol de las sales de plomo de todos los ácidos presentes en el ensayo. La solubilidad de las sales de plomo de los ácidos saturados disminuye con el aumento del número de átomos de carbono y prácticamente se anula en carbono 18 o superior. Por otra parte los jabones de plomo de los ácidos no saturados tienen también solubilidades diferentes; así en los mono-etilénicos la solubilidad es total en aquellos que tienen menos de 18 átomos de carbono y se hace menor a medida que aumenta ese número; por ese motivo los ácidos oleico, eicosenoico (C20 monoetilénico) y erúxico (carbono 22 monoetilénico) forman también parte de los llamados ácidos "sólidos". Los ácidos di o poli-etilénicos, dan sales de plomo cuya solubilidad en alcohol o éter es muy elevada, de ahí que se los encuentre siempre entre los ácidos llamados "líquidos". De acuerdo a esto los ácidos "sólidos" y "líquidos" estarán formados por los siguientes: (Solo se enumeran los más comunes en grasas animales y vegetales)

<u>SOLIDOS</u>			<u>LÍQUIDOS</u>			
Saturados	{	Mirístico C14	Saturados	{	Capríco C10	
		Palmítico C16			Laurico C12	
		Estearico C18			Mirístico C14	
		Araquídico C20			Palmítico C16	
		Behémico C22				
No Sat. Monoetilénicos	{	Oleico (C18)	No Sat.	{	Tetradecenoico C14	
		Eicosenoico C20			Monoetilénicos	Hexadecenoico (C16)
		Erúxico (C22)				Oleico (C18)
					Eicosenoico (C20)	
					Dietilénicos	
					Trietilénicos	
					Polietilénicos	

Entre los ácidos "sólidos" se encontrará muy poco del contenido en ácido mirístico y la mayor parte del palmítico, mientras que los ácidos "líquidos" contendrán la totalidad de los ácidos saturados con menos de 12 átomos de carbono, la mayor parte del mirístico y una pequeña parte del palmítico. El contenido en ácido oleico de los ácidos "sólidos" es pequeño, pero en cambio son grandes los contenidos en monoetilenicos en C 20 y C 22.

Como se ve en el método de Twitchell y todos los que se fundan en la solubilidad de las sales de plomo de los ácidos no saturados en distintos solventes no proporcionan el valor real del contenido en ácidos saturados.

Estos métodos no pueden ser empleados en casos de grasas ricas en ácido erúxico (aceite de nabo) en ácido elaeostearico (aceite de tung) y en ácido chalmúgrico e hidnocárpico, todos monoetilenicos, que dan sales de plomo muy poco solubles en éter o etanol. Durante la hidrogenación selectiva de aceites vegetales se forman ácidos monoetilenicos en carbono dieciocho que son isómeros del ácido oleico, comunmente llamados: ise-oleicos y cuyas sales de plomo son de poca solubilidad; por este motivo el método tampoco se aplica a grasas hidrogenadas. La determinación por este método tampoco se puede aplicar a grasas de coco y palma, muy ricas en ácidos saturados C12 y C14.

La principal aplicación del principio de este método reside en la determinación de la composición química en ácidos grasos ya que permite separar dos grandes fracciones de ácidos "sólidos" y "líquidos", reducidas en complejidad y que se aprovechan para la determinación final de la composición.

Metodos para la determinación del real contenido en ácidos saturados.

La literatura describe principalmente el de Grün y Janko (7) y el de Bertran (8) (9).



a).- METODO DE GRÜN Y JANKO: Comprende el aislamiento de los ácidos totales y su transformación en ésteres metílicos o etílicos. La conversión de estos ésteres bromurados (transformación de los ésteres no saturados en productos de adición con bromo) y la destilación fraccionada, en vacío de uno o dos milímetros de mercurio, de la mezcla obtenida. Los ésteres metílicos de los ácidos saturados son en estas condiciones más volátiles que la de los ésteres bromurados y pueden ser separados por destilación antes que comiencen a destilar estos últimos. El inconveniente de este método es que aquellas grasas ricas en ácidos saturados con más de veinte átomos de carbono dan resultados bajos porque los ésteres metílicos de esos ácidos tiene temperaturas de ebullición muy próximas a la de los ésteres saturados bromurados (180° C. o superiores). Este método es sin embargo aplicable a la mayoría de las grasas vegetales y animales y permite recuperar los ácidos no saturados por desbrominación con zinc y alcohol clorhídrico del residuo de la destilación.

