

Tesis de Posgrado

Composición en ácidos grasos del depósito mesentérico del Pterodoras granulosus Val (armado)

San Martín, Abel Ruben

1953

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

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

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

Cita tipo APA:

San Martín, Abel Ruben. (1953). Composición en ácidos grasos del depósito mesentérico del Pterodoras granulosus Val (armado). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0780_SanMartin.pdf

Cita tipo Chicago:

San Martín, Abel Ruben. "Composición en ácidos grasos del depósito mesentérico del Pterodoras granulosus Val (armado)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0780_SanMartin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DE LA TESIS "COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DEL CONTENIDO MESENTÉRICO DEL PTERODORAS GRANULOSUS VALZ"

4 de Julio de 1968

Se estudia la composición en ácidos grasos de los lípidos mesentéricos del Pterodoras Granulosus Val., pez argentino de agua dulce de nombre vernáculo "Armado".-

Se determinaron las constantes físicas y químicas de ese depósito, procediendo luego a su saponificación, obteniéndose los ácidos grasos correspondientes, que fueron sometidos a la separación por medio de cloruro de litio-acetona, y acetato de plomo-etanol, sucesivamente.

La composición de los ácidos grasos solubles de litio, fue resuelta directamente en forma matemática, utilizando sus I.I. e I.S..-

Las fracciones "sólidas" y "líquidas" de plomo fueron esterificadas con metanol y sometido a destilación fraccionada, resolviéndose su composición en ácidos grasos en base a los I.I. e I.S. de cada fracción.-

Como resultado de ese estudio se han señalado las siguientes conclusiones:

1) El señalamiento del bajo I.I. de este depósito mesentérico: 65,0 - 68,3.-

2) Se calcularon como "componentes mayores" los ácidos palmítico, esteárico y no saturados de $C_{19}-2, 3H$. Como "componentes menores" se encuentran los ácidos no saturados de $C_{20}-3, 6H$, palmitoléico, miristático, miristoléico y araquídico, enunciados en orden cuantitativo.-

3) El ácido oléico fue caracterizado en las fracciones "líquidas", de sales de plomo, por medio de su derivado 9-10 dihidroxisteárico.-

4) La espectrofotometría de absorción en el ultravioleta por el isoperóxido, de ciertas fracciones "líquidas" de plomo, permitieron reconocer máximos atribuibles a los ácidos octodecadienoico y octo-

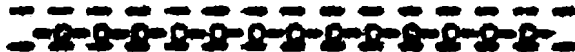
decatrienico. Tales ácidos se encontraban en poca proporción; en especial el octodecatrienico, del cual siempre existe la duda de su existencia (máximo por oxidación).-

5) Las proporciones generales de los ácidos de las series en C_{16} , C_{18} , y C_{20} , para la grasa mesentérica del terodora *G. Grammosus* están de acuerdo con las atribuidas a peces de agua dulce. Las no saturaciones promedio de dichos ácidos son, sin embargo, inferiores a las de éstos peces.-

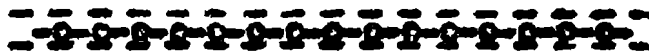
En especial se señalan en forma notable, las altas proporciones de los ácidos palmítico y esteárico. Tal disminución de la no saturación ya observada para el "sábalo" (*Prochilodus lineatus*) se atribuyen a la influencia de la dieta.-

Abel Rubén San Martín

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES



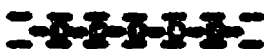
COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DEL DEPOSITO MESAENTERICO
DEL
PYRROGLYPTAS GRANULOSUS VAL (ARMADO)



TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

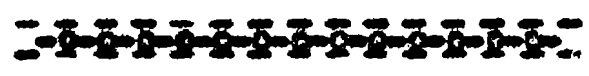
ABEL RUBEN SAN MARTIN

1 9 5 3

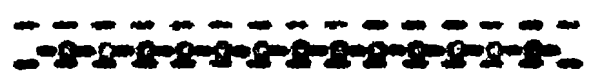


780

INDICE GENERAL



	Pag.
Introducción	1
CAPITULO I : Características biológicas	2
CAPITULO II : Cantidad grasa y constantes físicas y químicas de la grasa mesentérica	4
CAPITULO III : Composición en ácidos grasos de la grasa mesentérica del <i>Pterodroma granulosus</i>	7
CAPITULO IV : Parte experimental	12
CAPITULO V : Cálculo de la composición en ácidos grasos	21
Conclusiones	32
Agradecimiento	33
Bibliografía	34



INTRODUCCION

Como contribución a una serie de trabajos encargados por el Doctor Rodolfo R. Brenner (1), tendientes a esclarecer la constitución de las sustancias grasas de peces argentinos, hemos estudiado al "Pterodoras granulosus (Val), de nombre vernáculo "ARMADO".-

Los ejemplares examinados, siete en total, fueron pescados en el estuario del Río de la Plata, en los censos del estío 1952-1953.-

Este pez, perteneciente a la familia de las Doradidae, representada también en el sistema Paraguay Plata, por las especies (2) ; Oxydoras, Rhinodoras, Flatydoras orcbatus y Trachydoras paraguayensis, es originario de aguas de zonas calientes (bajo nivel del Amazonas). El Plata se halla fuera del límite normal del clima para estas especies, debiéndose su extensión al sur, a la fácil comunicación por el Paraguay Plata.-

De acuerdo a estadísticas del Ministerio de Agricultura de la Nación, la pesca del año 1952 se calcula en 71 toneladas.-

CAPITULO I

Características biológicas:

La clasificación y estudio del régimen alimentario de éste pez fueron efectuados por Nani y Gueri, quienes indicaron:

Taxonomía:

Clase: Peces (Teleostomi)

Orden: Cypriniformes Berg 1940

Sub-orden: Siluroidei (Neomatopterygii)

Superfamilia: Siluroidae.

Familia: Doradidae

Género: Pterodoras

Especie: Pterodoras Granulosus (Valenciennes)

Morfología: (2 y 3)

Este pez presenta el dorso y los flancos de color vinoso siendo las aletas y vientre, blanquecinos. A lo largo de los flancos posee una hilera de placas espinosas, dirigidas hacia atrás; las barbillas son largas y delgadas.

En el cuadro I, se indican el peso y longitud de los ejemplares examinados:

CUADRO I

Ejemplar	Día de pesca	Hora de pesca	Hora extracción órganos	Largo total (cm)	Peso (gra.)
1	17-12-52	Ch. 30'	10 h. 30'	677	4.640
2	"	"	"	600	3.400
3	"	"	"	570	3.000
4	"	"	"	560	2.900
5	"	"	"	500	2.100
6	23-12-52	10h.	11h.	640	4.340
7	14-1-53	12H.30'	12H.30'	380	1.700

Los ejemplares 1 al 6 fueron pescados en la zona de Palo Blanco-Berisso y el 7 en la Costa del Partido de Vicente López, ambos de la Prov. de Bs. Aires.-

Habitat: Es un pez de agua dulce ,originario de zonas calientes encontrándose en los ríos Cuyabá ,Paraguay, Uruguay, Paraná (En la zona del bajo nivel del Amazonas, Brasil).-

En el Río de la Plata ,se lo halla junto a la costa ,únicamente en los meses de noviembre a febrero, lo que confirma Chiesa (3), se desconocen las zonas de reproducción y régimen migratorio o movimiento las restantes épocas del año.-

Sistema de Reproducción: Esta se realiza externamente ,por fecundación de óvulos .-

Régimen alimentario: Estudiado el ejemplar 1 ,en lo que se refiere a sus contenidos estomacal e intestinal, se señaló en él : " Un predominio claramente marcado de restos vegetales macerados ,provenientes de plantas superiores, muchas de ellas de posible origen terrestre. Entremezclados con éstos restos vegetales, se presenta abundante fango.-

Por observación binocular, se señalaron coparasitos quitinosos y alas de insectos, así como crustáceos y otros habitantes propios del fango.-

Aparecen junto con éste material, restos inorgánicos, constituidos por trozos de teca blanca. Otros materiales que tienen el carácter de alimentos accidentales lo constituyen: trozos de carne, semillas de cucurbitáceas (posiblemente zapallo), maíz y uva. La observación rápida de los intestinos y estómago de otros ejemplares, indican contenidos similares.-

En resumen, puede adelantarse en base a las pocas observaciones realizadas, que se trata de un pez omnívoro con hábito bentónico, que se nutre en parte sobre el fondo de los ríos con detritus orgánico exógeno, de origen terrestre.-

CAPITULO 2

~~II) Contenido graso y constantes físicas y químicas de la grasa mesentérica.~~ Se estudiaron los contenidos grasos del hígado y del mesenterio. El hígado, luego de molido, fué mezclado con sulfato de sodio y extraído con éter etílico en aparato de Soxhlet.-

Los que llamaremos lípidos mesentéricos están constituidos por un depósito adherido directamente a la pared intestinal y otro que forma un pequeño pániculo en la parte superior de dicha cavidad. Dado que el índice de refracción de ambos depósitos era idéntico (véase tabla ²) se analizaron conjuntamente.

