

Tesis de Posgrado

Composición química de la grasa mesentérica de "Boga" (*Leporinus affinis*, Günther)

Quaglia, Salvador Alejandro

1954

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:

Quaglia, Salvador Alejandro. (1954). Composición química de la grasa mesentérica de "Boga" (*Leporinus affinis*, Günther). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0792_Quaglia.pdf

Cita tipo Chicago:

Quaglia, Salvador Alejandro. "Composición química de la grasa mesentérica de "Boga" (*Leporinus affinis*, Günther)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0792_Quaglia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Estudio sobre la composición química de la grasa mesentérica
de "Boga", (*Leporinus affinis*, Günther)

R E S U M E N

Se utilizaron ejemplares de "Boga" del litoral del Río de la Plata, la clasificación zoológica indicó tratarse de la especie *Leporinus affinis* (Günther). El peso de los mismos variaba entre 1,1 y 3,8 Kg. y los había de ambos sexos. Son peces ovulíparos, omnívoros y biologicamente poco conocidos. Su contenido en lípidos es alto.

Se separó manualmente la grasa depositada en las paredes intestinales y se extrajo por fusión en atmósfera de nitrógeno, filtrándose y destinando el filtrado al análisis. Se completó la extracción en Soxhlet con eter etílico. La grasa es de color amarillo claro y separa a temperatura ambiente una proporción elevada de glicéridos sólidos, constituyendo alrededor del 3 % del pescado total.

Se determinaron la acidez (1,01 mg. KOH/gr.) y el índice de peróxido (12,6) cuyos valores bajos comprueban que la grasa no se ha alterado.

Se determinaron : Índice de Iodo (93,5) ; Índice de Saponificación (196,1) ; Índice de refracción (1,4623 a 40°C.) . Se siguieron siempre las técnicas del A.O.C.S.

Se saponificó la grasa obteniéndose:

Insaponificable : 0,46 % ; II = 77,9

Acidos Totales : 94,56 % ; II = 97,6 ; IS = 204,0 ; PM = 274,9

Los ácidos totales se fraccionaron como jabones de Li en 2 porciones, una "Soluble" y otra insoluble a 0°C. en acetona 95 % , de acuerdo con la técnica de Tsujimoto. Se liberaron los ácidos grasos con HCl. La fracción

Res. de la Univ. 792

"Solubles"(Li) contiene los ácidos polietilénicos.

Los ácidos insolubles (Li), fueron fraccionados como jabones de plomo en 2 porciones, una soluble en medio alcohólico acético, denominada "Líquidos" (Pb) y otra insoluble denominada "Sólidos" (Pb), de acuerdo con la técnica de Twitchell.

	%	I.I.	I.S.	P.M.m.
Acidos "Solubles"(Li) :	13,96	225,0	192,6	291,2
" insolubles (Li):	86,4	76,5	205,1	273,5
" "Líquidos"(Pb) :	52,35	117,4	200,8	279,4
" "Sólidos" (Pb) :	33,69	9,17	210,6	266,4

Los ácidos "Solubles"(Li), "Líquidos"(Pb) y "Sólidos"(Pb) fueron esterificados con metanol en presencia de 1 % de SO_4H_2 . Se determinaron los índices de los ésteres y se destilaron separadamente en una columna tipo Longenecker a un vacío de 0,5 mm. de mercurio. Se determinaron los índices de cada fracción destilada y del residuo (recalculándose para este último y corrigiendo del insaponificable). Con estos datos y empleando procedimientos matemáticos adecuados se calculó la composición en ésteres de cada fracción de destilación con sus no saturaciones promedio correspondientes. Reuniéndose estos datos parciales se llegó a establecer la composición de los ácidos totales de la grasa mesentérica del L. affinis:

Mirístico: 2,56 ; Palmítico: 23,57 ; Esteárico: 7,76 ; Araquídico: 0,62 ; Tetradecenoico: 0,58 ; Hexadecenoico: 10,49 ;
 Hexa.decatrienoico: 0,23 ; $\text{C}_{18}(-2,6\text{H})$:34,13 ; $\text{C}_{20}(-5,6\text{H})$:14,32
 $\text{C}_{22}(-8,1\text{H})$: 5,74 .- (en gr. % de ácidos totales)

Aparecen subrayados los componentes mayores, siendo componentes menores los restantes.

Se comparó con otros peces, observándose similitud en la composición

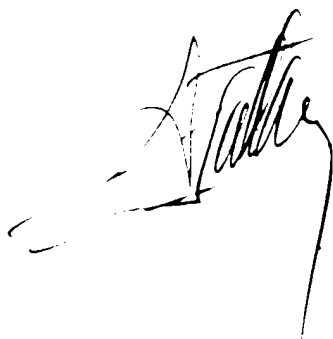
en la composición de la grasa con los del Río de la Plata y notable diferencia con los del hemisferio norte.

Las fracciones de destilación correspondientes a los ácidos "Solubles (Li) se sometieron a un estudio espectrofotométrico en un espectrofotómetro Beckman DU , utilizando lámpara de hidrógeno y cubeta de cuarzo.

Se isomerizaron previamente las fracciones de acuerdo con la técnica del A.O.C.S. con KOH-glicol al 6,5 % a 180°C. en atmósfera de nitrógeno durante 45 minutos. Se dedujeron algunas conclusiones sobre la no saturación de las distintas fracciones. Aquellas con ácidos de 14 y 16 átomos de carbono presentaron máximos a 233, 268, y 315 m μ , que adquirieron valores mayores al aparecer la serie en C₁₈. Surgieron máximos a 346 m μ con los ácidos de 20 átomos de carbono y a 374 m μ (zona hexaetilénica) con el C₂₂.

Analogamente se procedió con la fracción 5 de los ácidos "Líquidos" (Pb) constituida principalmente por ácidos monoetilénicos (oleico) hallándose absorción di, tri y tetraetilénica. Se ensayó el cálculo matemático del Índice de Iodo del C₁₈ y C₂₀ correspondiente a dicha fracción a partir de datos espectrofotométricos.

Algunas fracciones de los ésteres "Solubles"(Li) se isomerizaron también con KOH-glicol al 21 % durante 15 minutos a 180°C. de acuerdo con Riemenschneider et al. torpezando con dificultades debido a la mala homogeneización del material.




Julio de 1954.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

QUÍMICA

Facultad de Ciencias Físicas y Naturales

COMPOSICION QUIMICA DE LA GRASA
MESENTERICA DE "BOGA" (*Leporinus
affinis*, Gunther)

TESIS: 792

Salvador Alejandro Maglia
Licenciado en Química

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Bajo la dirección del Doctor Rodolfo R. Brenner
Docente autorizado de la Cátedra de Bromatología
y Análisis Industriales

FOFNA

INDICE

	Páginas
INTRODUCCION	1
CAPITULO I Características biológicas Taxonomía-Morfología-Habitat-Régimen alimenticio. Reproducción	2 3
CAPITULO II Contenido graso - Constantes Contenido graso Constantes físicas y químicas	5 6
CAPITULO III Composición en ácidos grasos-Espectrofotometría-Composición en relación a otros peces	
Acidos totales e insaponificable	8
Acidos solubles e insolubles en acetona	8
Acidos solubles e insolubles en alcohol-acético	8
Esterificación y destilación de los ácidos	9
Composición total en ácidos grasos	10
Espectrofotometría de los ésteres "Solubles"(Li)	12
a) Isomerización con KOH-glicol 6,5 %	13
b) Isomerización con KOH-glicol 21 %	15
Espectrofotometría de los ésteres "Líquidos"(Pb)	20
La composición en ácidos grasos en relación a otros peces	23
CAPITULO IV Detalles de la parte experimental Características biológicas-Contenido graso-Constantes físicas y químicas Composición en ácidos grasos	26
a) Saponificación	26
b) Fraccionamiento de los ácidos totales	27
c) Separación con sales de plomo	28
d) Esterificación y destilación de los ésteres metílicos	28
Espectrofotometría de los ésteres "Solubles"(Li)	29
a) Isomerización con KOH-glicol al 6,5 %	29
b) Isomerización con KOH-glicol al 21 %	30
Espectrofotometría de los ésteres "Líquidos"(Pb)	31
CAPITULO V Cálculos	
Fórmulas	49
Métodos de cálculo	50
Cálculo de las fracciones de ésteres "Solubles"(Li)	53
Cálculo de las fracciones de ésteres "Líquidos"(Pb)	57
Cálculo de las fracciones de ésteres "Sólidos"(Pb)	60
CONCLUSIONES	62
AGRADECIMIENTO	63
BIBLIOGRAFIA	64

FOENBA.

