

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel de maíz y centeno

Greslebin Suárez, Valerio León

1952

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

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

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

Cita tipo APA:

Greslebin Suárez, Valerio León. (1952). Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel de maíz y centeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0716_GreslebinSuarez.pdf

Cita tipo Chicago:

Greslebin Suárez, Valerio León. "Composición química en ácidos orgánicos de un aceite de fusel de maíz y centeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0716_GreslebinSuarez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS ORGANICOS DE UN ACEITE
DE FUSEL DE MAIZ Y CENTENO

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

Tesis: 716

Presentada por
Valerio León Greslebin Suárez

Buenos Aires

1952

Mi mas profundo agradecimiento al Doctor Pedro Cattaneo
por su perseverante colaboración y acertada dirección
en todo el desarrollo del presente trabajo.

**A la Doctora Germain Karman de Sutton
agradezco su gentil colaboración**

A la firma Hiram Walker & Sons (Argentina), que suministró el material estudiado y en cuyo laboratorio se desarrolló parte de este trabajo, agradezco su desinteresado apoyo.

Agradezco a las autoridades de la Dirección Nacional de Química el permiso para utilizar sus laboratorios.

I

INTRODUCCION

En la destilación de los mostos provenientes de la fermentación alcohólica de granos, papas, melazas, arajos etc., se separa como producto de cola una fracción formada por compuestos de mayor peso molecular llamada, aceite de fusel, que significa aceite de pié. El aceite de fusel es rico en alcoholes superiores, amílicos, butílicos y propílicos; tiene en menor proporción furfural, bases orgánicas y ésteres de ácidos grasos. En el presente trabajo se estudian únicamente los ácidos grasos de un aceite de fusel obtenido por destilación de mosto de maíz y centeno, fermentado.

La mayor parte de los estudios realizados sobre la composición de aceites de fusel que registra la literatura tratan someramente la composición en ácidos grasos, casi nunca cuantitativamente. Además esta composición varía de acuerdo con la materia prima utilizada. La literatura consultada sobre composición de aceite de fusel, haciendo referencia a los ácidos grasos, es la que figura a continuación ordenada de acuerdo al origen del fusel estudiado.

Melazas de remolacha

M. C. Beswell y J. L. Goordenham (1) estudian la composición en alcoholes; indican que tiene 2,46 % de ésteres y 0,5 % de ácidos.

Melazas de caña

O. S. Marvel y F. D. Hager (2) estudiaron la composición en ácidos grasos de un aceite que se desprende por el plato mas bajo de un equipo de destilación que separa fusel en el plato 15 (es evidente que los ácidos estudiados corresponden a una fracción del fusel total). Este producto es rico en los componentes mas pesados del fusel que son los menos estudiados. El material destilado es flegma de mosto de melazas fermentado. Por destilación y re-destilación al vacío separan fracciones en las que identifican los ésteres etílicos del ácido cáprico, láurico, mirístico, y palmítico por su punto de ebullición identificando luego los ácidos aislados de los ésteres. Indican este aceite como fuente de ácido cáprico que es su componente mayor.

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 64,8 % de alcoholes, 0,8 % de ácidos y 25,0 % de ésteres; también pequeñas cantidades de bases orgánicas y furfural. Da la composición

en alcoholes y en ácidos, siendo estos últimos: caproico, 25,5 %; heptanoico, 58,3 %; y cáprico, 16,7 % .

Y. K. Raghunatha Rao (4) estudia la fracción que hierve por encima de 130°C. Extrae las bases con ácido clorhídrico (1:1) y luego los ácidos con hidróxido de potasio 50 % ; acidificando obtiene 1,1 % de cristales de ácido salicílico y 6 % de una mezcla de ácido caproico, caprílico, pelargónico, cáprico y láurico que reconoce por sus temperaturas de ebullición e índices de refracción. Señala que estos componentes son independientes del material fermentado y son productos del metabolismo de las levaduras.

Patatas

H. Yoshitomi, R. Seejima y M. Inoto (5) estudian un fusel oil obtenido en la destilación de mosto de patatas dulces. Destilándolo hasta 145 °C obtienen un 10,66 % de residuo, pardo-oscuro y no transparente. En esta fracción encuentran ácido palmítico (5 %) como éster amílico y 1,77 % más de ácidos grasos que son probablemente: caproico, cáprico, pelargónico y láurico.

Paul Shorugin, V. Isagulyants, V. Belov y S. Alexandrova (6) trabajando sobre 800 kg. de residuo de destilación de aceite de fusel (de patatas principalmente) obtienen por saponificación un 13 % de ácidos alifáticos saturados (hay solo 1,4 % de ácidos libres). Aislan en estado puro los ésteres etílicos de los ácidos: caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico y palmítico.- Los mismos autores en otra publicación (7) encuentran 13 % de ácidos para un aceite de fusel, probablemente, de patatas. Identifican como ácidos libres o como ésteres a los ácidos caproico, caprílico, cáprico, láurico y palmítico.

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 0,9 % de ácidos y 2,4 % de ésteres. Los ácidos son: 17,2 % de caproico, 26,9 % de heptanoico, 23,7 % de caprílico, 23,7 % de pelargónico y 8,6 % de cáprico.

Serge (kaoliang)

Shinichiro Kumamoto (3) encuentra 0,5 % de ácidos y 0,5 % de ésteres. Los ácidos son: 1,25 % de ácido butírico, 53,2 % de ácido valérico, 12,5 % de caproico, 7,8 % de heptanoico, 7,8 % de ácido cáprico, 6,30 % de ácido láurico.

K. Kino Kyoto (8) tratando aceite de fusel desargo con hidróxido de potasio obtiene cristalización de palmitato de potasio en un estado casi puro.

Madera

G. Enders y K. Kärbaach (9) estudiando el aceite de fusel obtenido de la destilación del mosto de azúcar de madera fermentado por el proceso Rhienan encuentran ácido fórmico, butírico, cáprico y caprílico en muy pequeñas cantidades; ésteres amílicos del ácido cáprico y ácido palmítico: 1% .- Los mismos autores en otra publicación (10) señalan la existencia de ocho ácidos alifáticos y ácido piroméico.

No se indica el origen de la materia prima empleada en los tres trabajos que siguen:

O. Osipova (11) por destilación de un aceite de fusel obtiene un 3 % de residuo conteniendo 13 % de ácidos grasos con alrededor de 60 % de ácido cáprico.

E. Luce (12) señala la presencia de 3 % de ácido pelargónico y 9,5 % de ácido cáprico. Menciona la existencia de ácidos en C_{11} y C_{12} no habiéndose encontrado ácidos de menor número de átomos de carbono que el pelargónico. Supone que los ácidos provienen de las grasas de las células de levadura.

Fumotsune Faira (13) encuentra que los principales ácidos del aceite de fusel van de C_6 a C_{18} y todos tienen número par de átomos de C. La mayor parte de los ácidos están presentes como ésteres. La composición de los ácidos del aceite de fusel es más parecida a la de la levadura que a la de los demás constituyentes del aceite de fusel.

Orujo de uva

F. Buscarons Ubeda (14) estudia los componentes de alto punto de ebullición de un aceite de fusel de orujo de uva trabajando sobre el residuo de la destilación industrial del mismo. Encuentra 30,9 % de alcoholes y 1,6 % de hidrocarburos. Los primeros son: etílico, amílico y en menor cantidad propílico, iso-butílico, butílico e iso-propílico (que fué encontrado como ester). Estudia luego los ácidos grasos que constituyen el 59 % del residuo. Transformándolos en sus ésteres etílicos los destila en columna de puntas a 25 mm. de presión. Las fracciones obtenidas son redestiladas y por las temperaturas de destilación de los ésteres y de los ácidos, peso específico

punto de fusión, índice de ácidos e índice de ésteres y algunas reacciones específicas encuentra los siguientes ácidos: saturados, capríco, caprílico, cáprico, láurico, mirístico y palmítico y como no saturados oleico y linoleico. No se encuentran ácidos de número par de átomos de carbono.

A. R. Lynch (15); P. Cattaneo, A. Iacobacci, G. E. de Sutter y A. R. Lynch (16) estudian exclusivamente la composición en ácidos grasos de un aceite de fusel víni- co. Este trabajo es el más completo que registra la literatura sobre este tema. Destilaron 1,416 kg. de aceite de fusel entre 80 y 145 °C obteniéndose un residuo de 17,8 %. Este residuo se saponifica con hidróxido de sodio, se arrastran los alcoholes con vapor y se obtienen los ácidos por acidificación con ácido sulfúrico. Estos se transforman en sus ésteres etílicos, los que se destilan separándose 8 fracciones y un residuo. Las fracciones son redestiladas al vacío y en columna re- tificadora de gran eficiencia y las sub-fracciones obtenidas son analizadas y re- sueltas por sus índices de iodo, saponificación y peso molecular medio. El residuo obtenido se saponifica, se recuperan los ácidos y se los esterifica con alcohol metílico destilándose a 0,5 mm. de Hg como en el caso de las fracciones anterio- res. La composición de los ácidos resulta ser (en ácidos por ciento de ácidos) : valérico 0,65, capríco 3,47, caprílico 17,55, cáprico 37,81, láurico 19,00, mirís- tico 5,65, palmítico 9,09, C₁₈ más 1,43; entre los saturados; y los no saturados: erucico 0,03, cetenoico 0,33, decenoico 0,73, dodecenoico 0,36, tetradecenoico 0,60, eicosenoico 1,16, linoleico 2,14. De estos ácidos separan en estado de pureza y re- conocen por sus constantes y derivados a los ácidos: capríco, caprílico, cáprico, láurico y linoleico, habiendo aislado una pequeña fracción que suponen formada por ácido iso-valérico.