La extracción de éstos se realizó por fusión en atmósfera de nitrógeno agotándose luego el material por medio de éter etílico.-

La ^{pro} ² porción de lípidos hepáticos halladas para el ejemplar nº2 fué de 5,78 grs. $\frac{1}{2}$ de hígado lo que corresponde, dado que el hígado constituía el 2,21 $\frac{1}{2}$ del pez, a 0,13 grs. de lípidos hepáticos por cien gramos de pez.-

La proporción promedio del depósito graso intestinal en los ejemplares 1 al 5 inclusive, constituye el 1,88 $\frac{1}{2}$ del pez, y del ejemplar 6 el 2,00 $\frac{1}{2}$. La extracción de la grasa de dicho depósito arrojó el valor promedio de 1,40 $\frac{1}{2}$ de pescado para los ejemplares 1 al 5 y 1,57 $\frac{1}{2}$ para el ejemplar 6. El promedio para los ejemplares 1 al 6 dió un contenido en grasa intestinal de 1,37 $\frac{1}{2}$ de pescado. El contenido graso del pequeño pániculo mesentérico, que constituía para los ejemplares 2 al 5 el 2,73 $\frac{1}{2}$ del peso total, arrojó un valor promedio de 1,75 grs. de grasa por cien de pescado. Las constantes físicas y químicas de las grasas mesentéricas reunidas, (intestinal y del pániculo mesentérico) están anotadas en el cuadro II:

ANÁLISIS DE GRASAS RESIDUALES DE PERODORAS GRANULOSUS (P. INDUSTRIALES)

	TÍTULO	(4)
1) Índice de ácidos (mg. KOH/g):	AFAC	
2) Índice de peróxido (") :	Riemenschneider	
3) Índice de saponificación :	AFAC	
4) Índice de iodo (Hanus) Ej. 1-6:	AFAC	
" " " Ej. 7 :	AFAC	(5)
5) Punto de fusión :	AFCS	
6) Índice de refracción :	AFCS	
Grasa intestinal.....()40°C: 1,4593	
)60°C: 1,4530	
Grasa del páncreo rosentárico.-)40°C: 1,4593	
)60°C: 1,4531	

(") Expresado en milimoles de -O-O- por Kg. de grasa

De la observación de los índices surge que la grasa analizada no había sufrido alteración notable. Así lo demuestran los bajos valores de los índices de ácidos y de peróxido. Como hecho notable se destaca el valor sumamente bajo del índice de iodo, lo que indica un alto contenido de ácidos grasos saturados, en correspondencia con el bajo valor del índice de refracción y el elevado punto de fusión.-

El ejemplar 7 fue pescado justamente en el Río de la Plata, Zona de Vicente López, Prov. de Bs. As. Rep. Argentina, con el fin de estudiar ese bajo índice de iodo y su alteración posible por el efecto de la alimentación. En la zona de Palo Blanco (Barriso), los residuos grasos animales, arrojados al río por los establecimientos frigoríficos de la zona, al crear un alimento artificial, podrían haber sido la causa del índice de iodo bajo, de la grasa rosentárica. La similitud de éstos dos índices desvirtúa esta posibilidad.-

Estas características hacen suponer que la grasa de Perodoras Granulosus es muy semejante a la de los batracios y anfibios. Por otra parte en la literatura no hemos encontrado contenidos grasos de peces de agua

dulce, con las características ap untadas.-

A los efectos comparativos anotamos a continuación algunos valores del contenido graso de sapo (Bufo Arenarum Hensel)(6)

Indice de saponificación: 197,3

Indice de iodo (Hanus) : 82,6

y del Varanus Salvator (lagarto) (11) :

Indice de iodo	(1) 76	(2) 70,8
----------------	-----------	-------------

(1) Ejemplar adulto cautivo.-

(2) Ejemplar joven , salvaje.-

—○—○—○—○—○—○—○—○—

Composición en ácidos grasos de la grasa fosfatídica
del *Itardionus manihoti*.

(1)

La grasa fosfatídica de los ejemplares 1 a 3 somnita, extraída en la forma señalada anteriormente, se separa al ser frías a la temperatura ambiente, un abundante depósito de glicéridos sódicos de color blanco.-

Los ácidos grasos totales obtenidos por saponificación de 0.21 gr. que constituyen el 04,81% de la grasa, con un índice de iodo de 67,3 y peso molecular de 374,3. El insaponificable aislado constituía el 1,40% con un índice de iodo de 29,5 (Kossmund-Kühner).- (7).-

Los ácidos totales fueron fraccionados en una porción soluble y otra insoluble, según métodos de Tuzimoto y Kikure (3 horas de litio en cetona). Separada en esta forma y en su mayor parte los ácidos altamente saturados de los saturados, mono y dietilénicos, los primeros se resolvieron directamente sin destilación debido a la poca cantidad presente (3,98 de los ácidos totales). En base al índice de iodo de 134,3 y el peso molecular de 290,3 se calculó la composición en ácidos de las series C_{16} , C_{18} y C_{20} , con las saturaciones promedio de 1, 1, y 3 respectivamente.

La fracción insoluble de sales de litio de índice de iodo 62,8 y peso molecular 273,3 fraccionada según el método de Twitchell, como jabón se pudo permitir separar una fracción líquida de índice de iodo 22,0 y peso molecular promedio 277,9 y una fracción sólida de índice de iodo 14,3 y peso molecular promedio 270,5.

Tras de la parte líquida de la "sólida" esterificada con metanol y destiladas a vacío en columna, permitieron obtener fracciones que resueltas sucesivamente en función del peso molecular e índice de iodo determinaron la composición en ácidos grasos . La composición hallada se encuentra tabulada en el cuadro siguiente:

COMPOSICION DE LOS ACIDOS GRASOS DE LA GRASA
DEL
PTENCIONADO ORNITOLIBES (ARVDO)

ACIDOS	ACIDOS TOTALES	
	EN GRAMOS	EN MOLES
<u>SATURADOS:</u>		
Mirístico (C ₁₄)	2,63	3,14
Palmitico (C ₁₆)	27,82	29,60
Estearico (C ₁₈)	10,33	9,96
Araquidico (C ₂₀)	0,94	0,82
<u>NO SATURADOS:</u>		
Miristoleico (C ₁₄ -2H)	0,63	0,76
Palmitoleico (C ₁₆ -2H)	7,84	8,41
de C ₁₈ -2,34H	40,02	38,71
de C ₂₀ -3,63H	9,74	8,60

Los "componentes mayores" de esta grasa son los ácidos palmitico, estearico y no saturados en C₁₈. Entre los "componentes menores" existe predominio de los ácidos no saturados de C₂₀ y palmitoleico.

Se hallan presentes también menores cantidades de ácidos mirístico y miristoleico. La presencia de escasa cantidad de ácido araquidico resulta de la necesidad de obtener soluciones reales en las oscureciones del residuo o los ácidos "sólidos". Su presencia no ha sido confirmada con métodos químicos. Considerando la proporción de ácidos por su número de átomos de carbono, se observa el predominio de ácidos de C₁₃ y C₁₆ en ese orden.-

Acidos	Moles	Moles
C ₁₄	3,90	
C ₁₆	38,01	
C ₁₈	48,67	
C ₂₀	9,42	

CUADRO IV.

B) Estudio espectrofotométrico de las fracciones 3 - 4 - 5 - 6 y 7 de las fatomas vegetales "líquidos" (Ph.)

Con el fin de poder reconocer los otros ácidos de la serie C_{18} y de no saturación mayor, que acompañaban al ácido oleico, principal componente de estas fracciones, se procedió a la isomerización de una mezcla de las mismas.

Se aplicó la técnica del AOCB (5y15) utilizando glicol - HDX (H_2) durante 45' a 180 °C. La observación espectrofotométrica en el ultravioleta en aparato Beckman permitió reconocer máximos de absorción únicamente en la zona de 233 y 263 m μ que corresponden a ácidos de y trítilínicos (ver gráfico).