INTRODUCCION

El presente trabajo es una contribución a la serie de estudios encarados ultimamente para el esclarecimiento de la composición de las grasas de depósito de los peces argentinos de agua dulce. En él se estudia la grasa mesentérica del *Leporinus affinis* (Günther), una de las especies agrupadas bajo el nombre vulgar de "Boga". Se trata de un pez comestible utilizado con tal fin en la República Argentina.

Los ejemplares utilizados provenientes del litoral del Río de la Plata fueron extraídos a mediados del mes de mayo de 1953. Poseían distinto peso y sexo y se hallaban en las postrimerías del período de plena alimentación.

Algunas características morfológicas pueden observarse en el Cuadro I y en la fotografía adjunta. La clasificación de los ejemplares 1 y 2 fué gentilmente realizada por el Profesor A. Nani, ictiólogo del Museo Argentino de Ciencias Naturales.

Conjuntamente con el *Leporinus affinis* se obtuvieron algunos ejemplares de *Leporinus obtusidens* (Valenciennes). A simple vista se señalaban diferencias perfectamente notables. El *L. affinis* ~~poseía~~ poseía un cuerpo más alargado de color plateado mientras las aletas pectorales tenían un color amarillo anaranjado. Los dientes eran redondos. El *L. obtusidens*, de un color general más amarillo presentaba un lomo más arqueado y dientes filosos. Las aletas pectorales no poseían ningún color característico.

PONTANA.

Capítulo I

CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS

Taxonomía:

Clase : Pices (Teleostomi)
 Orden : Cypriniformes
 Familia: Anostomidae
 Género : Leporinus
 Especie : Leporinus affinis (Günther)

Morfología: Ver Cuadro I y Fig.1

Habitat: El *Leporinus affinis* es un pez muy nadador que vive en las zonas corrientosas de los ríos aunque acude frecuentemente a la región ribereña de menor profundidad y velocidad de corriente donde los detritus vegetales se encuentran en mayor cantidad así como la fauna que vive a sus expensas.

Régimen alimenticio: De acuerdo con las observaciones realizadas por el Profesor P.Gnieri del Museo de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia sobre ocho ejemplares puede decirse que el *Leporinus affinis* es un pez de régimen alimenticio mixto, animal y vegetal es decir de tipo omnívoro. Se nutre a expensas de restos vegetales, insectos acuáticos y terrestres, pequeños crustáceos, otros peces etc. Es común encontrar en su intestino semillas, en especial maíz lo cual señala, conjuntamente con la presencia de insectos terrestres, la existencia de alimentos de tipo exógeno.

Los pocos ejemplares observados, como es señalado muy especialmente

por el Prof. Gnieri, no permiten considerar estas observaciones como absolutas y definitivas.

Reproducción: Se trata de un pez ovulíparo (de fecundación externa), que posiblemente como ocurre con la mayor parte de la fauna íctica, se reproduce en los remansos o en las zonas de inundación hacia donde puede dirigirse en la época de las crecientes.

Las pocas observaciones realizadas y la ausencia casi completa de biografía, ya que solamente es citado por los autores argentinos y extranjeros, permite afirmar que el *Leporinus affinis* es una especie biológicamente poco conocida.

CUADRO I CARACTERÍSTICAS MORFOMÉTRICAS

Especie	<i>Leporinus affinis</i> (Günther)					<i>L. obtusidens</i> (V	
	1	3	4	6	7	2	5
Ejemplar N°							
Fecha	8/5/53	15/5/53	15/5/53	21/5/53	21/5/53	8/5/53	15/5/53
Largo total	690	500	520	625	520	611	415
Altura cuerpo	170	119	125	157	125	172	113
Ancho cuerpo	90	60	71	78	67	92	57
Peso	3.800	1.500	1.800	3.000	1.850	3.520	1.100
Sexo	♀	♂	♂	♀	♀	♀	♂

Nota: Las medidas lineales se expresan en mm y los pesos en gramos. Se analizó en conjunto la grasa mesentérica de los ejemplares 3 - 4 - 6 y 7 .-

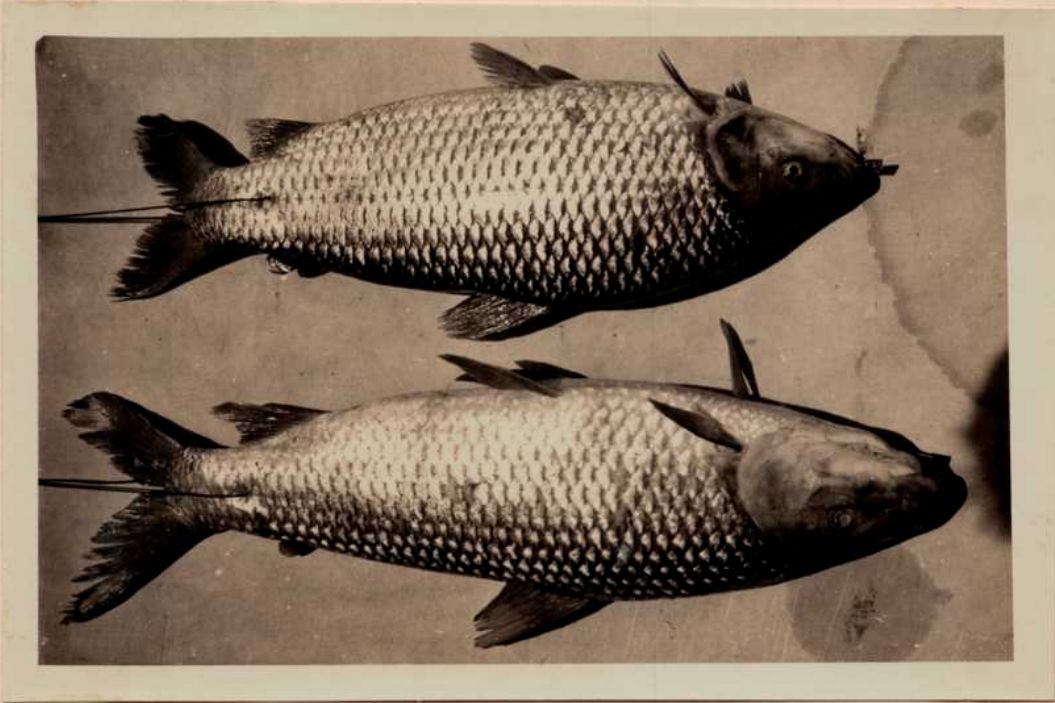


Figura 1

Arriba.-Ejemplar N°1 de *L.affinis* (Günther)

Abajo.-Ejemplar N°2 de *L.obtusidens* (Valenciennes)

Capítulo II

CONTENIDO GRASO - CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS
DE LA GRASA MESENTERICA DE "BOGA"

La "boga" es un pez graso, es decir de alto contenido en lípidos. Se analizó la grasa depositada en las paredes intestinales y que constituye un sólo cuerpo blanco, de manera que una vez extraída manualmente la mayor parte, se completó la extracción en Soxhlet con eter etílico hasta agotamiento total. Conjuntamente con la anterior se extrajo la grasa de un pequeño pániculo depositado encima de la vejiga natatoria; ambas reunidas reciben el nombre de grasa mesentérica. Ambos depósitos se observaron disminuidos en peces en estado de inanición.