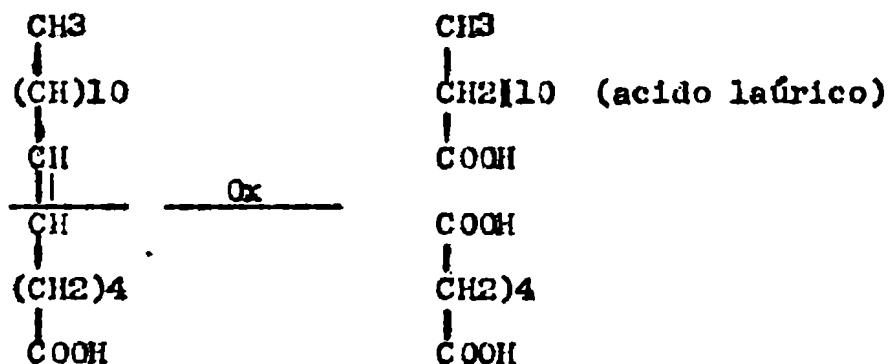
b).- METODO DE BERTRAM: Este método comprende saponificación, disolución de los jabones obtenidos en agua, oxidación de los jabones de ácidos no saturados con permanganato de potasio en frío (temperatura de 25°C), destrucción de los óxidos de manganeso y exceso de permanganato con bisulfito de sodio y ácido sulfúrico, aislamiento por extracción con éter de petróleo de los ácidos saturados originales y los productos de ruptura oxidativa, transformación en sales de magnesio por precipitación con sulfato de magnesio en medio amoniacal, separación del insoluble formado, recristalización del mismo y recuperación de los ácidos que forman este precipitado. Según Bertram tan solo los ácidos saturados forman compuestos de magnesio insolubles en las condiciones operativas mientras que los productos de ruptura oxidativa forman

sales de magnesio solubles.

Hilditch) Priestman(10), recomiendan que es preferible efectuar la oxidación de los jabones con permanganato a temperatura comprendida entre 35°C y 50°C.

Como en el metodo de Twitchell la exactitud de este metodo depende de la solubilidad de las sales de magnesio de los ácidos saturados. En este sentido debe señalarse que el laurato de magnesio (Cl2) es algo soluble y en consecuencia aquellas grasas ricas en ácido laúrico (aceite de coco y palma) darán valores bajos de ácidos saturados por aplicación del metodo de Bertram.

Otro factor de error de este metodo reside en la formación de ácido laúrico por ruptura oxidativa del ácido pntroselínico (Δ6-7 octodecenoico) contenido en grandes cantidades en los aceites de semillas de umbilíferas. Por oxidación con permanganato se produce ácido laúrico según:



con lo cual el contenido en ácidos saturados elevado resulta. El mismo criterio puede aplicarse en el caso de grasas hidrogenadas ricas en ácidos iso-oleicos los cuales pueden producir por oxidación con permanganato ácidos saturados en carbono doce o carbono catorce.

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos que siguen se iniciaron con vistas a modificar la tecnica de Bertram en el sentido de impedir la contaminación con azufre de los ácidos saturados obtenidos, como ya fuera hecho notar por Leiguarda(11) quien estudiando la hidrogenación de aceite de mani empleo este metodo para seguir la marcha de la hidrogenación a traves del aumento en el contenido en ácidos saturados. El metodo de Bertram le proporcionaba en cada caso el contenido en ácidos saturados y el peso molecular medio de los mismos, calculados en base al índice de saponificación determinado. En algunos ensayos obtuvo índices de saponificación para los ácidos saturados, comprendidos entre 232 y 243 a los que corresponden pesos moleculares medios de 242 y 231 respectivamente. Estos valores son inexplicablemente bajos ya que corresponden a mezclas de ácidos palmítico y mirístico, lo que no es normal en aceite de mani. Paralelamente se demostró que los ácidos saturados obtenidos contenía azufre explicandose los altos valores obtenidos de índice de saponificación en razón de que este elemento consume álcali durante la determinación de ese índice, en las condiciones del metodo elegido (ebullición a reflujo con solución de hidroxido de potasio alcohólico)

El metodo de Bertram practicado en el presente trabajo sobre aceite de oliva y aceites de otras semillas, reprodujo en algunos casos los mismos inconvenientes; como ejemplo citamos los siguientes valores obtenidos:

ACEITE	I.S.	P.M.
OLIVA	230,0	243,4
DURAZNILLO	246,6	227,0
PALO BORRACHO	227,1	246,5

Estos valores de pesos moleculares medios son todos inferiores al que corresponde al ácido palmítico y en un caso (duraznillo) es menor que el peso molecular del ácido mirístico. El peso molecular medio de los ácidos saturados obtenidos por cálculo, sobre la base del análisis de estos aceites practicados por destilación de ésteres metílicos por Brero(12), Riganti(13), Juberti(14), fueron 255,6; 259,9; y 257,1 con lo cual se ponen de manifiesto los bajos valores hallados operando sobre los ácidos Bertram. Debemos aclarar que la determinación de índice de saponificación se hizo por el método de ebullición a reflujo con solución alcohólica de hidróxido de potasio durante media hora (15) y valoración por retorno con solución de ácido clor-hídrico 0,5 N.; terminada las valoraciones pudo notarse en los ensayos anteriores el olor característico de ácido sulfhídrico. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de azufre en los ácidos en ensayo, el cual es transformado posiblemente en sulfuros y polisulfuros con lo cual se obtienen valores altos de índice de saponificación y bajos de pesos moleculares medios.-

Modificación del método de Bertram para evitar la presencia de azufre en los ácidos saturados que se obtienen.

El método de Bertram tan cual lo describe la literatura(8) (9), emplea como disolvente de extracción de los ácidos saturados y productos de ruptura oxidativa, el éter de petróleo; así mismo en la extracción final de los ácidos saturados provenientes de la descomposición de los jabones de magnesio hace uso del mismo disolvente.