Las cantidades presentes son pequeñas, aproximadamente 4,38 gr. de ácido octo decadiénico por 100 de ácidos de la fracción mezcla y 0,61 gr. de ácido octo decatríenico. No existía ácido octo decatetráenico como lo demostró la ausencia del máximo en la zona de 315 m μ .

Los ácidos octo decadiénico y octo decatríenico probablemente sean los ácidos linoleico y linolénico y su origen provenga del régimen alimenticio, residuos de flora terrestre (semillas, etc.) .

Sin embargo, tal comprobación no se pudo realizar debido a la poca cantidad presente, lo cual imposibilitó el aislamiento de los derivados bromados correspondientes. Se observó solo la formación de un muy tenue precipitado de derivados bromados en éter de petróleo.

Sobre la existencia del ácido octodecatríenico, siempre existe dudas por el hecho de que una pequeña oxidación del ácido octodeca^{die}dicario, provocaría un máximo de absorción también en la zona de 263 m μ .

C) Investigación del ácido oleico.

En las fracciones 3 - 4 - 5 - 6 y 7 (líquido) Ph.- reunidas, ricas en la serie C_{18} se investigó la presencia del ácido oleico. Para ello previa saponificación de los ésteres metílicos se oxidaron los ácidos con permanganato según técnica de Robinson y Robinson.

Con el fin de eliminar los productos de oxidación de los ácidos más no saturados, los dihidroxiderivados, previa filtración, lavado con éter de petróleo y recristalización con alcohol, son lavados con abundante agua caliente

en la cual son más solubles dichos ácidos más oxidrilados.-

Se obtuvo una sustancia de P.F. \approx 131,5°C - 132°C (Punto de fusión del ácido dihidroxiestéarico \approx 132°C.).-El P.F. mezcla dió el mismo valor.-

D) Composición en ácidos grasos de las grasas del armado (Pterodoras granulosus) en relación a otros peces.-

La característica fundamental que se destaca en la composición ácida del Pterodoras Granulosus es la mayor proporción de ácidos saturados que la que corresponde normalmente a un pez de agua dulce.-

Las proporciones generales de ácidos en C_{16} , C_{18} y C_{20} encuadran dentro de la clasificación Lovern para peces de agua dulce pero las no saturaciones respectivas son inferiores.-

El ácido palmítico predomina abundantemente sobre el ácido palmítico y el ácido estéarico llega a formar el 10,38% de los ácidos totales.- Los ácidos no saturados en C_{18} tienen menor no saturación que la que corresponde, normalmente, a un pez de agua dulce y lo mismo sucede con el C_{20} .-

Todo ello hace suponer una influencia inequívoca de la dieta.-

Siendo la zona de alimentación del "armado", la costa fluvial y, su dieta principal el fango poco transformado y residuos del litoral terrestre, estos influyen en la composición grasa del depósito.-

El "sábalo" (1) se alimenta a su vez de fango y aunque más transformado, en el mismo se ha señalado la presencia de importantes cantidades de ácido estéarico; para el armado al ser la dieta más terrestre y menos transformada, afectará también y en mayor proporción aun que al "sábalo" (Prochilodus lineatus), la composición de los ácidos de la serie C_{16} y de la C_{20} .-

Este mismo efecto de la dieta sería también la causa posible de la mayor semejanza de la grasa del "armado" con la del sapo, del lagarto (ver CUADRO V).-

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA COMPOSICIÓN EN ACIDOS GRASOS DEL PTERODON GRANULOSUS VAL (ARMADO)
 PROCHILODUS LINEATUS VAL (SABALO) BUFO ARENDARUM HENSSEL (SAPO) Y VARANUS SALVATOR (LAGARTO).--

A C I D O S	PTERODON GRANULOSUS VAL (ARMADO)	PROCHILODUS LINEATUS VAL (SABALO)	BUFO ARENDARUM HENSSEL (SAPO)	VARANUS SALVATOR (LAGARTO)	
				1	2
Láurico	-----	-----	0,5	-----	-----
Mirístico	2,63	4,0	3,4	4	4
Palmitico	27,82	22,9	18,2	18	29
Estearico	10,38	6,2	3,8	7	10
Arquídico	0,94	0,7	0,5	-----	-----
Dodecenóico	-----	-----	0,1	-----	-----
Miristoléico	0,63	1,4	1,1	-----	-----
Palmitoléico	7,84	15,4	13,1	10	12
Hexadecatrienóico	-----	0,6 (menos 6 H)	-----	-----	-----
No saturados C18	40,02 (menos 2,3 H)	38,8 (menos 2,7 H)	5,79 (menos 2,7 H)	56 (-2,4 H)	40 (-2,7 H)
No saturados C20	9,74 (menos 3,6 H)	10,0 (menos 6,6 H)	1,4 (menos 3,4 H)	5	5 (-5,5 H)

1) Ejemplar adulto en cautividad
 2) Ejemplar joven salvaje

CUADRO V

CAPITULO 4.-**Parte Experimental**

1) Extracción de los lípidos: se llevó a cabo por fusión, en atmósfera de nitrógeno, y extracción éterea del material residual.-

2) Constantes físicas y químicas: se aplicaron los métodos AOAC y AOCS (4 y 5).-

3) Composición química en ácidos grasos:

Saponificación: 322,03 grs. de grasa mesentérica se saponificaron con 122,2 grs. de KOH, previa disolución en 1720 ml. de alcohol etílico de 96 %, durante 6 horas en ambiente de nitrógeno y por calentamiento a reflujo.

Durante la media hora final de esta operación, se destiló la mayor parte del alcohol etílico. La extracción del material insaponificable se llevó a cabo en ampollas de decantación, con éter etílico, previo agregado de la cantidad conveniente de agua. Las porciones etéreas reunidas fueron lavadas con una solución hidroalcohólica de KOH (1:1) para purificarla de jabones ácidos, los que fueron incorporados a la solución acuosa.-

Se obtuvieron 5,35 grs. de insaponificable, lo que representa el 1,40 % de la grasa original.- El índice de yodo del insaponificable dió el valor de 39,52 (Rosenmund-Kühner).-

Obtención de los ácidos grasos: los jabones en solución fueron sometidos a destilación en atmósfera de nitrógeno, para separar el éter y el alcohol residuales. Por tratamiento de la solución acuosa con la cantidad calculada de ácido sulfúrico al 80 %, se obtuvieron los ácidos grasos, que fueron separados por extracción con éter etílico, lavados sucesivamente con agua corriente y destilada, secados con SO_4Na_2 anhidro y sometidos a destilación en atmósfera de nitrógeno y vacío. Se obtuvieron 94,31 % de ácidos con las siguientes características :

Índice de yodo.....: 67,3

Índice de saponificación.: 204,5

Peso molecular medio.....: 274,3

4) Fraaccionamiento de ácidos grasos totales por cloruro de litio: los ácidos grasos totales fueron sometidos al fraccionamiento con sales de litio de acuerdo al método de Fujimoto y Kinna (8 y 9), estableciendo por cálculo las cantidades respectivas de cloruro de litio y amoníaco (en base al índice de saponificación de los ácidos) y las de acetona y agua.-

3013 grs. de ácidos grasos fueron disueltos en 2860 ml. de acetona anhidra, adicionados de 94 ml. de amoníaco acuoso (D:0,910) (10 % en exceso sobre la cantidad necesaria para la neutralización y de 47,57 grs (2,5% en exceso) de cloruro de litio disueltos en agua. La cantidad total de ésta comprendida la del amoníaco acuoso, fué de 180,6 grs. constituyendo así el solvente, una mezcla de agua y acetona (95 %). La acetona fué purificada previamente por destilación en presencia de carbonato de potasio anhidro, que actúa como deshidratante y para retener las sustancias ácidas volátiles

La mezcla obtenida, de color blanco, fué agitada durante 30 minutos y colocada en atmósfera de nitrógeno, en heladera, durante 24 horas. Fué luego filtrada por embudo de Buchner con camisa de refrigeración mantenido a 0°C por medio de hielo.