CUADRO II CONTENIDO GRASO

Especie	Leporinus affinis (Günther)					L.obtusidens(Val)	
	1	3	4	6	7	2	5
Ejemplar							
Sexo	♀	♂	♂	♀	♀	♀	♂
Edad							
Peso	3.800	1.500	1.800	3.000	1.850	3.520	1.100
Grasa mesentérica	130,2	74,0		71,7	-	118,0	53,8
Grasa mesent. %	3,42	2,24		2,39	-	3,35	4,9
Fecha	8/5/53	15/5/53	15/5/53	21/5/53	21/5/53	8/5/53	15/5/53
Observaciones				Intestino repleto de semillas	Intestino casi vacío		

Las grasas de los ejemplares mencionados una vez extraída por fusión en atmósfera de nitrógeno y posterior agotamiento con eter etílico, fueron controladas en su índice de refracción. Dado que el mismo se mantenía practica mente constante, se reunieron y se analizaron en conjunto.

La grasa obtenida tenía un color amarillo claro, casi blanco y separaba a temperatura ambiente (18°C.) una proporción elevada de glicéridos sólidos.

Los contenidos grasos de los diversos ejemplares se encuentran detallados en el CUADRO II y para el caso del *L. affinis* oscilaron entre 3,42% y 2,24% de pescado total. La grasa mesentérica del *Leporinus obtusidens* osciló entre 4,9% y 3,35 % de pescado total.

La baja acidez (1,01 mg. KOH/gr.) y el bajo índice de peróxido (12,6) comprueban que el aceite estudiado no había sufrido alteración notable.

La observación comparada del Índice de Iodo e Índice de Saponificación en relación al "Sábalo" y al "Armado" así como a otros peces de agua dulce permite señalar una cierta similitud entre los peces del Río de la Plata y una diferencia con los peces europeos y en general del otro hemisferio. La "Boga" posee un aceite con un Índice de Iodo muy similar al "Sábalo" y bastante superior al "Armado", todos sin embargo son inferiores a los correspondientes a l hemisferio norte. Ver CUADRO III.-

Constantes físicas y químicas.

Las diversas constantes físicas y químicas de la grasa mesentérica mezcla de los ejemplares 1, 3, 4, 6 y 7 están detalladas en el siguiente cuadro:

CUADRO III CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

		B O G A Leporinus affi- nis (Günther)	A R M A D O	S A B A L O P. lineatus (panículo dorsal)
Número de acidez (mg. HOK/g.)		1,01	0,25	0,26
I. de Iodo (Hanus)		93,5	65,0	92,9
L. de saponificación		196,1	193,1	195,7
Indice de peróxido (°)		12,6	6,4	12,9
Indice de refracción	25°	1,4689	-----	1,4680
	40°	1,4623	1,4593	1,4625
	60°	1,4560	1,4531	1,4560

(°) Los valores del índice de Peróxido (Riemenschneider), expresados en milimoles de -O-O- por Kg. de aceite, indican el grado de oxidación posible de la grasa estudiada.

Capítulo III

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE LA GRASA MESENTERICA DEL LEPORINUS
AFFINIS.- --.COMPOSICION FINAL Y TOTAL EN ACIDOS GRASOS.-

--.ESPECTROFOTOMETRIA.- --.COMPOSICION EN RELACION A OTROS PECES.-

Acidos totales e insaponificable:

La saponificación de 228,0 g. de grasa con HOK alcohólico y extracción con eter etílico del insaponificable permitió determinar la existencia de

	%	II	IS	PM
Insaponificable	0,46	77,9 (Rosenmund Kuhnhen)	---	---
Acidos totales	94,59	97,6 (Hanus)	204,0	274,9

Acidos solubles e insolubles en acetona, fraccionados como sales de litio

Siguiendo la técnica de Tsujimoto detallada en la parte experimental se fraccionaron los ácidos totales (como jabones de litio) en dos porciones, una soluble y otra insoluble a 0°C. en acetona al 95 %.-

Los ácidos grasos fueron luego liberados con ácido clorhídrico.-

La fracción soluble (a) contiene los ácidos polietilénicos, algo de monoetilénicos y pequeña cantidad de mirístico. La fracción insoluble (b), contiene los ácidos saturados y monoetilénicos, arrastra también algo de ácidos dietilénicos y de no saturación mayor. (Ver más adelante comprobación espectrofotométrica).-

Las características de estas fracciones pueden verse en el CUADRO IV

Acidos solubles e insolubles en alcohol-a cético fraccionados como jabones de plomo.-

Los ácidos insolubles (b) en el tratamiento con cloruro de litio-aceto-

na fueron separados según la técnica de Twitchell (jabones de plomo) en una porción (c) saturada con algo de monetilénicos ("sólidos") y una porción (d) de no saturación intermedia con algo de saturados ("Líquidos").

Se determinó el índice de iodo y peso molecular de los ácidos liberados (CUADRO IV).

CUADRO IV CARACTERISTICAS DE LAS FRACCIONES DE ACIDOS AISLADOS CON SALES DE LITIO Y PLOMO

	Rendimientos			I. I.	I. S.	P. M. m
	% de Acidos Insolubles (Li)	% de Acidos Totales				
Acidos solubles (Li)	----	13,96	Acidos	225,0	192,6	291,2
			Esteres	217,0	183,8	305,2
Acidos insolubles (Li)	----	86,04	Acidos	76,5	205,1	273,5
Acidos "Líquidos" (Pb)	60,85	52,35	Acidos	117,4	200,8	279,4
			Esteres	115,6	189,8	295,6
Acidos "Sólidos" (Pb)	39,15	33,69	Acidos	9,17	210,6	266,4
			Esteres	8,23	200,1	280,4

Esterificación y destilación de los ácidos solubles (Li) (a), "sólidos" (Pb) (c) y "Líquidos" (Pb) (d).

Las porciones (a), (b) y (c) fueron esterificadas con metanol en presencia de 1% de ácido sulfúrico y previa purificación y determinación de sus índices, fraccionados en columna tipo Longenecker a un vacío de 0,5 mm de Hg.-

Se determinaron los índices de Iodo y Saponificación de las diversas fracciones obtenidas y con ellos se calcularon las composiciones en ácidos grasos.

Composición total en ácidos grasos.

En base a los cálculos que se detallan en el Capítulo V se llega a establecer la composición de cada uno de los grupos de ácidos denominados: "Solubles Li" , "Líquidos Pb" y "Sólidos Pb". PROMEDIANDO PARA CADA SERIE DE ACIDOS DE IGUAL NUMERO DE CARBONOS LAS NO SATURACIONES halladas.

Reuniendo esos datos parciales llegamos a determinar la composición final de los ácidos totales de la grasa mesentérica del *L.affinis*, Cuadro V

CUADRO V COMPOSICION DE LOS ACIDOS TOTALES DE LA GRASA MESENERICA DEL LEPORINUS AFFINIS

A C I D O S	gr. % de ácidos totales	% moles
Mirístico (C ₁₄)	2,56	3,10
Palmítico (C ₁₆)	23,57	25,39
Estearico (C ₁₈)	7,76	7,53
Araquídico (C ₂₀)	0,62	0,55
Tetradecenoico (C _{14-2H})	0,58	0,71
Hexadecenoico (C _{16-2H})	10,49	11,39
Hexadecatrienoico (C _{16-6H})	0,23	0,25
No sat. .en (C _{18-2,6H})	34,13	33,44
No sat. en (C _{20-5,6H})	14,32	12,87
No sat. en (C _{22-8,1H})	5,74	4,77

Son componentes mayores de esta grasa los ácidos palmítico, hexadecenoico; no saturados en $C_{18-2,6H}$; y no saturados en $C_{20-5,6H}$.

Los componentes menores más importantes son: Los ácidos mirístico, esteárico, araquídico, tetradecenoico, hexadecatrienoico y no saturados en $C_{22-8,1H}$.

Entre los ácidos saturados debe admitirse la existencia de araquídico. El mismo proviene de un simple cálculo matemático sin comprobación experimental.

Los ácidos no saturados en C_{22} tal como resulta del cálculo matemático deben estar constituidos por ácidos con no saturación superior a cuatro dobles ligaduras.

Espectrofotometricamente pudo señalarse la existencia del ácido docosahexenoico, lo cual está de acuerdo con los resultados de la destilación.

