

## Tesis de Posgrado

# Sobre la esterificación de ácidos grasos con glicerina

Ficher, Miguel

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](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:**

Ficher, Miguel. (1950). Sobre la esterificación de ácidos grasos con glicerina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0629\\_Ficher.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0629_Ficher.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Ficher, Miguel. "Sobre la esterificación de ácidos grasos con glicerina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0629\\_Ficher.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0629_Ficher.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

T.  
16

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

Tesis presentada por  
MIGUEL FICHER  
para optar al título de  
DOCTOR EN QUIMICA

"SOBRE LA DESHIDRATACION DE ACIDOS GRASOS CON GLICERINA"

*Fesis' 629*

BUENOS AIRES

1950

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN



El presente estudio lo he realizado bajo la dirección del Dr. Pedro Cattaneo a quien quedo sumamente agradecido por su eficaz y constante ayuda y por el empeño que ha puesto para la mejor realización del mismo. Hago extensivo este reconocimiento a la Dra. Germaine Karman, quien también ha contribuido con sus valiosos conocimientos.

**Dedico el presente trabajo de tesis a mi esposa y familia**

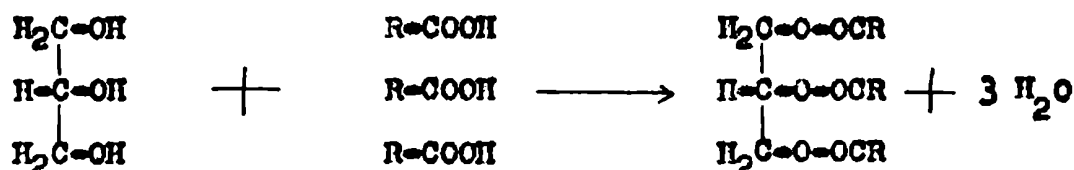
**LIDA VIOLETA**

## PARTES I

### INTRODUCCION

En 1824 Chevreul estableció la constitución de las grasas naturales. En 1844 Pelouze y Célis (1) sintetizaron tributirina por esterificación directa entre glicerina y ácido butírico, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. En 1854 Berthelot comenzó a realizar su síntesis sistemática de los glicéridos, en el curso de la cual preparó mono, di y triglicéridos de todos los ácidos grasos prácticamente disponibles en aquel entonces (2).

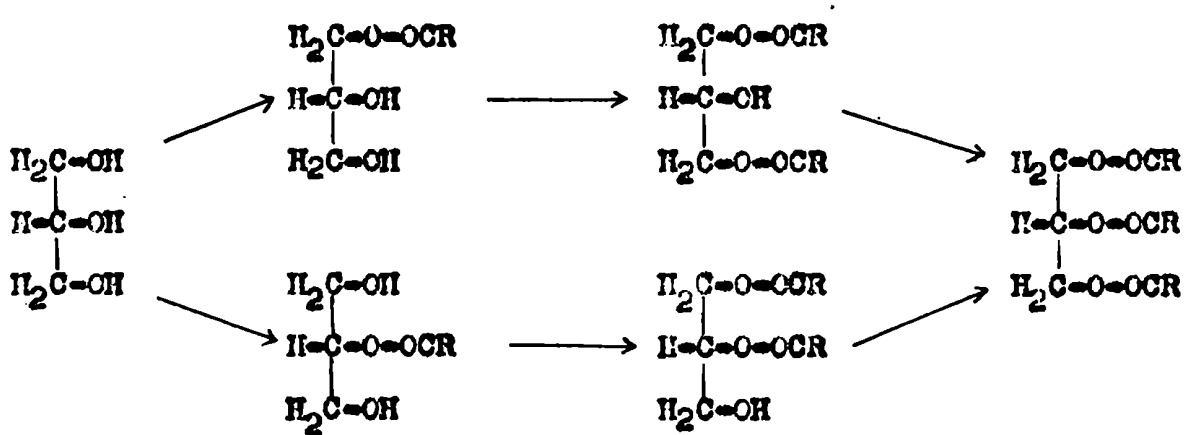
El proceso de la esterificación del glicerol con los ácidos grasos superiores puede considerarse como una reesterificación porque la fuente original de los ácidos son las grasas naturales y las ceras, de los cuales los ácidos se obtienen por saponificación. La formación de triglicéridos, por esterificación entre glicerina y ácidos grasos, puede ser representada, en su forma más simple, por la siguiente ecuación:



Realmente la reacción procede por etapas comenzando con la formación de monoglicéridos, los que más tarde son esterificados para formar diglicéridos, y éstos a su vez, para formar triglicéridos. La reacción de esterificación es complicada más adelante por el hecho de que los radicales acilos tienden a migrar de una posición a otra dentro de la molécula de glicerina. Está bien demostrado el hecho de que los  $\beta$ -monoacilglicéridos tienden a transformarse en  $\alpha$ -monoacilglicéridos (3) y que esta reacción es acelerada por la presencia de pequeñas cantidades de ácidos y álcalis (4) y (5). La tendencia de los  $\beta$ -acilglicéridos a transformarse en  $\alpha$ -acilglicéridos está en concordancia con los calores de combustión y los calores específicos

de estos dos glicéridos isómeros (6).

El curso de la reacción de esterificación puede, sin embargo, ser representada con más precisión por el siguiente esquema:



Cuando en la esterificación interviene una sola clase de ácidos, se puede formar únicamente un triglicérido. Sin embargo, si la esterificación comprende dos o más ácidos, el producto de esterificación consistirá en una mezcla de ésteres en proporciones variables. En la composición de esta mezcla intervienen varios factores, a saber:

- a) la concentración de cada ácido presente.
- b) las velocidades relativas de esterificación.
- c) la migración de los acilos bajo las condiciones empleadas.

CONDICIONES DE ESTERIFICACION

A continuación indicamos una variedad de condiciones experimentales descritas para la esterificación de glicerina con ácidos grasos, a partir de los trabajos de Berthelot.

Berthelot(2): calentó glicerina con gran exceso de ácidos grasos hasta temperaturas entre 200° y 270° C en tubo cerrado. El agua producida permanecía en la mezcla de reacción.

Scheil (7): empleó una corriente de aire o gas inerte para eliminar el agua de reacción.

Bellucci y colaboradores (8), (9) y (10): utilizaron presión reducida para eliminar el agua.

Steyer y von Loon (11): esterificaron glicerina anhidra con la cantidad teórica de ácido petroselinico y 2% de zinc en polvo como catalizador, a 180° C de temperatura, vacío parcial y corriente de anhídrido carbónico; esto último para proporcionar agitación y ayudar a eliminar el agua formada.

Locquin y Elchozy (12): sugirieron el uso del benceno, tolueno y solventes similares para eliminar el agua de la reacción.

Garner (13): preparó diferentes triglicéridos por calentamiento de cantidades equivalentes de glicerina y ácidos grasos por 6 horas a 200° C y en atmósfera de anhídrido carbónico, ayudando con agitación mecánica.

Bhattacharya y Hilditch (14): prepararon diversos heteroglicéridos calentando una mezcla de ácidos grasos con 80 a 90 % de la cantidad teórica de glicerina y 0,5% de ácido naftaleno- $\beta$ -sulfónico, a la temperatura de 135-145° C durante 5 a 6 horas y bajo la presión de 1 mm.

Fouge, Kraemer y Bailey (15): han contribuido a enriquecer la literatura que se poscía acerca de la esterificación de ácidos grasos con glicerina. Se han preocupado principalmente en estudiar la cinética de la mencionada reacción, problema que ha sido tratado por muy pocos investigadores entre ellos, Blagonravova y Lazarev (16). La presente investigación tenía por objeto proporcionar datos aplicables a la esterificación práctica poniendo atención especial en el empleo de catalizadores metálicos, como cloruros de zinc y estaño (17), (18) y (19).

Las reacciones fueron efectuadas en un balón de tres bocas y de un litro de capacidad. El frasco era calentado por inmersión en un baño de aceite y la mezcla agitada por un agitador de acero a razón de 400 r.p.m.

Se trabajaba a presión reducida. Periódicamente se retiraban pequeñas porciones de la mezcla de reacción y se determinaba sobre ellas la acidez libre. Las experiencias se llevaron a cabo con una mezcla de ácidos grasos derivados del aceite de maní (índice de sodo de 94,4 y peso molecular medio de 285,0) y glicerina para análisis que contenía 94,7% de glicerol. Se usaron siempre proporciones equivalentes de ácidos grasos y glicerina (esto significa 1 mol de glicerina por cada 3 moles medio de ácidos).

Las reacciones no catalizadas fueron llevadas a cabo a 20 mm. de presión y temperaturas variables. La marcha de la reacción puede observarse en la tabla 1.

TABLA I

Esterificación a diferentes temperaturas (°C) de proporciones equivalentes de glicerol y ácidos grasos mixtos del aceite de maní.