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Prosiguiendo con el estudio de composición en ácidos grasos de aceites de fusel de alcohol obtenidos por fermentación de distintas materias primas, se ha encarado en el presente caso el correspondiente a un fusel de alcohol de maíz y centeno producido en la destilería "La Rural" de la firma Hiram Walker & Sons (Argentina) S.A.. En la parte experimental puede verse en detalle la obtención de esta materia prima, y su producción aproximada. Fundamentalmente se ha intentado lograr valores de composición en ácidos de los ácidos totales presentes en el fusel para comparar la composición hallada con la que corresponde a los ácidos de un aceite de fusel de alcohol de araje de uva anteriormente establecida por Lynch (15) (16), utilizando el mismo procedimiento de análisis.

a) Obtención de los ácidos brutos totales del aceite de fusel y transformación en ésteres metílicos.

La materia prima empleada en este estudio corresponde a un residuo de la destilación previa del fusel efectuada en la fábrica con el objeto de recuperar los alcoholes superiores. Como puede verse en la parte experimental la casi totalidad de los ácidos están contenidos en este residuo pues los índices de saponificación y números de ácidos de las fracciones de destilación ricas en alcoholes son despreciables.

El residuo de la destilación del fusel fué saponificado aislándose luego por acidificación el conjunto de cuerpos acídicos (rendimiento medio 18,5 % del residuo). Estos, se resuelven a su vez en insaponificable y cuerpos realmente ácidos; los últimos, 14,7 % sobre el residuo original, transformados en ésteres metílicos se liberan de un conjunto de sustancias que aunque con carácter ácido no se esterifican.

b) Destilación previa de los ésteres metílicos de los ácidos totales.

Los ésteres metílicos obtenidos en a) se resuelven con el detalle que puede verse en la parte experimental en una serie de fracciones por destilación en equipo simple a presiones variables.

c) Análisis de la composición de cada fracción de destilación b).

Cada fracción de la destilación previa fué destilada en un equipo

de destilación cuyas características se mencionan en la parte experimental obteniéndose en cada caso series de sub-fracciones que fueron resueltas en ésteres de distintos ácidos por cálculo.

d) Cálculo de la composición final.

Teniendo en cuenta las composiciones particulares en ácidos de cada fracción de la destilación previa y las relaciones de destilación de estas fracciones, se calcula la composición final en ácidos de los ácidos presentes en el aceite de fusel. El cuadro N° 1 menciona estos valores expresados en ácidos por ciento de ácidos totales y en moles por 100 moles. Figura también una columna que se refiere a la composición en ácidos encontrada por Lynch (15) para los ácidos totales de un aceite de fusel de alcohol de cruje de uva.

CUADRO N° 1

Ácido	Fusel de Maiz		Fusel de cruje de uva	
	Ácidos % Ácidos Totales	Moles % Moles	Ácidos % Ácidos Totales	Moles % Moles
Valérico	—	—	0,65	1,14
Capríco	0,71	1,30	3,47	5,33
Caprílico	14,97	21,99	17,55	21,72
Cáprico	17,02	20,94	37,81	39,17
Láurico	4,95	5,23	19,00	16,93
Mirístico	2,21	2,05	5,65	4,42
Palmítico	26,94	23,91	9,09	6,35
Estéarico	0,04	0,03	1,43	0,78
Araquídico	0,04	0,03	↓	↓
Hexoico	0,01	0,02	0,03	0,05
Octoico	0,30	0,45	0,33	0,41
Decoico	0,64	0,80	0,73	0,77
Dodecanoico	0,53	0,56	0,36	0,32
Tetradecanoico	0,40	0,37	0,60	0,46
Hexadecanoico	3,92	3,36	1,16	0,82
Oleico	10,63	7,97	—	—
Linoléico	14,82	11,02	2,14	1,25

e) Discusión de la composición hallada.

Examinando los resultados señalados en el cuadro N° 1 se deduce que deben considerarse como "componentes mayores" los ácidos palmítico, cáprico, caprílico, linoleico y oleico (contenidos en proporción superior al 10 % de los ácidos totales). De los ácidos mencionados, el contenido en mayor proporción es el ácido palmítico siguiendo en orden decreciente los ácidos cáprico, caprílico, linoleico y oleico. Como "componentes menores" han sido calculados los ácidos saturados : láurico, mirístico, caproico, esteárico y araquídico, y los no saturados : mono etilénicos en C_{16} , C_{10} , C_{12} , C_8 y C_6 , todos ellos ordenados en orden decreciente de sus contenidos.

De los ácidos mencionados fueron indudablemente reconocidos todos los componentes mayores saturados a través (según los casos) de sus temperaturas de fusión, temperaturas de ebullición a presión normal e índices de saponificación. Los componentes mayores no saturados (oleico y linoleico) fueron reconocidos por su transformación en dihidroni y tetraabromo derivados respectivamente.

Los componentes ácidos menores no saturados no fueron reconocidos en razón de sus muy pequeños contenidos; al igual que Lynch fueron expresados en la forma mencionada. Entre ellos el componente más importante es el expresado en ácido heptadecenoico (presumiblemente palmitoleico).

No han tenido cabida en el presente análisis ácidos en número impar de átomos de C (mencionados en otros trabajos sobre aceite de fusel) los que tampoco (a excepción del iso-valérico) fueron señalados en el estudio sobre fusel de cruje de uva.

El hecho más notable verificado en este estudio es el que se refiere al contenido en ácido palmítico, que resulta ser el principal componente ácido; en la mayoría de los análisis registrados en la literatura (aunque no cuantitativos) se menciona como principal componente el ácido caprílico, lo que fue probado en el examen de composición de los ácidos del fusel de cruje de Lynch. Sin embargo es notorio que este ácido es después del ácido palmítico el principal componente entre los ácidos del aceite de fusel de maíz.

Indiscutiblemente, el examen comparativo de las composiciones en ácidos de los aceites de fusel de maíz y de cruje de uva señalados en el cuadro N° 1 muestra una mayor proporción de ácidos hasta en C_{14} en el aceite de cruje de uva y un mayor contenido en ácidos saturados y no saturados en C_{16} y C_{18} en

el de fusel de maíz. En este sentido son notables los altos contenidos en este último de los ácidos oleico y linoleico (contenidos en proporciones semejantes) lo que hace pensar en el origen de estos dos ácidos a partir del aceite de germen de maíz que, como ha sido probado por Fortunato en aceite de maíz argentino, son los principales componentes de estos aceites(17) (es segura la incorporación del aceite de germen de maíz entre los componentes del fusel examinando completamente el proceso de obtención del mismo).

En cuanto al elevado contenido en ácido palmítico no se encuentra explicación apropiada sin recurrir a posteriores estudios. La diferencia fundamental entre la obtención del alcohol de orujo de uva y de maíz estriba en la hidrólisis enzimática del almidón en el segundo caso por intermedio del *Rhizopus Japonicus*, proceso este que no tiene lugar en el primer caso.

Así mismo los lípidos componentes de los cuerpos celulares del *Rhizopus Japonicus* y del *Saccharomyces Anamensis* se incorporan en la composición del fusel como puede comprenderse fácilmente estudiando el esquema total del proceso. Si bien no disponemos de análisis vinculados a la composición en ácidos de tales lípidos, las que por otra parte son función de los medios nutritivos, suponemos que las diferencias de composición arriba mencionadas deben ser resultado de la composición de las grasas sintetizadas por los microorganismos que se utilizan en el proceso.

Como ejemplo de la variación de producción de grasa por microorganismos, aún del mismo género, incluimos los siguientes datos (18):

	Extraste lipídico de la sustancia seca
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	2,0 - 5,0
<i>Rhodoterula gracilis</i>	50,0 - 60,0
<i>Terulopsis lipófera</i>	13,0
<i>Terulopsis átilis</i>	3,0 - 6,0
<i>Rhizopus nigricans</i>	7,0
<i>Rhizopus suinus</i>	18,5
<i>Mucor mucedo</i>	6,5
<i>Mucor racemosus</i>	26,3
<i>Mucor spinosus</i>	23,3

Des análisis de composición de ácidos citados por la misma referencia (18)

son:

Rhodsteria gracilis : mirístico 1,1% , palmítico 29,8% , araquídico 8,8% ,
de C_{20,22,24} 1,4% , palmitoleico 1,8% , oleico 40,1% , linoleico 11,2% , linoléico 4,8% y C₂₀ (no saturado) 1,2%.