En la serie de ácidos en C_{20} los resultados de la destilación permiten señalar la existencia de ácidos no saturados con un número de dobles ligaduras mayor de tres. Espectrofotometricamente pudo señalarse la presencia de ácidos con cuatro y cinco dobles ligaduras pertenecientes a dicha serie. El hexadecatrienoico que según diversos trabajos (1) , (2) y (3) existe en los glicéridos de prácticamente todos los peces teleostos, fué calculado en este caso por distribución de la fracción obtenida en la destilación de los ésteres "Solubles" (1). Se consideró a dicha porción de ácidos en C_{16} , cuya no saturación promedio fué de 1,22 como constituida por palmitoleico y hexadecatrienoico. El motivo de tal suposición es similar al expuesto en (1) .

Considerando solamente la proporción de ácidos por su número de átomos de carbono puede observarse un predominio de ácidos en C_{18} seguido por ácidos en C_{16} (Ver CUADRO VI)

CUADRO VI COMPOSICION DE LOS ACIDOS TOTALES

Acidos en :	Moles % moles
C ₁₄	3,81
C ₁₆	37,03
C ₁₈	40,97
C ₂₀	13,42
C ₂₂	4,77

ESPECTROFOTOMETRIA DE LOS ESTERES "SOLUBLES" (Li)

Las fracciones de la destilación de los ésteres correspondientes a los jabones de litio solubles en acetona de 95% están constituidos por ácidos de no saturación diversa, principalmente polietilénicos.

Se trató de tener una idea de dicha constitución utilizando el método espectrofotométrico de absorción en el ultravioletado.

Los ácidos polietilénicos con dobles ligaduras no conjugadas no presentan máximos característicos en la zona útil superior a 220 mμ (milionesimos de micrón) por lo cual se debió isomerizarlos primero utilizando la técnica desarrollada por el A O C S (4) empleando KOH-glicol como agente conjugante. Se trabajó a 180°C. en atmósfera de nitrógeno. Teniendo en cuenta que un máximo y una constancia de isomerización se consiguen para concentraciones de KOH del 6,5 % luego de 45 minutos (A O C S) (11) de isomerización, se aplicó dicha técnica. En base a las observaciones realizadas por Brice, Swain, Herb, Nichols y Riemenschneider (15)

(16) que se refieren en especial a los ácidos polietilénicos; también se construyeron curvas utilizando una concentración de KOH del 21 %.

a) Isomerización con KOH-glicol 6,5 % , 45 minutos a 180°C.

En el gráfico adjunto (G-1) pueden compararse los máximos observables para cada fracción isomerizada con KOH-glicol al 6,5 % .

A continuación resumiremos algunas de las conclusiones deducibles:

1°) A medida que el peso molecular de las fracciones va creciendo aumenta la complejidad de las mismas, en cuanto a las no saturaciones presentes se observan máximos a 233 μ , 268 , 315 , 346 , y 374 correspondientes a ácidos di , tri , tetra , penta y hexaetilénicos.

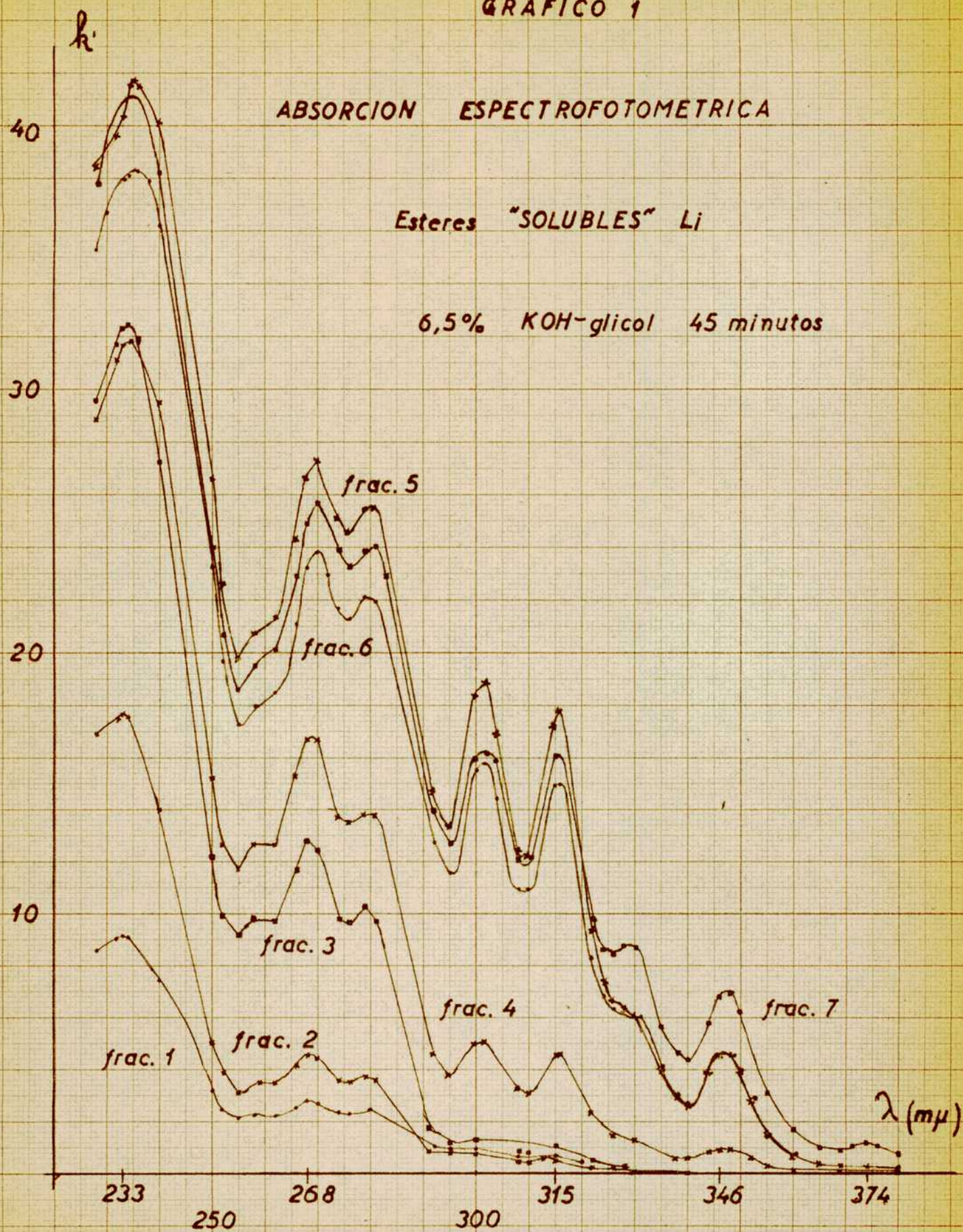
2°) En la fracción F_1 constituida, según indican sus índices, por ácidos en C_{14} y C_{16} se observan máximos correspondientes a no saturaciones di , tri , y tetraetilénicas. Estas probablemente correspondan al C_{16} . Si bien ácidos en C_{16} tetraetilénicos han sido señalados por los investigadores japoneses (19) siempre queda la duda que dicho máximo corresponda a una oxidación del ácido hexadecatrienoico (20) (13) o a una contaminación con ácido octadecatetraenoico.

La mayor parte de la absorción a 233 μ (diatilénica) debe ser atribuida por otra parte a las no saturaciones mayores, que al isomerizarse producen un alto porcentaje de ácidos conjugados dietilénicos (14).

3°) En la fracción F_2 donde recién comienza a aparecer el C_{18} junto al C_{16} los valores de k ($k = \frac{d}{c \cdot l}$) son mayores. Sólo hay absorción di , tri y tetraetilénica.

4°) En la fracción F_3 al aumentar la proporción del C_{18} a expensas del C_{16} los k crecen abundantemente en las zonas di , tri , y tetraetilénica. Ello señala que los ácidos en C_{18} son más ricos en no saturación que los C_{16} .

GRAFICO 1



5°) En la fracción F_4 aparecen los ácidos en C_{20} junto a la serie en C_{18} y si bien el máximo a 233 permanece constante crecen las no saturaciones mayores especialmente la tetraetilénica (ácido araquidónico). Además aparece un pequeño máximo a 346 μ lo que indica la existencia de ácidos en C_{20} pentaetilénicos.

