

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel vínico

Lynch, Alberto Ricardo

1950

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:

Lynch, Alberto Ricardo. (1950). Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel vínico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0613_Lynch.pdf

Cita tipo Chicago:

Lynch, Alberto Ricardo. "Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel vínico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0613_Lynch.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

- T
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTADA POR

ALBERTO RICARDO LYNCH

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS COMPONENTES ORGÁNICOS DE UN RESIDUO

DE FUEHLE VINOSO*

Ces. N.º 613

BUENOS AIRES

1950

Al Doctor Pedro Cattaneo, que con su dirección y consejos ha hecho posible la realización del presente trabajo hágale llegar una vez más mi profundo agradecimiento.

Agradezco al Doctor Alfredo Jacobucci el suministro del material objeto de este estudio y su colaboración por la ejecución de la destilación previa al estudio de composición.

A la Doctora Germain Karman de Sutton de la Oficina Química Municipal agradezco su gentil colaboración.

La composición química de los llamados "aceites de fusel" de distintos orígenes (patatas, orujos de uva, etc.) han sido objeto de numerosos estudios registrados en la literatura. Los resultados consignados son a menudo incompletos y muchas veces contradictorios. La información que sigue se refiere a las menciones que la literatura registra sobre estos estudios (solo se indican preferentemente, en la generalidad, las observaciones referentes a la composición de los ácidos en los aceites de fusel).

M.C. Boswell y J.L. Gooderham (1) estudian la composición química de un aceite de fusel de melazas de remolacha. Indican su composición en alcoholes y señalan la presencia de 0,5 % de ácidos grasos y 2,5 % de ésteres de ácidos grasos.

E. Luce (2) estudiando la composición de un aceite de fusel de naturaleza no mencionada, señala la presencia de 3% de ácido pelargónico 9,5 % de ácido cáprico y menciona también la existencia de ácidos en C_{11} y C_{12} y de menor número de átomos de carbono que en el pelargónico. Adelanta la idea de que estos ácidos encontrados en un aceite de fusel tienen su origen en la materia grasa de los cuerpos celulares de la levadura no siendo por lo tanto productos del proceso de fermentación alcohólica.

C.S. Marvel y F.D. Hager (3) obtienen partiendo de un aceite de fusel de melazas (Bauer oil) como principal componente ácido, el ácido cáprico que reconocen como tal (P.F. 29-30 C). Señalan además la existencia de ácidos laurico, mirístico y palmítico.

K. Yoshitomi y K. Soejima y M. Imoto (4) estudian la composición de un aceite de fusel de patatas (sweet potatoes); indican características fi-

sicas y químicas del producto y los resultados de un proceso de destilación fraccionada. De sus resultados deducen la probable existencia de ácidos propionico, palmítico, caproico, pelargónico y laurico aunque no proporcionan una información de correcto reconocimiento.

Shinichiro Kumamoto (5) examinan la composición química de un aceite de fusel (kaoliang fusel oil) y encuentran 0,5 % de ácidos y 0,5% de ésteres. Analizando la mezcla de ácidos indican 1,25% de ácido butírico, 53,2 % de ácido valérico, 12,5 % de exanoico, 7,8 % de un ácido heptanoico, 7,8% de ácido capríco, 6,99 % de ácido laurico.

Los mismos autores estudiando un aceite de fusel de patatas calculan 0,9% de ácidos totales y 2,4% ésteres. Señalan que los ácidos están formados por 17,2% de valérico, 26,9 de heptanoico, 23,7% de caprílico, 23,7 % de pelargónico y 8,6% de capríco.

Estudian también un aceite de fusel de melazas de caña que contiene 0,8% de ácidos y 25% de ésteres. Entre los ácidos encuentran el ácido valérico, heptanoico y capríco.

Tomotsuma Taica (6) establece que los principales componentes ácidos de un fusel oil oscilan entre $C_6 - C_{18}$ siendo de número par de átomos de carbono, afirmando que la mayor parte se encuentra bajo forma de ésteres.

P.Shoruigin, V.Isagulvantz, V.Belov y S.Alexandrova (7) investigando la composición de un aceite de fusel de patatas aislan en estado de pureza los ésteres etílicos de los ácidos caproico, caprílico, capríco, laurico, mirístico y palmítico.

K.Kino Kyoto (8) caracterizan ácido palmítico operando sobre un aceite de fusel (kaoliang fusel oil).

P.P. Sgoruigin, V.I.Isagulvantz, V.N.Belov y L.P.Alexandrova (9) examinan la composición química de un aceite de fusel (problema de alcohol

de patatas). Encuentran un 13% de ácidos entre los cuales identifican como tales y como ésteres etílicos los ácidos de cadena normal caproico, caprílico, caprílico, laurico y palmitico. Afirman la inexistencia de ácidos de número impar de átomos de carbono y señalan que los aceites de fusel son una fuente de interés para la obtención de ácidos y alcoholes para los cuales existen pocas fuentes.

Y.K. Raghunata Rao (10) analizan la fracción que hierve por encima de 130 C de un aceite de fusel de melaza de caña encontrando 6% de una mezcla de los ácidos caproico, caprílico, pelargónico, caprílico y laurico que reconoce por sus temperaturas de ebullición e índices de refracción. Señala también que estos componentes son independientes del material en fermentación y si productos del metabolismo de las levaduras.

O. Osipova: (11) encuentra 13% de ácidos grasos en un aceite de fusel de naturaleza desconocida; el 60 % de esos ácidos sería ácido caprílico.

I.F. Buscarons Ubeda (12) presenta un estudio bastante avanzado de la composición de aceite de fusel de orujo de uva. Como materia prima para su estudio elige el residuo que queda de la destilación del aceite de fusel luego de eliminar todos los alcoholes libres de menor punto de ebullición del que corresponde al amílico con el objeto de aumentar la concentración de los componentes de alto punto de ebullición.

De la siguiente composición del residuo así estudiado:

| | |
|--|-------|
| Ácidos grasos (libres y combinados)..... | 59,0% |
| Alcoholes (libres y combinados)..... | 30,9% |
| Furfural..... | 3,0% |
| Bases..... | 5,5% |
| Hidrocarburos..... | 1,6% |

Entre los alcoholes identificados está el etílico (como éster) los amilí-

cos, el propílico, isobutírico, butílico e isopropílico. Los análisis muestran que los alcoholes de mayor peso molecular son en C_{10} y se han encontrado alcoholes de número par e impar de átomos de carbono, primarios y secundarios correspondiendo estos últimos a los de menor peso molecular.

Los ácidos del residuo estudiado, separados cuantitativamente por saponificación, acidificación y extracción (59,0% del residuo) fueron transformados en sus respectivos ésteres etílicos a su vez fraccionados en una columna a 25 mm. de presión. Cada una de las fracciones obtenidas fué a su vez refraccionada, pudiendo de este modo caracterizar los principales componentes ácidos mediante las temperaturas de ebullición de los ésteres y de los ácidos, peso específico y punto de fusión de los ácidos y sus respectivos índices de ácidos. Llegó así a las siguientes conclusiones:

- a) Los ácidos saturados encontrados están comprendidos entre C_6 y C_{16} . (capríco, caprílico, capríco, laurico, mirístico y palmítico, dominando el capríco y el laurico).
- b) No se ha constatado la presencia de ácidos de número impar de átomos de carbono.
- c) Solo pudo aislarse como ácidos no saturados los ácidos oleico y linoleico. El primero no ha sido caracterizado sino que se aisló un ácido octodecanoico, reconocido por su índice de iodo y peso molecular; el segundo fué reconocido por transformación en tetrabromo derivado, a su vez caracterizado por su punto de fusión.

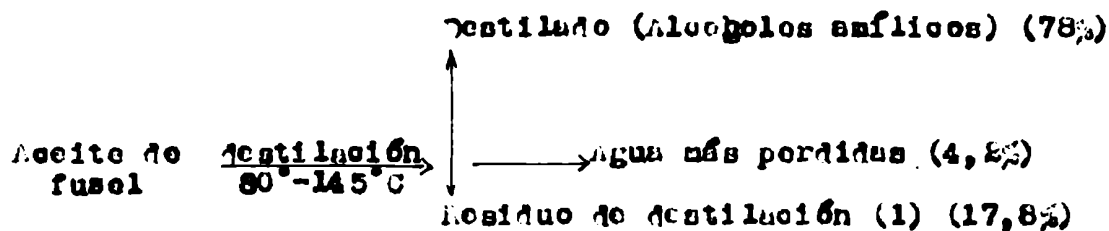
Este trabajo es sin duda el más completo que la literatura registra sobre la composición de aceites de fusel en general y especialmente sobre aceites de fusel de alcohol de orujos de uva.

II) Discusión de la parte experimental.

El objeto de este trabajo ha sido principalmente el de estudiar la composición química de los ácidos componentes de un aceite de fusel de alcohol de orujos (véase en la parte experimental una descripción acabada sobre la obtención de este aceite de fusel). Asimismo se ha determinado en forma cuantitativa la proporción en que cada ácido figura en la composición de la mezcla total de ácidos del aceite de fusel.

a) Obtención de un residuo de destilación (I)

Con este objeto se comenzó por una destilación simple del aceite de fusel, (alambique de cobre sin columna) recogiendo como destilado todo lo que pasa entre 80° y 145°C, principalmente formado por alcoholes amilicos. El siguiente esquema resume ésta destilación:



El residuo (I) contiene, en mayor concentración que el aceite de fusel original, la totalidad de los componentes de alto punto de ebullición, entre los que se encuentran todos los ácidos orgánicos, en razón de estar bajo forma de ésteres.

b) Tratamiento del residuo y obtención de los ácidos totales:

El residuo (I) fué sometido a un proceso de saponificación y saturación con cloruro de sodio (con el objeto de impedir la producción de espuma durante el arrastre posterior) pasándose vapor de agua hasta el cese de la destilación de alcoholes.

El residuo no arrastrado por este proceso fué descompuesto con ácido

sulfúrico (heliantina) obteniéndose así una capa de ácidos (I) que fueron sometidos al proceso de ulterior análisis. Operando en pequeña escala sobre el residuo (I) se determinó que el contenido total en ácidos es de 58,83 % (10,47 % sobre el aceite de fusel) y que además contenía 15,17 % de material insaponificable (probablemente alcoholes superiores arrastrables y no arrastrables por vapor).