Copa 72 de Steyer de Turulovis Sp. : mirístico 0,1% , palmítico 25,8% ,
araquídico 5,9% , C_{20,22,24} 5,1% ; palmitoleico 1,3% ; oleico 54,5 ; linoleico
5,7% , linoléico 0,7% , C₂₀ (no saturado) 1,1% , insaponificable 2,4%.

En realidad los valores de composición en ácidos de estos lípidos
de que actualmente se dispone son muy reducidos, y los arriba consignados man-
dicaron altos contenidos en ácidos no saturados y en ácido palmítico.

III

PORTE EXPERIMENTAL1) Obtención del aceite de fusel objeto de este estudio.

Este trabajo de estudio de ácidos grasos se realizó sobre una muestra del residuo de destilación de aceite de fusel que es la fracción que los contiene. Se describe a continuación la obtención de este aceite de fusel y su destilación posterior tal como se practica en la destilería de alcohol "La Rural", Bella Vista- Bs. As., perteneciente a la firma Hiram Walker & Sons, (Argentina) S. A..

Esta destilería trabaja por el proceso Amyle, utilizando como materia prima maíz viejo; en la época en que fueron tomadas las muestras analizadas se agregaba 20 % de centeno al maíz. A este maíz se añade agua y se cuece con vapor a presión, de dos y media a tres horas a $3,5 \text{ kg./cm}^2$, obteniéndose una masa líquida que se agrega lentamente a una lechada de malta verde, es decir cebada germinada molida, en suspensión acuosa. De cebada se agrega un 2 % del peso del maíz (o maíz y centeno). Este mosto de maíz, que sufre una sacarificación parcial por acción de la malta, es bombeado a las cubas de fermentación donde se lo esteriliza con vapor (destruyendo en consecuencia las enzimas de la malta). Luego se siembra un hongo, *Rhizopus Japonicus* o *Mucor β* , que efectúa la sacarificación del mosto. Por fin se siembra levadura, *Saccharomyces Ammensis*, produciéndose la fermentación alcohólica.

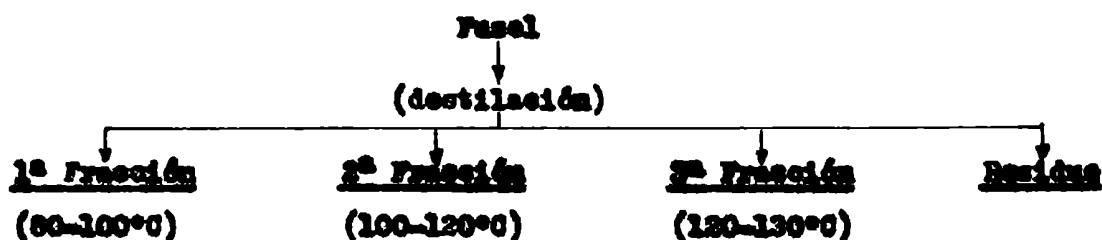
Las condiciones estrictas de esterilidad con que se lleva a cabo el proceso garantizan que no hay contaminación con ningún microorganismo exterior, por lo tanto, las especies químicas que se encuentran en el mosto fermentado provienen de la materia prima empleada (maíz, centeno, cebada), o de los cuerpos celulares de la levadura y del hongo o sus productos del metabolismo de los mismos. Las cantidades de cada cultivo agregadas no tienen significación ponderal: 1 litro de cultivo en 75.000 litros de mosto.

El mosto fermentado pasa al equipo de destilación. Este consta de tres columnas en la primera de las cuales entra el mosto por arriba en contra corriente con vapor vivo (por abajo), destilando flegmas de 45-55° alcohólicas que pasan a la columna depuradora. En esta se desprenden por el tope los productos de cabeza (aldehidos, estenas, etc) y por el fondo alcohol de 80° G.L. junto

con los componentes pesados que constituyen el aceite de fusel. A la tercera columna, rectificadora, entra el alcohol a 13 platos del fondo, saliendo alcohol puro de 96 ° G.L. por arriba, agua por el fondo y separándose el aceite de fusel por dos tomas: en el primero y segundo plato por arriba de la entrada del alcohol se desprenden los "aceites solubles" (principalmente alcohol butílico y propílico) y en el cuarto y sexto plato por debajo de la entrada de alcohol los productos de mayor punto de ebullición (principalmente alcohol amílico). Estas dos fracciones reunidas constituyen el aceite de fusel.

2) Destilación del aceite de fusel.

El aceite de fusel así obtenido se destila para separar los alcoholes amílico y butílico. Como las cantidades no justifican un proceso continuo se trabaja por destilación y redestilación de las fracciones de la siguiente manera:



La segunda y tercera fracción se destilan aparte para separar los alcoholes amílicos y butílicos; el residuo se desecha actualmente.

El fusel que se obtiene es aproximadamente el 0,23 % del alcohol que pasa por la columna de destilación. De este fusel se separa aproximadamente un 40 % de alcohol amílico y butílico. La producción de alcohol amílico es el 0,0092 % de la de alcohol etílico, y la de alcohol butílico es solo el 0,0033 % de la de alcohol etílico. Respecto al residuo de destilación de fusel, fracción que contiene los ácidos grasos, es el 5-10 % del fusel que sale de la columna.

Con el objeto de asegurarnos que prácticamente la totalidad de los ácidos contenidos en el fusel se acumulan en el residuo de destilación, hemos practicado los índices de saponificación de este residuo y de las distintas fracciones de destilación, con los siguientes resultados:

	1,5.
Aceite de fusel (íntegro)	5,8
1ª fracción (80-100°C)	4,3
2ª fracción (100-120°C)	0,3
3ª fracción (120-130°C)	1,4
Residuo	51,0

Como se ve, los índices de saponificación de las fracciones de destilación son despreciables frente al valor observado para el residuo.

3) Ensayos preliminares de aislamiento de los ácidos brutos del residuo

45,62 g de residuo se saponifican por ebullición a reflujo durante tres horas en 400 ml de etanol; la mayor parte del etanol se recupera por destilación y luego se pasa vapor recogiendo aproximadamente dos litros de agua condensada (hasta observar que el arrastre no produce separación de ácidos). Se acidifica con ácido clorhídrico (1:1) empleando metil orange como indicador. Los ácidos liberados se extraen por agotamiento éter y los extractos éteres reunidos se filtran de un insoluble recuperando el éter por destilación y eliminando los últimos restos de éter por succión a la trompa en caliente. Rendimiento: 10,48 g (22,9 % sobre residuo).

Esta operación se repitió otra vez sobre 45,97 g para lograr mayor cantidad de ácidos, observando en este caso un rendimiento de 21,5 % (9,87 g).

El aspecto, olor y color de los ácidos así aislados hacen suponer que están contaminados con materiales ajenos a los ácidos. Se intenta entonces su resolución en cuerpos acídicos e insaponificables. Con este fin el total de ácidos aislados en las dos separaciones anteriores se disuelve, en operaciones separadas, en 200 ml de éter etílico filtrando para separar un insoluble de color pardo oscuro. Las soluciones éteres se tratan sucesivamente en ampolla de decantación con solución concentrada de hidróxido de potasio en agua hasta obtener extractos alcalinos insolores. De las soluciones alcalinas reunidas se separan por acidificación los cuerpos acídicos que se aíslan por recuperación del disolvente en la forma indicada anteriormente; de las soluciones éteres previamente lavadas con agua se aíslan los insaponificables que se secan del mismo modo que los cuerpos acídicos. Estas dos operaciones llevaron a los siguientes resultados:

Operación	Cuerpos Acídicos g	Insaponificable g
1	10,01	0,47
2	9,10	0,77

Los cuerpos acídicos separados son muy oscuros y su color demuestra la presencia de sustancias ajenas a los ácidos grasos. A pesar de ello se determinaron en ambos casos los índices de saponificación y de iodo obteniéndose para los primeros 250,1 y 239,2 respectivamente y para los segundos 59,0 y 63,3.

Con el objeto de eliminar en la medida posible las sustancias ajenas a los ácidos grasos se procede a la esterificación con alcohol metílico de los ácidos brutos reunidos de las operaciones anteriores. Con ese fin 15,8 g de esos ácidos brutos se hierven a reflujo durante cuatro horas con 100 ml de metanol puro y 0,8 ml de ácido sulfúrico como catalizador. El metanol se elimina por destilación y el residuo se toma por éter etílico (200 ml); obsérvase la presencia de un insoluble oscuro que evidentemente no tiene relación con los ésteres. La solución etérea se lava en ampolla de decantación con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico), con solución al 10 % en agua de hidróxido de potasio hasta obtención de extractos alcalinos incoloros y finalmente con agua. De la capa etérea, secada con sulfato de sodio anhidro, se recupera el solvente por destilación y el residuo, calentado en baño maría durante diez minutos, se succiona finalmente en forma rápida a la trompa. Se obtienen 13,43 g de ésteres de color pardo claro y olor agradable. Si se tiene en cuenta que la técnica de esterificación utilizada garantiza un rendimiento de esterificación superior al 98 %, la cantidad de ésteres obtenidos indica que el proceso de lavado alcalino de los ésteres brutos ha eliminado un conjunto de sustancias ajenas a los ácidos propiamente dichos. Concuerda con esto el hecho de que los extractos alcalinos eran intensamente oscuros.