6°) La fracción F_5 constituida por C_{18} y C_{20} presenta un enorme aumento de su índice de iodo que llega a 280,4 y ello se debe a un enriquecimiento en C_{20} a expensas del C_{18} . Como la serie en C_{20} es mucho más no saturada, los k correspondientes sobre todo a las zonas tetra y pentaetilénicas aumentan enormemente.

7°) En la fracción F_6 aparecen los C_{22} y desaparecen los C_{18} . Como los C_{22} presentan en especial no saturaciones penta y hexaetilénicas ha y un pequeño descenso en los k di, tri y tetra etilénicos. Los k pentaetilénicos (346 μ) permanecen constantes apareciendo en cambio el máximo a 374 μ (hexaetilénico). En esta fracción se observa también una pequeña caída del índice de iodo (baja a 275,1) que es difícil de explicar. Dicho descenso podría ser atribuido a un cierto fraccionamiento de la serie en C_{20} y a que los C_{22} tienen no saturaciones próximas a los C_{20} . Para un éster pentaetilénico en C_{20} y C_{22} el índice de iodo es mayor para el caso del C_{20} .

8°) En la fracción F_7 el índice de iodo vuelve a crecer (II 303,2) y con él aumentan principalmente los máximos penta y hexaetilénicos. El predominio de la serie en C_{22} es ya por otra parte completamente marcado.

b) Isomerización con KOH-glicol al 21 %, 15 minutos a 18°C.

Las interesantes conclusiones de Riemenschneider et. al. (15), (16), (17) para el caso de ácidos penta y hexaetilénicos, nos llevó a ensayar la concentración de 21 % de KOH en glicol y el tiempo de isomerización de 15 minutos.

GRAFICO 2

Esteres "SOLUBLES" Li frac. 4

(A) 6,5% KOH-glicol 45'

(B) 21% KOH-glicol 15'

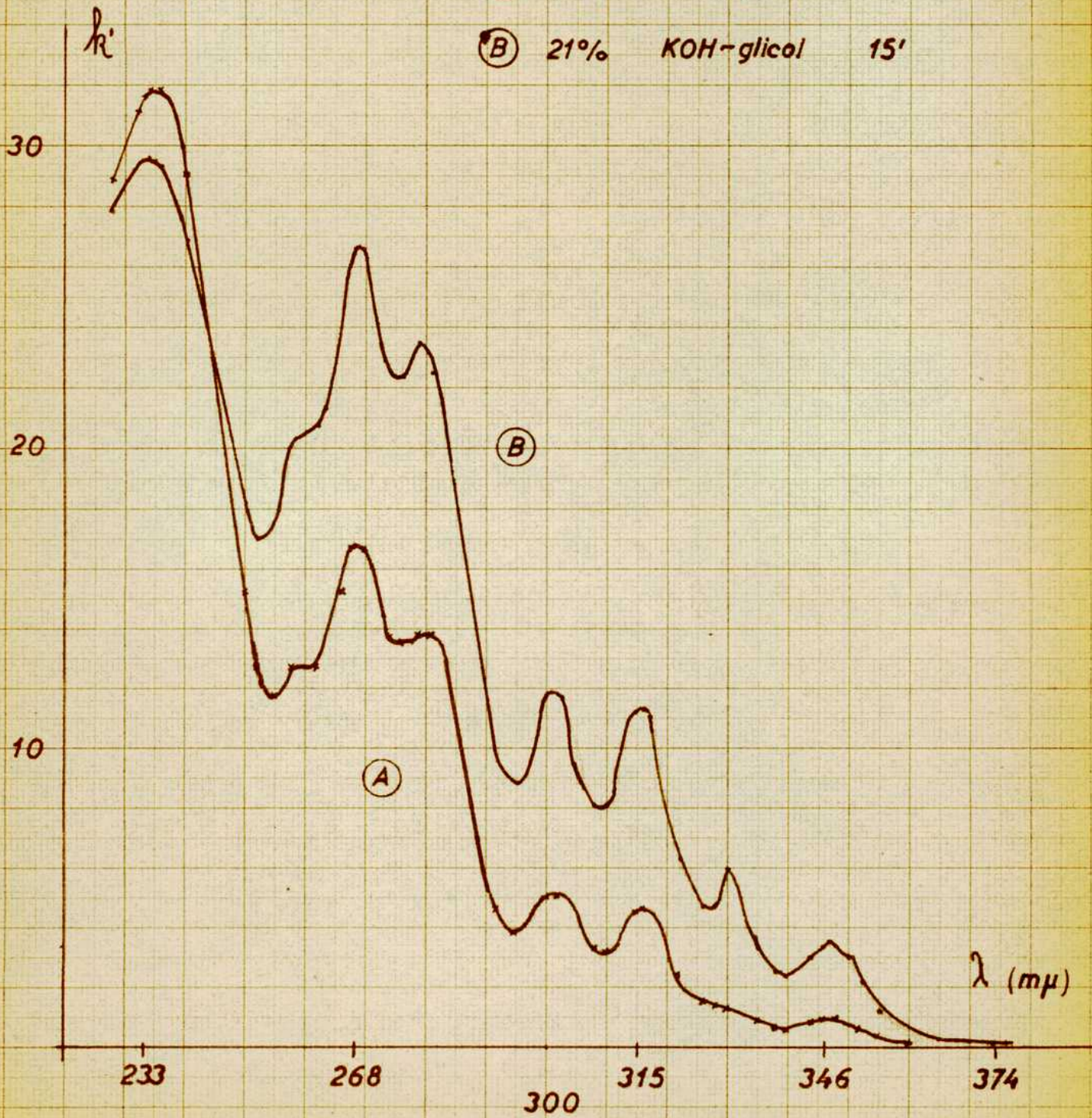


GRAFICO 3

Esteres "SOLUBLES" Li frac. 5

Ⓐ 6,5% KOH-glicol 45'

Ⓑ 21% KOH-glicol 15'