Tiempo de reacción (horas)	Acidos grasos libres %, contenido de la mezcla de reacción.						
	166°	173°	190°	204°	216°	225°	241°
0	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3
1	83,0*	83,5	75,5	67,8	72,9	82,2	54,3
1-1/3	73,7	68,5*	58,4*	48,8	61,2	57,4	33,2
1-2/3	66,1	57,2	46,1	36,9*	40,1*	37,4	23,2*
2	60,0	49,9	39,0	30,1	29,5	27,6*	17,5
2-1/3	55,0	44,2	34,0	26,0	24,0	22,1	14,5
3	47,2	36,3	27,6	20,7	18,2	16,2	11,0
4	39,4	29,0	21,9	16,4	14,0	12,2	8,47
5	34,0	24,5	18,5	13,7	11,6	9,91	7,00
6	30,0	21,4	16,2	12,0	10,1	8,31	6,03
7	26,9	19,1	14,5	10,7	8,98	7,15	5,34
8	24,5	17,3	....	....	....	....	....

\* Primera muestra después que se llegó a la temperatura de operación.



En otra serie de experiencias emplearon una variedad de óxidos metálicos y sales como catalizadores, trabajando a 200° C y 20 mm. de presión.

La cantidad de catalizador que se empleaba en cada caso era de 0,0008 mol por 100 gr. de ácidos grasos. Los resultados de estos ensayos figuran en la tabla 2.

-9-  
TABLA 2

Catalizador	gr. de compuesto usado por 100 gr. de ácidos grasos	gr. de metal por 100 gr. de ácidos grasos.	Contenido de ácidos grasos libres de la mezcla, por ciento, al final del tiempo de reacción específico		
			2 horas	4 horas	6 horas
Control	.....	.....	41,8	21,6	16,1
$Cl_3Al.6H_2O$	0,193	0,022	39,2	22,2	17,1
$Al_2O_3$ (a)	0,082	0,043	39,6	20,9	15,1
$SnO_2$ (a)	0,121	0,095	42,1	21,1	15,2
$Cl_3Sb$	0,183	0,097	33,1	20,2	15,2
$Cl_2Hg$	0,217	0,160	38,3	20,0	15,0
$Fe$ (a)	0,058	0,045	38,0	19,2	13,9
$Cl_2Fe.6H_2O$	0,190	0,047	36,8	18,6	13,8
$HONO$	0,032	0,018	39,1	19,5	13,8
$Cl_2Fe.6H_2O$	0,163	0,019	40,5	19,2	13,7
$ONi$	0,032	0,019	37,6	18,3	13,6
$Cl_2Fe.4H_2O$	0,158	0,044	38,4	18,4	13,2
$Cl_2Pb$ (a)	0,222	0,166	37,7	17,5	12,0
$Co$	0,065	0,052	30,9	15,0	11,8
$Cl_3Fe.6H_2O$	0,216	0,045	32,5	14,9	11,4
$Cl_2Sn.2H_2O$	0,183	0,090	32,5	14,8	11,0
$CrO_3$	0,178	0,166	35,7	16,3	11,9
$VnO_2$	0,070	0,044	34,8	19,0	10,8
$Cl_2Zn$	0,109	0,052	26,5	7,8	3,5
$Cl_2Zn.2H_2O$	0,180	0,095	8,2	3,5	2,8
$Cl_4Zn.5H_2O$	0,280	0,095	11,3	3,2	2,4
$HCl$	0,052(b)	.....	37,4	18,9	13,8

(a): no se disuelve completamente en la mezcla reaccionante.

(b): 0,0016 mol por 100 gr. de ácidos grasos.

Se deducía de esta tabla que los compuestos más efectivos eran los cloruros de zinc y estano.

Efectuaron también una serie de experiencias a 20 mm. de presión y a diversas temperaturas, usando como catalizador 0,0008 mol de  $Cl_2Sn$  anhidro o  $Cl_2Sn.2H_2O$  por 100 gr. de ácidos grasos. Los resultados de estas experiencias figuran en la tabla 3.

TABLA 3

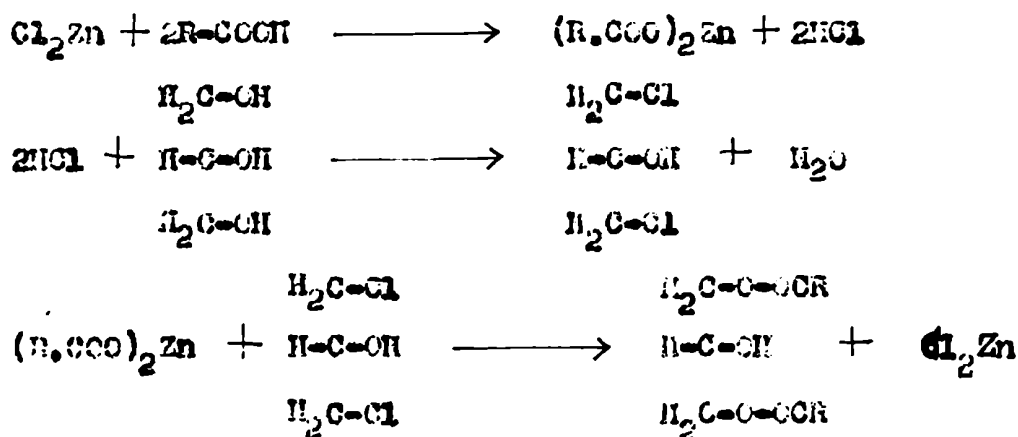
esterificación de glicerol con ácidos grasos del aceite de caní, a 20 mm. de presión y a diversas temperaturas, empleando  $Cl_2Sn$  y  $Cl_2Sn$  como catalizadores.

Tiempo de reacción. Horas.	Porcentaje de ácidos grasos libres en el material reaccionante al final de los tiempos de reacción indicados, temp. de reacción en C.							
	$Cl_2Sn$				$Cl_2Sn.2H_2O$			
	250	225	200	175	250	200	175	150
0	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3	90,3
1	88,3	83,4	84,6	82,3*	87,2	68,6	70,0*	83,7*
1-1/3	....	53,6	54,8*	64,4	73,4*	30,9*	49,8	71,8
1-2/3	....*	23,7*	36,5	52,9	6,3	16,0	34,8	63,7
2	8,4	13,8	26,5	44,1	3,9	9,3	25,5	55,7
2-1/3	....	9,2	20,1	37,4	....	1,8	19,3	49,4
3	2,8	5,5	13,0	26,1	....	3,1	12,0	39,3
4	....	....	7,8	21,4	....	1,0	6,8	31,8
5	....	....	5,1	14,4	....	....	4,5	25,8
6	....	....	3,5	12,9	....	....	3,5	21,4
7	....	....	....	10,2	....	....	2,9	19,1
8	....	....	1,3	8,2	....	....	....	....
13	....	....	....	2,9	....	....	....	....

\* Primera muestra después que se llegó a la temperatura de operación.

era evidente que la esterificación en presencia de Cl<sub>2</sub>Zn o Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O seguía un curso diferente al de la reacción no catalizada o a aquella catalizada por otros compuestos.

Un detalle que nos llamó poderosamente la atención era que cuando la mezcla reaccionante de glicerol, ácidos grasos y Cl<sub>2</sub>Zn o Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O, parcialmente esterificada, era extraída con agua caliente, y el extracto concentrado por ebullición del agua, producía ácido clorhídrico. Eso parecía indicar que cuando se usaba Cl<sub>2</sub>Zn o Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O como catalizador, la esterificación tenía lugar a través de la reacción de jabones metálicos y clorhidrinas, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los efectos de la presión y de la concentración del catalizador sobre la velocidad de reacción pueden verse en las tablas 4 y 5.

TABLA 4

Esterificación de glicerol y ácidos grasos de aceite de maní a 200°C con Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O como catalizador. Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.

Tiempo de reacción. (horas)	REACCIÓN		
	1 atm.	2 atm.	30 atm.
0	96,3	96,3	96,3
1-1/3	39,5*	30,9*	30,0*
1-2/3	19,9	16,0	16,1
2	10,6	9,3	10,6
2-1/3	6,6	5,8	7,8
3	3,3	3,1	...

\* Primera muestra después que se llegó a la temperatura de operación.

Tabla 5

Saturación de glicerol y ácidos grasos de aceite de maní a 200 °C y 20 mm. de presión con  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  como catalizador. Efecto de la concentración del catalizador sobre la velocidad de reacción.

Tiempo de reacción. (horas).	Contenido en ácidos grasos libres de material reaccionante al final de los tiempos específicos de reacción con concentraciones indicadas de catalizador. (moles por 100 gr. de ácidos grasos).		
	0,0004	0,0008	0,0016
0	90,3	90,3	90,3
1-1/3	59,8 *	54,8 *	47,5 *
1-2/3	36,1	36,5	27,4
2	28,7	26,5	18,3
2-1/3	23,1	20,1	15,2
3	17,0	13,0	7,0
4	11,7	7,8	3,2
5	8,8	5,1	....
6	7,2	3,5	....
7	6,1	....	....
8	5,1	....	....

\* Primera muestra después que se llegó a la temperatura de operación.

También han estudiado la forma de poder eliminar los catalizadores de la mezcla reaccionante. Los tratamientos utilizados incluían una combinación de refinación con álcali ordinario y blanqueo con tierra de infusorios, lavando luego con ácido sulfúrico al 20 % y tratando con ácido ortofosfórico, de acuerdo al método de McKay y Clark (20). En la tabla 6 figuran los análisis de las diversas muestras tratadas.