Sobre los ésteres metílicos así obtenidos se determina el índice de saponificación (230,2) al que corresponde un peso molecular medio de 243,7; el índice de iodo de estos ésteres es 38,8. Este último valor comparado con el correspondiente a los ácidos brutos esterificados (59,0 y 63,3) indica que los materiales eliminados en el proceso alcalino fijan cantidades apreciables de iodo.

4) Macro separación de los ácidos brutos

Previamente se estableció que para un análisis acabado de la composición de estos ácidos debía disponerse de aproximadamente medio kg. de los mismos. Con ese fin se hacen separaciones sobre cantidades de residuo de alrededor de medio kg. como se detalla a continuación: 500 g de residuo se saponifican por refluje en un balón de 5 litros con 130 g de hidróxido de sodio comercial en 1,7 ltrs. de alcohol durante dos horas. Se recupera el alcohol por destilación y se pasa vapor equivalente a 8 litros de agua (no se observa al final destilación de aceites). Se recuperan los ácidos por acidificación con ácido clorhídrico (heliantina) y se los extrae por agotamiento etéreo. De los extractos etéreos reunidos se recupera la mayor parte del éter por destilación eliminando las últimas porciones del mismo por succión a la trompa en caliente.

El cuadro siguiente resume las operaciones realizadas y los rendimientos observados:

N°	Residuo g	Acidos Brutos g	Rendimiento %
1	508	62	12,2
2	528	70	13,2
3	400	66	16,5
4	448	99	22,1
5	556	131	23,5
6	561	128	22,8
Total	3.001	556	18,5

Los distintos rendimientos observados en las operaciones 1, 2 y 3 con respecto a las 4, 5 y 6 se deben a que en estas últimas se opera sobre una nueva partida de residuo de destilación. Atribuimos estas diferencias a que el operador encargado de la destilación del fusel lleva la destilación en algunos casos hasta un grado más avanzado y por lo tanto el residuo correspondiente a las operaciones 1, 2 y 3 era más rico en alcoholes.

5) Purificación de los ácidos brutos.

Operando separadamente sobre porciones de aproximadamente 100 g de los ácidos brutos se los resuelve finalmente en cuerpos acídicos e insaponificable. La solución de los ácidos en 400 ml. de éter se trata en ampolla de decantación con solución al 20 % de hidróxido de potasio en agua hasta obtención de extractos alcalinos incoloros. Los extractos alcalinos reunidos se extraen con éter y la capa eterea se reúne con la anterior. De las capas etereas, lavadas con agua, se aíslan los insaponificables por destilación del solvente y succión final a la trompa en caliente. De los extractos alcalinos se liberan los ácidos por acidificación (heliantina) seguida de agotamiento etereo: los cuerpos acídicos se aíslan en la forma ya mencionada.

En total se aíslan 442,6 g de cuerpos acídicos (14,75 % sobre residuo original). De insaponificable se obtienen 61,5 g (I.I. 71,0). Por lo tanto los ácidos brutos se descomponen así:

Ácidos libres de la mayor parte del insaponificable.....	442,6 g	79,6 %	sobre ácidos brutos
Insaponificable	61,5 g	11,2 %	" " "
Material no recuperado (ajeno a los ácidos)	51,9 g	9,2 %	" " "

6) Esterificación de los ácidos brutos con metanol y tratamiento alcalino de los éteres.

Como ha sido mencionado anteriormente los ácidos producidos pueden ser liberados de acompañantes a través de la esterificación con metanol. Con ese objeto 435 g de ácidos brutos se esterifican por refluje durante cuatro horas con dos litros de metanol conteniendo el 1 % de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Por destilación se recupera la mayor parte del metanol; y el residuo, tomado por éter etílico, se lava con agua (eliminación de alcohol metílico y ácido sulfúrico) hasta reacción neutra al tornasol. Luego se lava con solución acuosa de hidróxido de potasio al 10 %, fría, hasta obtención de extractos alcalinos incoloros. Este procedimiento elimina en la capa eterea la

mayor parte de los cuerpos coloreados; se prosigue lavando con agua hasta reacción neutra al tornasol, se recupera el éter por destilación y los ésteres obtenidos se pesan luego de succión a la tampa a la temperatura del baño maría. Se obtienen 364,5 g de ésteres sobre los que se determinan las siguientes características:

I. I. 42,3

I. S. 248,8

P. M. M. 223,5

7) Destilación previa de los ésteres metílicos de los ácidos totales.

Los ésteres metílicos (352,1 g) se destilan fraccionadamente en un equipo simple provisto de un separador de fracciones para trabajar en vacío. El cuadro siguiente muestra los detalles de este fraccionamiento y las características químicas de las fracciones obtenidas:

Fracción		Destilación			Índices		
Nº	Peso g	mm.Hg	Temp. Baño	Temp. cabeza	Íodo	Saponificación	P. M. M.
1	36,15	18-18	102-135	— 98	4,0	342,2	163,9
2	48,31	18-10	135-154	98-116	5,1	327,3	171,4
3	50,90	10-4	154-164	116-136	9,9	294,2	197,4
4	71,60	4-2	164-180	136-162	35,0	213,8	262,4
5	86,25	2-2	180-184	162-166	58,5	202,1	277,6
6	42,70	2-1	184-185	166- ↓	102,5	194,8	288,0
Res.	16,18	—	—	—	97,3	171,4	327,3

Todas las fracciones eran líquidas a excepción de las N° 4 y 5; algunas de ellas presentaban color amarillento y el residuo era intensamente oscuro. La mayoría de las fracciones tenían un olor pungente.

ESTUDIO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION

Con este objeto cada una de las fracciones obtenidas en la destilación previa fué refraccionada por destilación en un equipo según Leugenecker (19), con calentamiento exterior regulable y material de relleno formado por hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro; la eficacia de este equipo es de 12 platos teóricos medidos por el método gráfico de Ma, Gabe y Thiele (20) con mensala benzol-tetracloruro de carbono. Se obtuvieron así para cada fracción series de sub-fracciones que se resolvieron por cálculo en ésteres de distintos ácidos sobre la base de sus pesos e índices de iodo y de saponificación. Por razones de claridad se detallan a continuación las destilaciones correspondientes a cada fracción y el sistema de cálculo de las distintas sub-fracciones.

Destilación y composición de la fracción 1

El cuadro N° 2 resume la marcha de esta destilación, las composiciones halladas para cada sub-fracción de destilación y en la parte inferior las composiciones finales en ésteres % de ésteres y en ácidos por ciento de ácidos:

Detalle del cálculo de composición de las sub-fracciones de la destilación de la fracción 1.

Según el detalle que se expone más adelante, los líquidos resultantes de la valoración del índice de saponificación de cada sub-fracción se utilizan para determinar cuantitativamente el contenido en material insaponificable de cada sub-fracción. Por diferencia entre los valores así hallados y el peso total de cada sub-fracción se calcula el contenido real en ésteres de esta, y el índice de iodo de los ésteres reales se calcula teniendo en cuenta el índice de iodo de la sub-fracción total y el correspondiente al insaponificable separado, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$v \cdot I_v = x \cdot I_x + p \cdot I_p$$

donde I_x es el valor buscado, I_p el índice de iodo del insaponificable y I_v el índice de iodo de la sub-fracción total, siendo v , x y p los pesos de fracción total, ésteres reales e insaponificable respectivamente. Los pesos moleculares medios (P.M.M.) determinados para cada sub-fracción se corrigen por la presencia de insaponificable según la expresión:

$$\frac{M_w}{M_z} = \frac{w}{x} \quad \text{siendo} \quad x = w - p$$

donde M_w y M_z son los pesos moleculares medios de la sub-fracción total y de los ésteres reales; w , x los pesos de fracción y ésteres reales.

Las cantidades x de ésteres reales de cada sub-fracción se reparten en ésteres no saturados y saturados. Para calcular la composición de cada sub-fracción en ésteres no saturados se considera que estos tienen el mismo peso molecular medio que el de los ésteres totales, de acuerdo con Longenecker (21).

Como detalles explicativo consideremos la composición de la sub-fracción 3 que por el peso molecular medio de sus ésteres reales debe estar fundamentalmente formada por los ésteres metílicos de ácidos en C_6 y C_8 . Por lo tanto la parte no saturada se calcula hexenoato (x) y octenoato de metilo (y). Para determinar la relación en que estos componentes se encuentran se aplica el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} x + y &= 100 \\ 437,6 x + 359,1 y &= 100 \cdot 364,6 \end{aligned}$$

donde 437,6 ; 359,1 ; y 364,6 son los índices de saponificación del hexenoato, octenoato de metilo y de los ésteres reales de la sub-fracción. Resolviendo el sistema se encuentran los valores hexenoato 7,00 %, octenoato 93,00 %. Con estos valores se determina el índice de iodo que corresponde a una tal mezcla según la expresión:

$$7,00 \cdot 198,1 + 93,00 \cdot 162,6 = 100 \cdot x$$

donde 198,1; 162,6 y x son los índices de iodo del hexenoato, octenoato de metilo y el valor buscado, que resulta ser 165,1.