Como puede verse en la parte experimental, los ácidos separados en macro escala (I) y los ácidos aislados cuantitativamente en pequeña escala tienen las mismas características químicas, con lo cual la determinación de composición química operando sobre los ácidos (I) es correcta.

e) Determinación de la composición química:

Los ácidos (I) fueron transformados en sus ésteres etílicos, por esterificación con etanol y ácido clorhídrico gaseoso como catalizador; la mezcla de ésteres etílicos fué a su vez fraccionada sin columna por destilación entre 20 y 5 mm. de presión (ver parte experimental). Se obtuvieron así una serie de fracciones y un residuo de destilación sobre las que se determinaron los respectivos índices de iodo y de saponificación, calculando los correspondientes pesos moleculares medios. Cada una de estas fracciones fué posteriormente destilada en una columna que reúne las condiciones mencionadas en la parte experimental, calculando su composición en ésteres etílicos % de fracción y en ácidos % de ácidos totales de cada fracción. La fracción residual fué saponificada, liberada de la mayor parte del insaponificable que contiene y sus ácidos reesterificados con alcohol etílico, habiendo luego refraccionado a estos últimos en la columna mencionada.

Las marchas de estas destilaciones, las características químicas de las respectivas sub-fracciones de destilación, las composiciones en ésteres

eflúcos o volátiles de cada fracción, las composiciones de los ácidos de cada fracción y los cálculos efectuados con este fin pueden verse en la parte experimental.

Con los valores de composición de cada fracción y la relación de destilación verificada inicialmente, ha sido posible calcular la composición final de los ácidos contenidos en el aceite de fusel estudiado, que expresada en ácidos % de ácidos, moles % moles y en ácidos % de aceite de fusel, figuran en el siguiente cuadro:

| | Ácidos % Ácidos totales | Moles % Moles | Ácidos % Residuo I | Ácidos % Aceite de Fusel |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Hexanoico | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,003 |
| Octanoico | 0,33 | 0,41 | 0,20 | 0,035 |
| Decanoico | 0,73 | 0,77 | 0,43 | 0,077 |
| Dodecanoico | 0,36 | 0,32 | 0,21 | 0,037 |
| Tetradecanoico | 0,60 | 0,46 | 0,35 | 0,062 |
| Hexadecanoico | 1,16 | 0,82 | 0,68 | 0,121 |
| Octadecanoico (linoleico) | 2,14 | 1,35 | 1,26 | 0,224 |
| Pentanoico (valérico) | 0,65 | 1,14 | 0,38 | 0,068 |
| Hexanoico (caprílico) | 3,47 | 5,33 | 2,04 | 0,363 |
| Octanoico (caprílico) | 17,55 | 21,72 | 10,33 | 1,839 |
| Decanoico (caprílico) | 37,81 | 39,17 | 22,24 | 3,959 |
| Dodecanoico (láurico) | 19,00 | 16,93 | 11,18 | 1,990 |
| Tetradecanoico (mirístico) | 5,65 | 4,42 | 3,32 | 0,591 |
| Hexadecanoico (palmitico) | 9,09 | 6,33 | 5,35 | 0,952 |
| Otros ácidos en C ₁₈ o más | 1,43 | 0,78 | 0,84 | 0,149 |

Del examen de este cuadro se deduce que el principal de los componen-

tes ácidos el ácido cáprico, siguiéndole el láurico y el caprílico. Estos resultados son acordes con los señalados por Buscarons Ubeda (loc. cit.). En este análisis ha resultado indudable la presencia de ácidos saturados en C_5 (probablemente valerico e isovalerico), que no fueron mencionados por Ubeda. También se señala la presencia de ácidos saturados en C_{19} más, tampoco citados por el mencionado investigador.

Ha sido indudable (ver parte experimental) la presencia de pequeñas cantidades de ácidos no saturados en $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}$ y C_{16} , que fueron calculados como exenoico, octoenoico, decenoico, dodecenoico, tetradecenoico y hexadecenoico. Las pequeñas cantidades en que se encuentran estos componentes ha hecho imposible su caracterización.

En contradicción por lo señalado por Ubeda no fue posible introducir en los cálculos de composición a un ácido cetocenoico (oleico) habiendo sido en cambio reconocido como tetrahidro-derivado el ácido linoleico.

De los ácidos saturados calculados en este análisis han sido reconocidos por sus temperaturas de ebullición, índices de refracción y de saponificación los ácidos valerico, capríco, caprílico, cáprico y láurico. Los ácidos mirístico y palmítico no fueron aislados en estado de suficiente pureza aunque su presencia es indudable.

No ha sido registrada la presencia de ácidos en número impar de átomos de carbono (pelargónico, undecanoico), mencionados por otros autores y señalados por Ubeda y otros. Estos ácidos han sido en otros análisis calculados pero se trata evidentemente de mezclas que pueden ser resueltas en sus componentes con un adecuado sistema de fraccionamiento.

III) PARTE EXPERIMENTAL

1°) Materia prima: El aceite de fusel utilizado proviene exclusivamente de la elaboración de orujo de uva. Consideramos de interés hacer una reseña del origen de estos orujos y su posterior elaboración hasta la obtención del aceite de fusel. En las bodegas, los racimos de uva se separan en el llamado escobajo y los granos; los primeros se someten a un proceso de molienda (A), los segundos producen el mosto y una parte sólida (B) que se separa si se trata de "vinificación en blanco" antes del proceso de fermentación y que se mantiene en el seno del mosto durante este proceso si se trata de "vinificación tinta" (este residuo B está principalmente formado por películas y semillas).

Las fracciones (B) procedentes de los dos tipos de vinificación es lo que se denomina orujo; éste contiene un 40% de mosto en el caso de la vinificación en blanco y hasta un 40% de vino en el de vinificación tinta. Si se dispone separadamente de orujo de fermentación en blanco, antes de industrializarlo se lo deja en fábrica para que el mosto que contiene entre en fermentación. Así se lo mezcla con el orujo de fermentación tinta, cuando el mosto que contiene está totalmente fermentado.

Los orujos así obtenidos se los industrializa principalmente con dos fines: a) Para el aprovechamiento de las sales tártricas (bitartrato de potasio y tartrato de calcio) y b) para el aprovechamiento del alcohol que contienen. Con estos fines los orujos entran en aparatos continuos donde se los somete a la acción de vapor directo, desprendiéndose vapores que se condensan y recogen (C). Los orujos así tratados pasan luego a sufrir un proceso de extracción de las sales tártricas. El condensado (C) (flegmas) contiene todo el alcohol (alrededor de un

30%) contenido originalmente en los orujos; posteriormente en sistemas fraccionadores las flegmas se separan en tres partes: cabeza, formada por líquidos de bajo punto de ebullición, corazón, principalmente formada por etanol y cola, constituida por líquidos de puntos de ebullición más elevados. Estas colas contienen todavía algo de etanol y para aprovecharlo, se las lava con agua. La parte insoluble en agua así obtenida es la que se denomina aceite de fusel y constituye la materia prima que fué objeto de este estudio.

2°) Tratamiento previo del aceite de fusel:

a) Destilación: Con el objeto de obtener una fracción del aceite de fusel en la que se encuentre la totalidad de sus ácidos orgánicos se procedió a una destilación previa en alambique de cobre sin columna. Con este fin se destilaron 1416 Kg. de aceite de fusel obteniéndose entre 80° y 145°C 1102 Kg. de aceites amflicos (78%) quedando sin destilar un residuo (I) de 252 Kg. (17,8%). En los aceites amflicos destilados se observó la separación de agua, que computada con las pérdidas representa 62 Kg. (4,2%).

b) Tratamiento del residuo: 50 Kg. del residuo obtenido en (a) se saponifica por reflujo con 10 Kg. de soda cáustica en 10 Lt. de agua. La solución de jabones formada se somete a arrastre con vapor de agua, manteniendo la solución de jabón concentrada para evitar en lo posible la producción de espuma. Se obtuvo así un destilado rico en fracción amflica; se satura entonces la solución jabonosa con el cloruro de sodio (precipitación de jabones), con lo cual se impide la producción de espuma y se sigue pasando vapor hasta obtención de destilados libres de aceites.

c) Obtención de los ácidos: El contenido del recipiente donde se opera el arrastre se acidifica entonces (heliantina) con ácido sulfúrico

diluido, obteniéndose por decantación y posterior enfriamiento, una capa de ácidos (II), que fueron separados y sometidos al proceso de análisis posterior.

1) Determinación cuantitativa del contenido en ácidos: con este fin se opera sobre el residuo (I), aprovechando la determinación para valorar los contenidos en ácidos, determinar su peso molecular medio (P.M.M.) y el contenido en material insaponificable. 1,4130 g. de residuo (I) se saponifica de acuerdo a la técnica (A.O.A.C.) (13) para determinación de índice de saponificación. Por valoración, este residuo tiene un índice de saponificación de 239,3; sobre el líquido de esta valoración, previa realineización y dilución con agua se extrae el material insaponificable (éster etílico), obteniéndose 0,2144 g. (15,17% del residuo I). Posteriormente se acidifica con sulfúrico y se obtienen 0,8313 g. de ácidos (58,83% del residuo I, 10,47% sobre aceite de fusel), sobre los que se determina índice de saponificación (320,0; P.M.M. 175,3).

Que's por saber si los ácidos obtenidos en la separación (c) son de la misma composición que los aislados en (d), ya que en la separación (c) no se hizo un agotamiento etéreo de los líquidos acuosos. Por eso sobre los ácidos (II), 1,2103 g. se saponificaron según (A.O.A.C.) (13) obteniéndose índice de saponificación 247,0 y P.M.M. 227,1. Operando como en (d) se aisló 0,0777 g. de insaponificable (6,42% de los ácidos II) y posteriormente 1,0314 g. de ácidos (85,21% de ácidos II) de índice de saponificación 319,3 y P.M.M. 175,7. Como se ve este último valor es concordante con el determinado en (d).