Tabla 6

Contenido de metal en grasas esterificadas con  $Cl_2Zn$  y con  $Cl_2Zn$  como catalizadores y sujetas a diversos tratamientos para la eliminación del catalizador.

Treatmento	Contenido de Zn cuando el $Cl_2Zn$ fue usado como cataliz.	Contenido de Zn % cuando el $Cl_2Zn$ fue usado como cataliz
Ninguno	0,036	0,116
Lavado con $HCl$ 0,40% de exceso	0,0001	0,00032
Refinado como arriba y blanqueado 4% de tierra	0,0001	0,00032
Lavado con 20% de $Na_2S_2O_3$	0,0001	0,113
Lavado como arriba y refinado con 0,40% de exceso de $HCl$	0,0001	0,0006
Lavado y refinado como arriba, blanqueado con 4% de tierra	0,0001	0,00032
Tratado con $H_2O_2$ fuerte	0,0094	0,00032
Tratado con $H_2O_2$ como arriba y refinado con $HCl$	0,0001	0,00032

También estudiaron el efecto polimerizante de los catalizadores mencionados, llegándose a la conclusión de que ninguno de ellos tiene una apreciable tendencia a producir polimerización en los aceites. A esta conclusión se llegó determinando las viscosidades e índices de todo de los aceites, de los cuales derivan los ácidos grasos utilizados en la esterificación, y de los glicéridos obtenidos al final de la reacción. Los resultados de estas experiencias figuran en la tabla 7.

Tabla 7

Indices de viscosidad y índice de yodo de aceites preparados por la esterificación de ácidos grasos de aceite de maní con glicerol.

Muestra	Viscosidad a 210 F centímetros cúbicos	Índice de Iodo
Aceite de maní de donde los ácidos grasos fueron derivados.....	7,79	91,6 *
Mezcla de partes iguales de álcali refinado y aceite blanqueado de esterificaciones no catalizadas, 7 horas y 20 mm, a 178°, 190° y 216° C.	8,54	90,1
Álcali refinado y aceite blanqueado de la esterificación a 200° C, y 20 mm, durante 6 horas, 0,008 mol de Cl <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O por 100 gr. de ácidos grasos usado como catalizador.....	8,05	91,1
Álcali refinado y aceite blanqueado de la esterificación a 225° C, y 20 mm, durante 6 horas, 0,008 mol de Cl <sub>2</sub> Sn por 100 gr. de ácidos grasos usados como catalizador.....	8,39	88,4

\*Calculados a partir del índice de Iodo de los ácidos grasos separados.

Se examinaron espectroscópicamente muestras de los aceites obtenidos para determinar cual de los dos catalizadores tenía tendencia a producir conjugación de dobles ligaduras en los ácidos grasos no saturados. Estos resultados figuran en la tabla 3.

TABLA 8

Conjugación, en aceite de maní, ácidos grasos derivados del aceite y aceites preparados, de los ácidos grasos por reesterificación, con y sin catalizador.

Muestra	Conjugación biens por ciento	Conjugación trienos por ciento
Acite de maní original	1,65	0,00
Ácidos grasos de aceite de maní	0,95	0,12
Mezcla de partes iguales de álcali refinado y aceite blanqueado de esterificaciones no catalizadas a 173°, 190° y 216° C.	1,06	0,36
Acite refinado con álcali, de la esterificación con $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$ como catalizador a 200° C.	1,53	0,20
Acite refinado con álcali, de la esterificación con $Cl_2Sn$ como catalizador a 225° C.	1,37	0,22

Reacción conducida a 20 mm. de presión durante 6 horas con 0,0008 mol de catalizador por 100 gr. de ácidos grasos.



El resumen de este importante trabajo lo podemos expresar de la siguiente manera:

- 1) La investigación sugiere la esterificación del glicerol con ácidos grasos provenientes del aceite de café, a presión reducida, con y sin la presencia de diversos cloruros metálicos y óxidos como catalizadores.
- 2) La reacción no catalizada es de carácter bimolecular. Las constantes de velocidad fueron determinadas para los estados inicial y final de la reacción, a intervalos entre  $156^{\circ}$  y  $241^{\circ}$  C. La concentración de los ácidos grasos libres, correspondiente a la terminación del primer estado, disminuye progresivamente a medida que la temperatura de reacción aumenta.
- 3) De una extensa variedad de óxidos metálicos y cloruros anhidros, los cloruros de zinc y estano eran los más efectivos en actividad catalítica.
- 4) La reacción procede a una velocidad razonable a 20 mm. de presión, ya que el contenido de ácidos grasos libres del producto es reducido a aproximadamente 3% en 6 horas, si se usa 0,0003 mol de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por 100 gr. de ácidos grasos a  $175^{\circ}$  C, o si se usa una cantidad similar de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  a  $200^{\circ}$  C. Una esterificación igualmente rápida se obtiene sin catalizador solamente por encima de  $250^{\circ}$  C.
- 5) Si se emplean  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  o  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como catalizadores, los metales pueden ser eliminados de los aceites esterificados por refinamiento con álcali ordinario. Estos catalizadores no producen la polimerización del producto en el curso de la esterificación, no ocasionan conjugación en los aceites y no cambian el color de los mismos.

-----0000000-----

PARTES II

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

La producción de grasas y aceites sintéticos, más propiamente hablando, la reesterificación de ácidos grasos naturales e la esterificación de ácidos grasos sintéticos con glicerol, ha sido motivo de especial atención en países y épocas diversos. La utilización de ácidos grasos naturales en la producción de éteres varios, abarca diferentes fines desde los alimenticios hasta los netamente industriales. Un caso importante de reesterificación es el que se refiere a la "desacidificación" de los llamados aceites de orujo de oliva (aceites de extracción). Estos productos obtenidos por extracción de los materiales residuales de la expresión de las olivas, pueden llegar a contener un 70% de ácidos libres. La recuperación del aceite en estas condiciones no es posible por aplicación del método corriente de neutralización y es por ello que se aplica la "reesterificación" con glicerita, lo que permite la neutralización y utilización de ácidos libres.

Los aceites de pescado proporcionan componentes ácidos no saturados de altos índices de iodo. Su utilización en la producción de aceites secantes por reesterificación con glicerol u otros polialcoholes (pentaeritritol), ha sido y es estudiada en el afán de lograr mayor velocidad de secado y mejores propiedades de resistencia de films por oxidación.

La razón del constante estudio sobre las condiciones de reesterificación reside fundamentalmente en la necesidad de lograr procedimientos que proporcionen, en las condiciones más económicas, productos libres de cantidades apreciables de mono e diglicéridos que no hayan sufrido oxidación ni polimerización. En casos especiales la isomerización hacia la conjugación de dobles ligaduras durante la esterificación, puede ser de utilidad práctica (aceites secantes sintéticos).

El objeto de este trabajo ha consistido fundamentalmente en:

- a) Experimentar la reesterificación con glicerina de los ácidos grasos totales de un aceite vegetal (girasol) en las condiciones descritas por Couge, Fraemer y Bailey (15).
- b) Verificar la influencia catalítica del  $\text{Cl}_2\text{Sn}.2\text{H}_2\text{O}$  en el presente caso y establecer si, como señalan los autores citados, no ocurre oxidación ni polimerización cuando se trabaja en presencia de cantidades apreciables de ácidos dietilénicos.
- c) Establecer las variaciones de los índices de iodo y saponificación operando por esterificación en variadas condiciones de temperatura y concentración de glicerina.
- d) Estimar la producción de mono y diglicéridos en los distintos ensayos realizados a través de la interpretación de los valores de índice de acetilo observados.

Las operaciones y conclusiones observadas se discuten a continuación. En todos los casos al hablar de mol de ácidos se entiende mol medio, calculado en base al índice de saponificación de la mezcla de ácidos utilizada.