El contenido de ésteres no saturados en la sub-fracción se encuentra con la expresión:

$$165,1 \cdot x = y \cdot I_y$$

donde x e y son respectivamente el valor buscado y el contenido en ésteres reales de la sub-fracción, siendo I_y el índice de iodo correspondiente a la mezcla total de ésteres de la sub-fracción. El valor hallado (0,13) se reparte en hexenoato y octenoato de metilo teniendo en cuenta la composición centesimal encontrada anteriormente.

La parte saturada ($w = 0,13$) = 1,87 se resuelve en hexanoato (x) y octanoato de metilo (y) según:

$$\begin{aligned} x + y &= 1,87 & x &= 0,24 \\ 420,9x + 354,6y &= 1,87 \cdot 354,6 & y &= 1,63 \end{aligned}$$

El criterio expuesto se aplica a todas las sub-fracciones.

En el caso especial de la sub-fracción 1 el peso molecular medio determinado (225,8) es sumamente elevado y mayor que el que corresponde a la sub-fracción 2 (145,7); esto es debido a la presencia de una abundante cantidad de alcohol amílico fácilmente reconocible por su olor. El contenido en insaponificable no pudo determinarse con precisión dada su gran volatilidad en las condiciones de calentamiento adoptadas; y por la misma razón tampoco pudo determinarse el contenido en ácidos libres de insaponificables. Se estimó, teniendo en cuenta el índice de saponificación de la fracción 1 (antes de destilar) (342,2) y los índices de saponificación de los ésteres reales de las sub-fracciones 2 a residuo, que los ésteres de la sub-fracción 1 deben tener aproximadamente un índice de saponificación de 410 (P.N.M.: 136,8), valor este que conjuntamente con el correspondiente a la sub-fracción total permitió calcular 0,59 g de material insaponificable. El resto del cálculo de composición es análogo al ya descrito.

Como verificación de los cálculos efectuados y en base a la composición encontrada para los ésteres de la fracción 1, se calcularon los índices de iodo y de saponificación obteniéndose valores muy concordantes con los determinados experimentalmente sobre la sub-fracción, como puede verse al pie del cuadro N° 2.

Destilación y composición de la fracción 2

Se menciona en el cuadro N° 3. El sistema de cálculo es el mismo descrito anteriormente.

Destilación y composición de la fracción 3

Ver cuadro N° 4. Las distintas sub-fracciones obtenidas resultaron ser libres de materiales insaponificables.

Destilación y composición de la fracción 4.

Ver cuadro N° 5. Hasta la sub-fracción 5 inclusive las resoluciones de composición se rigen por el sistema ya explicado. De la sub-fracción 6 en adelante los componentes saturados están exclusivamente formados por palmitato de metilo, mientras que entre los no saturados se debió introducir además del hexadecenoato, el oleato y el linoleato de metilo.

Las sub-fracciones 6 y 7 se resolvieron en: palmitato (x), hexadecenoato (y) y oleato (z) según el sistema:

$$\begin{aligned} x + y + z &= w \\ 0 \cdot x + 94,6 y + 85,7 z &= w \cdot I_w \\ 207,4 x + 209,0 y + 189,2 z &= w \cdot S_w \end{aligned}$$

donde 0; 94,6; 85,7 e I_w son los índices de iodo del palmitato, hexadecenoato y de la sub-fracción, mientras que 207,4; 209,0; 189,2 y S_w los correspondientes índices de saponificación. Realmente en estas sub-fracciones debe existir algo de linoleato de metilo, pero careciendo de elementos para calcular este cuarto componente y sin introducir un error apreciable de composición se resolvió calcularlas en la forma expuesta. Los intentos de admitir que en ellas el oleato y linoleato de metilo pudiesen estar en la misma relación de composición que la encontrada para las sub-fracciones 9 y residuo fracasaron, siendo ello indicio de que el oleato predomina sensiblemente sobre el probable contenido en linoleato.

La sub-fracción 9 se resuelve exactamente en palmitato (x), oleato (y) y linoleato (z), aplicando un sistema semejante al anterior.

La fracción residuo se resuelve en forma análoga a la 9 habiendo determinado en ella un pequeño contenido en insaponificable.

La sub-fracción 8 se resuelve en palmitato (x), hexadecenoato (y) y una mezcla oleato-linoleato (z) en la misma relación de composición que la encontrada para la sub-fracción 9 (oleato 31,42 %, linoleato 68,58 % ; I.I. 145,2; I.S. 190,1). El valor encontrado para z se reparte luego en oleato y linoleato de acuerdo con la composición centesimal señalada.

Destilación y composición de la fracción 5.

Ver cuadro N° 6. Las sub-fracciones 1, 2 y 3 se resuelven en la forma

mencionada para las fracciones 1, 2 y 3. La sub-fracción 8, cuyo P.M.M. es prácticamente 289 y su índice de iodo 110,4, se resuelve en palmitato, oleato y linoleato aplicando un sistema semejante a los descriptos. Hilditch (22) señala que en fracciones de destilación de estas características no corresponde calcular hexadecenoato de metilo, lo que concuerda con el criterio adoptado.

Las sub-fracciones 4, 5, 6 y 7 cuyos pesos moleculares medios están comprendidos entre 272,6 y 279,5, se resuelven en palmitato, hexadecenoato, y mezclas oleato-linoleato consideradas en la misma relación de composición que las encontradas para la sub-fracción 8 (oleato 31,89 %, linoleato 68,11 %; I.I. 144,8; I.S. 190,1) las cantidades halladas para los contenidos en esta mezcla se reparten luego en oleato y linoleato según la composición centesimal señalada.

La sub-fracción residuo se resuelve en los mismos componentes que la sub-fracción 8 habiendo determinado su contenido en insaponificable.

Destilación y composición de la fracción 6.

Ver cuadro N° 7. Las sub-fracciones 4 y 5 están exclusivamente formadas por oleato y linoleato de metilo. En las sub-fracciones 6 y residuo se calculan los mismos componentes habiendo determinado previamente en ellas los contenidos en insaponificable. Las sub-fracciones 1, 2 y 3 con pesos moleculares medios comprendidos entre 270,9 y 286,1 se las resuelve en palmitato, hexadecenoato y oleato-linoleato consideradas en la misma relación de destilación que en la sub-fracción 5 (I.I. 134,3; I.S. 190,0), repartiendo luego los valores hallados para estas mezclas según la composición de la sub-fracción 5.

Sobre la composición de la fracción residuo

Esta fracción es intensamente oscura, sospechándose la presencia en ella de componentes ajenos a los ésteres. Por ese motivo el total disponible (14,51 g) se saponifica con 6 g de hidróxido de potasio en 75 ml de etanol. Después de diluir con 150 ml de agua se separa con éter etílico el material insaponificable, obteniéndose 0,6622 g de I.I. 96,5. Se recuperan los cuerpos ácidos libres de insaponificable obteniéndose 12,46 g de un producto sólido y oscuro que se esterifica con 80 ml de alcohol metílico y 0,8 ml de ácido sulfúrico con-

contrado. Los ésteres producidos disueltos en éter se lavan con solución al 10 % de hidróxido de potasio hasta obtención de líquidos alcalinos incoloros, recuperando finalmente 10,04 g de ésteres metílicos algo coloreados.

9,68 g de estos ésteres se fraccionan en la columna obteniéndose tres sub-fracciones destiladas, una cuarta sub-fracción por lavado etéreo del equipo separador y de la columna y un residuo (2,84 g) remanente en la balda de destilación. Este último producto es intensamente oscuro y los intentos realizados para poder separar del mismo ésteres de ácidos no tuvieron éxito ya que fundamentalmente está constituido por materiales ajenos a tales ésteres. Se les desprecia sin proseguir su estudio.

La composición de las cuatro sub-fracciones obtenidas (total: 6,04 g) puede verse en el cuadro N° 8.

La composición de la sub-fracción 2 se resuelve en palmitato, oleato y linoleato y del mismo modo la sub-fracción 3. La sub-fracción 1 (P.M.M. 278,0) se resuelve en palmitato, heptadecanoato y una mezcla oleato-linoleato donde estos componentes están en la misma relación de composición que en la sub-fracción 2 (oleato 23,73 %, linoleato 74,26 %; I.L. 180,1; I.S. 190,1).

La sub-fracción 4 (P.M.M. 279,5) se resuelve en estearato (x), araquidato (y) y una mezcla oleato-linoleato (z) según sub-fracción 3 (I.L. 148,4 ; I.S. 190,1) resultante el sistema :

$$\begin{aligned} x + y + z &= w = 0,01 \\ 187,9 x + 171,8 y + 190,1 z &= 187,3 \cdot (w = 0,01) \\ 0 \cdot x + 0 \cdot y + 148,4 z &= 119,5 \cdot (w = 0,01) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} 0,01 = \text{insoluci-} \\ \text{onable en sub-} \\ \text{fracción} \end{array}$$

Los intentos realizados para incluir estearato de metilo en las sub-fracciones 2 y 3, utilizando para ello los índices de ticiánógeno no condujeron a soluciones exactas, lo cual indica que este componente no está presente en las mismas.