Hemos notado que este disolvente retarda las operaciones por cuanto se hace difícil y lento eliminar las últimas porciones del mismo por lo tanto hicimos ensayos substituyendolo por el éter etílico, obteniendo valores similares, con lo cual decidimos em-

plearlo definitivamente en los ensayos siguientes.

En cuanto a la presencia de azufre como contaminante de los ácidos saturados Bertram, resulta difícil explicar su origen; en cambio puede evitarse su presencia, como fué demostrado por la experiencia, si se substituye el reductor aconsejado por Bertram (bisulfito o sulfito de sodio) por un reductor orgánico que no interfiera las determinaciones. En este sentido elegimos el ácido fórmico al 90% con el cual se obtuvieron siempre valores reproducibles del contenido en ácidos saturados e índices de saponificación normales. La reducción del exceso de permanganato y disolución de los óxidos de manganeso es rápida trabajando con bisulfito de sodio en medio sulfúrico, pero en cambio es mucho más lenta cuando se emplea ácido fórmico en medio también sulfúrico. Pese a ello aconsejamos el empleo de ácido fórmico cuando además del contenido en ácidos saturados, interese el valor de índice de saponificación y pesos moleculares medios de los mismos.

El siguiente cuadro informa sobre los contenidos en ácidos saturados e índice de saponificación de los mismos, obtenidos por el método Bertram empleando sulfito de sodio y ácido fórmico como reductor.

ACEITE	ACIDOS SATURADOS %			INDICE de SAPONIFICACION		
	Reductor $\text{SO}_3\text{Na}_2$	Reductor $\text{CH}_2\text{O}_2$	Diferencias	Reduct. $\text{SO}_3\text{Na}_2$	Reduct. $\text{CH}_2\text{O}_2$	Diferencias
OLIVA	15,13	12,82	+ 2,31	230,0	219,5	+10,5
DURAZNILLO	14,60	12,90	+ 1,70	246,6	213,0	+33,6
PALO BORNACHO	23,50	22,20	+ 1,30	227,1	211,1	+16,0

Se deduce que los valores de ácidos saturados obtenidos con sulfito de sodio como reductor son más elevados que los obtenidos empleando ácido fórmico y que igual comportamiento se observa examinando

Los índices de saponificación. Como más adelante se podrá observar el contenido en ácidos saturados obtenidos empleando ácido fórmico como reductor, se asemeja mucho al contenido en ácidos saturados calculados en base a la composición de estos aceites halladas por destilación de ésteres metílicos. Los detalles experimentales y la técnica aconsejada pueden verse en la parte experimental.

#### Adaptación a una semi-micro técnica.

Cuando se dispone de material abundante la técnica de Hertram modificada puede ser empleada sin dificultades (se trabaja sobre cinco gramos de material graso). En cambio puede ocurrir que se disponga de muy pequeña cantidad de material (material biológico etc) y en este caso se hace necesario operar sobre cantidades mucho menores. Sobre la base de la macro-técnica que puede verse en la parte experimental, hemos desarrollado una semi-micro cuyos detalles también se transcriben más adelante y que permite trabajar sobre un grano de grasa o aceite.

En el siguiente cuadro figuran, comparativamente, las determinaciones practicadas en escala macro y semimicro sobre distintos aceites y empleando <sup>en</sup> ambos casos ácido fórmico como reductor.

ACEITES	ACIDOS SATURADOS %		
	MACRO METODO	SEMI-MICRO	DIFERENCIA
OLIVA (Cordoba)	19,38	18,51	+ 0,87
OLIVA ( Corrientes)	19,00	18,70	+ 0,30
OLIVA (Bahia Blanca)	14,60	15,59	- 0,99
OLIVA (Bahia Blanca)	14,14	14,42	-0,28
OLIVA (Patagones)	12,90	12,82	- 0,08
GERMEN de TRIGO	20,92	20,44	+ 0,48
GERMEN de MAIZ	15,10	15,46	- 0,36
PALO BARRACHO	23,21	22,20	+ 1,01

Las diferencias observadas (expresadas con respecto a los datos de la macro tecnica), no difieren en mas de una unidad y se consideran satisfactorios. Los ácidos obtenidos por la semi-micro tecnica pueden ser utilizados en las determinaciones del índice

de saponificación de los mismos, siempre que en esta operación se emplee una técnica adecuada, como la que se recomienda en la parte experimental.

Las diferencias observadas entre ambas técnicas son aceptables si se tiene en cuenta que en un caso se trabaja con cinco veces menos material que en otro; en el método de Bertram (loc.cit.) las diferencias máximas entre dos determinaciones se estiman en más o menos 0,5.

El método de Bertram como sistema de control en la determinación de composición química de grasas en ácidos grasos, por destilación de ésteres metílicos.

Como es sabido los métodos más precisos que se conocen para determinar la composición química de grasas y aceites en ácidos grasos son las que se fundan en la destilación de ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos".

El control de este método está basado en la reconstrucción de los valores de índice de yodo e índice de saponificación del aceite o grada de partida, en base a los contenidos en cada ácido y sus respectivos índices de yodo y saponificación.