3°) Determinación de la composición química de los ácidos:

a) Transformación en ésteres etílicos: 8 Kg. de ácidos II, se esterifican con 10 lt. de etanol de 95° empleando ácido clorhídrico gaseoso como

enzimático (0,6 Kg.). Después de seis horas de reflujo se recuperó por destilación la mayor parte del estanol y el residuo fue lavado primero con agua y luego con solución diluida de carbonato de potasio para eliminar los ácidos no esterificados. Se obtienen 6,9 Kg. de ésteres cetílicos brutos.

b) Destilación fraccionada de los ésteres cetílicos brutos: Por destilación simple en vacío los 6,9 Kg. de ésteres brutos se fraccionan según el siguiente detalle:

Cuadro N° 1

| Fración (N°) | Temperatura (°C) | Presión (mm de Hg) | Peso (g) |
|--------------|------------------|--------------------|----------|
| 1 | hasta 80° | 20 | 282 |
| 2 | 80°-100° | 20 | 295 |
| 3 | 100°-95° | 20 - 10 | 410 |
| 4 | 95°-95° | 10-5 | 836 |
| 5 | 95°-104° | 5-4 | 880 |
| 6 | 104°-108° | 4-5 | 802 |
| 7 | 108°-118° | 5 | 770 |
| 8 | 118°-134° | 5 | 680 |
| Residuo | ----- | --- | 1945 |

Sobre cada una de estas fracciones se determinan los índices de saponificación (I.S.) y de yodo (I.I.), calculando los correspondientes pesos moleculares medios (P.M.M.). Se excluye el residuo cuyas características se mencionan más adelante. Los valores encontrados pueden verse a continuación:

| Fracción N° | I.S. | F.M.M. | I.I. |
|----------------|-------|--------|------|
| 1 | 363,3 | 154,4 | 2,2 |
| 2 | 327,6 | 171,2 | 3,0 |
| 3 | 314,2 | 178,5 | 3,1 |
| 4 | 304,4 | 184,3 | 3,4 |
| 5 | 286,5 | 195,8 | 3,4 |
| 6 | 272,6 | 205,8 | 3,7 |
| 7 | 254,5 | 212,1 | 4,6 |
| 8 | 242,7 | 231,1 | 6,4 |

c) Determinación de la composición en ácidos de cada fracción de destilación.

Cada una de las fracciones obtenidas en (b) fué sometida a un proceso de destilación en vacío variable (según los casos), empleando una columna según Longenecker (14), cuya eficiencia es de aproximadamente diez platos teóricos medidos por el método gráfico de Mc. Cabe y Thiele (15).

Se obtuvieron una serie de fracciones ordenadas en orden creciente de pesos moleculares netos, sobre las que se determinó en cada caso los pesos y los índices de iodo y saponificación. Fué comprobado que en todas las fracciones existían pequeños contenidos en materiales insaponificables, los que se determinaron cuantitativamente; sobre estos insaponificables se determinó también los correspondientes índices de iodo con cuyos valores y el de cada fracción se calcularon los índices de iodo de los ésteres etílicos reales de cada fracción. Así pudo probarse que en cada fracción de destilación existían, en pequeña proporción, ésteres de ácidos no saturados. Teniendo en cuenta los

índices de saponificación de cada fracción y los contenidos en insaponificable se corrigi con los primeros, obteniéndose así los índices de saponificación de los ésteres etílicos reales de cada fracción. Los cuadros siguientes resumen la marcha de las destilaciones operadas sobre las distintas fracciones de ésteres etílicos, las características químicas de cada sub-fracción y sus composiciones en ésteres etílicos de distintos ácidos. En la parte inferior de cada cuadro figuran las composiciones de cada fracción en ésteres etílicos de distintos ácidos y en ácidos por ciento de ácidos. Como una forma de controlar de las destilaciones efectuadas y de los cálculos de composición de cada fracción, figuran al pie de cada cuadro los índices de iodo y de saponificación de cada fracción obtenidos en base a las composiciones halladas y los correspondientes índices logrados por determinación directa. Las fracciones 6 y 7 fueron reunidas, estudiándose la mezcla de ambas, habiéndose tenido la precaución de mezclarlas en la relación de destilación registrada en el cuadro N° 1 (Ver Cuadros 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8)

Residuo: Teniendo en cuenta que los componentes ácidos de este residuo son los de mayor peso molecular y que en el mismo se acumula la mayor parte del material insaponificable, decidimos saponificarlo, separar el material insaponificable, recuperar los ácidos libres de insaponificable y transformarlos en sus ésteres metílicos, con lo cual se favorece la separación de los componentes por destilación posterior, ya que los ésteres metílicos son más fácilmente separables que los ésteres etílicos.

Con este fin 128 g. de residuo se saponifican con 100 g. de hidróxido de potasio y 400 ml. de etanol por reflujo durante cuatro horas. Por destilación se recupera la mitad del etanol y luego se diluir con

suficiente agua se extrae el material insaponificable con éter etílico. Se obtienen 13,25 g. de insaponificable (I.I. 10,35% sobre residuo; I.I. 62,6). Se recuperan 101,0 g. de ácidos (I.I. 26,2; I.S. 236,1; P.M.M. 237,6). Los ácidos así aislados se esterifican con metanol empleando de este cuatro veces el peso de los ácidos en esterificación y añadiendo el uno por ciento de ácido sulfúrico concentrado con respecto al metanol, como catalizador (13). Después de cuatro horas de reflujo se destila el metanol y el residuo, disuelto en éter, se lava con agua y posteriormente con solución acuosa al 0,5% de carbonato de potasio. Por recuperación de éter y secado en estufa de vacío se obtienen los ésteres metílicos de los ácidos de este residuo (I.I. 25,6; I.S. 223,0; P.M.M. 251,6).

Posteriormente se efectúa la destilación fraccionada de estos ésteres metílicos en vacío de 0,05 mm. con los resultados que pueden verse en el cuadro N° 9/

4) Detalle de los cálculos de composición correspondientes a las destilaciones efectuadas.

Fracción 1.

Sub-fracción 1: La parte no saturada de esta sub-fracción se calcula como porcentaje de etilo (X) (I.I. 198,3) según la expresión:

$$w \cdot I_w = 198,3 \cdot x \quad \text{donde } w \text{ ó } I_w \text{ son los pesos e}$$

índice de todo de los ésteres reales de esta sub-fracción. Para calcular la parte saturada (y) ($y = w - x$) se calcula el índice de saponificación S_y de los ésteres saturados, según:

$$w \cdot S_y = 438,3 \cdot x + y \cdot S_y \quad \text{en donde } 438,3 \text{ y } S_w \text{ son los índices de saponificación del porcentaje de etilo y de los ésteres rea}$$

les de la sub-fracción. Se resulta 424,9 al que corresponde un peso molecular medio de 132,0. La parte saturada (y) se reparte entonces entre pentanoato (k) y hexanoato de etilo (p), de acuerdo al sistema

$$\begin{cases} z + p = y \\ z \cdot S_z + p \cdot S_p = y \cdot S_y \end{cases} \quad \text{donde } S_z \text{ y } S_p \text{ son los índices de saponificación del pentanoato y hexanoato de etilo respectivamente.}$$

Los resultados de estos cálculos pueden verse en el cuadro n° 2.

Todos los demás casos de resolución de composición de sub-fracciones se resuelven de acuerdo a este criterio, calculando las partes no saturadas de cada sub-fracción en el éster etílico del ácido monoetilé- nico cuyo peso molecular se aproxima más al peso molecular medio de los ésteres reales de cada sub-fracción.

El siguiente cuadro resume los valores de x (parte no saturada y tipo de no saturación), y (parte saturada) y S_y y M_y (índices de saponifi- cación y peso molecular medio de los ésteres etílicos saturados de cada sub-fracción, logrados por cálculos semejantes al descrito para el caso de la sub-fracción 1.

| Subfrac- ción N° | x | | $y = w - x$ | S_y | M_y |
|---------------------|-------------------|------|-------------|-------|-------|
| | N° de carbonos | peso | | | |
| 1 | 5 | 0,06 | 11,69 | 424,9 | 132,0 |
| 2+3 | 6 | 0,17 | 27,61 | 407,2 | 137,8 |
| 4+5 | 6 | 0,29 | 29,91 | 386,0 | 145,3 |
| 6+7 | 8 | 0,48 | 29,27 | 353,6 | 158,6 |
| 8 | 8 | 0,15 | 10,59 | 329,1 | 150,5 |
| 9+res | 10 | 0,14 | 16,01 | 300,1 | 186,9 |

Según los valores de M_y en la sub-fracción 1 se calcula pentanoato y hexanoato de etilo. De igual modo se procede en las sub-fracciones 2+3. En las sub-fracciones 4+5, 6+7 y 8 se calcula hexanoato y octanoato

de etilo, mientras que en la sub-fracción 9+residuo debe calcularse ce-

tanato y decanoato de etilo. Los valores finales de composición de cada sub-fracción están consignados en el Cuadro N° 2. Los siguientes cuadros resumen los valores de x , y , xy y Hy registrados para las sub-fracciones de las Fracciones 2, 3, 4, 5, 6 7 y 8:

FRACCION 2.-

| Subfracción N° | x | | y=w-x | xy | Hy |
|----------------|-----------------|------|-------|-------|-------|
| | N° de carbones. | peso | | | |
| 1 | 6 | 0,09 | 9,02 | 388,4 | 244,4 |
| 2+3+4 | 8 | 0,83 | 42,00 | 352,3 | 159,2 |
| 5+6+7 | 8 | 0,57 | 35,33 | 330,5 | 167,9 |
| 8+9 | 10 | 0,35 | 20,20 | 284,3 | 197,3 |
| Resid. | -- | -- | 5,72 | 280,5 | 200,0 |

FRACCION 3.-

| Subfracción N° | x | | y=w-x | xy | Hy |
|----------------|----------------|------|-------|-------|-------|
| | N° de carbones | peso | | | |
| 1 | 5 | 0,20 | 10,36 | 358,7 | 156,4 |
| 2+3 | 8 | 0,50 | 24,39 | 238,8 | 166,6 |
| 4 + 5+6+7 | 8 | 0,77 | 47,03 | 326,3 | 171,9 |
| 8 | 10 | 0,23 | 9,19 | 289,8 | 193,6 |
| 9 | 10 | 0,20 | 12,46 | 281,2 | 199,5 |
| Residuo | 10 | 0,16 | 6,01 | 272,0 | 206,2 |