CALCULO FINAL DE COMPOSICION EN LOS ACIDOS TOTALES

En los cuadros 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 figuran las composiciones en ácidos de los ácidos presentes en cada fracción de la destilación previa. Para calcular la composición final expresada en ácidos por ciento de ácidos totales presentes en el aceite de fasal, se tienen en cuenta las composiciones particulares en ácidos de cada fracción, señaladas en los cuadros mencionados y también las relaciones de destilación de las distintas fracciones verificadas en la destilación previa de los ésteres metílicos totales. Previamente se calculan los valores consignados en el siguiente cuadro:

Frac. N°	Peso (g)	I	II	III	IV
1	36,15	163,9	149,8	10,27	9,39
2	48,31	171,4	157,3	13,72	12,59
3	50,90	197,4	183,3	14,48	13,43
4	71,60	262,4	248,3	20,39	19,24
5	86,25	277,6	263,5	24,50	23,25
6	42,70	268,0	273,9	12,13	11,84
Resid.	⁽¹⁾ 16,18	327,3	313,2	⁽²⁾ 4,32	⁽³⁾ 4,39
Total.	352,09			100,00	93,88

(1) Sométido a purificación obteniéndose 11,20 g de ésteres analizados por destilación en columna, y resaltes en 7,92 g de ésteres puros y 3,28 g de un residuo no graso.
 (2) Conteniendo 2,25 g de ésteres destilables de P.M.M.: 289,9.
 (3) Conteniendo 2,14 g de ácidos de IS:203,4 y P.M.M. 275,8 con la composición hallada en la destilación del residuo en columna.

- I P.M.M. de cada fracción en la destilación primaria.
- II P.M.M. de los ácidos de cada fracción primaria, calculados restando 14,1 a los valores tabulados en (I).
- III Peso de cada fracción por ciento de ésteres totales en la destilación primaria
- IV Ácidos de cada fracción primaria por ciento de ésteres totales en la destilación primaria.

Con los valores tabulados en la columna IV del cuadro anterior y las composiciones particulares en ácidos por ciento de ácidos de cada fracción, halladas por destilación en columna, se calculan los valores tabulados en el cuadro N° 9. En el caso del residuo se tienen en cuenta las aclaraciones señaladas en (3). Finalmente y teniendo en cuenta los valores correspondientes a la

columna "Acidos por ciento de ácidos totales", del cuadro N° 9, se calculan los índices de iodo, saponificación y peso molecular medio de los ácidos presentes en el fasel con los siguientes resultados:

Indice de Iodo de los Acidos Totales		42,7
Indice de Saponif.	" "	264,8
Peso molecular medio	" "	211,9

CUADRO N° 9

Acido	Fracc 1	Fracc 2	Fracc 3	Fracc 4	Fracc 5	Fracc 6	Fracc Resid	Acidos/ Esteres Brutos	Acidos/ Acidos Brutos	Acidos/ Acidos Totales	Moles %
Caproico	0,61	0,04	—	—	—	—	—	0,65	0,88	0,71	1,30
Caproico	6,77	6,49	0,39	—	—	—	—	13,65	14,55	14,97	21,99
Caproico	1,41	4,67	9,02	0,43	—	—	—	15,53	16,55	17,02	28,94
Láurico	0,15	0,95	1,69	1,72	—	—	—	4,51	4,81	4,95	3,23
Mirístico	—	—	0,62	0,92	0,48	—	—	2,02	2,15	2,21	2,05
Palmitico	—	—	0,80	10,38	12,81	2,52	0,18	26,39	28,13	28,94	23,91
Estéarico	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
Arquidico	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
Enoico	0,01	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02
Oleico	0,14	0,12	0,01	—	—	—	—	0,27	0,29	0,30	0,45
Docosáico	0,06	0,19	0,31	0,02	—	—	—	0,56	0,62	0,64	0,89
Docosáico	0,01	0,09	0,16	0,23	—	—	—	0,49	0,52	0,53	0,56
Tetradecanoico	—	—	0,10	0,20	0,07	—	—	0,37	0,39	0,40	0,37
Hexadecanoico	—	—	0,28	1,48	1,37	0,18	0,26	3,37	3,81	3,92	3,26
Oleico	—	—	0,35	1,99	2,84	4,07	0,44	9,69	10,33	10,63	7,97
Linoleico	—	—	—	1,87	5,62	4,73	1,18	13,40	14,28	14,69	11,09
Insaponif.	0,23	0,04	—	—	0,06	0,04	2,25	2,62	2,79	—	—
Total	9,99	12,59	13,43	19,84	23,25	11,54	4,39	93,83	100,00	100,00	100,00

IDENTIFICACION DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES ACIDOS

- 1) Acido Caprílico.-- Los remanentes de las sub-fracciones 5 y 6 de la fracción 1 reunidos con los de las sub-fracciones 1, 2, 3, y 4 de la fracción 2 (total 26 g) se saponifican con 20 g de hidróxido de potasio en 400 ml. de etanol. Después de recuperar el etanol por destilación se liberan los ácidos por acidificación y se los extrae por éter; los ácidos aislados se destilan a presión normal recogiendo la fracción que destila entre 233 y 243 °C. Este producto tiene índice de saponificación 337,8 y peso molecular medio 144,7. El ácido caprílico hierve a 239 °C (23), su índice de saponificación es 339,1 y su peso molecular 144,2.
- 2) Acido Cáprico.-- Los remanentes de las sub-fracciones 2 y 7 de la fracción 3; y 6, 7 y residuo de la fracción 2 (total 32 g) se saponifican con 27 g de hidróxido de potasio en 400 ml de etanol. Como en el caso anterior se recuperan los ácidos que se destilan fraccionadamente a presión normal recogiendo la fracción que destila entre 268 y 269,5 °C. Este producto tiene índice de saponificación 320,5 (P.M.M. 175,0). Libre de una pequeña cantidad de insaponificable da I.S. 324,1 y P.M.M. 173,1 y funde entre 27 y 29 °C. El ácido capríco funde a 31,3 °C (24), su índice de saponificación es 325,7 y su peso molecular 172,2.
- 3) Acido Palmítico.-- Según Twitchell (25), los remanentes de las sub-fracciones 4 y 5 de la fracción 4 (12 g) se saponifican con hidróxido de potasio en etanol recuperando los ácidos. 11,3 g de estos se disuelven en 55 ml. de etanol conteniendo 0,7 ml. de ácido acético glacial y se lleva a ebullición. A esta solución hirviente se añade otra solución [también hirviente, de 8 g de acetato neutro de plomo en 55 ml. de etanol y 0,7 ml de ácido acético glacial. Al día siguiente se separa el insoluble por filtración (jabones de plomo de los "ácidos sólidos") que se lavan con pequeñas porciones de etanol. Por descomposición con ácido clorhídrico se aislan los ácidos "sólidos" que dan índice de saponificación 219,8; peso molecular medio 235,3. Los ácidos así aislados se recriсталizan de alcohol obteniéndose punto de fusión 60-62,5 °C. Dos nuevas recriсталizaciones dan un producto que funde a 61,7-62,8 °C, su índice de saponificación es 219,0 y su peso molecular medio 236,2. El ácido palmítico puro funde a 62,7 °C (26); su índice de saponificación es 218,8 y su peso molecular medio 236,4.

4) Ácido Oleico.-- Los remanentes de las sub-fracciones 3 a 6 de la fracción 6 (total 10g) se saponifican y se recuperan los ácidos. Según Twitchell (28) se los disuelve en 50 ml. de etanol y 0,5 ml. de ácido acético glacial llevando a ebullición. A esta solución se añade otra también hirviendo de 7 g de acetato neutro de plomo en 50 ml. de etanol y 0,5 ml. de ácido acético glacial. Después de 24 horas se recristaliza el insoluble en 70 ml. de etanol y 0,5 ml. de ácido acético; el nuevo insoluble, se descompone por ácido clorhídrico aislando los ácidos de los que se obtienen 3,0 g.. 0,5 g de estos, según Robinson y Robinson (29), se disuelven en 450 ml. de agua y 5 ml de solución al 10 % de hidróxido de potasio en agua; se enfría a 5 °C y añade 40 ml. de solución de permanganato de potasio al 1%. Después de 5 minutos se destruye el exceso de permanganato con bisulfito de sodio y ácido clorhídrico concentrado y los ácidos liberados se separan por filtración y una vez secos se agotan por éter de petróleo. El producto obtenido funde indefinidamente entre 128 y 145 °C lo que indica la presencia de tetra-hidroxi derivados procedentes de ácido linoleico. Para eliminarlos, y según Grimsby (30), el producto se hierve por dos veces en 200 ml. de agua separando el insoluble por filtración en caliente; recristalizado de alcohol funde a 130-131 °C. Un punto de fusión mezcla con el ácido 9,10 di-hidroxi esteárico funde a esta misma temperatura sin depresión.