Hemos pensado que un control más eficiente se fundaría en la aplicación de un método totalmente independiente del primero. Así por destilación se puede establecer el contenido en ácidos saturados totales y calcular el correspondiente índice de saponificación; por aplicación del método de Bertram, por otra parte, puede determinarse el contenido en ácidos saturados y sobre estos efectuar la determinación de su índice de saponificación. Los valores obtenidos por ambos caminos deben ser suficientemente concordantes.

Como disponíamos de una cantidad apreciable de aceites vegetales previamente estudiados en su composición por destilación



de ésteres metílicos decidimos aplicar sobre los mismos este criterio.

Los aceites de oliva cuya composición en ácidos grasos fueron estudiados por Rooney (16) Brero (12) E. Brenner (17) R. Brenner (18) Smidt (19) y Sternberg (20) fueron recalculados para introducir un componente normal en aceites vegetales, que es el ácido  $\Delta$  9-10 hexadecenoico (palmitoleico). Las composiciones halladas figuran en el siguiente cuadro, expresadas en ácidos % de aceite

		<u>A C I D O S</u>						
		<u>BAHIA BLANCA</u> (var. Manzanilla)	<u>BAHIA BLANCA</u> (var. Leccino- -arbequina)	<u>CORRIENTES</u> MONTE CASAROS (var. desconocida)	<u>CORDOBA</u> VILLA DOLORES (var. arbequina)	<u>PATAGONES</u> (var. desconocida)	<u>JUJUY-LEDESMA</u> (var. desconocida)	
SATURADOS	LAURICO	0,16	---	---	---	0,23	--	
	MIRISTICO	0,73	0,71	0,49	0,75	0,50	1,09	
	PALMITICO	11,58	12,21	16,23	15,47	9,27	16,73	
	OTROS ACIDOS (como Araquídico)	0,91	0,86	0,62	1,24	0,45	0,60	
	ESTEARICO	0,61	0,90	1,54	0,71	1,87	1,73	
NO SATURADOS	PALMITOLEICO	1,90	2,37	1,66	2,34	1,71	3,26	
	OLEICO	69,07	64,19	57,90	58,35	72,32	53,13	
	LINOLEICO	6,00	10,25	13,06	15,10	6,66	15,51	
	OTROS ACIDOS (como eicosenoico) (C20 monoetilenico)	2,95	1,72	3,23	0,94	1,79	2,95	

En base a estas composiciones se calculó el contenido en ácidos saturados % de aceite, el índice de saponificación y el peso molecular medio de los mismos. Operando sobre los mismos aceites se determinó el contenido en ácidos saturados por el método de Bertram modificado, operando en macro escala (5 gramos) y determinando el índice de saponificación por el método A.O.A.C. En el siguiente cuadro se pueden observar comparativamente los resultados obtenidos por ambos caminos.

PROCEDENCIA	M. por DESTILACION			METODO BERTRAM			DIFERENCIAS		
	Sat. %	I.S.	P.M.M.	Sat. %	I.S.	P.M.M.	Sat. %	I.S.	P.M.M.
JUJUY	20,15	217,2	258,2	20,72	213,1	263,2	-0,57	+4,1	-6,0
CORDOBA (x)	18,17	216,3	259,3	19,38	209,4	267,9	-1,21	+6,9	-8,6
CORRIENTES	18,90	216,4	259,2	19,00	213,3	263,0	-0,10	+3,1	-3,8
B.BLANCA (xx)	14,68	216,4	259,4	14,6	213,0	263,3	+0,08	+3,4	-3,9
B.BLANCA (xxx)	13,99	217,4	258,0	14,14	210,3	266,7	-0,15	-7,1	-8,7
PATAGONES	12,32	216,3	259,3	12,90	219,5	255,5	-0,58	-3,2	+3,3
(x)	Variedad: Arbequina								
(xx)	Variedad: Arbequina-Leccino								
(xxx)	Variedad: Manzanilla								

Como se observa los contenidos en ácidos saturados obtenidos por ambos métodos son muy concordantes pues la mayor diferencia observada es de: 1,21; en casi todos los casos los valores Bertram son superiores a los valores obtenidos por destilación. Llana poderosamente la atención los valores prácticamente constantes de índice de saponificación y pesos moleculares medios observados en todos

los aceites por el método de destilación con lo cual cabe admitir que en aceites de oliva el peso molecular medio de los ácidos saturados es constante a través de variedades y suelos de cosecha. Los valores de índice de saponificación obtenidos sobre los ácidos Bertram son inferiores a los calculados por destilación y la máxima diferencia es de 7 unidades sobre aproximadamente 220 ó sea de 3,5% y la mínima es de 1,5%. Por consecuencia los pesos moleculares medios Bertram son más elevados que los calculados por destilación. Las diferencias de pesos moleculares medios observadas están comprendidos entre 1,4 y 3,3%.-

Del mismo modo que sobre aceites de oliva se hizo este tipo de comparación sobre aceite de semilla de palo borracho, duraznillo, germen de maíz, germen de trigo y sobre aceite de pulpa de palta (Var.Fuerte40) cuyos datos de composición para este último han sido proporcionados por Alvarez (21). En el siguiente cuadro se consignan los porcentos de ácidos saturados hallados por destilación y Bertram en macro técnica.