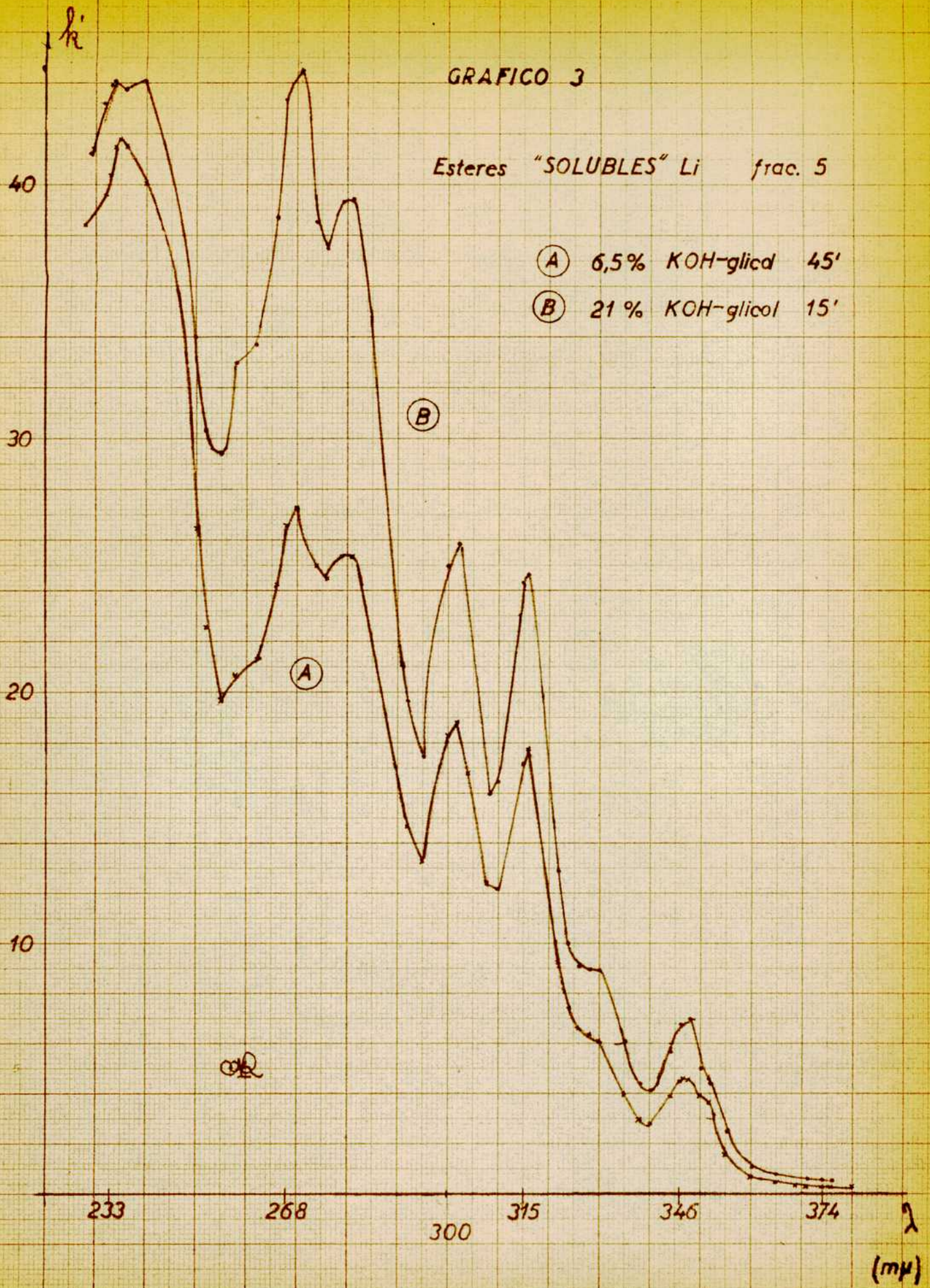


GRAFICO 4

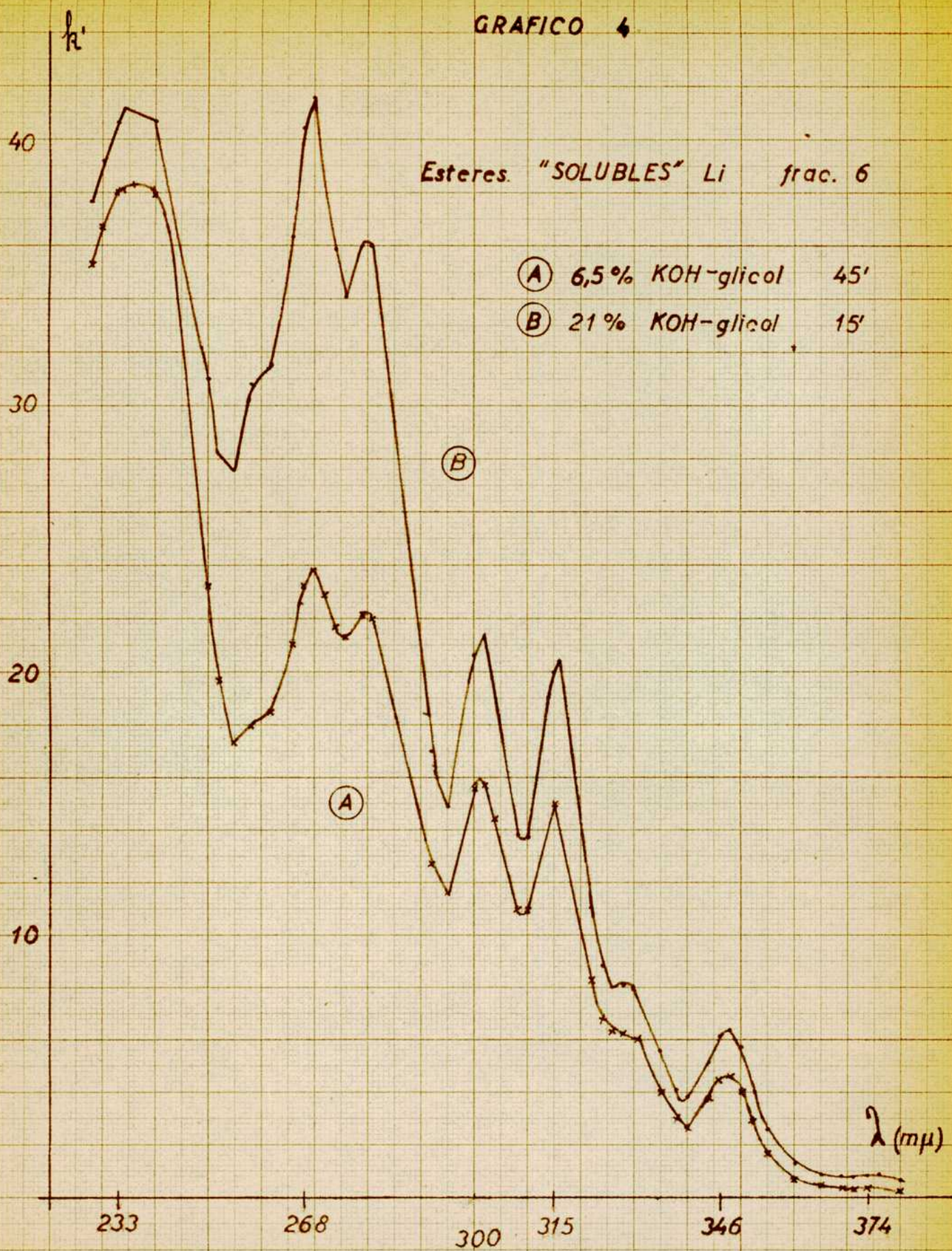


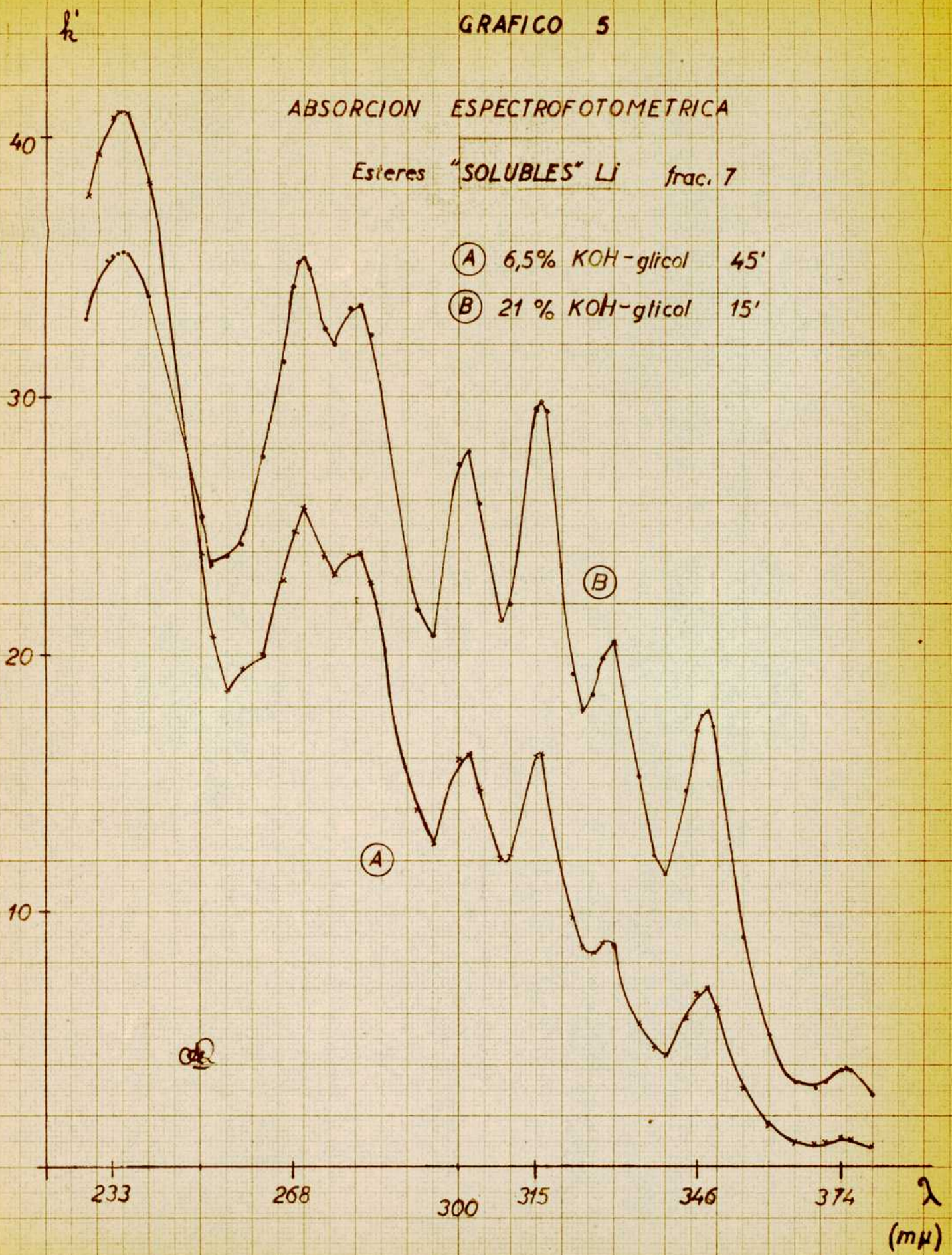
GRAFICO 5

ABSORCION ESPECTROFOTOMETRICA

Esteres "SOLUBLES" Li frac. 7

Ⓐ 6,5% KOH-glicol 45'

Ⓑ 21% KOH-glicol 15'



Esta concentración de KOH sin modificar en mucho la absorción dietilénica, eleva cuantitativamente los k penta y hexaetilénicos sensibilizando el método espectrofotométrico para dichos ácidos.

Los valores obtenidos en los gráficos adjuntos adolecen sin embargo del error debido a la mala homogeneización de los ésteres en el KOH-glicol de 21 %. Posteriormente Riemenschneider en una comunicación privada nos informó que ello se debía a la utilización de proporciones altas de dichos ésteres.

De cualquier manera puede observarse, comparando las dos concentraciones 6,5 % y 21 % que mientras el máximo a 233 prácticamente no se modifica con la concentración crecen substancialmente los máximos correspondientes a longitudes de onda mayores.

Una buena homogeneización del material en el momento de la isomerización, hubiera, sin lugar a duda, perfeccionado los resultados obtenidos. Ello es factible utilizando una proporción menor de muestra. (Ver GRÁFICOS)

ESPECTROFOTOMETRIA DE LOS ESTERES "LIQUIDOS" (Pb)

El grupo de ésteres provenientes de los ácidos de plomo líquidos, están constituidos principalmente por ácidos monoetilénicos. Sin embargo los mismos arrastran cantidades substanciales de ácidos polietilénicos y saturados.