FRACCIÓN 4.-

| Subirre- cción N° | X | | y = w-x | Σy | My |
|----------------------|--------------------|------|---------|-------|-------|
| | N° de obr- eros | Peso | | | |
| 1 | 6 | 0,25 | 14,37 | 328,2 | 170,9 |
| 2+3+4 | 5 | 0,63 | 40,10 | 318,4 | 176,2 |
| 5+6 | 3 | 0,33 | 24,08 | 306,2 | 183,2 |
| 7+8 | 10 | 0,41 | 24,70 | 264,6 | 197,1 |
| Residuo | 10 | 0,22 | 2,92 | 232,0 | 213,3 |

FRACCIÓN 5.-

| Subirre- cción N° | X | | y = w-x | Σy | My |
|----------------------|--------------------|------|---------|-------|-------|
| | N° de obr- eros | Peso | | | |
| 1 | 8 | 0,17 | 11,10 | 316,1 | 177,6 |
| 2 | 6 | 0,20 | 12,79 | 304,4 | 184,3 |
| 3 | 10 | 0,22 | 11,92 | 299,5 | 187,3 |
| 4 | 10 | 0,24 | 13,06 | 293,6 | 190,9 |
| 5 | 10 | 0,26 | 14,61 | 285,6 | 196,7 |
| 6+7+8 | 10 | 0,41 | 36,93 | 280,7 | 199,8 |
| 9 | 10 | 0,11 | 6,32 | 262,2 | 213,9 |
| Residuo | 12 | 0,20 | 2,67 | 250,3 | 224,1 |

FRACCION 8 7.-

| Subfrac- ción N° | x | | y w-x | Sy | My |
|---------------------|----------------------|------|-------|-------|-------|
| | N° de car- bonos. | peso | | | |
| 1 | 10 | 0,23 | 10,13 | 283,3 | 198,0 |
| 2 | 10 | 0,24 | 14,61 | 279,4 | 200,8 |
| 3+4 | 10 | 0,47 | 28,54 | 278,0 | 201,8 |
| 5+6 | 10 | 0,40 | 26,65 | 276,9 | 202,6 |
| 7 | 10 | 0,25 | 12,16 | 269,0 | 208,6 |
| 8 | 12 | 0,12 | 6,0 | 245,9 | 228,1 |
| 9 | 12 | 0,10 | 5,87 | 245,6 | 228,4 |
| Residuo | 12-14 | 0,33 | 2,39 | 227,3 | 246,8 |

En la sub-fracción residuo se calcularon los ésteres etílicos de los ácidos decanoico y tetradecanoico en razón de que el índice de todo de los ésteres de esta sub-fracción (12,4) es muy elevado en relación a los de las demás sub-fracciones y también porque el P.M.A. de los ésteres reales es intermedio entre C₁₂ y C₁₄.

FRACCION 8.-

| Sub-frac- ción N° | x | | y w-x | Sy | My |
|----------------------|----------------------|------|-------|-------|-------|
| | N° de car- bonos. | peso | | | |
| 1 | 10 | 0,26 | 8,18 | 276,8 | 202,7 |
| 2 | 10 | 0,34 | 12,21 | 270,6 | 207,3 |
| 3 | 12 | 0,29 | 12,02 | 257,5 | 217,8 |
| 4 | 12 | 0,32 | 14,82 | 251,3 | 223,2 |
| 5+6 | 12 | 0,60 | 31,74 | 246,2 | 227,8 |
| 7+8 | 12 | 0,27 | 15,76 | 247,4 | 226,7 |
| 9 | 14 | 1,33 | 11,90 | 226,5 | 247,7 |
| Residuo | 16 | 0,76 | 0,95 | 192,5 | 291,4 |

FRACCION 9 (residuo) (ésteres metílicos)

| Subfracción N° | x | | y=w-x | By | Ky | Sub-fracción 8: Por su peso molecular medio (284,9) se deduce la presencia de ésteres metílicos de ácidos en C ₁₆ y C ₁₈ . Los ácidos saturados de |
|----------------|----------------|------|-------|-------|-------|--|
| | N° de carbonos | peso | | | | |
| 1 | 12 | 0,02 | 10,00 | 277,6 | 202,1 | |
| 2 | 12 | 0,02 | 10,52 | 262,4 | 213,8 | |
| 3 | 12 | 0,40 | 8,68 | 248,2 | 226,0 | |
| 4 | 14 | 1,35 | 9,58 | 221,4 | 253,4 | |
| 5 | 16 | 1,62 | 9,06 | 215,1 | 260,8 | |
| 6 | 18 | 1,79 | 8,57 | 209,7 | 267,5 | |

esta sub-fracción que fueron separados y aislados durante el reconocimiento de los no saturados (ver más adelante) tienen un P.M.M. de 282,4 (266,4 para los ésteres metílicos, i.e. 210,6). Teniendo en cuenta el elevado índice de iodo de esta fracción (102,9) se intentó la resolución en ésteres saturados de i.g. 210,6, octodecanoato de metilo y octodecanoato de metilo, pero no se pudo lograr resolución exacta. Solo se obtuvo resolución correcta entre saturados de P.M.M. 266,4 (x), octodecanoato de metilo (y) y octodecanoato de metilo (z), según el sistema:

$$\begin{cases} x + y + z = w \\ 210,6x + 209,0y + 190,5z = w \cdot S_w \\ 0, x + 94,6y + 172,5z = w \cdot I_w \end{cases}$$

donde 210,6; 209,0 y 190,5 son los índices de saponificación de los ésteres mencionados 0; 94,6 y 172,5 sus respectivos índices de iodo y I_w y S_w el peso e índices de iodo y saponificación de la fracción. El valor de x encontrado se reparte en palmitato y miristato de metilo.

Sub-fracción 7: La parte no saturada de esta sub-fracción se calcula como una mezcla de octodecanoato y octodecanoato de metilo de la misma

composición que la encontrada en la sub-fracción 8 (I.I. 168,7; I.S. 184,8). Se encuentra así un total no saturado de 1,14 g. que repartido entre sus dos componentes da los valores mencionados en el Cuadro N° 9. La parte saturada de esta sub-fracción (10,17 g.) resulta tener I.S. 209,7 P.M. 267,5 resolviéndose en miristato y palmitato de metilo.

Sub-fracción resíduo: El total de esta sub-fracción (8,90 g.) contiene 1,56 g. de insaponificable (I.I. 76,8). El índice de todo de los ésteres reales es (corregido por el insaponificable) 68,3. Los ácidos libres de insaponificable aislados de esta sub-fracción tienen índices de saponificación 183,7; P.M.M. 305,3. Por lo tanto los ésteres metílicos reales de esta sub-fracción tienen I.M.M. 319,3, I.S. 175,7. Estos valores indican principalmente la presencia de ésteres en C_{18} y C_{20} . En vista del poco material disponible resulta imposible identificar a los componentes; por ello la parte no saturada se expresa en octoecadecanoato de metilo y la parte saturada, como ésteres de ácidos en más de C_{18} .

5) Cálculo final de composición:

Teniendo en cuenta la relación de destilación de las fracciones originales y la composición particular en ácidos de cada una de ellas encontradas por destilación, es posible calcular la composición final de la totalidad de los ácidos presentes en el aceite de fusel. Provisamente se hizo necesario calcular la cantidad de ácidos de cada fracción presentes en 100 gr. de ácido totales. Este cálculo queda volcado en el siguiente cuadro:

Cuadro N° 10

| Fracción N° | I | II | III | IV | V | VI |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 4,09 | 364,8 | 153,8 | 125,8 | 3,34 | 3,99 |
| 2 | 4,27 | 328,2 | 170,9 | 142,9 | 3,57 | 4,26 |
| 3 | 5,94 | 316,9 | 177,0 | 149,0 | 5,00 | 5,97 |
| 4 | 12,12 | 303,2 | 185,0 | 157,0 | 10,29 | 12,28 |
| 5 | 12,76 | 285,5 | 196,5 | 168,5 | 10,94 | 13,06 |
| 6+7 | 22,78 | 268,3 | 209,1 | 181,1 | 19,73 | 23,55 |
| 8 | 9,86 | 242,0 | 231,8 | 203,8 | 8,67 | 10,35 |
| Residuo | 28,18 | 211,0 | 265,8 | 237,8 | 22,23 | 26,54 |
| | 100,00 | | | | 83,77 | 100,00 |

I).- Peso de cada fracción (ésteres etílicos % de ésteres etílicos totales).

II).- Índice de saponificación de cada fracción (ésteres etílicos)

III).- Peso molecular medio de cada fracción (ésteres etílicos)

IV).- Peso molecular medio de los ácidos de cada fracción.

V).- Ácidos de cada fracción % de ésteres etílicos totales.

VI).- Ácidos de cada fracción % de ácidos totales.

Con los valores tabulados en la columna VI del cuadro anterior y los valores de composición en ácidos % de ácidos de cada fracción que figuran al pie de los cuadros N° 2;3;4;5;6;7; 8 y 9 se calcula la composición final que, expresada en ácidos % de ácidos brutos, ácidos % de ácidos totales, moles % moles, ácidos % de residuo (1) (página 12) y en ácidos % de aceite de fusel, figura en el cuadro N° 11.