ACEITE	Saturados% Calculados	Saturados% Bertram	Insaponificable %
PALO BORRACHO	20,37	23,21	0,92
DURAZNILLO	12,91	12,92	0,85
GERMEN DE MAIZ	15,03	15,09	1,26
GERMEN DE TRIGO	17,86	20,92	5,70
PALTA	16,42	19,60	7,55

Se puede observar que en los aceites de germen de trigo y palta

(var.Fuerte 40) el contenido en ácidos saturados obtenidos por Bertram es bastante superior al calculado por destilación; atribuímos este comportamiento al hecho de que en ambos aceites el contenido en material insaponificable está muy por encima del 1% que es el contenido normal en aceites de semillas. El aceite de germen de trigo señalado contiene 5,70% y el de palta 7,55% de insaponificable. Sin embargo un comportamiento semejante se observa en el aceite de semilla de palo borracho, cuyo contenido insaponificable % es normal.

Algunas experiencias realizadas demuestran que una parte de los materiales insaponificables sufren oxidación en las condiciones operatorias del método de Bertram, pero es necesario intensificar estos estudios para establecer la influencia que sobre los valores de ácidos saturados % y sobre el índice de saponificación de estos ácidos obtenidos, pueden tener los materiales insaponificables. El método de Bertram (loc.cit.) no comprende la eliminación del material insaponificable, lo cual no introduce errores mayores cuando se trata de aceites cuyo contenido en insaponificable oscila alrededor del 1%. En casos de aceites más ricos en insaponificable (contenidos superior al 2%) se aconseja la eliminación previa del insaponificable y la oxidación de los ácidos libres de insaponificable si se quiere obtener valores correctos.

PARTE EXPERIMENTAL1°) TECNICA DE BERTRAM ORIGINAL

La tecnica de Bertram practicada ha sido la descripta según(22)

2°) MACRO TECNICA MODIFICADA

Fué adoptada la siguiente, en la que se ha introducido dos modificaciones

- a) substitución del eter de petroleo por eter etílico
- b) empleo del ácido fórmico como reductor en lugar de bisulfito de sodio.

El detalle operatorio que sigue, ha sido comprobado en aceites de índice de iodo no superiores a 130-140.

Reactivos

- a) Solución saturada de K.OH -: Disolver 100 g. de OHK en igual peso de agua.
- b) Acido sulfúrico : Un volumen de ácido sulfúrico (d=1,84) en dos volúmenes de agua.
- c) Solución acuosa de SO<sub>4</sub>Mg al 15%
- d) Solución acuosa de CLNH<sub>4</sub> al 10%
- e) Solución acuosa de ácido clorhídrico: Un volumen de ácido clorhídrico(d=1,19) en cuatro volúmenes de agua.
- f) Acido fórmico al 95%.

En un erlenmeyer de 300 mililitros se pesan aproximadamente y con exactitud 5 (cinco)g. del aceite, se agregan 30 ml. de alcohol puro y cinco ml. de solución acuosa de K.OH al 100% saponificando a reflujo sobre baño maria durante una hora. Se desconecta y lava el tubo del refrigerante con alcohol prosiguiendo con el calentamiento hasta eliminar las últimas trazas del mismo,

lo que se favorece con corriente de nitrógeno. El residuo seco de jabones se disuelve, por calentamiento en 300 mililitros de agua y luego de enfriar se añade a la solución jabonosa la solución acuosa de 35 gramos de  $\text{KNO}_3$  en 750 ml. de agua.

Después de doce horas se añaden 100 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) 40 ml. de ácido fórmico de 95% y se pone a baño maria, se prosigue el calentamiento hasta reducción total del exceso de permanganato y óxidos de manganeso formados. La solución fría se pasa a una ampolla de 2 litros y los ácidos liberados se extraen con eter etílico haciendo una primera extracción con 200 ml. empleando 150 ml. en cada una de las demás. Los extractos etéreos recolectados en otra ampolla de decantación de 1 litro se lavan a fondo con agua destilada, recuperandose el disolvente por destilación a baño maria en un erlenmeyer de 1 litro de gollete esmerilado y refrigerante adaptado al esmeril. El residuo se transfiere con pequeñas porciones de eter etílico a un erlenmeyer de 300 ml. evaporándose el eter y llevando a completa sequedad en estufa de vacío a  $100^\circ\text{C}$ . durante un cuarto de hora.