5) Ácido Linoleico.-- Los remanentes de las fracciones 2 y 3 de la fracción residuo se saponifican recuperando los ácidos. Aproximadamente 0,7 g de estos se disuelven en 30 ml de éter etílico anhidro y después de enfriar en baño de hielo a 0°C se añe de bromo hasta ligero exceso. Después de dos horas no se observa precipitado alguno (ausencia de ácidos tri y poli-etilénicos). La solución se libera del exceso de bromo por agitación con solución acuosa de bisulfito de sodio y luego de lavarlo con agua y secarlo con sulfato de sodio anhidro se elimina el éter al baño maría. El residuo se toma por 30 a 40 ml de éter de petróleo caliente y la solución se enfría a 0°C. El insoluble separado se recristaliza en éter de petróleo obteniéndose un producto que funde netamente a 115 °C. Esta temperatura concuerda con la señalada para la temperatura de fusión del ácido 9-10,12-13 di-bromo esteárico (29) .

IV

CONCLUSIONES

- 1) Continuando con los estudios de composición en ácidos grasos de los ácidos presentes en aceites de fusel de alcohol de distintas materias primas, se ha establecido en esta ocasión el orden de composición de los ácidos de un aceite de fusel de alcohol fundamentalmente producido a partir de maíz y centeno.
- 2) El orden de composición se hizo a partir del residuo de la destilación del fusel practicada luego de la separación de los alcoholes. Este residuo como fue probado, contiene prácticamente la totalidad de los ácidos presentes en el fusel. Por saponificación de este residuo, separación de los cuerpos acídicos por acidificación, extracción de los mismos por éter etílico, separación del insaponificable contenido en los ácidos brutos y purificación subsiguiente de estos a través del proceso de transformación en éteres metílicos, se aisló al total de ácidos bajo forma de éteres de este alcohol. Por fraccionamiento previo en una serie de fracciones y redestilación en vacío empleando un equipo eficiente, fue calculada la composición de cada una de esas fracciones. Finalmente sobre la base de las composiciones en ácidos particulares de cada fracción y las relaciones de destilación de estas, se calcula la composición final de los ácidos en milésimos con los siguientes resultados, expresados en ácidos por ciento de ácidos totales y en milésimos por ciento de milésimos:

Ácido	Ácidos % Ácidos Totales	Milésimos % Milésimos	Ácido	Ácidos % Ácidos Totales	Milésimos % Milésimos
Undecanoico	0,71	1,30	Dodecanoico	0,01	0,02
Dodecanoico	14,97	21,99	Tridecanoico	0,30	0,45
Tridecanoico	17,02	20,94	Tetradecanoico	0,64	0,80
Tetradecanoico	4,95	5,23	Pentadecanoico	0,53	0,56
Pentadecanoico	2,21	2,05	Hexadecanoico	0,40	0,37
Hexadecanoico	20,94	22,91	Heptadecanoico	3,92	3,36
Heptadecanoico	0,04	0,02	Octadecanoico	10,63	7,97
Octadecanoico	0,04	0,02	Nonadecanoico	14,00	11,00

- 3) Los "componentes mayores" son los ácidos palmítico, cáprico, caprílico, linoleico y oleico, nombrados en orden decreciente de sus contenidos. Los restantes son "componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10 % de los ácidos totales).
- 4) En base a la composición hallada y a valores recogidos durante la separación de ácidos se establece que el residuo de fusel empleado como materia prima contiene aproximadamente 11,5 % de ácidos de índice de yodo 42,7, índice de saponificación 264,8 y peso molecular medio 211,9
- 5) De los ácidos mencionados fueron indudablemente reconocidos por sus temperaturas de fusión, temperaturas de ebullición a presión normal e índice de saponificación (según los casos), los ácidos: palmítico, cáprico y caprílico. El ácido oleico fué reconocido a través de su transformación en ácido 9-10 di-hidroxi-esteárico de punto de fusión 130-131 °C, y el linoleico por su transformación en el ácido 9-10, 12-13 di-bromo-esteárico de punto de fusión 114 °C. Los demás componentes no han podido ser caracterizados en razón de sus bajos contenidos (ácidos no saturados en C₈ a C₁₈, expresados como mono etilénicos, y saturados en C₆, C₁₂ y C₁₄ y en más de C₁₆). Los ácidos láurico y mirístico no pudieron aislarse en estado de pureza pero sí como componentes mezcla de algunas fracciones de destilación.
- 6) El examen comparativo de composición de los ácidos del aceite de fusel de maíz con los correspondientes a un fusel de cruje de uva previamente estudiado por Lynch evidencia la nota diferencia observada de la presencia del ácido palmítico en el primer caso como componente principal, y de la presencia en el mismo de cantidades muy superiores de ácidos oleico y linoleico. Ambos ácidos tienen en común altos contenidos en ácidos cáprico y caprílico.
- 7) Al presente solo puede interpretarse, en el caso del fusel de maíz, el elevado contenido en ácidos oleico y linoleico como provenientes (en gran parte) del aceite de germen de maíz. Por el contrario el elevado contenido en ácido palmítico no puede explicarse adecuadamente sin recurrir a nuevas experiencias.

- (1) M. C. Boswell y J. L. Gearderhan - J. Ind. Eng. Chem., 4, 667
- (2) C. S. Marvel y F. D. Hager - J. Am. Chem Soc. 46, 726 (1924).
- (3) Shinichiro Kumamoto - J. Chem. Soc. (Japan) 53, 30 (1932).
- (4) Y. K. Raghunatha Rao - J. Sci. E. Ind. Research (Indis) 1, 196 (1943).
- (5) E. Yoshitomi, R. Soejima y M. Imoto - J. Pharm. Soc. (Japan) N 486, 661 (1922)
- (6) Paul Shorulgin, V. Isagulyantz, V. Belov y S. Alexandrova - Ber. 66 B, 1067 (1933).
- (7) " " " " " " " " - J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 4, 372 (1934)
- (8) K. Kino Kyoto - Imp. Univ. J. Soc. Chem. Ind. (Japan)- 31, 749 Supplemental Bilding 31, 180 B (1928).
- (9) C. Enders y K Kärnbach - Z. Spiritusind 61, 75 (1938).
- (10) " " " " - Holzals Rel. und Werkstoff 2, 135 (1935).
- (11) O. Osipova - Masloboino Zhirovoo Delo 11, 378 (1935).
- (12) E. Luce - J. Pharm. Chim. 22, 136 (1920)
- (13) T. Taira - J. Agr. Chem. Soc. (Japan) 2, 7 (1933).
- (14) F. Buscarons Ubeda - Anales de Fis. y Quim. 37, 356 (1941); 37, 371 (1941).
- (15) A. R. Lynch - Tesis, Fac. de Cs. Ex., Fis. y Nat., Univ. de Bs. As., (1950).
- (16) P. Cattaneo, A. Iacobacci, G. K. de Sutton y A. R. Lynch - Anales Asoc. Quim. Arg. 40, 150 (1952).
- (17) A. D. Fortunato - Tesis, Fac. de Cs. Ex., Fis. y Nat., Univ. de Bs. As., (1945).- Ind. y Quim. XI, 132 (1949).
- (18) P. G. Gareoglio - Tecnología de Aceites Vegetales, tomo I, pag 190, 209, 212 - (1950).-
- (19) Longenecker - J. Soc. Chem Ind. 56, 199 T (1937).
- (20) Mc. Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925).
- (21) Longenecker - Oil and Soap 17, 53 (1940).
- (22) Hilditch F. P. - "The Chemical Constitution of Natural Fats" Londres, 1947 - pag. 507.
- (23) Deefet - Bull. Soc. Chim. Belg. 40, 390 (1931).
- (24) " " " " " 40, 389 (1931).

- (25) Fritchell - J. Ind. Eng. Chem. 13, 806 (1921).
(26) Guy, Smith - J. Chem. Soc. 615, 618 (1939)
(27) Robinson y Robinson - J. Chem. Soc. 127, 1629 (1925)
(28) Grindley - J. Sci. Food Agr. 1, 53 (1950).
(29) Bollet, Z. Physiol. Chem. 62, 410 (1909).