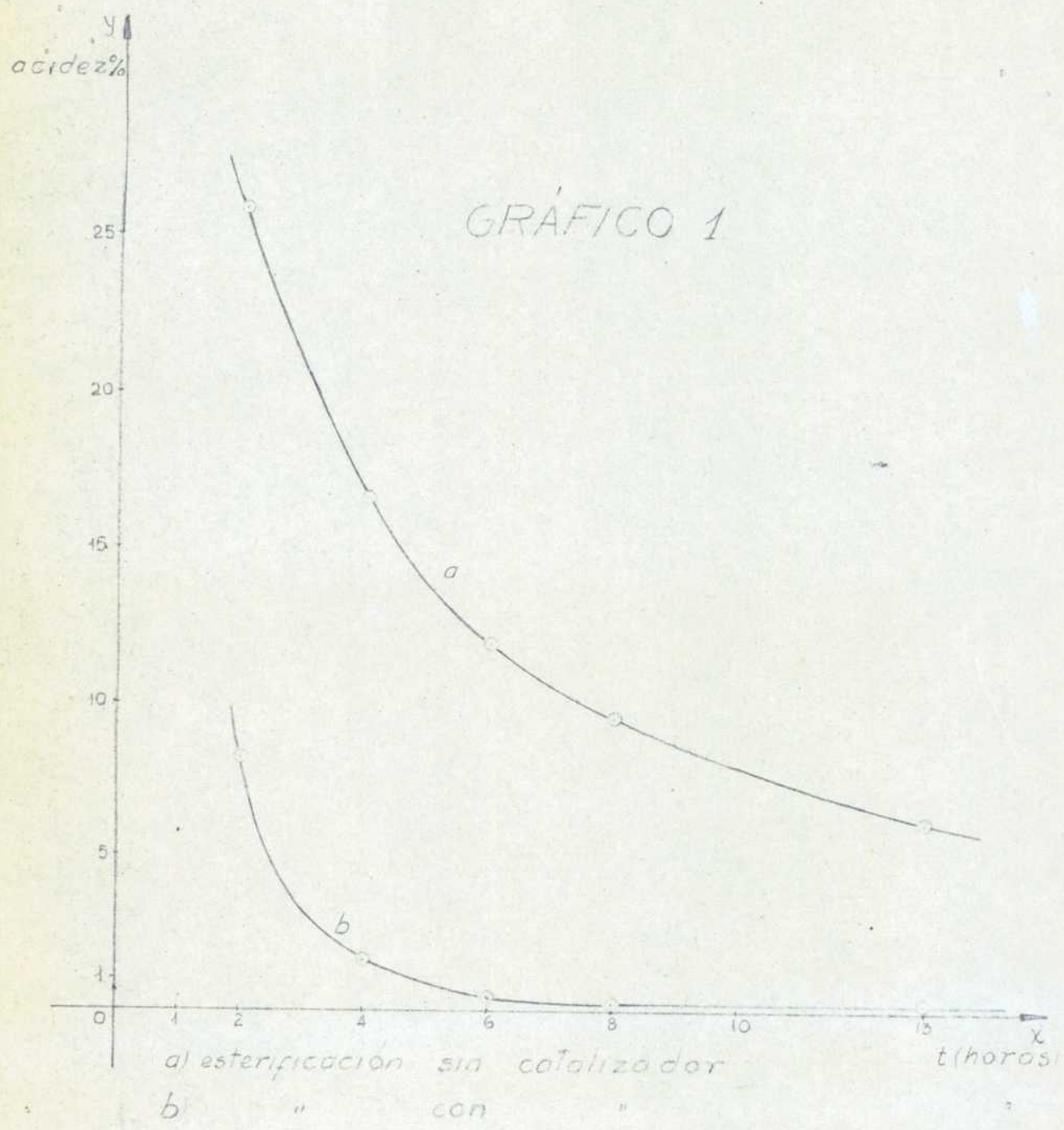
$$\text{Peso molecular medio (PMD)} = \frac{56.100}{\text{I.S.}}$$

Así mismo los valores de ácidos libre han sido expresados en un ácido cuyo peso molecular medio es el calculado de este modo.

En la parte experimental se describe el equipo utilizado y la forma de experimentación.

### 1) Influencia de la presencia de catalizador sobre la velocidad de esterificación, en ensayos estequiométricos a 200° C.

Con el equipo de esterificación en corriente de nitrógeno (ver parte experimental) se hacen esterificaciones de aproximadamente 50 gr. de ácidos grasos de aceite de girasol con glicerina, en la relación de 3 moles de ácidos por mol de esta última. En uno de los casos se emplea  $\text{Cl}_2\text{Sn}.2\text{H}_2\text{O}$  como



catalizador en la proporción de 0,0008 mol por 100 gr. de ácidos grasos,\* y en otros casos se trabaja a 200° C.

El siguiente cuadro muestra los resultados obtenidos, pudiéndose apreciar las distintas velocidades de reacción considerando la acidez libre de las muestras tomadas en otros casos a las 2, 4, 6, 8, y 13 horas de calentamiento.

Cataliz.	ácidos por ciento				
	2 hs.	4 hs.	6 hs.	8 hs.	13 hs.
Ne	20,82	16,66	11,74	9,34	6,13
Y	7,20	1,61	1,41	0,26	0,25

De la observación de este cuadro se deduce:

- que en el ensayo en presencia de catalizador se obtiene ya un valor muy bajo de acidez libre a las 4 horas de esterificación (1,61%), valor éste 10 veces menor que el registrado en ausencia de catalizador. Por lo tanto la esterificación en condiciones autocatalíticas con la proporción señalada de catalizador conduce a la obtención de glicéridos de muy baja acidez libre en sólo 4 horas de esterificación, a 200° C.
- que los valores obtenidos muestran que en ausencia de catalizador, y en las condiciones experimentales adoptadas, luego de 13 horas de calentamiento se registra un valor de acidez libre relativamente elevado para fines industriales, ya que se haría necesario un proceso de neutralización. El gráfico 1 muestra la marcha de la esterificación en estos dos ensayos por vinculación entre los tiempos de esterificación y los valores de acidez libre registrados.

Las experiencias anteriores mostraron que la presencia de catalizador acelera notablemente la velocidad de esterificación en ensayos en los que se

\* Esta proporción de catalizador es la adoptada en sus ensayos por Saigo, Bremer y Bailey (15).

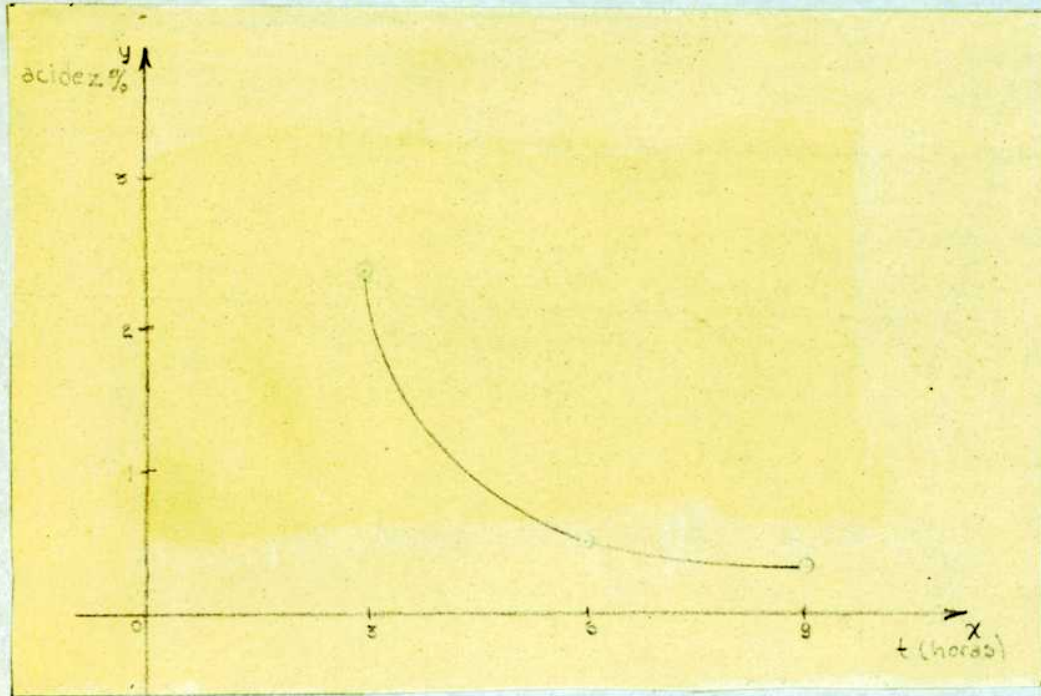
empleó ácidos grasos fundamentalmente formados por ácidos en  $C_{18}$ . Disponiendo de ácido láurico técnico (P.M. determinado, 203,5; P.M. teórico, 200,3; índice de iodo, 0) se procedió a un ensayo de esterificación con glicerina, empleando 3 moles de ácido por mol de esta última y  $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$  como catalizador en la misma relación (0,0008 mol por 100 gr. de ácidos grasos), determinándose la acidez de las muestras a las 3, 6, y 9 horas de calentamiento. Los resultados pueden verse a continuación.

Horas	3	6	9
acidez %	2,36	0,50	0,32

Como puede apreciarse observando el siguiente gráfico y comparando con la curva b del gráfico 1, la velocidad de esterificación del ácido láurico es, en los comienzos, sensiblemente más rápida que operando con ácidos de  $C_{18}$ .

2) Influencia del vacío sobre la velocidad de esterificación.