Cuadro N° 11

| | Acidos % Acidos Brutos | Acidos % Acidos Totales | Acidos % Acidos | Acidos % Residuo I | Acidos % Acido de Fusel |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Hexanoico | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,003 |
| Octanoico | 0,32 | 0,33 | 0,41 | 0,20 | 0,035 |
| Decanoico | 0,71 | 0,73 | 0,77 | 0,43 | 0,077 |
| Dodecanoico | 0,35 | 0,36 | 0,32 | 0,21 | 0,037 |
| Tetradecanoico | 0,59 | 0,60 | 0,46 | 0,35 | 0,062 |
| Hexadecanoico | 1,14 | 1,16 | 0,82 | 0,68 | 0,121 |
| Octadecanoico (linoleico) | 2,10 | 2,14 | 1,35 | 1,26 | 0,224 |
| Pentanoico (valérico) | 0,64 | 0,65 | 1,14 | 0,38 | 0,068 |
| Hexanoico (caproico) | 3,40 | 3,47 | 5,33 | 2,04 | 0,363 |
| Octanoico (caprílico) | 17,20 | 17,55 | 21,72 | 10,33 | 1,839 |
| Decanoico (caprílico) | 37,05 | 37,81 | 38,17 | 22,24 | 3,959 |
| Dodecanoico (laurico) | 18,62 | 19,00 | 16,93 | 11,18 | 1,990 |
| Tetradecanoico (mirístico) | 5,54 | 5,65 | 4,42 | 3,32 | 0,591 |
| Hexadecanoico (palmitico) | 8,91 | 9,09 | 6,33 | 5,35 | 0,952 |
| Otros ácidos en C18 o más | 1,40 | 1,43 | 0,78 | 0,84 | 0,149 |
| Insaponificable | 2,00 | -- | -- | -- | -- |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 58,83 | 10,470 |

6) Métodos analíticos empleados en el análisis de fracciones .

Sobre las distintas sub-fracciones de destilación se determinaron los índices de saponificación, iodo, contenidos en insaponificables y los índices de iodo de estos últimos, de acuerdo a los siguientes métodos:

a) Índices de iodo de sub-fracciones - Como se trata en casi todos los casos de materiales prácticamente saturados se opera según el método de

Manus (A.O.A.C.) empleando de 0,4 a 0,6 g. de sub-fracción.

b) Indicos de saponificación de sub-fracciones. Teniendo en cuenta que se trata de ésteres etílicos de ácidos entre C₅ y C₁₈, se opera de acuerdo a la técnica A.O.A.C. empleando 0,7 a 1,8 g. de sub-fracciones según la magnitud molecular.

c) Determinación del contenido en insaponificable de sub-fracciones. En casi todas las sub-fracciones analizadas se pudo probar la existencia de pequeñas cantidades de insaponificable. Teniendo en cuenta que este hecho se traduce en obtención de valores mayores del peso molecular medio de los ésteres de cada sub-fracción, se hizo necesario determinarlos empleando la siguiente técnica: "10 g. de sub-fracción se saponifican por reflujo a baño maría con 5 g. de KOH y 50 ml. de etanol. Después de 3 horas de reflujo se recupera el alcohol por destilación; el residuo se disuelve en 150 ml. de agua efectuando en ampollas de decantación 4 extracciones con 100 ml. de éter sulfúrico por vez. Los extractos etéreos reunidos se lavan con agua, con solución al 1% de HOK en agua (eliminación de jabones), nuevamente con agua, filtra y seca el residuo (insaponificable) a 100° C desplazando los vapores de éter con un corriente de nitrógeno. Los valores obtenidos se refieren al total de sub-fracción, como puede verse en los cuadros 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 y 9. Con los valores de insaponificables así obtenidos se calculan los pesos moleculares medios de los ésteres reales de cada sub-fracción de acuerdo a la fórmula:

$$\frac{w}{M_w} = \frac{w - i}{x}$$

donde: w = peso sub-fracción

M_w = peso molecular medio de la sub-fracción obtenido en base al índice de saponificación.

w = 1 : ésteres cetílicos reales en cada sub-fracción.

i : contenido en insaponificable en cada sub-fracción.

x : valor baso.º.

El peso molecular medio de los ésteres reales que figura en los cuadros 2;3;4;5;6;7;8 y 9 se obtiene también recuperando los ácidos de cada sub-fracción después de la extracción del insaponificable según (c). Para ello la solución de jabones provenientes de la extracción del insaponificable se acidifica con ácido clorhídrico (heliantina) y los ácidos liberados se extraen repetidamente por éster sulfúrico.

Los extractos estereos se lavan con agua, secan con sulfato de sodio, filtra, recupera el éster y secan en estufa a 100° C ayudando con una corriente de nitrógeno.

Este procedimiento de aislación de ácidos puede dar errores en los casos de sub-fracciones de las primeras Fracciones porque siendo los ácidos de bajo peso molecular, su solubilidad en agua no es despreciable con lo cual se pierde parte de algunos componentes. En cambio no tiene inconvenientes en fracciones cuyos ácidos van de C₈ en adelante.

Sobre los ácidos obtenidos (libres de insaponificable) se determina el índice de saponificación y se calcula en base a éste el peso molecular medio M_A. El peso molecular medio de los ésteres cetílicos de cada sub-fracción M_E se calcula según:

$$M_E = M_A + 28$$

Si se trata de ésteres cetílicos la expresión es:

$$M_E = M_A + 14$$

d) Índice de Iodo de los insaponificables.-

Para determinarlos se emplea la técnica de Rosenmund-Kuhnemann (17) cuyo reactivo es una solución en ácido acético glacial, libre de materiales

reductores, de sulfato de bromo piridina.

Reactivo: Separadamente se disuelven 8 g. de piridina y 10 g. de ácido sulfúrico concentrado en 20 ml. de ácido acético glacial libre de reductores. Ambas soluciones se mezclan, enfría bajo chorro de agua y añade 8 g. de bromo previamente disuelto en 20 ml. de ácido acético. Finalmente se completa con ácido acético a un litro.

Técnica: Para las determinaciones se emplean frascos de tapa esmerilada, de 200 ml. de capacidad en los que se coloca de 0,05 a 0,1 de insaponificable disuelto en 10 ml. de cloroformo. Se añade 10 ml. de la solución halogenante, se tapa, agita circularmente y deja en la oscuridad durante 5 minutos. Se añaden 5 ml. de solución de IK al 10% en agua destilada y 40 ml. de agua recientemente destilada. El halógeno liberado se valora con solución 0,05 N de tiosulfato de sodio. Paralelamente se hacen dos testigos.

Con los valores de los índices de iodo de los insaponificables (I_1), y de cada sub-fracción (I_w) y los respectivos pesos se calcula el índice de iodo de los ésteres reales de cada sub-fracción, según la siguiente expresión:

$$w \cdot I_w = i \cdot I_1 + (w-1) \cdot x$$

donde w = peso de la sub-fracción.

i : contenido en insaponificable de la sub-fracción.

$(w-1)$: contenido en cada sub-fracción en ésteres reales.

x : valor buscado.

Los valores así obtenidos pueden verse en los cuadros 2;3;4;5;6;7; 8 y 9.

7) Ensayos preliminares para el reconocimiento de algunos componentes ácidos.-

a) Ácidos valéricos : Los ácidos libres de insaponificable de las sub-

fracciones 1 y 2 3 de la Fracción 1 (ver cuadro N° 2) (P.M.M. 105,2 y 110,5 respectivamente) se mezclan y destilan fraccionalmente en vacío a presión normal. La mayor parte de este material destila entre $176^{\circ} - 186,5^{\circ} \text{ C}$. La temperatura de ebullición del éido isovalérico es $176,5^{\circ} \text{ C}$ (18) y la del n-pentanoico $186,3^{\circ} \text{ C}$ (19). El destilado tiene índice de refracción a 20° C 1,4075 y estos mismos índices a 20° C para los éidos isovalérico y n-pentanoico son respectivamente 1,4043 y 1,4086. El peso molecular de la fracción obtenida es 104,7 y el que corresponde a los éidos valéricos 102,0. Deducimos de ello la presencia de algo de éido exanoico y reservamos la fracción obtenida para un posterior reconocimiento mediante preparación de derivados.

b) Ácido capríco: (C_8) Los éidos libres de insaponificable de la sub-fracción 4+5 de la Fracción 1 (Cuadro N° 2) y de la sub-fracción 1 de la Fracción 2 (Cuadro N° 3) (de P.M.M. 116,6 y 115,9 respectivamente) se mezclan y destilan fraccionalmente a presión normal recogiendo la mayor parte entre 204° y 206° C . El peso molecular de este destilado es 116,0 y su índice de refracción a 20° 1,4162. El éido capríco tiene peso molecular 116,0; hierve a $205,3^{\circ} \text{ C}$ (20) y tiene índice de refracción a 20° C 1,4163.

c) Ácido caprílico: (C_8)- Los éidos libres de insaponificable de la sub-fracción 8 de la Fracción 1; de las sub-fracciones 5+6+7 de la fracción 2; de las fracciones 4+5+6+7 de la Fracción 3 y de la sub-fracción 1 de la Fracción 4 de pesos moleculares medios 140,2; 140,3; 141,5 y 142,5 respectivamente se mezclan y destilan fraccionalmente a presión normal recogiendo la fracción que destila entre $238,5$ y 240° C . Se encuentra índice de refracción a 20° C 1,4289 y peso molecular 144,0. El

ácido caprílico tiene índice de refracción a 20°C 1,4280, peso molecular 144,0 y punto de ebullición 239,3°C (21).

d) ácido capríco: (C₁₀)—La mezcla de los ácidos libres de insaponificable de las sub-fracciones 8+9 de la Fracción 2; 9 de la Fracción 3; 7+8 de la Fracción 4; 5 y 6+7+8 de la Fracción 5 y 1, 2, 3+4 y 5+6 de la Fracción 6+7, de peso molecular medio 165,7; 169,4; 170,0; 168,5; 173,0; 170,0; 172,7; 173,7; y 174,5 respectivamente se destilan fraccionadamente a presión normal recogiendo la fracción que destila entre 268° y 269,5°C. Este destilado tiene P.M.M. 170,3 y funde entre 30° y 31°C. El ácido capríco puro destila a 268,7°C (22) tiene P.M.M. 172,0 y funde a 31,3°C (22).

e) ácido laurico: (C₁₂)—Para su reconocimiento se parte del remanente de la sub-fracción 2 de la destilación del residuo (Fracción 9). Esta Fracción tiene P.M.M. 213,8 e índice de iodo 0,2; el laurato de metilo tiene peso molecular 214,0. Por saponificación se aíslan los ácidos de esta fracción y se los recrystaliza de etanol, obteniéndose un producto cristalino que funde entre 42° y 44°C. El ácido laurico funde a 43,2°C (23).

f) ácidos mirístico y palmítico: (C₁₄, C₁₆)—El ácido mirístico destiló en distintas sub-fracciones mezclado con ácidos laurico y palmítico. Aunque en algunos casos fué componente mayor de esas sub-fracciones no ha sido posible obtenerlo en estado de pureza. En cuanto al ácido palmítico se concentra principalmente en las sub-fracciones 4 a 8 del Residuo (Fracción 9). Su aislamiento en estado de pureza, tampoco fué logrado.

g) Ácido linoléico: Para el reconocimiento de este ácido se partió de la sub-fracción 8 de la fracción 9 (residuo) (I.I. 102,9; I.M.M. 284,9). 2 g. de esta sub-fracción fueron saponificados aislándose los ácidos totales: 2 g. de los ácidos obtenidos se disuelven en 20 ml. de acetona, neutraliza con hidróxido de sodio y añade 0,8 g. de cloruro de litio disuelto en 2 ml. de agua. Se diluye con 100 ml. de acetona y se hierve a reflujo. Se deja enfriar y se separa por filtración el insoluble obtenido.