Para la precipitación de las sales de magnesio se añaden 200 ml. de agua destilada hirviente, de modo que los ácidos grasos funden. En seguida agregar 10 ml. de  $\text{NH}_3$  concentrado, después 30ml. de cloruro de amonio (en solución acuosa al 10%) y 25 ml. de solución acuosa de sulfato de magnesio (15%), Se forma un precipitado blanco que es necesario digerir a baño maria durante diez minutos. Enfriar luego bien y filtrar a la trompa. Si el primer filtrado para lechoso, volver a filtrarlo cambiando el kitassato. Lava r el precipitado abundantemente y a fondo con agua destilada fría. La mayor parte del precipitado se pasa al erlenmeyer de precipitación con ayuda de una espátula. Agregar sobre el embudo dos porciones de ml5. de  $\text{HCl}$  (1:4) hirviendo,

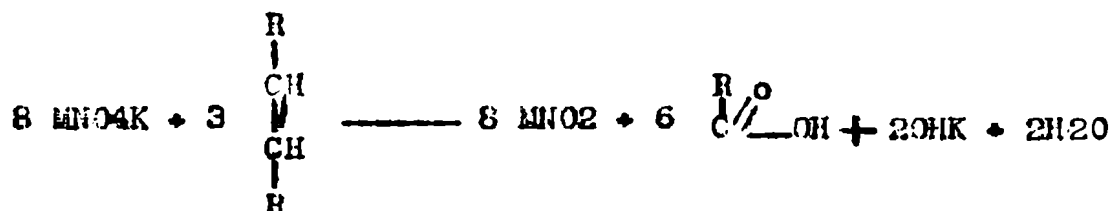
para descomponer las sales de magnesio y fundir los ácidos grasos libres. Recoger el líquido en el erlenmeyer de precipitación. Completar el pasaje de los ácidos grasos liberados al erlenmeyer, por agregado de pequeñas porciones de eter etílico, con el cual se lav cuidadosamente: embudo, placa filtrante y papel de filtro. Agregar 2 porciones más de HCL (1:4) hirviendo al erlenmeyer y calentar a baño maria hasta eliminar totalmente el eter etílico.

La reprecipitación se realiza disolviendo los ácidos grasos con 200 ml. de agua destilada hirviendo, se agregan más o menos 15 ml. de NH<sub>3</sub> concentrado (probar con fenolftaleina), 15 ml. de solución acuosa de SO<sub>4</sub>Hg (15%) y digerir diez minutos a baño maria. Una vez bien frío filtrar en igualdad de condiciones que en la primera precipitación. Lavar finalmente con abundante agua destilada fría. De este precipitado se pasa la mayor parte al erlenmeyer de precipitación como antes se describió y por agregado de HCL (1:4) hirviendo. Descomponer las sales de magnesio y fundir los ácidos grasos y lavar el embudo, la placa y el papel de filtro con eter etílico.

La solución fría se pasa a una ampolla de decantación de 1 litro para realizar la extracción final con eter etílico, de los ácidos grasos saturados, para lo cual se utiliza una primera porción de 100 mililitros y tres posteriores de 50 mililitros. En cada manipulación, lavar cuidadosamente con eter etílico el tapón esmerilado el gollete y tubo de salida de la ampolla. Los extractos etereos recolectados en otra ampolla de 500 ml. se lavan intensamente con agua destilada fría hasta reacción neutra al tornasol. Recuperar el disolvente por destilación a baño maria, en un erlenmeyer de 500 ml. con refrigerante adaptado al esmeril. El residuo se pasa con pequeñas porciones de eter etílico a un vasito erlenmeyer de 150ml. perfectamente tarado. Se evapora el eter

y se seca a 100°C durante un cuarto de hora en estufa a vacío. Por pesada se determina % de ácidos grasos obtenido y luego índice de saponificación.

NOTA: La cantidad de  $MnO_4K$  teóricamente necesaria para romper un doble enlace con formación de dos grupos carboxilos se calcula por la ecuación:



De donde se deduce que son necesarios 421,3 gramos de permanganato de potasio o sea 2,6 moles para que tal oxidación ocurra (operando en medio alcalino).

Hemos calculado cual es la cantidad de permanganato de potasio presente en un ensayo según Bertram, expresada en moles por dobles ligaduras presente en la oxidación para aceites no secantes (I.I.  $\approx$  90) y semi-secantes (I.I. aproximadamente 130); los valores encontrados son de 12,9 moles en el primer caso y de 8,8 en el segundo o sea que de acuerdo a la cantidad de permanganato empleada se trabaja en el primer caso, con aproximadamente cinco veces la cantidad teórica y en el segundo caso 3,3 veces.-

Este exceso es suficientemente grande como para asegurar la completa oxidación. Bertram aconseja el empleo de eter de petróleo como disolvente para impedir la disolución de los hidroxí-ácidos que pudieran originarse en la oxidación, con lo cual supone que esta podría no ser total; sin embargo los ensayos realizados empleando eter etílico en lugar de eter de petróleo dieron para aceites cuyos índices de iodo que están comprendidos entre los señalados, valores semejantes.



Por esta razón aconsejamos el empleo de eter etílico que es más fácil de eliminar.

La cantidad de ácido fórmico establecida, fué calculada sobre la base de que todo el permanganato de potasio puesto en la oxidación habría de ser reducido por el mismo, con lo cual la cifra señalada es de por sí ya excesiva. Señalamos como ya hemos dicho que la reducción del permanganato y óxidos de manganeso con ácido fórmico es mucho más lenta que con sulfito o bisulfito de sodio, llevando aproximadamente una hora y medio trabajando sobre baño maría.

### 3º) SEMI-MICRO TECNICA

El fundamento y técnica es igual que el de la macro técnica arriba descrito y se la transcribe en detalle para evitar inconvenientes en caso de ser aplicada.