Ya que Feuge, Fraemer y Bailey mencionan procesos de esterificación seguidos en vacío de 20 mm. para evitar oxidaciones y eliminar el agua producida en las reacciones, y no siéndonos posible disponer de agitación en ese vacío para todos los ensayos a realizar, se construyó un equipo (ver parte experimental) de difícil control pero que permitió ver la influencia del vacío sobre la velocidad de reacción con respecto a esterificaciones realizadas a presión normal pero en corriente de nitrógeno. El siguiente cuadro muestra los valores obtenidos por esterificación de ácidos grasos de girasol (3 moles por mol de glicerina), a  $200^\circ C$ , en ausencia de catalizador, operando en un caso en vacío de 50 mm. y a presión normal en corriente de nitrógeno en el otro



El siguiente cuadro muestra los valores obtenidos por esterificación de ácidos grasos de girasol (3 moles por mol de glicerina), a  $200^\circ C$ , en ausencia de catalizador, operando en un caso en vacío de 50 mm. y a presión normal en corriente de nitrógeno en el otro

Presión	ácidos por ciento					I. I.
	2 hs.	4 hs.	6 hs.	8 hs.	13 hs.	13 hs.
Vacío	27,33	18,11	14,12	11,67	8,61	123,0
Presión normal. Corriente de nitrógeno.	25,32	16,66	11,94	9,54	6,13	124,1

Puede observarse que el vacío no comportó ninguna ventaja pues las velocidades de reacción, medidas a través de los valores de acidez libre a distintos tiempos, son muy semejantes. Por otra parte los índices de iodo de los aceites finales (13 horas) en ambos ensayos son concordantes, lo que indica que la corriente de nitrógeno evita la oxidación (el índice de iodo del aceite de girasol original era de 124,0).

En consecuencia, y por razones de simplicidad operatoria, se adopta en lo sucesivo el sistema de esterificación en corriente de nitrógeno a presión normal.

También vista la influencia que tiene el catalizador en la velocidad de esterificación, todos los ensayos siguientes se realizan en presencia del mismo.

### 3) Influencia de la temperatura sobre la velocidad de esterificación en ensayos estequiométricos.

Operando siempre con ácidos grasos de aceite de girasol, en condiciones estequiométricas (3 moles de ácidos por mol de glicerina) y con la misma cantidad de catalizador (0,0008 mol por 100 gr. de ácidos grasos), se hacen 3 ensayos de esterificación, a 150°, 175° y 200° C. respectivamente, con los resultados que se ven en el siguiente cuadro:

Temperat.	acidez por ciento				
	2 hs.	4 hs.	6 hs.	8 hs.	13 hs.
150 ° C	54,38	35,35	24,26	16,93	8,10
175 ° C	25,71	17,24	4,82	2,27	0,97
200 ° C	8,20	1,61	0,41	0,26	0,25

Las marchas de estas esterificaciones pueden apreciarse en el gráfico 2.

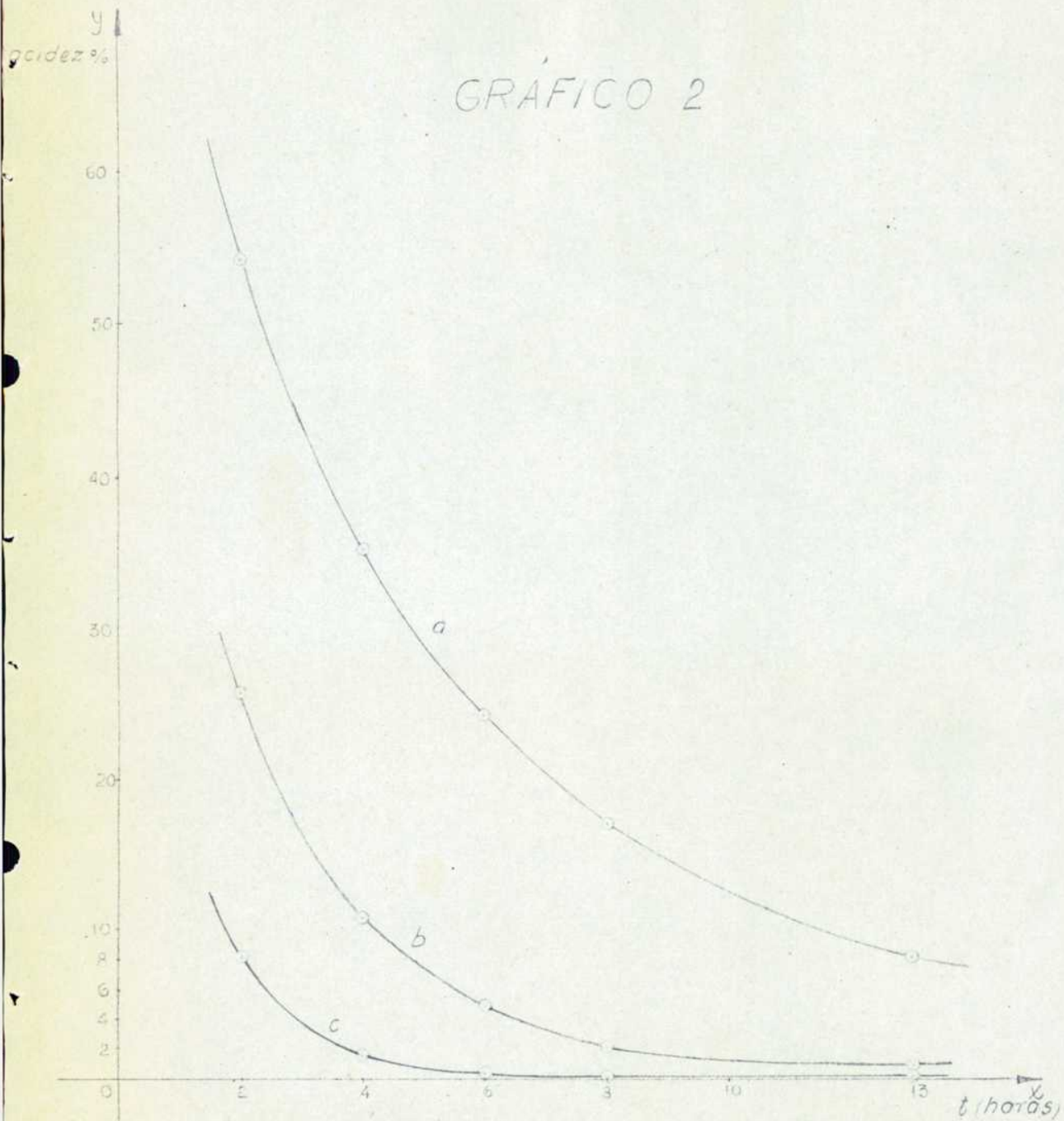
Se deduce:

- a) que la velocidad de esterificación siempre aumenta con la temperatura.
  - b) que operando a 150 ° C se obtienen valores muy altos de acidez libre aun a las 13 horas de calentamiento (8,10 %) y que por lo tanto esta temperatura de esterificación no es conveniente para fines industriales trabajando en condiciones estequiométricas.
  - c) que trabajando a 175 ° C es necesario operar durante 6 horas para lograr una acidez libre del 5 % y por lo menos 8 horas para obtener valores inferiores al 2 %. Por lo tanto esta temperatura permitiría esterificar ácidos muy no saturados en C<sub>18</sub> o más con menor riesgo de polimerización que a 200 ° C.
- 4) Influencia de la cantidad de glicerina sobre la velocidad de esterificación a 200 ° C con catalizador.

Con este fin se han hecho esterificaciones de ácidos totales de aceite de girasol con glicerina en proporciones (esta última) de 1,1,5 y 2 moles por cada 3 moles de ácidos, empleando en todos los casos catalizador en la proporción de 0,0008 mol por 100 gr. de ácidos. Los resultados pueden verse en el siguiente cuadro:



# GRÁFICO 2



a) esterificación a 150° C  
b) " " 175° C  
c) " " 200° C

Moles de glicerina	acidez por ciento				
	2 hs.	4 hs.	6 hs.	8 hs.	13 hs.
1	8,20	1,61	0,41	0,26	0,25
1,5	1,23	0,23	0,23	0,23	0,23
2	0,34	0,17	0,16	0,16	0,16