1) Insoluble: Por acidificación se aisló 1,6 g. de ácidos de índice de iodo elevado. Esto hace suponer que la separación por el método de las sales de litio no ha sido exitosa. Por este motivo se decide investigar en estos ácidos provenientes del insoluble, los no saturados por transformación en sus hidroxiderivados aplicando el método de Robinson y Robinson (24) modificado, con este fin 1,6 g. de ácidos más 150 ml. de agua y 15 ml. de solución al 10% de hidróxido de potasio, se diluyen con 1200 ml. de agua, enfría a 5°C. con hielo y se añaden 120 ml. de permanganato de potasio al 1%. Después de 5 minutos se destruye el exceso de permanganato con bisulfito de sodio y ácido clorhídrico; el insoluble obtenido (mezcla de ácidos saturados y de hidroxí-ácidos) se separa por filtración, seca y extrae hasta agotamiento con éter de petróleo. El insoluble obtenido (hidroxí-ácidos) se recrystaliza por dos veces de alcohol, obteniendo agujas agrupadas de punto de fusión indefinido entre 150° y 165° C. Una nueva recrystalización da punto de fusión 154° 168°C. Riessenschnieder Wheeler y Sando (25) dan para la mezcla de los tetrahidroxiderivados del ácido linoléico, punto de fusión 154° 163°C. Según Hilditch (26) se recrystaliza al total de ácido acético, empleando un gran volumen; después de 4 recrystalizaciones se obtiene punto de fu-

ción 169°-172°C. lo que está de acuerdo con lo señalado por ese autor en el proceso de separación de isómeros de la mezcla de tetrahidro-
xidos del ácido linoleico.

La parte soluble en éter de petróleo (ácidos saturados) da por deter-
minación P.M.M. 252,4 lo que indica que está principalmente formado
por ácido palmítico conteniendo algo de ácido mirístico.

h) Sobre la presencia del ácido oleico : En la resolución de
las sub-fracciones 7 y 8 de la Fracción 9 (residuo) no se encontró so-
lución exacta si se admitía la presencia de un ácido octodecenoico y
solo fue posible calcular un ácido octodecenoico (linoleico). Este
criterio se vio confirmado por el hecho de haberse obtenido directamen-
te la mezcla de los tetrahidroderivados del ácido linoleico con el
punto de fusión que le corresponde, lo cual no habría sucedido en pre-
sencia del ácido oleico. Por lo tanto en este análisis no se pudo de-
mostrar la presencia de ácido oleico.

IV) CONCLUSIONES.-

- 1) Se presenta un examen bibliográfico de lo que la literatura registra sobre la composición química de los ácidos orgánicos que integran los llamados aceites de fusel de distintos orígenes. En los distintos trabajos considerados se pone de relieve la existencia en estos aceites de ácidos comprendidos entre el propiónico y el palmítico; asimismo se admite en algunos casos la existencia de ácidos con número impar de átomos de carbono (nonanoico y undecanoico).
- 2) Se ha efectuado el estudio de composición cuali y cuantitativo de los ácidos orgánicos contenidos en un aceite de fusel de alcohol de orujos (Monzoa), de acuerdo al siguiente esquema de trabajo:
 - a) Destilación a presión normal del aceite de fusel con el objeto de eliminar la mayor parte de los alcoholes amflicos.
 - b) Obtención de un residuo de destilación que contiene la totalidad de los ácidos y en mayor concentración.
 - c) Aislamiento y dosaje de los ácidos que contiene este residuo y determinación por cálculo del contenido en ácidos del aceite de fusel de origen (10,47 %) (P.M.M. de los ácidos 178,7).
 - d) Transformación de los ácidos aislados en sus ésteros etílicos; destilación a presión normal y sin columna de la mezcla de ésteros obtenida y redestilación de cada fracción en una columna según Longenacker con el objeto de determinar sus respectivas composiciones.
- 3) De acuerdo a este procedimiento de análisis se determinó la composición química de los ácidos contenidos en el aceite de fusel con los siguientes resultados, expresados en ácidos % de ácidos totales, en moles % moles y en ácidos % de aceite de fusel.

| | Ácidos % Ácidos Totales | Molos % Molos | Ácidos % Aceite de fusel |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Hexanoico | 0,03 | 0,05 | 0,003 |
| Octanoico | 0,33 | 0,41 | 0,035 |
| Decanoico | 0,73 | 0,77 | 0,077 |
| Dodecanoico | 0,36 | 0,32 | 0,037 |
| Tetradecanoico | 0,60 | 0,46 | 0,062 |
| Hexadecanoico | 1,16 | 0,82 | 0,121 |
| Octadecanoico (linoleico) | 2,14 | 1,35 | 0,224 |
| Pentanoico (valérico) | 0,65 | 1,14 | 0,068 |
| Hexanoico (caprílico) | 3,47 | 5,33 | 0,363 |
| Octanoico (caprílico) | 17,55 | 21,72 | 1,839 |
| Decanoico (caprílico) | 37,81 | 39,17 | 3,959 |
| Dodecanoico (laurico) | 19,00 | 16,93 | 1,990 |
| Tetradecanoico, (mirístico) | 5,65 | 4,42 | 0,591 |
| Hexadecanoico (palmitico) | 9,09 | 6,33 | 0,952 |
| Otros ácidos en C ₁₈ o más | 1,43 | 0,78 | 0,149 |

- 4) Se ha verificado que el principal componente es el ácido caprílico (C₁₈) siguiéndole en orden decreciente el laurico, caprílico, palmitico, mirístico, caprílico, ácidos en C₁₈ o más, y los ácidos valéricos.
- 5) Se ha probado la existencia del ácido linoleico y de pequeñas cantidades de ácidos no saturados de C₈ a C₁₆.
- 6) Fueron caracterizados por sus índices de refracción, temperaturas de ebullición o puntos de fusión los ácidos caprílico, caprílico, caprílico y laurico. Los ácidos mirístico y palmitico no se aislan en estado de pureza pero su presencia parece indudable. Se aisló una fracción

que por sus temperaturas de ebullición e índices de refracción comprende a los ácidos valérico y isovalérico.

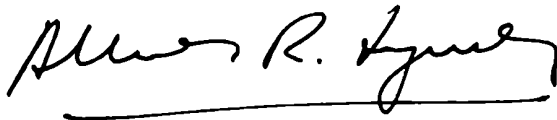
- 7) No pudo probarse la existencia de ácidoalílico (señalado por otros autores). El ácido linoleico fué caracterizado por su transformación en la mezcla de sus tetrahidroxi-derivados.-

V) BIBLIOGRAFIA

- (1) H.C. Boswell y J.L. Gooderham - J. Ind. Eng. Chem. 4-667
- (2) E. Luce - J. Pharm. Chim. 22 - 136- (1920)
- (3) J.S. Marvel y F.D. Hager - J. Am. Chem. Soc. 46-726- (1924)
- (4) E. Yoshitomi, K. Soejima y M. Imoto J. Pharm. Soc. (Japan) 48 661 - (1922)
- (5) S. Kumamoto - J. Chem. Soc. (Japan) 53-20 (1932)
- (6) T. Taira - J. Agr. Chem. Soc (Japan) - 9-7- (1933).
- (7) P. Shorugin, V. Isagulyantz, V. Solov y S. Alexandrova. - Ber. - 68B-1087 (1933).
- (8) K. Kino Kyoto - Imp. Univ. J. Soc. Chem. Ind. (Japan) - 31-749- Supplemental Billing 31 -180 B- (1928).
- (9) P. Shorugin, V. Isagulyantz, V. Solov y S. Alexandrova. - J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 4 -372- (1934).
- (10) Y.K. Raghunatha Rao - J. Sci. Res. Ind. Research (India) 1-196- (1943).
- (11) O. Osipava . Masloboino Shirovoo Dolo - 11- 378-9 (1935).
- (12) I.F. Zuscovons Ubeda. - Anales de Fis. y Quim. 37-356- (1941); 37-371- (1941).
- (13) Official and Tentative Methods of Analysis of the A.O.A.C. (1945)
- (14) Longenecker. - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T- (1937).
- (15) Mc. Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17-605- (1925).
- (16) T.P. Hilditch - The Chemical Composition of Natural Fats London (1947).
- (17) Rosenmund-Kahnemann - Z. Nahr. u. Genuss. 46- 154- (1923).
- (18) Timmermans, Henneut Roland - J. Chim. Phys. 29-554- (1932).
- (19) Timmermans, Henneut Roland - J. Chim. Phys. 29-552- (1932).
- (20) Honnien - Bull. Soc. Chim. Belg. 42- 246- (1933).
- (21) roffet - Bull Soc. Chim. Belg. 40-390- (1931).

- (22) Deifet- Bull. Soc. Chim. Belg. 40- 389- (1931)
(23) Meyer, Reid- J. Am. Chem. Soc. 55-1577- (1933)
(24) Robinson y Robinson- J. Chem. Soc. 127- 1629-(1925).
(25) Riemenschneider, Wheeler y Sando- J. Biol. Chem. 127-391-(1939)
(26) Militch- Biochem. J.- 29- 1552- (1935).

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "J. S. Satterlee". The signature is written over a horizontal line and is crossed out by a diagonal line from the bottom left to the top right.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Arthur R. Lynch". The signature is written over a horizontal line.