Las porciones filtradas fueron lavadas con sucesivas porciones de acetona al 95 %, enfriada a 0°C.-

Los extractos acéticos reunidos fueron destilados a baño maría en ambiente de nitrógeno. El residuo se disolvió en agua, se acidificó con ácido clorhídrico 1:1, y se extrajeron los ácidos grasos polietilénicos con éter etílico, en tres operaciones sucesivas. La capa etérea se lavó con agua, se secó con sulfato sódico anhidro, eliminando posteriormente el éter, primero en corriente de nitrógeno y luego en estufa de vacío.-

Los ácidos insolubles del precipitado se solubilizaron en agua, se liberaron con ácido clorhídrico 1:1, extrajeron con éter y aislaron en la forma detallada en el párrafo anterior. De los líquidos acuosos que contienen cloruro de litio se efectuó la recuperación de éste.-

Se obtuvieron 11,99grs. (3,98%) de ácidos solubles y 229,31grs. (96,02%) de ácidos insolubles, determinándose sobre ellos sus índices de iodo y saponificación.-

La tabla siguiente nos da los valores determinados:

CUADRO VI

	Rendimientos (% ácidos totales)	Índice de Iodo	Índice de Saponificación	Peso Molecular
Ácidos Solubles (Lítico)	3,98	184,2	193,2	290,3
Ácidos Insolubles(Lítico)	96,02	62,8	206,3	273,3

Dada la pequeña cantidad de ácidos solubles, la resolución de los mismos se efectuó en base a los valores del índice de iodo y del peso molecular, sin recurrir a la destilación de los ésteres etílicos.-

5) Fraccionamiento de los ácidos insolubles por medio de sus sales de plomo: los ácidos insolubles fueron fraccionados por el método de etanol-acetato de plomo de Twitchell(10); para ello 200,89 grs. de ácidos fueron disueltos en 1000ml. de alcohol de 96, fueron adicionados en caliente de 140 grs. de acetato de plomo en 1 litro de etanol más 30 ml. de ácido acético glacial. Luego de calentar durante 30' con frecuente agitación, en ambiente de nitrógeno, se dejó enfriar a temperatura ambiente, filtrándose a las 24 hs.

Los ácidos grasos sólidos así obtenidos, fueron disueltos en alcohol-ácido acético por calentamiento, se dejaron enfriar y se filtraron a las 48 hs.

En la solución alcohólica se destiló el alcohol en corriente de gas nitrógeno, se solubilizaron los ácidos residuales en agua y se extrajeron con éter etílico, obteniéndose 116,12grs(57,90%) de ácidos solubles de litio.-

El pp. obtenido se trató con ácido clorhídrico diluido y se calentó a 80°C agitándose con una varilla de vidrio, provista de un botón ensanchado en su extremo, se dejó enfriar observándose la precipitación del Cl_2Pb en el fondo del vaso(de forma alta) y la formación de una capa sólida constituida por los ácidos grasos, en la superficie de la mezcla. Esta capa se retira fácilmente con dicha varilla y se purificaron los ácidos grasos por disolución en éter etílico, secado y destilación del éter. Se obtuvieron así 84,77 grs. de ácidos sólidos(42,20% de ácidos solubles de litio).- De los ácidos obtenidos se efectuaron determinaciones de índice de iodo, e índice de saponificación, calculándose los pesos moleculares.-

La tabla siguiente nos da los valores determinados:
CUADRO VII

	Rendimiento		Indice de Iodo.-	Indice de saponificación	Peso molecular
	% Acidos de litio insolubles	% Acidos totales.			
Acidos líquidos	57,87	55,50	93	201,9	277,9
Acidos sólidos	42,20	40,52	10,3	207,4	270,5

6) Obtención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos: se procedió luego a esterificar los ácidos grasos de acuerdo a la técnica de Wilditch(11); 72,17 grs. de ácidos grasos solubles, y 60,31 grs. de ácidos insolubles se disolvieron ~~alcohol metílico~~ en alcohol metílico (4 veces el peso de los ácidos grasos) conteniendo 1% de ácido sulfúrico concentrado, con respecto al alcohol. Después de hervir a reflujo durante 6 horas, en atmósfera de nitrógeno se destiló la mayor parte del alcohol, se agregó agua destilada en cantidad suficiente, se extrajo con éter etílico; se lavó éste con agua y luego con solución al 0,5 % de carbonato de sodio y nuevamente con agua destilada. Se secaron los extractos con sulfato sódico, se eliminó el solvente por destilación y luego por secado al vacío.

Se obtuvieron así 71,2 grs. (rendimiento: 93,9 %) de ésteres metílicos solubles y 62,33 grs. (rendimiento: 93,4%) de ésteres insolubles. Sobre porciones de ambos, se determinaron los índices de Iodo y de saponificación, que se consignan seguidamente:

CUADRO VIII

	Indice de Iodo.-	Indice de Saponificación.	Peso Molecular
Ésteres líquido	92,3	192,8	291,0
Ésteres sólidos	9,8	199,8	230,8

7) Destilación de los ésteres metílicos: este trabajo se efectuó en una columna de vacío (0,5 mm de Hg. de presión) tipo Longenecker. Esta posee un material de relleno constituido por hélices de vidrio de una sola vuelta de 4 mm. de diámetro lo que asegura una eficacia de 12 platos teóricos para la mezcla de bencol-tetracloruro de carbono. En toda la altura de la columna posee un sistema de calefacción eléctrico que asegura la uniformidad de la temperatura de destilación. Los detalles de la operación concuerdan con los descritos por Hilditch(12) y Lowen(13).-

Las diversas fracciones recogidas fueron examinadas, obteniéndose sus índices de iodo y peso molecular, investigándose la presencia de insaponificable en los residuos de las destilaciones, corrigiéndose los respectivos valores de los índices. Con éstos valores se calculó la composición en ácidos grasos de las fracciones y luego de la de la grasa total, tal como se consignó en el capítulo 3.-

8) Búsqueda de ácidos oléico y linoléico: Las fracciones 3-4-5-6 y 7 de grupo de ésteres metílicos líquidos (plano) fueron reunidas y examinadas para estudiar la presencia de ácidos mono, di y trietilénicos, para lo cual se siguió la técnica siguiente: 6 gramos de los ésteres fueron saponificados con KOH alcohólico, en corriente de nitrógeno, durante 5 horas, obteniéndose los ácidos grasos por acidificación y extracción con éter etílico.-

Ácidos di y trietilénicos: 2,14 grs. de los ácidos se disolvieron con éter etílico, se enfrió a 0°C y se añadieron 8 ml. de bromo en ácido acético (1:1) y se mantuvo durante 24 hs. a esa temperatura, no observándose precipitado alguno.-

La solución éterea se trató con sulfito ácido de sodio en solución acuosa, hasta decoloración. Se decantó la capa éterea, se evaporó la éter y el residuo se disolvió en éter de petróleo caliente.- Por enfriamiento a 0°C no se obtuvo precipitado.-

Ácido Oleico: 0,5 grs. de los ácidos se oxidaron con permanganato de potasio en medio alcalino (Robinson y Robinson) (14). El precipitado obtenido, se cedió al vacío y lavado con éter de petróleo, se recristalizó de alcohol y se determinó su punto de fusión, que dió el valor de 131,5°C. Se prueba así la

presencia de ácido oléico en las fracciones 3 a 7 de los ésteres metílicos líquidos .-

9) ~~Estudio espectrofotométrico en las fracciones 3-4-5-6- y 7 de ésteres metílicos líquidos (plano):~~ Este examen se realizó con el propósito de verificar la presencia de ácidos no saturados. Para ello se transformaron las dobles ligaduras no conjugadas en conjugadas, y se procedió a observar la absorción típica en las longitudes de onda correspondientes.

Se aplicó para la isomerización la técnica AOS(18) método O2-7-48 y modificaciones de 1951 (15) que consiste en el calentamiento de la muestra con glicol-KOH al 6,5 %, a 180°C, 50C durante 45 minutos en atmósfera de nitrógeno purificado sobre cobre al rojo y secado luego con ácido sulfúrico.-

El material así tratado, (0,1004grs.), fue disuelto en 100 ml de etanol absoluto purificado con Zn-KOH, llevándose luego a la concentración de 0,00137 %, apropiada para la lectura de los resultados.

Las lecturas de la densidad óptica (d) fueron transformadas a extinción específica (k) que fueron representadas en función de las longitudes de onda.-

Las lecturas fueron efectuadas en espectrofotómetro Beckmann D.U. con luz ultravioleta de hidrógeno en cubetas de cuarzo de 1,001 cm de espesor ejecutándose al propio tiempo, lecturas en blanco.