Tal como se estudió en el caso del Sábalo (1) se encontró para las fracciones ricas en C_{18} que el ácido oleico estaba acompañado de ácidos más no saturados que producían máximos en la zona dietilénica (233 μ), trietilénica (268 μ) y uno muy pequeño en la tetraetilénica (315 μ). Se aplicó la técnica del A.O.C.S. isomerizando previamente los ésteres de la fracción F_5 , constituidos por C_{18} y C_{20} a 180°C. durante 45 minutos con KOH-glicol al 6,5 % en atmósfera de nitrógeno. El material isomerizado ob-

servado con el espectrofotómetro de Beckmann producía los máximos típicos mencionados. La absorción tetraetilénica como ya fué mencionado puede provenir de una oxidación de ácidos trietilénicos aunque es muy probable que corresponda al ácido araquidónico.

Aplicando las ecuaciones y las fórmulas señaladas por Brice et al. (13) que se refieren a ácidos linoleico, linolénico y araquidónico; tratamos de obtener la composición deducible en base a las extinciones específicas obtenidas. Eso no presupone la afirmación de la existencia de ácido linoleico y linolénico en la grasa mencionada porque bien puede tratarse de isómeros de los mismos.

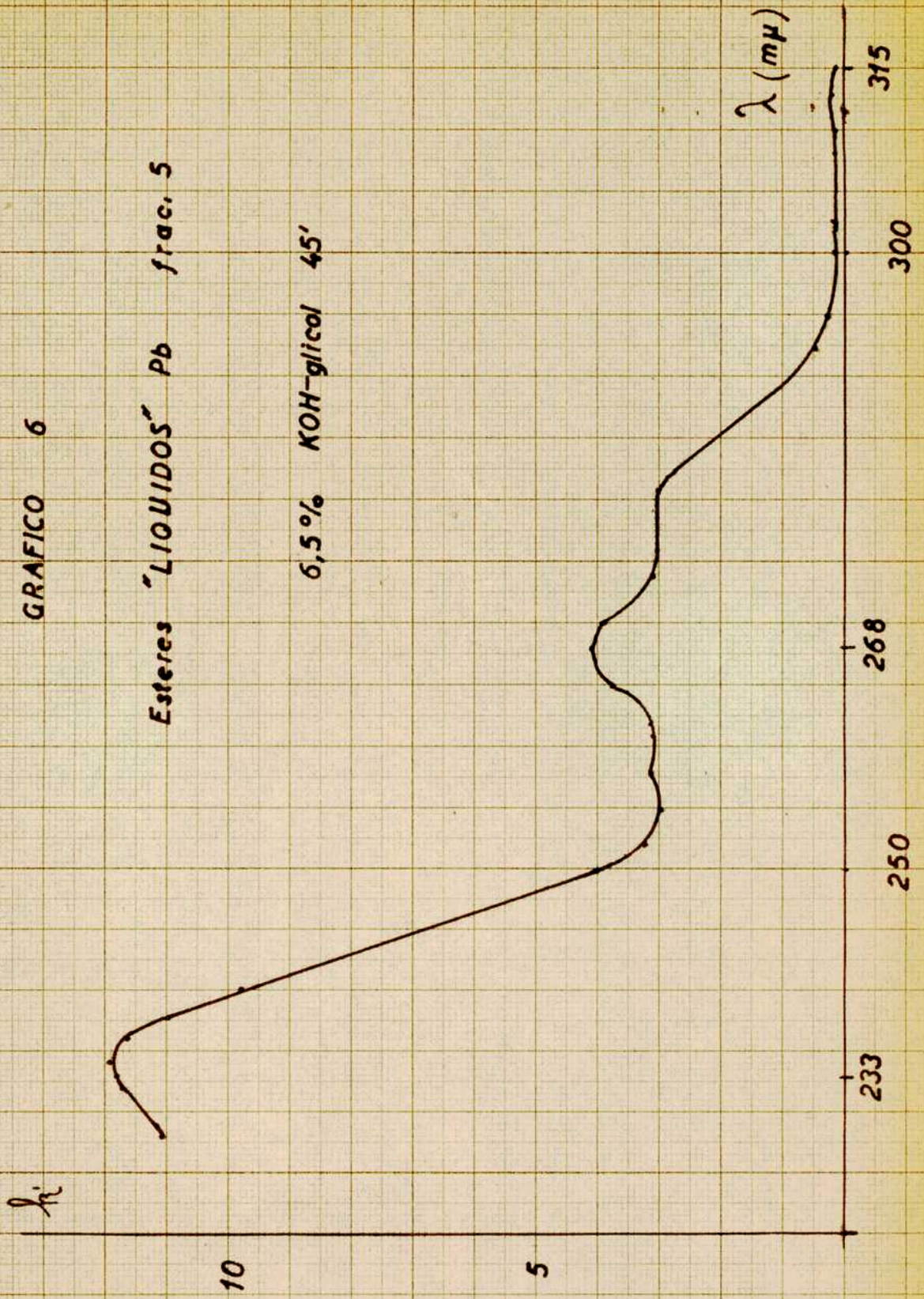
La aplicación de las ecuaciones mencionadas y tal como está detallado en la parte experimental permitió obtener los siguientes valores:

% de ésteres en $C_{18} - 4H$	$\frac{1}{2}$	7,40
% de ésteres en $C_{18} - 6H$	$\frac{1}{2}$	8,44
% de ésteres en $C_{20} - 8H$	$\frac{1}{2}$	0,35

Mediante esos valores se reconstruyeron los índices de Iodo de la fracción cinco considerando que los ésteres en C_{18} estaban constituidos por oleico, linoleico y linolénico y que los ésteres en C_{20} estaban representados por eicosenoico y araquidónico.