CUADRO N° 2

- FRACCION 1 (INTERES REFINANCIOS) -

| Praga del N° | Peso g | L. L. | L. B. | P.H.H. | Interes Real | | | | Interes Real | | | | Años no saturados | | | | Años saturados | | | | |
|-----------------------------|--------|-------|-------|--------|--------------|-------|--------|--------|--------------|--------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|--|
| | | | | | L. L. | L. B. | P.H.H. | Peso g | L. L. | Peso g | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | Ponderación | |
| 1 | 11,88 | 1,2 | 482,4 | 122,8 | 1,0 | 425,0 | 128,0 | 11,75 | 26,9 | 0,07 | 0,06 | — | — | — | — | 9,65 | 1,94 | — | — | | |
| 2 | 14,05 | 1,2 | 408,0 | 127,5 | 1,1 | 407,1 | 127,8 | 27,78 | 28,9 | 0,20 | — | 0,17 | — | — | — | 21,60 | 16,01 | — | — | | |
| 4 | 15,05 | 1,9 | 269,0 | 144,6 | 1,7 | 296,1 | 145,5 | 20,20 | 25,5 | 0,21 | — | 0,23 | — | — | — | — | 28,21 | 1,70 | — | | |
| 6 | 14,21 | 2,7 | 264,5 | 125,2 | 2,4 | 252,2 | 158,8 | 29,75 | 42,5 | 0,28 | — | — | 0,43 | — | — | — | 12,65 | 16,63 | — | | |
| 7 | 15,62 | 2,0 | 227,0 | 124,5 | 2,1 | 229,1 | 170,5 | 10,74 | 28,2 | 0,17 | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,43 | 10,11 | — | | |
| 8 | 10,91 | 2,5 | 222,9 | 172,2 | 2,1 | 229,1 | 170,5 | 10,74 | 28,2 | 0,17 | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,43 | 10,11 | — | | |
| 9 | 9,06 | 2,8 | 225,1 | 126,8 | 1,1 | 229,2 | 127,5 | 16,15 | 22,9 | 1,11 | — | — | — | 0,14 | — | — | 6,07 | 9,14 | — | | |
| Res | 7,40 | 2,1 | 272,4 | 205,2 | 1,1 | 229,2 | 127,5 | 16,15 | 22,9 | 1,11 | — | — | — | 0,14 | — | — | 6,07 | 9,14 | — | | |
| Total 126,41 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Interes estimo % de Interes | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Años % de Años | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

- L. L. de los intereses estimo (determinado) 2,2
- L. L. de los intereses estimo (calculated) 2,1
- L. B. de los intereses estimo (determinado) 265,5
- L. B. de los intereses estimo (calculated) 264,8

| Procedimiento | Peso g | L. L. | L. B. | F.M.H. | Sistema reales | | | | | Sistema no autorizados | | | | Sistema autorizados | | | | | |
|--------------------------------|---------------|-------|-------|--------|----------------|-------|--------|--------|-------|--------------------------------|---------|----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|--|--|
| | | | | | L. L. | L. B. | F.M.H. | Peso g | L. L. | Peso g | Imp-nol | Cate-nol | Dece-nol | 0g | 0g | 010 | | | |
| 1 | 9,81 | 2,3 | 204,2 | 144,0 | 1,8 | 200,5 | 144,4 | 9,11 | 50,1 | 0,10 | 0,09 | — | — | — | 9,02 | — | — | | |
| 2 | 12,04 | 2,2 | 241,0 | 155,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 3 | 15,87 | 2,3 | 249,9 | 160,3 | 2,9 | 201,9 | 159,4 | 42,85 | 55,2 | 0,27 | — | — | 0,85 | — | 17,29 | 24,71 | — | | |
| 4 | 16,89 | 2,1 | 241,6 | 164,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 5 | 15,19 | 2,0 | 232,8 | 160,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 6 | 14,43 | 2,5 | 226,9 | 171,6 | 2,4 | 220,8 | 169,7 | 25,90 | 65,7 | 0,25 | — | — | 0,57 | — | 2,40 | 22,92 | — | | |
| 7 | 8,51 | 2,6 | 224,2 | 172,0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| 8 | 12,21 | 2,1 | 202,6 | 139,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,69 | 12,52 | | |
| 9 | 7,46 | 2,1 | 279,2 | 200,9 | 2,2 | 204,2 | 197,5 | 20,55 | 50,2 | 0,22 | — | — | — | — | — | 1,69 | 20,92 | | |
| Res | 6,28 | 7,1 | 222,7 | 222,0 | 0 | 220,6 | 199,9 | 5,72 | 66,1 | 0,65 | — | — | — | — | — | — | 5,72 | | |
| Total | 115,86 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sistema g de sistema oficiales | | | | | | | | | | Sistema g de sistema oficiales | | | | | | | | | |
| → | | | | | | | | | | → | | | | | | | | | |
| ↘ | | | | | | | | | | ↘ | | | | | | | | | |

Índice de todo sistema afiliados (determinado) 5,0
 Índice de todo sistema afiliados (calculado) 2,1
 Índice de empadronamiento sistema afiliados (determinado) 227,6
 Índice de empadronamiento sistema afiliados (calculado) 229,2

| Prueba óxido n.º | Peso g | L. L. | L. S. | P.M.M. | Esteros reales | | | Insaponificab. | | | Ácidos no saturados | | | | | | | | |
|------------------------------|--------|-------|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|-------|--------|---------------------|----------------|----------------|------|------|-----------------|-----------------|------|--|
| | | | | | L. L. | L. S. | P.M.M. | Peso g | L. L. | Peso g | Ácido noles | Ácido noles | Ácido noles | g | g | g ₁₀ | g ₁₂ | | |
| 1 | 10,65 | 5,5 | 355,4 | 157,4 | 5,5 | 359,4 | 156,1 | 10,56 | 19,5 | 0,09 | 0,30 | — | — | — | 5,51 | 5,05 | — | — | |
| 2 | 12,66 | 5,2 | 359,4 | 165,5 | 5,0 | 355,6 | 165,7 | 24,59 | 51,5 | 0,17 | — | 0,50 | — | — | 4,85 | 19,54 | — | — | |
| 3 | 12,40 | 5,2 | 355,2 | 165,4 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 15,25 | 2,9 | 355,4 | 171,9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 14,57 | 2,7 | 354,3 | 175,0 | 2,4 | 355,4 | 171,9 | 47,30 | 35,9 | 0,34 | — | 0,77 | — | — | — | 47,05 | — | — | |
| 6 | 15,71 | 2,4 | 355,0 | 175,7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 6,55 | 2,5 | 351,5 | 174,5 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 9,55 | 5,4 | 354,9 | 195,9 | 5,1 | 359,7 | 195,6 | 9,43 | 17,5 | 0,15 | — | — | — | 0,53 | — | — | 1,57 | 7,53 | |
| 9 | 12,75 | 2,2 | 379,5 | 200,9 | 2,0 | 351,2 | 199,5 | 12,66 | 25,7 | 0,09 | — | — | — | 0,30 | — | 0,19 | 12,37 | — | |
| Res | 6,75 | 6,0 | 247,5 | 225,4 | 5,5 | 272,5 | 205,0 | 6,17 | 25,5 | 0,51 | — | — | — | 0,15 | — | — | 4,54 | 1,47 | |
| Total | 112,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Esteros y de ácidos oxilicos | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ácidos y de ácidos | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Indice de todo Esteros oxilicos (calculado) 5,1

Indice de todo Esteros oxilicos (determinado) 5,7

Indice de Saponificación Esteros oxilicos (calculado) 315,9

Indice de Saponificación Esteros oxilicos (determinado) 314,2

| Fracción N.º | Peso g | I. L. | L. S. | P.M.M. | Esteres reales | | | Insaponificab. | | Acidos no saturados | | Acidos saturados | | | | |
|---------------------|--------|-------|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|-------|---------------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | I. L. | L. S. | P.M.M. | Peso g | I. L. | Peso g | Uste- nolico | Des- nolico | 0 ₆ | 0 ₈ | 0 ₁₀ | 0 ₁₂ |
| 1 | 14,71 | 8,0 | 328,1 | 172,0 | 2,6 | 330,2 | 170,9 | 14,62 | 57,7 | 0,09 | 0,25 | — | 0,45 | 15,92 | — | — |
| 2 | 14,17 | 8,7 | 321,7 | 174,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | 12,86 | 8,6 | 315,1 | 178,0 | 2,3 | 318,6 | 176,1 | 40,73 | 64,7 | 0,25 | 0,63 | — | — | 35,26 | 6,84 | — |
| 4 | 13,95 | 8,7 | 312,7 | 179,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5 | 12,61 | 8,7 | 307,8 | 182,2 | 2,2 | 306,6 | 185,0 | 24,41 | 72,7 | 0,19 | 0,36 | — | — | 13,52 | 10,55 | — |
| 6 | 11,79 | 8,9 | 300,2 | 186,9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7 | 12,79 | 8,9 | 295,9 | 191,2 | 2,1 | 294,6 | 197,1 | 25,11 | 90,6 | 0,23 | — | 0,41 | — | 2,32 | 22,48 | — |
| 8 | 12,55 | 8,9 | 278,0 | 201,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Res | 4,78 | 11,0 | 327,6 | 246,5 | 6,3 | 264,0 | 212,5 | 4,12 | 40,2 | 0,66 | — | 0,20 | — | — | 1,94 | 1,98 |
| Total | 110,41 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,42 | 1,24 | 0,61 | 0,45 | 62,92 | 41,79 | 1,98 |
| Esteres % de Acidos | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,29 | 1,12 | 0,55 | 0,41 | 56,99 | 37,85 | 1,79 |
| Acidos % de Acidos | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,52 | 1,11 | 0,55 | 0,42 | 56,22 | 28,25 | 1,85 |