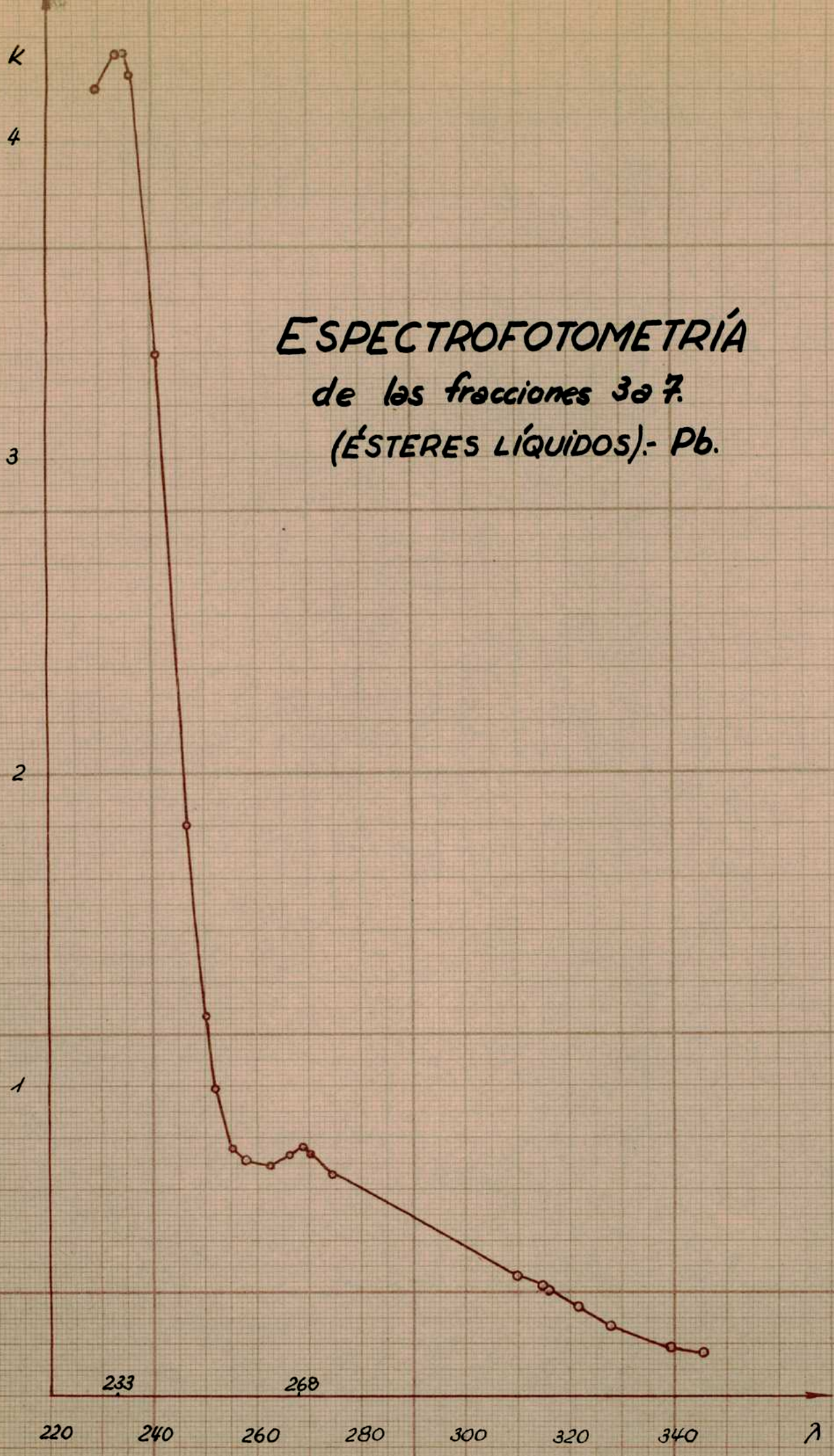
ABSORCION ESPECTROFOTOMETRICA DE LAS FRACCIONES 3-4-5-6 y 7 DE ES-

6666

TRES METILICOS LIQUIDOS (Plomo)

λ (μ m)	d	ϵ
228	0,320	4,1893
232	0,320	4,2687
233	0,320	4,2687
234	0,324	4,2031
240	0,303	3,3165
250	0,112	1,2259
252	0,090	0,96510
255	0,073	0,79902
258	0,069	0,75524
262	0,063	0,74430
266	0,071	0,77713
268	0,073	0,79902
270	0,071	0,77713
274	0,065	0,71146
310	0,035	0,38309
315	0,032	0,35028
316	0,031	0,33931
322	0,026	0,28458
328	0,021	0,22985
340	0,015	0,16418
345	0,013	0,14229

ESPECTROFOTOMETRÍA de las fracciones 3 a 7. (ÉSTERES LÍQUIDOS)- Pb.



Para el cálculo de los coeficientes k' se aplicaron las ecuaciones de Price, Swain, Herb, Nichol y Riemenschneider (Journal American Oil Chemical Soc.) 29-279-283 (1952).-

$$k'_2 = k'_{233} = 4,269$$

$$k'_3 = 4,06(k'_{233} - \frac{1}{2}(k'_{262} + k'_{274}))$$

$$k'_3 = 0,2882$$

Conociendo los k' se calcularon los porcentajes de ácidos C_{18-4H} y C_{18-6H}

presentes en los ésteres con las ecuaciones:

$$x = 1,065 k'_2 - 1,274 k'_3$$

$$y = 2,023 k'_3$$

$$x = \% C_{18-4H}$$

$$y = \% C_{18-6H}$$

Resultando:

$$x = 4,18 \quad y = 0,58$$

Pasando a los ácidos % de ácidos se obtuvieron los valores:

$$x = 4,39$$

$$y = 0,61$$

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

CAPÍTULO 5.-1) Cálculo de la composición en ácidos grasos.

La fraccionación en columna permite separar fracciones en las que sólo se encuentran presentes dos series de ésteres de peso molecular vecino.

La resolución de las mismas, debido a esta característica, se efectúa en base a los valores de los índices de iodo y de saponificación. En las fracciones con alto no saturación (líquidas), se calcula la no saturación promedio (a) de cada serie de ésteres no saturados, que es igual al número de dobles ligaduras por molécula gramo de ésteres.-

El valor de a se calcula por la fórmula siguiente:

$$a = \frac{IE}{25400}$$

I: índice de iodo .

E: peso molecular de la fracción.

Por otra parte, el peso molecular de un ácido dado resulta de :

$$E = E_{\text{satur.}} - 2 a_1 \quad a_1: \text{no saturación de dicho ácido.}$$

a) Métodos analíticos:

1: Se efectúa de acuerdo a los trabajos de Charnley, Van Rensburg, Rapson, Schwartz y Stoy (16 y 17), resolviendo las fracciones por pares, por cálculo de las fracciones molares de sus componentes, en la siguiente forma:

$$\text{na: } \left(\begin{array}{l} \frac{1}{PM} = M_1 + M_2 \\ 1 + \frac{2I}{25400} = M_1 F_1 + M_2 F_2 \end{array} \right.$$

PM: peso molecular de la fracción.

M_1, M_2 : fracciones molares de los componentes.

F_1, F_2 : pesos moleculares de los ésteres saturados correspondientes.

I: índice de iodo de la fracción.

Con estos valores de F_1, F_2 , se forma el sistema de ecuaciones :

$$\left(\begin{array}{l} F_1 M_1 + F_2 M_2 - 1 = 2a_1 M_1 + 2a_2 M_2 \\ M_1 F_1 + M_2 F_2 - 1 = 2a_1 M_1 + 2a_2 M_2 \end{array} \right.$$

M_1^0, M_2^0 : fracciones molares de los mismos componentes de una fracción vecina.-

a_1, a_2 : no saturaciones a calcular.-

Después, se obtiene la cantidad de ésteres saturados y no saturados, de la fracción, multiplicando la fracción molar por el peso molecular y por el

total de la fracción (a)

$$C_n = 2x_1 \cdot d \left\{ \begin{array}{l} e_1 = 3 \quad \dots \quad 2a_1 = 3 \\ PM = PM_2 - d \\ \underline{II = e_1 \cdot 25400} \\ P \cdot II \end{array} \right.$$

$$C_n = M_{en} \times PM \times P$$

Como esta constituido por una mezcla de un ácido saturado y otro no saturado de II conocido, se puede relacionar la constitución con el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} u + v = P \\ I_{ns} \cdot v = P \cdot II \end{array} \right. \begin{array}{l} u = \text{cantidad del ácido saturado de } C_n \text{ en la fracción en estudio.} \\ v = \text{cantidad del ácido no saturado isólogo, de II} = I_{ns} \end{array}$$

Se resuelven así las fracciones en examen, para los ácidos que la integran.