A. Fitchell

—
Robert F. Fitchell

CUADRO N° 2

DESTILACION EN COLUMNA Y ANALISIS DE LA FRACCION 1

Sub-Fracc. No	Peso (g)	Temperaturas °C		Presión mm.Hg
		Baño	Medio	
1	1,48	115-127	60-84	20-21
2	2,44	127-132	84-88	21-20
3	2,02	132-133	88-90	20-20
4	5,53	133-134	90-100	20-20
5	6,85	134-134	100-102	20-20
6	6,78	134-138	102-125	20-20
7	4,20	138-145	125-125	20-5
Resid.	4,45	---	---	---
Total	33,75			

Sub-Fracc. No	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Reales			Inaponificable		Esteres No Saturados			Esteres Saturados				
				I.I.	I.S.	P.M.M.	I.I.	G.	Exe-noico	Octe-noico	Dece-noico	Dodece-noico	Exa-noico	Octa-noico	Deca-noico	
1	3,0	248,4	225,8	410,0	136,8	0,0	0,59	0,01	0,01	---	---	---	---	---	---	---
2	5,3	385,1	145,7	386,6	145,1	18,3	0,01	0,02	0,05	---	---	---	---	---	---	---
3	11,5	360,7	155,5	364,6	153,9	33,8	0,02	0,01	0,12	---	---	---	---	---	---	---
4	2,1	356,4	157,4	357,8	156,8	26,4	0,02	---	0,07	---	---	---	---	---	---	---
5	0,3	355,5	157,8	355,5	157,8	---	---	---	0,01	---	---	---	---	---	---	---
6	2,7	354,6	158,2	355,6	157,7	39,6	0,02	---	0,11	---	---	---	---	---	---	---
7	8,6	332,7	168,6	337,0	166,5	12,4	0,05	---	0,14	---	---	---	---	---	---	---
Resid.	4,9	293,6	191,1	296,6	189,1	48,1	0,04	---	---	---	0,03	---	---	---	---	---
Total							0,75	0,04	0,51	0,21	0,03	2,25	24,41	5,01	0,51	0,5
Esteres % Esteres							2,22	0,12	1,51	0,62	0,09	6,67	72,33	14,84	1,6	1,6
Acidos % Acidos							2,43	0,12	1,50	0,62	0,09	6,51	72,10	15,00	1,6	1,6

Indice de Iodo de los Esteres de la Fraccion N° 1 : Determinado 4,0 ; Calculado 3,8

Indice de Saponif. " " " " " "

" " " " " "

" " " " " "

" " " " " " (P.M.M.: 163,9)

CUADRO N.º 2

DESTILACION DE COLUMNA Y ANALISIS DE LA FRACCION A

Presión
0,5-1,0
mm.Hg

Sub-Fracc. No	Peso (g)	Temperaturas °C	
		Baño	Medio
1	4,67	191-197	149-159
2	6,20	197-209	159-179
3	3,26	209-210	179-182
4	5,69	210-211	182-184
5	11,18	211-212	184-185
6	10,62	212-213	185-186
7	10,07	213-222	186-188
8	6,41	222-225	198-206
9	5,78	225-240	206-229
Resid.	4,70	---	---
Total	68,58		

Fracc. No	I.I.	I.S.	F.M.M.	Esteres No Saturados						Esteres Saturados					Insaponificable				
				Dece-noico	Dodece-noico	Tetradece-noico	Hexadecanoico	Oleico	Lino-leico	Lecinoico	Dodecanoico	Tetradecanoico	Hexadecanoico	Insaponificable					
																Cabeza			
1	8,0	276,0	201,3	0,09	0,21	0,44	0,30	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	19,4	251,4	221,1	---	0,62	0,44	0,30	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3	21,9	219,3	255,8	---	---	0,42	0,97	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
4	16,1	208,9	268,6	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
5	12,5	208,0	269,7	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6	24,5	205,3	273,3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7	23,8	203,6	275,6	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
8	63,7	200,4	279,9	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
9	83,1	197,5	284,1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Resid.	123,2	189,7	295,8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,05
Total				0,09	0,83	0,74	5,26	7,06	6,61	1,58	6,18	3,30	36,88	0,05					
Esteres % Esteres				0,13	1,20	1,08	7,68	10,30	9,65	2,30	9,02	4,81	53,84	---					
Acidos % Acidos				0,12	1,18	1,07	7,68	10,36	9,70	2,25	6,91	4,78	53,95	---					

Sub-Fracc. Residuo, corregida por insep.:

I.I.	125,2
I.S.	191,6
F.M.M.	292,7

Indice de Iodo de los Esteres de la Fraccion A : Determinado 350 ; Calculado 35,5

" " " " " " : 213,8 ; " " " " " " : 213,3

P.O.P.H.
COADINO N° 6

DESTILACION EN COLUMNA Y ANALISIS DE LA FRACCION 5

Sub-Fracc. N°	Peso (g)	Temperaturas °C		
		Baño	Medio	Cabeza
1	2,58	204-216	170-173	100-120
2	3,75	216-220	173-180	120-130
3	8,04	220-221	180-188	130-133
4	9,82	221-221	188-190	133-136
5	12,57	221-223	190-190	136-138
6	15,43	223-224	190-191	138-140
7	10,66	224-230	191-198	140-143
8	13,95	230-238	198-210	143- v
Resid.	6,60	---	---	---
Total	83,40			

Sub-Fracc. N°	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres No Saturados				Esteres Saturados			Insaponificable
				Tetradeceicoico	Hexadecanoico	Oleico	Linoleico	Tetradeceicoico	Hexadecanoico		
1	19,6	221,1	253,7	0,25	0,25	---	---	1,18	0,90	---	
2	8,0	209,6	267,6	0,01	0,31	---	---	0,31	3,12	---	
3	4,5	208,3	269,3	---	0,38	---	---	0,25	7,41	---	
4	25,9	205,8	272,6	---	1,14	0,32	0,69	---	7,67	---	
5	49,2	202,9	276,5	---	1,34	1,08	2,31	---	7,84	---	
6	56,6	201,6	278,3	---	1,15	1,68	3,60	---	9,00	---	
7	59,7	200,7	279,5	---	0,36	1,33	2,83	---	6,14	---	
8	110,4	194,2	288,9	---	---	3,39	7,24	---	3,32	---	
Resid.	124,3	187,0	300,0	---	---	2,36	3,43	---	0,59	0,22	
Total				0,26	4,93	10,16	20,10	1,74	45,99	0,22	
Esteres % Esteres				0,30	5,90	12,18	24,11	2,08	55,18	0,25	
Acidos % Acidos				0,29	5,89	12,22	24,18	2,06	55,10	0,26	
Indice de Iodo de los Esteres de la Fracción 5 :						Deteminado	58,5		Calculado	58,0	
" " Saponif. "						"	202,1		"	201,3	

DESTILACION EN COLUMNA Y ANALISIS DE LA FRACCION 6

Sub-Fracc. No	Peso (g)	Temperatura °C	
		Baño	Medio
1	3,99	220-222	160-185
2	3,37	222-226	185-199
3	6,45	226-227	199-209
4	8,60	227-228	209-210
5	6,20	228-230	210-214
6	8,97	230-245	214-240
Resid.	2,37	----	----
Total	40,15		

Sub-Fracc. No	I.I.	I.S.	P.M.M.	Insaponificable	Palmitato de Metilo	Esteres No Saturados		
						Undecónico	Oleico	Linoleico
1	5,7	207,1	270,9	----	6,98	0,23	0,07	0,08
2	5,7	207,1	270,9	----	1,83	0,40	1,86	2,36
3	93,8	196,1	286,1	----	----	----	3,92	4,88
4	133,8	190,2	294,9	----	----	----	2,73	3,47
5	134,3	190,0	295,3	0,03	----	----	4,06	4,88
6	132,8	189,2	296,5	0,11	----	----	1,49	0,77
Resid.	112,4	183,3	306,1					
Total				0,14	8,81	0,63	14,13	16,44
Esteres % Esteres				0,35	21,94	1,57	35,19	40,95
Acidos % Acidos				0,37	21,86	1,56	35,23	40,98

Indice de Iodo de los Esteres de la Fraccion 6 : Determinado 102,5 ; Calculado 102,3
 " " Saponif. " " " " " " 194,8 ; " " 193,3

Sub-Fracción 6- Corrección por insaponificable : I.I.: 133,1 ; I.S.: 189,9

Sub-Fracción Residua " " " " " " I.I.: 115,1 ; I.S.: 189,9

COLECCIÓN
COLUMNA N.º 2

DESTILACION EN COLUMNA Y ANALISIS DE LA FRACCION RESIDUO

Sub-Fracc. N.º	Peso (g)	Temperaturas °C			Presión mm.Hg
		Baño	Medio	Cabeza	
1	1,49	240-212	190-210	75-124	0,5-0,5
2	1,55	242-245	210-226	124-132	0,5-0,5
3	2,44	245-274	226-265	132-141	0,5-0,5
4	1,36	---	---	---	por extrac. columna
Resid.	2,84	---	---	---	" " balón
Total	7,68				

Sub-Fracc. N.º	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados			Esteres No Saturados			Inaponificable
				Palmítico	Estearico	Arquídico	Palmitoleico	Oleico	Linoleico	
1	108,2	201,8	276,0	0,11	---	---	0,82	0,14	0,42	---
2	133,0	192,3	291,7	0,19	---	---	---	0,35	1,01	---
3	131,6	192,1	292,0	0,28	---	---	---	0,60	1,56	---
4	119,5	187,3	299,5	---	0,13	0,13	---	0,30	0,79	0,01
Total				0,58	0,13	0,13	0,82	1,39	3,78	0,01
Esteres % Esteres				8,49	1,90	1,90	12,01	20,35	55,35	---
Acidos % Acidos				6,46	1,90	1,91	11,96	20,38	55,39	---

Indice de Saponificación de los ácidos, calculado : 203,4 ; Peso Molecular Medio: 275,8