Indice de Iodo ésteres etilicos (calculado) 5,2

Indice de Iodo ésteres etilicos (determinado) 5,3

Indice de Saponificación ésteres etilicos (calculado) 303,2

Indice de Saponificación ésteres etilicos (determinado) 304,4

| Fracc ción N° | Peso g | L. L. | L. B. | P.M.H. | Esteros reales | | | Inasuntificables | | | Acidos no saturados | | | Acidos saturados | | | |
|------------------------------|---------------|-------|-------|--------|----------------|-------------|-------------|------------------|--------------|-------------|---------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------|
| | | | | | L. L. | L. B. | P.M.H. | Peso g | L. L. | Peso g | Uste- noles | Dece- noles | Doceca noles | U ₉ | U ₁₀ | U ₁₂ | |
| 1 | 11,85 | 2,7 | 214,1 | 176,5 | 2,3 | 216,4 | 177,3 | 11,27 | 57,5 | 0,08 | 0,17 | — | — | — | 0,65 | 2,45 | — |
| 2 | 13,10 | 2,6 | 202,2 | 185,5 | 2,5 | 204,0 | 184,0 | 12,99 | 63,9 | 0,11 | 0,20 | — | — | — | 6,69 | 6,10 | — |
| 3 | 12,25 | 2,9 | 296,5 | 189,2 | 2,3 | 299,2 | 187,5 | 12,14 | 64,9 | 0,11 | — | 0,22 | — | — | 4,94 | 6,94 | — |
| 4 | 12,42 | 2,9 | 291,0 | 192,0 | 2,3 | 293,6 | 191,1 | 12,20 | 71,1 | 0,12 | — | 0,24 | — | — | 3,80 | 9,26 | — |
| 5 | 15,01 | 2,9 | 283,9 | 197,6 | 2,3 | 286,6 | 195,7 | 14,57 | 65,1 | 0,14 | — | 0,26 | — | — | 1,95 | 12,66 | — |
| 6 | 12,62 | 2,9 | 279,8 | 200,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7 | 14,76 | 3,9 | 277,6 | 202,1 | 3,1 | 280,8 | 199,8 | 27,84 | 83,3 | 0,21 | — | 0,21 | — | — | 0,16 | 26,77 | — |
| 8 | 10,77 | 2,7 | 278,2 | 201,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 9 | 8,54 | 4,4 | 257,4 | 217,9 | 2,6 | 262,6 | 213,6 | 8,43 | 91,1 | 0,11 | — | 0,11 | — | — | — | 2,51 | 2,81 |
| 10 | 3,43 | 14,4 | 216,5 | 259,1 | 0,0 | 220,2 | 224,2 | 2,77 | 39,3 | 0,71 | — | — | — | — | — | 0,23 | 2,24 |
| Total | 112,20 | | | | 1,69 | 0,27 | 1,74 | 0,20 | 26,21 | 0,27 | 0,37 | 1,74 | 0,20 | 26,21 | 77,04 | 5,05 | |
| Esteros y de Esteros Efilios | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acidos y de Acidos | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Indice de Leds Esteros Efilios (calculado) 3,5
 Indice de Leds Esteros Efilios (determinado) 3,7
 Indice de Saturaciones Esteros Efilios (calculado) 285,5
 Indice de Saturaciones Esteros Efilios (determinado) 286,5

| Fraccion N° | Peso g | I. I. | I. B. | P.M.M. | Esteres reales | | | Insaponificab. | | | Acidos saturados | | | | | | | | |
|--|--------|-------|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|-------|--------|------------------|--------------|-------------|----|------|-------|------|------|--|
| | | | | | I. I. | I. B. | P.M.M. | Peso g | I. I. | Peso g | Dodeca noico | Dodeca noico | Tetra noico | 08 | 10 | 12 | 14 | | |
| 1 | 10,52 | 3,6 | 279,6 | 200,3 | 2,8 | 283,3 | 199,0 | 10,36 | 55,4 | 0,16 | 0,23 | — | — | — | 0,62 | 9,51 | — | — | |
| 2 | 14,95 | 2,6 | 279,1 | 201,7 | 2,1 | 279,5 | 200,7 | 14,85 | 79,5 | 0,10 | 0,24 | — | — | — | — | 14,15 | 0,46 | — | |
| 3 | 13,73 | 2,7 | 277,2 | 202,4 | 2,1 | 278,1 | 201,7 | 29,01 | 98,2 | 0,21 | 0,47 | — | — | — | — | 26,48 | 2,06 | — | |
| 4 | 15,49 | 2,9 | 276,8 | 202,7 | 1,9 | 277,0 | 202,5 | 27,05 | 105,9 | 0,25 | 0,40 | — | — | — | — | 23,89 | 2,76 | — | |
| 5 | 13,80 | 2,9 | 274,4 | 204,4 | 2,6 | 269,3 | 206,3 | 12,41 | 118,6 | 0,23 | 0,25 | — | — | — | — | 8,13 | 4,03 | — | |
| 6 | 13,50 | 2,9 | 274,1 | 204,6 | 2,5 | 246,0 | 228,0 | 6,12 | 96,2 | 0,06 | — | 0,12 | — | — | — | — | 6,00 | — | |
| 7 | 12,64 | 4,7 | 266,0 | 210,9 | 1,8 | 245,7 | 228,3 | 5,97 | 71,1 | 0,18 | — | 0,10 | — | — | — | — | 5,87 | — | |
| 8 | 6,18 | 3,4 | 244,4 | 229,5 | 1,8 | 245,7 | 228,3 | 5,97 | 71,1 | 0,18 | — | 0,10 | — | — | — | — | 5,87 | — | |
| 9 | 6,15 | 3,9 | 240,8 | 233,0 | 12,4 | 227,3 | 246,8 | 2,72 | 58,8 | 0,56 | — | 0,08 | 0,25 | — | — | — | 0,75 | 1,64 | |
| Res | 5,28 | 20,3 | 281,3 | 278,7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Total | 110,24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Esteres % de Esteres Estilicos | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acidos % de Acidos | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Indice de Saponificacion Esteres Estilicos (calculado) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Indice de Saponificacion Esteres Estilicos (determinado) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Indice de Iodo Esteres Estilicos (calculado) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Indice de Iodo Esteres Estilicos (determinado) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Indice de Saponificacion Esteres Estilicos (calculado) 268,3
 Indice de Saponificacion Esteres Estilicos (determinado) 269,6
 Indice de Iodo Esteres Estilicos (calculado) 3,7
 Indice de Iodo Esteres Estilicos (determinado) 4,1

| Fracción lípida Nº | Peso. | I. L. | I. S. | P.M.M. | Esteres reales | | | Impenetrables. | | | Ácidos no saturados | | | | Ácidos saturados | | | | | | |
|-----------------------------|--------|-------|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|-------|------|---------------------|-------------|--------------------|-------------------|------------------|-------|-------|------|------|------|--|
| | | | | | I. L. | I. S. | P.M.M. | Peso. | I. L. | Peso | Dece- noles | Dece- noles | Tetra- dece- noles | Hexa- dece- noles | C10 | C12 | C14 | C16 | C18 | | |
| 1 | 0,61 | 6,2 | 275,2 | 205,3 | 4,0 | 276,9 | 202,6 | 0,46 | 115,7 | 0,17 | 0,26 | --- | --- | --- | 0,19 | --- | --- | --- | --- | --- | |
| 2 | 12,04 | 6,1 | 260,5 | 215,3 | 5,4 | 271,0 | 207,0 | 12,55 | 120,4 | 0,29 | 0,34 | --- | --- | --- | 0,05 | 3,29 | --- | --- | --- | --- | |
| 3 | 12,56 | 4,9 | 252,0 | 222,6 | 2,7 | 257,3 | 257,3 | 12,21 | 109,7 | 0,25 | --- | 0,29 | --- | --- | 4,10 | 7,92 | --- | --- | --- | --- | |
| 4 | 15,49 | 4,0 | 246,2 | 226,0 | 2,4 | 251,2 | 222,3 | 15,14 | 99,4 | 0,34 | --- | 0,28 | --- | --- | 2,29 | 12,44 | --- | --- | --- | --- | |
| 5 | 17,98 | 4,0 | 243,8 | 230,1 | 2,1 | 246,3 | 237,6 | 22,34 | 85,7 | 0,71 | --- | 0,60 | --- | --- | 0,27 | 21,27 | --- | --- | --- | --- | |
| 6 | 15,09 | 3,7 | 242,9 | 230,9 | 1,9 | 247,5 | 226,7 | 16,05 | 69,6 | 0,47 | --- | 0,27 | --- | --- | 0,74 | 15,02 | --- | --- | --- | --- | |
| 7 | 10,34 | 3,4 | 240,5 | 233,2 | 1,9 | 247,5 | 226,7 | 16,05 | 69,6 | 0,47 | --- | 0,27 | --- | --- | 0,74 | 15,02 | --- | --- | --- | --- | |
| 8 | 6,16 | 4,4 | 229,9 | 233,8 | 10,0 | 225,9 | 248,3 | 12,23 | 53,6 | 1,24 | --- | --- | 1,25 | --- | --- | 3,26 | 0,54 | --- | --- | --- | |
| 9 | 14,57 | 14,0 | 209,0 | 226,4 | 10,0 | 225,9 | 248,3 | 12,23 | 53,6 | 1,24 | --- | --- | 1,25 | --- | --- | 3,26 | 0,54 | --- | --- | --- | |
| Res | 2,06 | 45,8 | 167,6 | 224,3 | 40,1 | 196,2 | 227,4 | 1,71 | 72,6 | 0,25 | --- | --- | --- | 0,76 | --- | --- | --- | 0,69 | 0,26 | --- | |
| Total | 115,67 | | | | | | | | | 3,92 | 0,60 | 1,43 | 1,25 | 0,76 | 24,60 | 78,49 | 6,54 | 0,69 | 0,26 | | |
| Esteres y de ácidos lípidos | | | | | | | | | | | 3,29 | 0,22 | 1,29 | 1,12 | 0,66 | 21,27 | 63,54 | 7,26 | 0,59 | 0,22 | |
| Ácidos y de ácidos | | | | | | | | | | | 3,65 | 0,21 | 1,27 | 1,16 | 0,67 | 20,21 | 63,45 | 7,67 | 0,60 | 0,22 | |

Índice de Iodo Esteres Lípidos (calculado) 6,4

Índice de Iodo Esteres Lípidos (determinado) 6,4

Índice de Saponificación Esteres Lípidos (calculado) 242,0

Índice de Saponificación Esteres Lípidos (determinado) 242,7