2: Otro sistema aplicado para el caso de ácidos saturados y no saturados de II conocido (no mezcla) es el siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} X + Y + Z = P \\ \frac{X}{PM_3} + \frac{Y}{PM_1} + \frac{Z}{PM_2} = \frac{P}{PM_f} \\ I_1 Y + I_2 Z = P \cdot I_f \end{array} \right. \begin{array}{l} X = \text{Peso de los ácidos saturados.} \\ Y = \text{Peso de uno de los ácidos no saturados de la fracción.} \\ Z = \text{Peso del otro ácido saturado.} \\ I_1 = \text{Índice de iodo correspondiente a dicho ácido.} \\ PM_1 = \text{Peso molecular correspondiente.} \\ I_2 = \text{Índice de iodo correspondiente.} \\ PM_2 = \text{Peso molecular correspondiente.} \\ P = \text{Peso de la fracción.} \\ I_f = \text{Índice de iodo de la fracción.} \\ PM_f = \text{Peso molecular de la fracción.} \\ PM_3 = \text{Peso molecular de los ácidos saturados.} \end{array}$$

Con Van Ronsburg (17) suponemos que $P \cdot M_3 = P \cdot M_f$, lo que nos permite resolver el sistema.

Los pesos de los ácidos saturados se resuelven aplicando:

$$\left\{ \begin{array}{l} u + v = x \\ \frac{u}{PM_3} + \frac{v}{PM_1} = \frac{x}{PM_f} \end{array} \right. \begin{array}{l} u \text{ y } v \text{ pesos de los ácidos saturados.} \\ PM_3 \text{ y } PM_1 \text{ pesos moleculares respectivos.} \end{array}$$

b) Método gráfico: se debe a Van Rensburg, Rapson y Schwartz (16). Para ello, se colocan los índices de todo en las abscisas y los pesos moleculares en las ordenadas, trazando una recta para cada serie de ésteres isólogos. Los valores de dos fracciones vecinas, con pesos moleculares a ambos lados de la recta, nos determinarán otra que, en su intersección con la anterior, nos fijan los índices de los ésteres en estudio.-

2) Cálculo de la composición de ácidos solubles (litio).

Estos ácidos no pudieron ser destilados y debieron calcularse por otro método. Tenían los siguientes índices:

II : 184,2 PM : 290,3 peso de los ácidos: 11,9706.-

Ese PM indica que se trata fundamentalmente de una mezcla de ácidos en C_{16} , C_{20} , y C_{18} . Si aplicáramos el método analítico a2 para

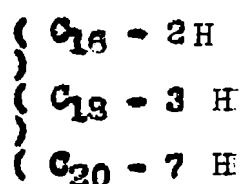
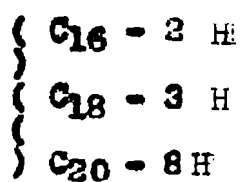
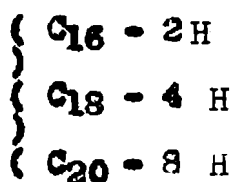
$$\left\{ \begin{array}{l} C_{16} - 2H \\ C_{18} - 3H \\ C_{20} - 6H \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l}) II= 99,8 \\) PM= 254,4 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{18} - 3H \\) II= 135,4 \\) PM= 281,4 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{20} - 6H \\) II= 248,6 \\) PM= 306,5 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X + Y + Z = 1 \\ 99,8X + 135,4Y + 248,6Z = 184,2 \\ \frac{X}{254,4} + \frac{Y}{281,4} + \frac{Z}{306,5} = \frac{1}{290,3} \end{array} \right. \text{ resultan los valores } \begin{array}{l} X = 0,058 \\ Y = 0,493 \\ Z = 0,449 \end{array}$$

	% de Ácidos	
	Solubles (Li)	Totales
$C_{16} - 2H$	5,80 %	0,23 %
$C_{18} - 3H$	49,30 "	1,96 "
$C_{20} - 6H$	44,90 "	1,79 "

Las suposiciones que se indican a continuación, debieron desecharse porque para satisfacer las ecuaciones planteadas, uno de los valores resultaría negativo :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{20} - 8H \\ C_{18} - 2 a H \end{array} \right. \quad \left(\text{por el método de } \right. \quad \left. \left\{ \begin{array}{l} C_{16} - 2H \\ C_{18} - 4H \\ C_{20} - 6H \end{array} \right. \right. \\ \left. \left(\text{fracciones molares } \right) \right.$$



3) Cálculo de la composición de ésteres metílicos líquidos (Pb)

Cálculo de las fracciones 1 - 2: En estas fracciones se hallan presentes los ésteres de los ácidos de C_{14} y C_{16} , mirístico, palmitico, palmitoleico y miristoleico. Para su resolución aplicamos el método analítico 2.

Ejemplo de Fracción 1.



$$\left\{ \begin{array}{l} X + Y + Z = 1,92 \\ 105,6 Y + 94,62 Z = 25,59 \times 1,92 \\ \frac{X}{246,7} + \frac{Y}{240,4} + \frac{Z}{238,4} = \frac{1,92}{246,7} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} X = 1,44 \\ Y = 0,36 \\ Z = 0,12 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} (u = 1,20 \\ (v = 0,24) \end{array} \right\}$$

$$(u + v = 1,44)$$

$$\left(\frac{u}{242,4} + \frac{v}{270,4} = \frac{1,44}{246,7} \right)$$

Cálculo de las fracciones 3 - 4 - 5 6 y 7

Para los ácidos polietilénicos de C_{18} , la separación con sales de litio no es total por lo que debe admitirse la presencia de sus ésteres en estas fracciones. Además, están presentes los ácidos C_{16} y $C_{16} =$

Fracción 3:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{II} : 63,3 \\ \text{PH} : 272,7 \end{array} \right.$$

Aplicamos el método analítico al)

$$\left(\frac{1}{272,7} = M_1 - M_2 \right.$$

$$\left(1 - \frac{2 \times 63,3}{25400} = 270,4 M_1 - 296,5 M_2 \right.$$

$$M_1 = 0,00318950$$

$$M_2 = 0,00047754$$

Por aplicación del método gráfico, interpolando entre las fracciones 2 y 3, obtendremos los valores de éstas de los ácidos del C_{16} :

$$H = 60 \quad \therefore a_1 = \frac{I \times H}{25400} = \frac{60 \times 269,1}{25400} = 0,635$$

$$PH = 269,1$$

$$2 a H = 1,27$$

$\therefore PH = 270,4 - 1,27 = 269,13$; que se compara muy bien con 269,1.- Cálculo de no saturación promedio de C_{16} :

$$\frac{I_c}{25,400} = a_1 M_1 - a_2 M_2 \quad a_1 = 0,635$$

$$a_2 = \frac{63,3}{25,400} - \frac{0,635 \times 0,0031895}{0,00047754} = 0,9735 \approx 1$$

$$2 a H = 2 \quad C_{16} = 2 H$$

$$I = \frac{1 \times 25,400}{296,5} = 85,66$$

$$PH = 296,5 - 2 = 296,5$$

$$C_{16} = 1,27 H = 0,0031895 \times 269,1 \times 5,08 = 4,36$$

$$C_{18} = 2 H = 0,00047754 \times 296,5 \times 5,08 = 0,72$$

$$\begin{aligned} (u + v) &= 4,36 \\ (94,67) &= 60 \times 4,36 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{16} &= 1,60 \\ C_{16} - 2H &= 2H - 2H = 0,72 \end{aligned}$$

FRACCION 4.1

$$\begin{aligned} H &= 91,39 \\ PH &= 297,5 \end{aligned}$$

$$M_1 = 0,000723915$$

$$M_2 = 0,00271843$$

Para esta fracción, como para las 5, 6 y 7, suponemos los ácidos C_{16} , tienen la misma no saturación promedio que los de la fracción 3:

$$C_{18} = 2a H : \quad a_2 = \frac{91,39}{25400} - \frac{0,635 \times 0,000723915}{0,00271843}$$

$$a_2 = 1,155$$

$$; 2a H = 2,31$$

$$PH_{C_{18}-2,314} = 296,2$$

$$I = \frac{1,155 \times 25400}{296,2} = 98,02$$

$$C_{16} = 1,27 H = M_1 \times 269,1 \times 7,93 = 1,54$$

$$C_{18} = 2,31 H = M_2 \times 296,2 \times 7,93 = 6,39$$

$$\begin{aligned} (u + v) &= 1,54 \\ (94,67) &= 60 \times 1,54 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{16} &= 0,56 \\ C_{16} - 2H &= 0,98 \end{aligned}$$