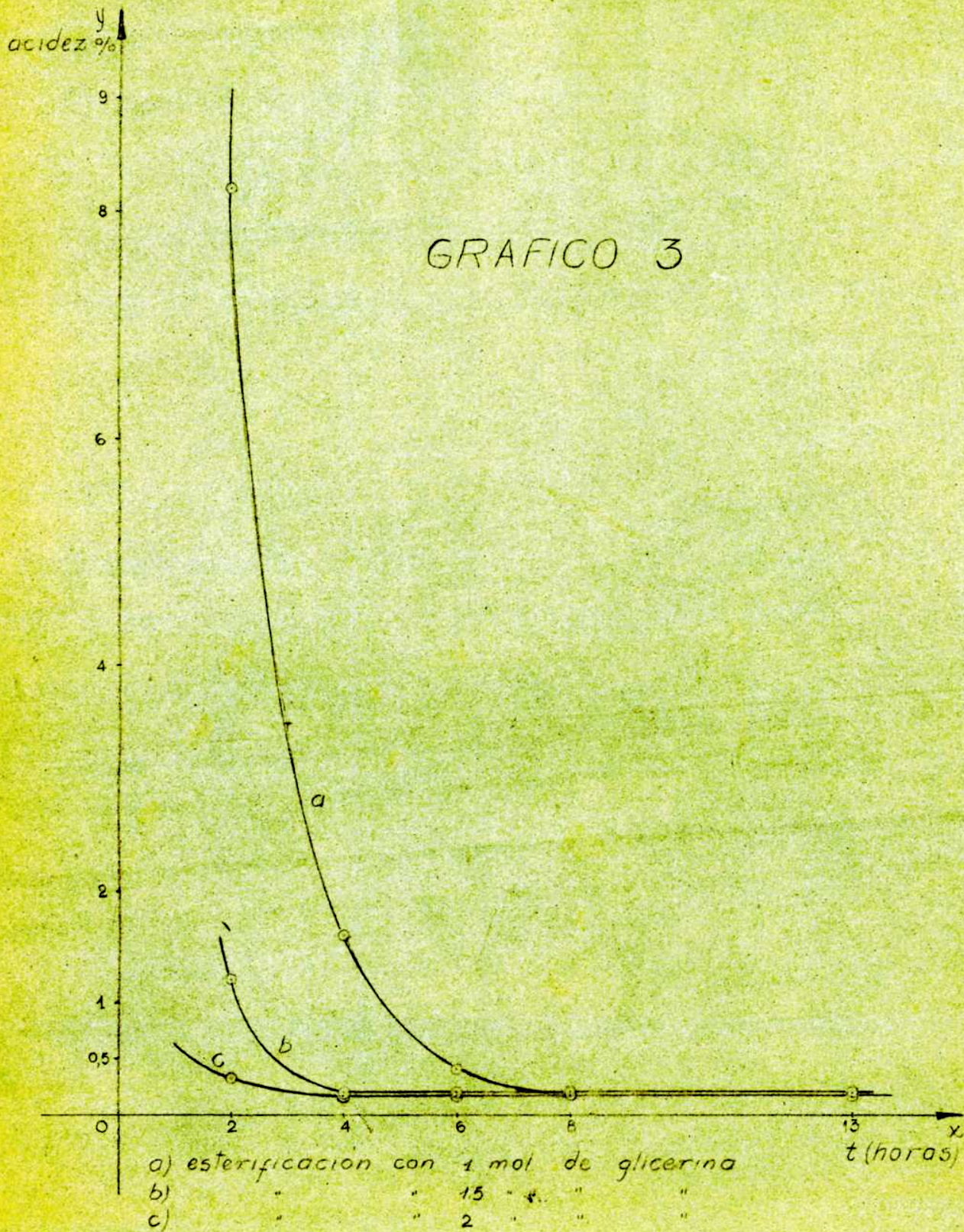
De la observación de los valores de acidez libre de muestras tomadas a los 2, 4, 6, 8, y 13 hs. de calentamiento, se deduce que en los ensayos que comprenden proporciones de glicerina superiores a la estequiométrica, la acidez libre desaparece rápidamente haciéndose de 0,23 % a las 4 horas de esterificación y de 0,34 % a las 2 horas en estos ensayos, correspondiendo la más rápida disminución al ensayo con mayor exceso de glicerina. Las marchas de estas esterificaciones pueden apreciarse claramente en el gráfico 3.

5) Influencia de la cantidad de glicerina sobre los índices de acido de productos obtenidos en 13 horas de esterificación, a 200°C con catalizador.

Los ensayos mencionados en el párrafo 4 muestran que se obtienen bajos valores de acidez libre por esterificación con exceso de glicerina, en pocas horas de calentamiento. Esta ventaja deja de serlo si se tiene en cuenta que a ese exceso se traduce en la obtención de productos ricos en mono y diglicéridos frente a los obtenidos trabajando en condiciones estequiométricas. Ello queda demostrado observando el siguiente cuadro:

Moles de glicerina	I.S.	I.I.	I.Acet.
1	190,9	130,3	8,0
1,5	137,0	122,5	50,5
2	122,0	120,9	80,2

# GRAFICO 3



De su observación se desprende que los valores de índice de acetilo crecen notoriamente en función de las cantidades de glicerina utilizadas. La presencia de mono y diglicéridos que explican este comportamiento, explica también que los índices de iodo y los de saponificación disminuyan en el mismo sentido. La presencia de mono y diglicéridos en cantidades apreciables representa inconvenientes en los procesos de purificación de rntorias grasas (neutralización) ya que estos compuestos tienen notorias propiedades emulsionantes.

6) Influencia de la presencia del catalizador sobre los valores de índice de acetilo, en ensayos estequiométricos a 200° C.

Ya ha sido probado que en estas condiciones de trabajo la presencia de catalizador hace aumentar notablemente la velocidad de esterificación. El siguiente cuadro muestra que en presencia de catalizador se obtienen productos de bajo índice de acetilo:

Cataliz.	I. S.	I. S. A.	I. acet.
no	190,6	224,4	39,4
sí	191,9	197,8	8,0
(aceite de soja) sí	192,2	200,2	9,1

I. S.: Índice de saponificación del aceite obtenido neutro.  
 I. S. A.: Índice de saponificación del aceite obtenido acetilado.

En este cuadro se incluye también un ensayo de esterificación de ácidos totales de aceite de soja en presencia de catalizador. Los valores de índice de acetilo muestran que en ausencia de catalizador se obtienen productos ricos en mono o diglicéridos, aun trabajando en condiciones estequiométricas. De esta manera se señala en estas experiencias una ventaja del empleo de  $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$  como catalizador en la síntesis de glicéridos, que no hemos observado mencionada en la literatura.

\*(pag. 25)

7) Influencia de la temperatura de esterificación sobre los índices de acetilo, en ensayos estequiométricos y en presencia de catalizador

Ya ha sido probado que trabajando en idénticas condiciones la velocidad crece con la temperatura. El siguiente cuadro muestra que bajo las mismas condiciones el aumento de temperatura en la esterificación se traduce en la obtención de productos de menores índices de acetilo.

Temp.	I.S.	I.S.A.	I.Acet.
150°C	191,2	206,2	17,5
175°C	191,0	200,0	10,5
200°C	190,9	197,0	8,0

8) Influencia de la cantidad de catalizador en la velocidad de esterificación

Feuge, Braemer y Bailey (15) mencionan que trabajando en idénticas condiciones, la velocidad de esterificación crece al aumentar la proporción de catalizador. Aunque sólo se ha hecho una experiencia, los resultados aquí obtenidos mostraron un comportamiento opuesto, como puede apreciarse a continuación:

-----

\* En los casos mencionados en este cuadro, correspondientes a los productos preparados en ausencia de catalizador, se ha trabajado para la determinación de índices de acetilo, sobre los aceites previamente neutralizados, con el fin de eliminar la acidez libre y evitar así su interferencia sobre los valores de estos índices.

Cataliz.	acidez por ciento				
	2 hs.	4 hs.	6 hs.	8 hs.	13 hs.
0,0008 mol por 100 gr. ac.grasos	25,81	10,84	4,82	2,27	0,97
0,0016 mol por 100 gr. ac.grasos	26,71	13,16	6,69	4,64	2,19

Dado, en cambio, observarse que el producto obtenido con mayor proporción de catalizador, era sensiblemente más obscuro.

-----0000000000-----

Del total de experiencias realizadas se deduce que la esterificación en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como catalizador, no se acompaña de procesos sensibles de polimerización, pues en general, los valores de índice de iodo de los aceites obtenidos fueron concordantes con los de los aceites utilizados en la separación de los ácidos a su vez empleados en las esterificaciones. Estos resultados están de acuerdo con lo ya señalado por Seage, Kraemer y Bailey(15)

En cambio, como ya ha sido indicado, se obtuvieron bajos valores de índice de iodo en los ensayos de esterificación con exceso de glicerina, valores estos que ya han sido explicados. Los valores de índice de saponificación en ensayos estequiométricos con y sin catalizador, fueron también concordantes con los de los aceites originales, no así en los casos de esterificación con exceso de glicerina.

-----0000000000-----

PARTE EXPERIMENTAL

1) Obtención de ácidos totales de aceite de girasol.

300 gr. de aceite se saponifican a reflujo por 6 horas con 180 gr. de hidróxido de potasio en 1 litro de etanol de 96°, Por destilación se recupera la mayor parte de alcohol y los ácidos se liberan por acidificación con ácido sulfúrico (1:1) (heliantina). Aislados por extracción etérea se liberan del disolvente por destilación y secan en estufa de vacío hasta constancia de peso. El rendimiento es de 94%.

Sobre los ácidos obtenidos se determinan los índices de iodo y saponificación, y con este último valor se calcula el peso molecular medio.