En un erlenmeyer de 300 mililitros se coloca 1 gramo de aceite pesado en un pequeño dedal; se añade 1 mililitro de solución acuosa de K.OH (100%), diez mililitros de alcohol de 95° y se saponifica sobre baño maría a reflujo una hora. Se desconecta el refrigerante y se elimina el alcohol, desplazando las últimas fracciones con una corriente de nitrógeno. El residuo de jabones se disuelve en 60 mililitros de agua y a la solución fría se le añade una solución acuosa de 7,5 gramos de  $MnO_4K$  en 150 mililitros de agua. Después de 12 horas se añade 40 mililitros de  $SO_4H_2$  (1:2) y 8 mililitros de ácido fórmico de 95% agitando y calentado a baño maría hasta disolución total de los óxidos de manganeso. La solución fría se pasa a una ampolla de 300 mililitros y los ácidos liberados se extraen con eter etílico haciendo una extracción con 50 mililitros y las demás con 40 mililitros cada una. La solución etérea se lava a fondo con agua y se recupera el disolvente por

destilación a baño maria en un erlenmeyer de 500 mililitros con refrigerante adaptado al esmeril. El residuo se transfiere con pequeñas porciones de eter etílico a un erlenmeyer de 100 mililitros se evapora el eter y se seca durante un cuarto de hora a 100°C en estufa de vacío. Se añaden 40 mililitros de agua hirviendo y 2 mililitros de amoniaco concentrado (26° Be) y se calienta sobre baño maria hasta total disolución de los ácidos grasos. Se añaden 6 mililitros de  $\text{CLNH}_4$  (10%) y 5 mililitros de solución acuosa de  $\text{SO}_4\text{Mg}$  (15%). Después de dejar digerir unos minutos el precipitado se enfría y recoge sobre un pequeño filtro de placa con papel de filtro, lavandose abundantemente con agua destilada fría. La mayor parte del precipitado se transfiere con una espátula al erlenmeyer de la precipitación sobre cuyo cuello se coloca el embudo con la placa y el papel de filtro, sobre este se añaden 2 porciones de 5 mililitros de  $\text{CLH}$  (1:4) hirviendo y se remueve con una varilla para descomponer las sales de magnesio allí presentes, se deja escurrir recogiendo los líquidos en el erlenmeyer y los ácidos grasos liberados sobre el filtro se pasan al erlenmeyer por disolución con pequeñas porciones de eter etílico, lavando finalmente y cuidadosamente el embudo la placa y el papel de filtro con este mismo disolvente.

El eter se elimina totalmente sobre baño maria, añadir 40 mililitros de agua destilada hirviendo 3 o 4 mililitros de  $\text{NH}_3$  concentrado (reacción a la fenolftaleína) y luego 3 mililitros de la solución acuosa de  $\text{SO}_4\text{Mg}$  (15%). Digerir el precipitado formado durante diez minutos a baño maria y una vez frío filtrar con placa filtrante lavando energicamente con agua destilada fría. Pasar nuevamente la mayor parte del precipitado al erlenmeyer de precipitación con una espátula y fundir los restos de ácidos grasos sobre el embudo con dos porciones de 5 milili-

tros de CLH (1:4) hirviendo agregados desde arriba. Se deja escurrir recogiendo los líquidos en el erlenmeyer y los ácidos grasos liberados sobre el filtro se pasan también por disolución con pequeñas porciones de éter etílico con el cual se lava cuidadosamente el embudo la placa filtrante y el papel de filtro. La solución fría se pasa a pequeñas ampollas de decantación (50ml.), extrayendo los ácidos grasos con 4 ó 5 porciones de 30 mililitros de éter etílico, estos extractos etereos recolectados en otra ampolla de decantación, se lavan intensamente con agua destilada fría hasta reacción neutra al tornasol, luego se transfiere a un erlenmeyer de 300 mililitros para eliminar por destilación la mayor parte del disolvente, El residuo se trasvasa con pequeñas porciones de éter a un vaso de precipitado de 100 ml. previamente tarado. Eliminado el éter y llevado a sequedad en estufa de vacío a 100° C se pesa una vez frío para determinar el porcentaje de ácidos grasos saturados obtenidos e índice de saponificación.

#### 4°) DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION Y CALCULO DEL PESO MOLECULAR MEDIO

##### a) MACROTECNICA

En los casos de haber empleado el macro procedimiento señalado, el índice de saponificación se practica según la técnica del A. O. A. C. (15) con la aclaración que teniendo que trabajar con 0,6 a 1,3 gramos de aceites hasta emplear 25 mililitros de solución alcohólica de hidroxido de potasio en lugar de 50 mililitros. Como instrumental se emplea un matraz de saponificación (vidrio inatacable por los alcalis) con un tubo refrigerante de aire adaptado al matraz por medio de un esmeril y colocado en el otro extremo de este tubo u fijador

de anhídrido carbónico a base de cal sodada.

b) SEMIMICRO TECNICA

Cuando se halla aplicado la semimicro tecnica y se quiere aplicar índice de saponificación de los ácidos obtenidos aconsejamos la siguiente tecnica para esta determinación.