Fracción 5:

$$I I : 96,8. \quad P M : 292,7.$$

$$M_1 : 0,00043395.$$

$$M_2 : 0,00298253.$$

$$C_{18} - 2 a H : a_2 : \frac{96,8}{25400} - 0,635 \times 0,00043395$$

$$0,00298253$$

$$a_2 : 1,180 \quad \therefore 2aH : 2,36.$$

$$P M_{C_{18}-2aH} : 296,14.$$

$$I I : \frac{1,18 \times 25400}{296,14} = 101,21.$$

$$C_{16} - 1,27 H : M_1 \times 269,1 \times 7,71 : 0,90.$$

$$C_{18} - 2,36 H : M_2 \times 296,14 \times 7,71 : 6,81.$$

$$(u + v : 0,9^0.$$

$$C_{16} : 0,33.$$

$$(94,6 v : 60 \times 0,90.$$

$$C_{16} - 2H : 0,57.$$

Fracción 6 :

$$I I : 97,1. \quad P M : 294,8.$$

$$M_1 : 0,0001745$$

$$M_2 : 0,00321759$$

$$C_{18} - 2aH : a_2 : 1,1537 \quad \therefore 2 a H : 2,31.$$

$$P M_{C_{18}-2 a H} : 296,2.$$

$$I I : 98,96.$$

$$C_{16} - 1,27 H : M_1 \times 269,1 \times 9,14 : 0,43.$$

$$C_{18} - 2,31H : M_2 \times 296,2 \times 9,14 : 8,71.$$

$$C_{16} : 0,16$$

$$C_{16} - 2H : 0,27$$

Fracción 7 :

$$I I : 99,1. \quad P M : 294,9 .$$

$$M_1 : 0,00015673$$

$$M_2 : 0,00323427$$

$$C_{18} - 2 a H :$$

$$A_2 : 1.1755$$

$$2a_2H : 2,351$$

$$P M_{C_{18} - 2aH} : 296,15$$

$$I : \frac{a. 25.400}{E} : 100,8$$

$$C_{16} - 1,27 H : M_1 \times 269,1 \times 10,32 : 0,43$$

$$C_{18} - 2,35 H : M_2 \times 296,15 \times 10,32 : 9,89$$

$$C_{16} : 0,16$$

$$C_{16} - 2 H : 0,27$$

Fracción 8: (Residuos de la destilación)

$$II : 123,5$$

$$PM : 320,0$$

Esta fracción está compuesta por ésteres de ácidos de C_{18} y C_{20} . Para los primeros suponemos la misma no saturación promedio de la fracción 7.

Se observa que esta solución es la misma que se obtiene gráficamente por interpolación de F7 y F8 sobre la recta de C_{18} .

$$C_{18} - 2aH : A_1 : 1.1755 \quad \cdot \quad PM : 296,15 \quad II : 100,8$$

$$\text{Gráficamente } PM : 296,15 \quad II : 101$$

$$\left\{ \frac{1}{320,0} : M_1 - M_2 \right.$$

$$\left. \left\{ 1 - \frac{2 \times 123,5}{25,400} : 298,5 M_1 - 326,5 M_2 \right. \right.$$

$$M_1 : 0,00037814$$

$$M_2 : 0,0027468$$

$$C_{20} - 2aH \quad a_2 : \frac{123,5}{25,400} - \frac{1,1755 \cdot M_1}{M_2}$$

$$a_2 : 1,608 \quad \cdot \quad 2aH - 3,216$$

$$C_{20} - 3,22H : 323,28$$

$$C_{18} - 2,35H : M_1 \times 296,15 \times 7,61 : 0,85$$

$$C_{20} - 3,22H : M_2 \times 323,28 \times 7,61 : 6,76.$$

La composición de los ésteres metílicos líquidos (Pb) se indica en la tabla siguiente :

COMPOSICION DE ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" (Pb)

FRACCION	PESO	II	IS	PI	SATURADOS			NO SATURADOS		
					C14	C16	C18-20	C14-20	C16-20	C18-20, 2H
1	1,92	25,6	227,4	245,7	1,20	0,24	0,36	0,12	0,11	(2)
2	2,76	63,8	212,8	263,6	0,27	0,95	0,24	1,30	---	---
3	5,08	63,3	205,7	272,7	---	1,60	---	2,76	0,72	---
4	7,93	91,4	193,1	290,5	---	0,56	---	0,98	6,39	---
5	7,71	96,8	191,6	292,7	---	0,33	---	0,57	6,81	---
6	9,14	97,1	190,3	294,8	---	0,16	---	0,27	8,71	---
7	10,32	99,1	190,2	294,9	---	0,16	---	0,27	9,89	---
8 (1) (Residuo)	7,61	123,6	178,3	320,0	---	---	---	---	0,86	6,76
Totales	62,57				1,67	4,00	0,60	6,27	33,37	6,76
Esteres % Esteres Liquidos					2,80	7,62	1,14	11,95	63,60	12,99
Acidos % Acidos Liquidos					2,77	7,59	1,13	11,90	63,64	12,97
Acidos % Acidos totales					1,54	4,21	0,63	6,60	35,33	7,20

(1) Los indices del residuo fueron corregidos

(1) Esteres en C18-2,3 H ILS 97,95 PMS 298,20

(2) Esteres en C20-9,2 H ILS 124,91 PMS 325,34

CUADRO I

4)

Cálculo de la composición de ésteres cetíficos "sólidos" (Ph)

En este grupo de ésteres, dado el bajo índice de todo y las separaciones previas de ácidos mono, di y polietilénicos, solo se encuentran ácidos saturados y monoetilénicos.

Fración 1 - 2:

Consideramos como lo hace Hilditch que la sal de plomo del ácido mirístico es muy soluble en alcohol de 90°, lo que asegura su ausencia en los ésteres "sólidos". La solución de estas fracciones se realiza en la siguiente forma:

$$\begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} (X + Y + Z : P \\ (94,6_g : II \cdot P \\ (\frac{X}{PM_X} + \frac{Y}{PM_Y} + \frac{Z}{PM_Z} = \frac{P}{PM_P} \end{array} \right\} \begin{array}{l} X : \text{éster del ácido mirístico (} C_{14} \text{)} \\ Y : \text{éster del ácido palmítico (} C_{16} \text{)} \\ Z : \text{éster del ácido palmítico (} C_{16} \text{)} \end{array} \end{array}$$

Ecuaciones 3, 4, 5, 6:

Consideramos la presencia de ácidos de C_{16} y C_{18} , saturados y monoetilénicos, resolviendo su constitución en base a la suposición ya vista

$$\begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} (\text{pág. 22 }) PM_g : PM_f \\ (x + y + z : P \\ (94,6_y + 85,7_z : I_f \cdot P \\ (\frac{x}{PM_g} + \frac{y}{298,4} + \frac{z}{296,5} = \frac{P}{PM_f} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (u + v : x \\) \\ y \left(\frac{u}{270,4} + \frac{v}{298,5} = \frac{x}{PM_g} \right. \end{array} \end{array}$$

$$\text{Fración 7: } P : 5,41 \quad II : 22,9 \quad PM : 296,7$$

Efectuando el cálculo en forma similar a las fracciones anteriores resulta C_{16} prácticamente igual a cero (- 0,007), por lo que se considera que está ausente, resolviéndose la fracción para C_{16} , C_{18} y C_{18} :

$$\begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} (x + y + z : P \\ (85,7_z : I_f \cdot P \\ (\frac{x}{270,4} + \frac{y}{298,5} + \frac{z}{296,5} = \frac{P}{PM_f} \end{array} \right\} \begin{array}{l} x : 0,22 \\ \text{Resultan : } y : 3,74 \\ z : 1,45 \end{array} \end{array}$$

Fracción S₁ P : 5,49

II : 20,4

PM : 298,4

Debemos desechar las siguientes suposiciones:

C₁₆, C₁₈ y C₁₈² : por encontrarse valores negativos para C₁₆.