I.S...: 198,7

I.I...: 131,7

P.M.M.: 282,4

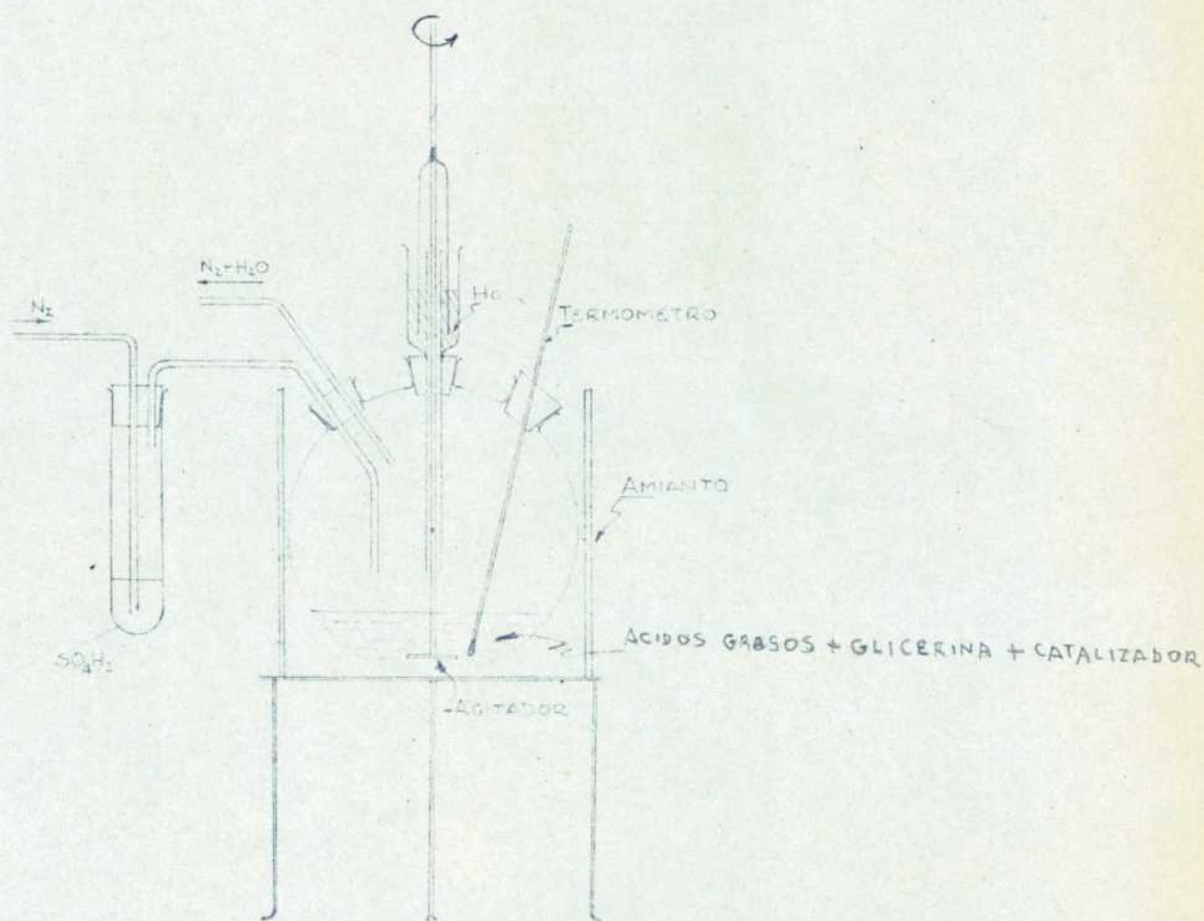
2) Glicerina:

Se ha usado glicerina redestilada de peso específico 1,2540 a 20°C (corresponde a una concentración de 97,3% en peso).

3) Equipo de esterificación en corriente de nitrógeno a presión normal.

Consta de un balón de 500 ml. de capacidad, provisto de 3 bocas. Por la boca central pasa el agitador de vidrio accionado a una velocidad de 250 r.p.m. y provisto de un cierre de mercurio. Por otra de las bocas penetra una corriente regular de nitrógeno, cuya velocidad se regula por el burbujeo previo en ácido sulfúrico en un simple lavador. Por la tercer boca penetra un termómetro de 250°C al medio grado, cuyo bulbo permanece siempre sumergido. En otra página figura un esquema del presente equipo.

El balón, cargado con ácidos grasos, glicerol y catalizador, se calienta sobre tela metálica. La temperatura se regula con el tamaño de la llama en  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Las muestras (de 5 ml. cada una) se obtienen a las 2, 4, 6, 8 y 13 horas con ayuda de una pipeta, sin interrumpir el calentamiento y operando por la boca que lleva el termómetro. Se trabaja sobre 50 gr. de ácidos totales de aceite de gira



EQUIPO DE ESTERIFICACION EN CORRIENTE  
DE NITROGENO A PRESION NORMAL



sol con las cantidades de glicerina requeridas en cada caso.

#### 4) Equipo de esterificación con agitación en vacío.

Al no disponiendo de un agitador apropiado (pransa estopa) se construyó en vidrio uno semejante al utilizado en (3) pero cuyo cierre de mercurio hacía la función de columna barométrica, según el siguiente esquema. El manejo de este agitador resultó peligroso por los riesgos de rotura. La fricción del mercurio, trabajando en vacío, era tal que reducía la velocidad de agitación y atribuimos a este hecho la obtención de menores valores de ácidos libre operando a presión normal. Por supuesto, al proceder a la toma de muestras se hizo necesario restablecer la presión normal. En otra página se muestra un esquema de este equipo.

#### 5) Tratamiento de las muestras.

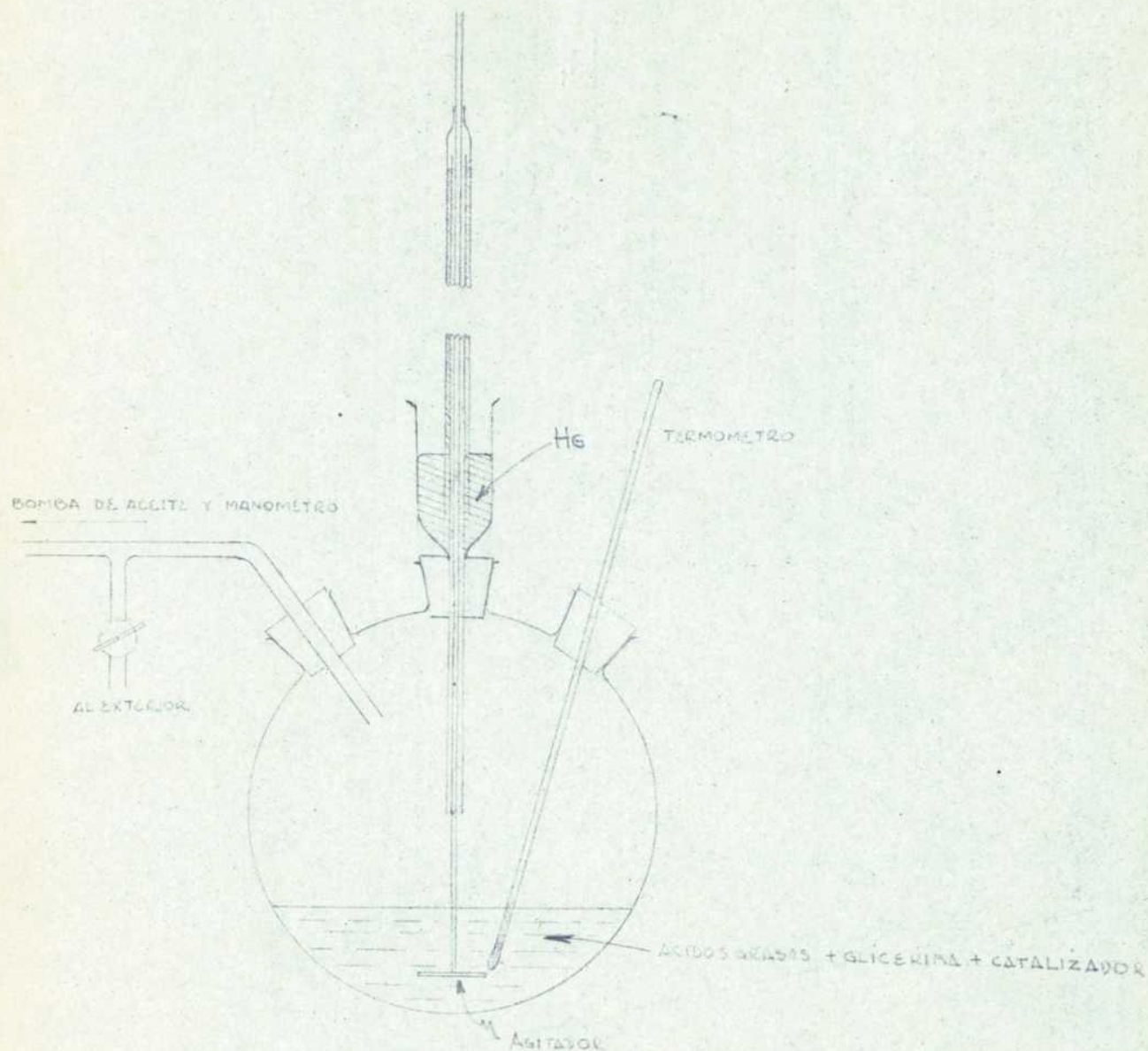
Cada muestra (aproximadamente de 5 ml.) se disolvió en 50 ml. de éter sulfúrico lavando varias veces con agua en una pequeña ampolla de decantación (eliminación de glicerina). Por secado con sulfato de sodio, evaporación del éter y calentamiento en vacío a 100°C hasta constancia de peso, se aislaron los productos luego empleados en la determinación de ácidos libre e índices de iodo, saponificación y acetilo. Estos tres últimos sólo se hicieron sobre las muestras de 13 horas de calentamiento en las diversas experiencias (residuos del balón).