En un matraz con cuello esmerilado de vidrio inatacable por los alcalis de 150 mililitros de capacidad se coloca el material en examen (0,1 a 0,3 gramos de ácidos saturados) se añaden 25 mililitros de una solución aproximadamente N/10 de etilato de sodio (preparada añadiendo la cantidad necesario al etanal de 95° libre de aldehidos, y filtrada en el momento del uso) Adaptar el refrigerante de aire provisto con su tubo con cal sodada y hervir a reflujo sobre baño maría durante una hora; lavar el tubo del refrigerante y el cuello esmerilado con 10 mililitros de etanol neutro a la fenolftaleína y valorar con CLH N/20 cuyo título haya sido establecido por precipitación de cloruro de plata en operaciones por triplicado.

-----O-----

CONCLUSIONES

1) Se ha efectuado una revisión bibliográfica sobre temas vinculados a la determinación de contenido en ácidos saturados en materias grasas. Así mismo se ha hecho un estudio crítico de los mismos.

2) Ha sido confirmado que los ácidos saturados obtenidos según el método de Bertram resultan, en algunos casos, contaminados con pequeñas cantidades de azufre. Este inconveniente se traduce en que los índices de saponificación y pesos moleculares medios de los ácidos obtenidos, determinados por ebullición a reflujo con solución alcohólica de hidróxido de potasio, resultan bajos en el primero, y altos en el segundo, como consecuencia de la transformación de azufre en sulfuros y polisulfuros.

3) Los inconvenientes señalados en 2) se eliminan totalmente cuando se substituye el sulfito o bisulfito aconsejado por Bertram por un reductor orgánico (ácido Fórmico).

4) El método de Bertram ha sido modificado también, reemplazando el éter de petróleo por éter etílico con lo cual se facilita la eliminación de los disolventes. Se obtienen resultados análogos trabajando con éter de petróleo o etílico.

5) El método de Bertram modificado se describe en macro y semi-micro técnicas pudiendo en el primer caso trabajar sobre 5 gramos y en el segundo caso sobre 0,5 a 1.

6) El contenido en ácidos saturados determinado por el método de Bertram y la determinación del índice de saponificación y pesos moleculares medios de estos mismos ácidos son valores útiles en el control de los análisis de composición de grasas determinadas por destilación de ésteres metílicos de ácidos

"sólidos y líquidos".

FOFNA

7) Los valores de ácidos saturados Bertram son siempre algo superior a los obtenidos por cálculo de composición a través de destilación de ésteres metílicos.

Atribuimos estos hechos a que en el método de Bertram se trabaja sobre grasas más insaponificables. En grasas cuyo contenido de insaponificable oscila alrededor del 1% los valores de Bertram son prácticamente concordantes con los de los métodos de destilación de ésteres, en cambio cuando el contenido en insaponificable es superior al 3% los valores de ácidos saturados Bertram son significativamente superiores. Se sugiere la intensificación del estudio de la influencia que los materiales insaponificables pueden tener en este sentido.

-----0-----

*M. J. S. S. S.*

BIBLIOGRAFIA

## F. O. L. I. A.

- 1) GUSEFEROW.- Arch. Phar.- 27-153-(1828)
- 2) WARRENTRAPP.- Annalen.- 35-197-(1840)
- 3) DAVID.- Comptes rendus Acad.des Sciences-Oct.pag.756- (1901)
- 4) JAMIESON-BAUHMANN.- Oil and Fat Ind.-7-331- (1930)
- 5) TWITCHELL.- Ind.Eng.Chem.-13-806 - (1921)
- 6) HILDITCH.- The Natural Constitution of Natural Fats)Londres pag. 371 - (1941)
- 7) GRÜN y JANKO.- Zeitsch Deutsche Öl-u.Fett. Ind.-41-553 (1921)
- 8) BERTRAM.- Zeit Deutsch Öl u.Fett.Ind.45-753- (1925)
- 9) BERTRAM.- Z.Unters.Lebensm.55-179 - (1928)
- 10) HILDITCH y PRIESTMAN.- Analyst - pag.354 - (1931)
- 11) LEIGUARDA.- Tesis, Fac.de C.Exac.Fis. y Nat. (1946)
- 12) BRERO.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis. y Nat. (1946)
- 13) RIGANTI.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis. y Nat. (1946)
- 14) UBERTI.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis.y Nat. (1946)
- 15) A.O.A.C.- Of and Tent. Methods of analysis (sexta ed.1945) pag. 497.-
- 16) ROONEY.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis. y Na t. (1946)
- 17) E.BRENNER.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis. y Nat. (1946)
- 18) R.BRENNER.- Tesis Fac.de C.Exact.Fis.y Nat. (1946)
- 19) SMIDT.- Tesis Fac. de C.Exac.Fis y Nat. (1946)-
- 20) STERNBERG.- Tesis Fac. de C.Exacts.Fis.y Nat. (1946)
- 21) ALVAREZ.- Tesis Fac.de C.Exac.Fis y Nat. (1947)
- 22) JAMIESON.- Vegetable Fats and Oils-Reinhold Pablising Corp. (1943) pág. 414.-