C₁₈ y C₁₈² : por arrojar distintos valores para los 2 sistemas de ecuaciones que siguen :

$$\left\{ \begin{array}{l} y + z : 5,49 \\ 85,7y : 5,49 \times 20,4 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} y + z : 5,49 \\ \frac{y}{298,5} + \frac{z}{296,5} = \frac{5,49}{298,4} \end{array} \right.$$

La suposición : C₁₈, C₁₈², C₂₀ y C₂₀², igualmente se desecha por obtenerse valores negativos para C₂₀.

Considerando : C₁₈, C₁₈² y C₂₀, resulta :

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z : 5,49 \\ 85,7y + 78,3z : 5,49 \times 20,4 \\ \frac{x}{298,5} + \frac{y}{296,5} + \frac{z}{324,5} = \frac{5,49}{298,4} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} x : 4,18 \\ y : 1,23 \\ z : 0,08 \end{array}$$

Fracción S₂ :

P : 2,82

II : 31,64

PM : 320,6

Los valores del II y PM han sido corregidos, teniendo en cuenta la presencia de 0,05 gr de insaponificable, cuyo II es 29,5.-

El cálculo para C₁₈, C₁₈² y C₂₀², da valores negativos para C₁₈, por lo que calculamos para C₁₈, C₁₈², C₂₀ y C₂₀², obteniéndose:

$$\begin{array}{l} x : 1,51 \\ y : 0,13 \\ z : 0,88 \end{array} \quad \begin{array}{l} u : 0,36 \\ v : 1,21 \end{array}$$

La tabla siguiente nos indica la composición de los ésteres metílicos " sólidos " :

FRACCIÓN	PISO	II	IS	PI	SATURADOS				INSATURABLES			
					C14	C16	C18	C20	C16	C18	C20	
1	3,93	1,7	214,5	251,6	1,14	2,78	---	---	0,08	---	---	---
2	5,98	1,7	208,6	268,9	0,28	5,59	---	---	0,11	---	---	---
3	8,45	2,6	208,3	271,9	---	7,74	0,48	---	0,20	0,08	---	---
4	8,60	4,7	204,5	274,3	---	6,93	1,23	---	0,34	0,10	---	---
5	7,42	5,6	203,4	275,9	---	6,49	1,48	---	0,32	0,13	---	---
6	4,62	15,5	197,3	294,3	---	1,84	1,98	---	0,33	0,47	---	---
7	5,41	22,9	189,1	286,7	---	0,22	3,74	---	---	1,45	---	---
8	5,49	20,4	188,0	288,4	---	---	4,18	---	---	1,23	0,08	---
9 (Residuo)	2,57	31,6 ⁽¹⁾	171,6 ⁽¹⁾	328,8	---	---	0,30	1,21	---	0,13	0,88	0,05
Totales	62,47	---	---	---	1,42	30,59	13,39	1,21	1,31	3,54	0,96	0,05
Esteres % ésteres sólidos					2,71	98,36	25,54	2,31	2,50	6,75	1,83	---
Ácidos % ácidos sólidos					2,68	58,26	25,62	2,33	2,50	6,77	1,84	---
Ácidos % ácidos totales					1,09	23,61	10,38	0,94	1,01	2,74	0,75	---

(1) Esteres del residuo corregido del insaponificable (0,05 gr): II 131,64 IS 175,0 PI 175,0 PH 320,6

CUADRO XI

CONCLUSIONES.

- 1) Se estudió la composición y contenido graso del depósito mesentérico del arado (*Pterodoras granulosa* Val.), proveniente del estuario del Río de la Plata, en la época primavera - verano.-
- 2) Se determinaron las constantes físicas y químicas de la grasa mencionada, señalándose como característica particular, el bajo índice de iodo de la misma: 65,0-67,3.-
- 3) Se calcularon como "componentes mayores" los ácidos palmítico, esteárico y no saturados de $C_{18} - 2,3 H$. Como "componentes menores" se encuentran los ácidos no saturados de $C_{20} - 3,6 H$, palmítoleico, mirístico, miristoleico y araquídico, enunciados en orden cuantitativo.
- 4) El ácido oleico fue caracterizado en las fracciones "líquidas" de sales de plomo, por medio de su derivado 9 - 10 dihidroxisteárico.
- 5) La espectrofotometría de absorción en el ultravioleta, previa isomerización, de ciertas fracciones "líquidas" de plomo, permitieron reconocer máximos atribuibles a los ácidos octodecadienoico y octodecatrienoico. Tales ácidos se encontraban en pequeña proporción, en especial el octodecatrienoico, del cual siempre existe la duda de su existencia (máximo por oxidación)
- 6) Las proporciones generales de los ácidos de las series en C_{16} , C_{18} y C_{20} , para la grasa mesentérica del *Pterodoras granulosa* están de acuerdo con las atribuibles a peces de agua dulce. Las no saturaciones promedio de dichos ácidos son, sin embargo, inferiores a las de estos peces. En especial se señalan en forma notable, las altas proporciones de los ácidos palmítico y esteárico. Tal disminución de la no saturación ya observada para el " sábalo " (*Prochilodus lineatus*) se atribuyen a la influencia de la dieta

AGRADECIMIENTO

En la realización del presente trabajo se ha contado con la valiosa colaboración de diversas personas. Por ello constituye para mí una gran satisfacción el dejar aquí sentado mi agradecimiento por la labor que les cupo:

A los Dres. Pedro Cattáneo y Rodolfo Brenner, que de manera principalísima posibilitaron la ejecución del mismo, prestando en todo momento sus valiosos consejos.-

Al ictiólogo A. Nani y al Dr. F. Guari que clasificaron y estudiaron los ejemplares analizados.-

A los Dres. A.G. Massonneau y H. Chalhub y los Dres. V.R. Casabó G. Hache, C. Margan, C. Messine, E. Schiaffino, B. Stenberger, I. Sorrentino y J. Toledo que, de una u otra manera facilitaron este estudio.-

—○—○—○—○—○— —○—○—○—○—○—

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.R. Brenner-Composición química de las grasas de sáballo.- 1952
- (2) E.J. MacDonagh-Sistemática y etología de los peces fluviales argentinos. 1938
- (3) J.L. Chiesa-Peces-1945.-
- (4) A.O.A.C. Methods of Analysis 6g Ed. 1945.-
- (5) A.O.C.S. Official and tentative Methods of the American Oil Chemists' Society (1950).-
- (6) P. Cattáneo, G.K. de Sutton y J.C. Penhos-Anales Asoc. Química Argentina 39, 208 (1957)
- (7) Rosenmund-Kühnel-Z. Natur. u. Gen. ussm- 46 ,154(1923)
- (8) M. Tsu Jimoto y K. Kimura-J. Soc. Chem. Ind. Japan 26, 891 (1923)
- (9) M. Tsujimoto-J. Soc. Chem. Ind. Japan 23, 1007 (1920)
- (10) Twitchell- J. Ind. Eng. Chem. 13, 806, (1921)
- (11) T.P. Hilditch-"The Chemical Constitution of natural fats" J. Wiley & Sons Inc. N.Y. 1944.-
- (12) T.P. Hilditch, loc. cit., pag. 337.-
- (13) Lovern J.A. "The Composition of the depot fats of aquatic animals" Food Investigation Sp. Rep. 51 (1942).-
- (14) Robinson y Robinson-J. Chem. Soc. 127, 1629 (1925).-
- 15) Report of the Spectroscopy Committee, J. Am. Oil Chem. Soc. 28 , 331 (1951)
Kraybill H.R. , Mitchell J. y Zscheill F. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 1 (1943)
Kraybill H. y Beadle-J. Am. Chem. Soc. 66, 1232 (1944).-
Brice B. y Swain M.-J. Opt. Soc. Am. 35 , 532 (1945)
Brice B., Swain M., Chaeffer B. y Aultv.-Oil & Soap, 22, 219 (1945)
Lambert R. y Andrews J. -J. Am. Oil Chem. Soc. 25 , 414 (1948)
- (16) Charnley F. Contr. Canad. Biol. Fish 2, 35 (Series C, Ind. Nº 23 -509 (1934)
Charnley F. J. Biol. B. Can. 2 , (3) (1936).-
- Van Rensburg, Rapson Y Schwartz y Stoy .J. Am. Oil Chem. Soc. 24, 240.- (1945)
- (17) Van Rensburg, Rapson, Schwartz y Stoy-J. Am. Oil. Chem. Soc. 24, 84 (1947)

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