#### 6) Ácidos.

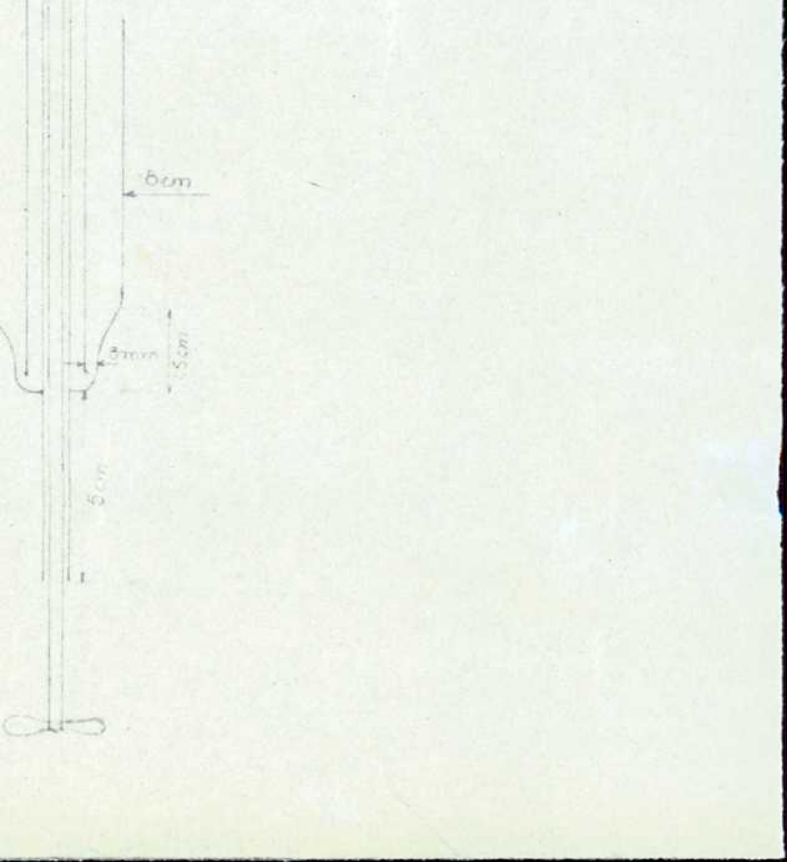
Se determina sobre 2 gr. de material disuelto en 60 ml. de una mezcla previamente neutralizada a la fenilftaleína, de 2 partes de éter sulfúrico y 1 de etanol de 96°. Se valora con solución 0,1 N de HONa. Los resultados se expresan en por ciento de ácido de peso molecular medio, calculado en base al índice de saponificación de los ácidos totales.

#### 7) Índices de iodo y saponificación.

Según los métodos de Harms y A.O.A.C.



ÉQUIPO DE ESTERIFICACION CON AGITACION EN VACIO



B) Índice de acetilo.

Según A.O.A.C. En las muestras cuya acidez libre es superior a 15, la determinación se hace sobre el producto previamente neutralizado. Con esta fin se disuelve el aceite en éter sulfúrico, se añade feniltaleína y luego solución hidroalcohólica de hidróxido de potasio hasta coloración roja del indicador. Se agrega entonces agua, se agita, deja decantar y separa la capa inferior. Se sigue lavando con agua hasta neutralidad. De la capa etérea se recupera el aceite neutro en la forma ya descrita (tratamiento de las muestras).

0000000000

### CONCLUSIONES

Se ha experimentado la reesterificación con glicerina de los ácidos totales de un aceite de girasol en presencia de cloruro de estaño ( $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como catalizador. Se pudo notar:

1) que en ensayos de esterificación en condiciones estequiométricas (3 moles de ácidos por mol de glicerina), a la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , la presencia de 0,0008 mol de cloruro de estaño por 100 gr. de ácidos grasos tiene un marcado efecto catalítico pues se consiguen muy bajos valores de acidez libre en sólo 4 horas de calentamiento, a presión normal y en corriente de nitrógeno. En las mismas condiciones, pero sin catalizador, la acidez libre en el mismo tiempo de calentamiento es de 10 veces mayor. Esto confirma las conclusiones de Feuge, Kraemer y Bailey.

2) que la esterificación a presión normal y en corriente de nitrógeno proporciona análogos productos a los obtenidos operando en vacío de 50 mm.

3) que la velocidad de esterificación aumenta siempre con la temperatura en corriente de nitrógeno, a presión normal, con cantidades estequiométricas de ácidos y glicerina y en presencia de catalizador, la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  permite obtener bajos valores de acidez (1,6%) en 4 horas de esterificación, la de  $175^\circ\text{C}$  (2,3%) en 8 horas y la de  $150^\circ\text{C}$  conduce a productos extremadamente ácidos aun después de 13 horas de calentamiento (8,15). Esto indica que la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  en las condiciones de trabajo mencionadas es óptima para la esterificación de ácidos no polimerizables. Sin embargo en los casos de ácidos muy no saturados convendría extender los estudios con el fin de ver si ocurre polimerización en esas condiciones de temperatura (ácidos de aceite de pescado). Así fuese, siempre es factible operar a menor temperatura durante más tiempo.

4) que operando a  $200^\circ\text{C}$ , en corriente de nitrógeno y en presencia de 0,0008 mol de catalizador por 100 gr. de ácidos, la velocidad de esterificación

es función de la concentración de glicerina. Utilizando 2 veces la cantidad teórica de glicerina se obtiene un valor de ácidos de 0,3 % en sólo 2 horas de esterificación y de 1,2 % cuando se utiliza 17 veces la cantidad teórica de glicerina. Las determinaciones mostraron que operando con excesos de glicerina disminuyen los índices de iodo y de saponificación de los productos obtenidos; estos valores están de acuerdo con el mayor contenido en mono y diglicéridos, como fue probado determinando los valores de índice de acetilo.

5) que la presencia de catalizador en ensayos estequiométricos a 200°C proporciona productos de menores índices de acetilo que los obtenidos operando en ausencia del mismo.

6) que en ensayos estequiométricos y en presencia de catalizador, se obtienen productos de menor índice de acetilo operando a mayores temperaturas, lo que indica que los contenidos en mono y diglicéridos varían en el mismo sentido.

7) que operando a presión normal y en corriente de nitrógeno, no ocurren oxidaciones y que el catalizador utilizado no tiene apreciable efecto polimerizante.

\*\*\*\*\*0000000000\*\*\*\*\*

BIBLIOGRAFIA

- (1).- J. Pelouze y A. Gélis, Ann. Chim. Phys., 10, 434-456 (1844).
- (2).- M. Berthelot, Compt. rend., 36, 27-29 (1853); 37, 398-403, 403-406 (1853); 38, 668-673 (1854); Ann. Chim., 41, 216-319 (1854). Ver química orgánica Basada Sobre la Síntesis, Gallet-Bachelier, París, 1860, Vol. II, págs. 17-164.
- (3).- W. Fisher, Ber., 53, 1621-1633 (1920).
- (4).- B. F. Stimmel y C. G. King, J. Am. Chem. Soc., 56, 1724-1725 (1934).
- (5).- B. F. Deubert y C. G. King, J. Am. Chem. Soc., 60, 3003-3005 (1938).
- (6).- T. H. Clarke y G. Stegeman, J. Am. Chem. Soc., 62, 1815-1817 (1940).
- (7).- L. T. C. Scheif, Rec. trav. chim., 18, 169-210 (1879).
- (8).- I. Bellucci, Gazz. chim. ital., 42, II, 283-305 (1912).
- (9).- I. Bellucci y R. Manzetti, Atti accad. Lincei, 20, I, 125-128, 503-504 (1911).
- (10).- I. Bellucci, Atti accad. Lincei, 20, I, 235-238 (1911).
- (11).- A. Steger y J. van Loon, Rec. Trav. chim. 46, 703-708 (1927).
- (12).- R. Locquin y F. Lichoz, Bull. soc. chim., 41, 445-448 (1927).
- (13).- Garner, J. Soc. Chem. Ind., 47; 2971 (1928).
- (14).- R. Bhattacharya y T. P. Hilditch, Proc. Roy. Soc. London, A129, 468-476 (1930).
- (15).- R. G. Feuge, E. A. Kraemer y A. E. Bailey, Oil and Soap, 22, 202-207 (1945).
- (16).- Blagonravova, A. A. and Lazarev, AM. Zhurnal Prikladnoi Khimii (Journal of Applied Chemistry, USSR) 13, 879-83 (1940).
- (17).- Gruber F. Fr. Pat. 677, 711 (1929).
- (18).- J. G. Farbenindustrie A.-G. Fr. Pat. 654, 535 (1928), Ger. Pats. 514, 443 y 556, 558 (1930).
- (19).- Johnson, J. J Brit. Pat. 302, 411 (1928).
- (20).- Tceky, D. W. and Clark, C. C. (to Procter and Gamble Co). U. S. Pat. 2,065,520 (1936).-