El Índice de Iodo calculado espectrofotométricamente para las fracciones de C_{18} resultó igual a 107,31 mientras el obtenido por cálculo matemático dió 107,21 . Es decir se observó una reproducción muy buena.

El Índice de Iodo obtenido por cálculo espectrofotométrico para la fracción en C_{20} dió un valor de 112,0 muy inferior a la cifra obtenida por cálculo matemático que resultó ser 147,72 . Tal comprobación, sin embargo no puede considerarse del todo válida por realizarse una serie de suposiciones según está detallado en la parte experimental.



LA COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE LA GRASA MESENTERICA
DEL LEPORINUS AFFINIS EN RELACION A OTROS PECES.

En el cuadro adjunto pueden observarse comparativamente los datos correspondientes a la grasa mesentérica en estudio con la del *Prochilodus lineatus* y del *Pterodoras granulosus*, ambos peces de agua dulce del Río de la Plata. Se observa la similitud de resultados con los señalados por Lovern (2) y Hilditch (3) para peces de río. Presentan mayor proporción de ácidos saturados que los marinos. A diferencia de estos, tienen pequeñas proporciones de C_{22} no saturado y menores proporciones de C_{20} , predominando en cambio el C_{18} con no saturaciones menores que los respectivos ácidos de peces marinos.

La "Boga" como el "Armado" y el "Sábalo", tiene ácidos en C_{18} con alta proporción de esteárico y en general de menor no saturación que la que corresponde a un pez de río, carnívoro. Según Hilditch y Lovern, esa preponderancia en C_{18} para peces iliófagos (Sábalo) y herbívoros proveniría de una síntesis propia a partir de carbohidratos de otro origen, como surge de la diferente composición de la grasa del depósito y del alimento.

Es necesario señalar sin embargo, que en el caso del "Armado" y también en el de la "Boga", si bien no pueden considerarse herbívoros reciben en su dieta una alta proporción de alimentos exógenos, los cuales al ser principalmente terrestres, explicarían el predominio de los ácidos en C_{18} de aún más baja no saturación que la correspondiente a otros peces de agua dulce pero con alimentación carnívora. El "Sábalo" en sí con su régimen iliófago, se nutre también con los residuos cercanos a la costa y que por consiguiente tienen una alta proporción de restos orgánicos terrestres. Es decir que conjuntamente con los carbohidratos vegetales, aparecerían en la dieta grasas vegetales o animales, ricas en C_{18} de baja no saturación, (esteárico, oleico, linoleico y linolénico).

En la "Boga" se observa también un interesante incremento en la proporción de ácidos en C_{20} y C_{22} con relación al "Sábalo" y "Armado". Dicho incremento le hace alcanzar cifras sólo anotadas para peces carnívoros de agua dulce como ser la *Perca fluviatilis* (18) , el *Esox lucius* (18) etc., siendo la "Boga " un animal omnívoro, podría llegar a atribuirse dicha diferencia, especialmente con el "Sábalo", a una influencia de la dieta, es decir, se superpondrían las características de la dieta carnívora a la otra base de restos vegetales.

CUADRO

ACIDOS COMPONENTES DE LA GRASA DE PECES TELEOSTOMIS

		PECES DE AGUA DULCE DEL RIO	DE LA PLATA
Regimen alimenticio		Herbívoros	Omnívoro
Familia		Anostomidae	Anostomidae
Especie		(1) Prochilodus lineatus (Sábalo)	(21) Pterodoras granulosus (Aguado)
Depósito		panículo dorsal	mesentérico
Insaponificable %		0,74	1,4
Acidos saturados	C ₁₄	4,0	2,6
	C ₁₆	22,9	27,8
	C ₁₈	6,2	10,4
	C ₂₀	0,7	0,9
Acidos no saturados	C ₁₄	(- 2H) 1,4	(-2H) 0,6
	C ₁₆	(-2,2H) 16,0	(- 2H) 7,9
	C ₁₈	(-2,7H) 38,8	(-2,3H)40,0
	C ₂₀	(-6,6H) 10,0	(-3,6H) 9,8
	C ₂₂	trazas (*)	-----

(*) En la grasa muscular se ha obtenido un 0,96% de ácidos en C_{22-9,7H}

C a p í t u l o I V

DETALLES DE LA PARTE EXPERIMENTAL

1° Características biológicas

La clasificación de los ejemplares estudiados fué realizada por el Prof. A. Nani del Museo de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia. Los demás estudios biológicos fueron realizados por el Prof. Gnieri del mismo Museo.

2° Contenido graso

La grasa fué extraída por fusión en atmósfera de nitrógeno, previa extirpación manual de las paredes intestinales y páncreo mesentérico y filtrada por Buchner con camisa de agua caliente. El filtrado fué destinado al análisis. El residuo y el material intestinal remanente fué extraído en Soxhlet con eter éfílico. Los rendimientos obtenidos se detallan en el CUADRO II

3° Constantes físicas y químicas

Se siguieron las técnicas del A.O.A.C. (4)

4° Composición en ácidos grasos

a) Saponificación: 228,0 g. de grasa fueron saponificados con 72,96 g. de KOH disueltos en 1026 ml. de alcohol de 96° durante 5 horas destilándose parte del alcohol durante la última $\frac{1}{2}$ hora de saponificación. Previo agragado de agua a los jabones residuales fué extraído el insaponificable con 10 porciones sucesivas de éter etílico. Se obtuvieron así 0,6702 g. de insaponificable el cual sumado a las porciones arras-

tradas en los ácidos y recuperadas en los residuos de las destilaciones de los ésteres dieron un rendimiento final de 0,46 % con un Índice de Iodo de 77,9 (Rosenmund-Kuhnem) . De la fase acuosa se eliminó por destilación en corriente de nitrógeno la mayor parte del alcohol, recuperándose los ácidos acidificando con ácido sulfúrico 1:1 (39,9 ml., calculados con un 10% de exceso). Se obtuvieron 215,67 g. de ácidos totales, siendo el rendimiento 94,59 % , con un Índice de Iodo de 97,6 y un Peso Molecular de 274,9 .

b) Fraccionamiento de los ácidos totales

Ácidos solubles e insolubles en acetona: 209,8 g. de ácidos totales disueltos en 2015 ml. de acetona anhidra (95 ml. por cada 10 g. de ácidos) fueron tratados siguiendo la técnica de Tsujimoto con 65,5 ml. de amoníaco acuoso (densidad 0,910) y con 33,2 g. de cloruro de litio disueltos en 46,5 ml. de agua. Las cantidades antedichas fueron calculadas estequiométricamente en base al Índice de Saponificación de los ácidos totales y con un exceso del 10 % para el amoníaco y del 2,5 % para el cloruro de litio. se formó una suspensión de color blanco que se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y se enfrió luego durante 12 horas a 0°C. manteniendo constantemente atmósfera de nitrógeno. El voluminoso precipitado formado fué filtrado a 0°C. en Buchner y lavado luego con acetona de 95 % a 0°C.

El líquido filtrado y los líquidos de lavado se reunieron y se destiló la acetona con corriente de nitrógeno y en baño maría. Los jabones de Li así obtenidos fueron tratados con HCl 1:1 hasta a cidez al papel de tornasol, extraídos con eter etílico, lavados con agua , secados con sulfato de sodio y eliminado el eter por destilación en corriente de nitrógeno y luego por el vacío en baño maría.

Con los jabones insolubles en acetona se procedió de manera análoga.

Se obtuvieron: 180,547 g. de ácidos insolubles (86,04 %) y 29,285 g. de ácidos solubles (13,96 %) . Las características pueden verse en el CUADRO IV.

c) Separación con sales de Pb .-

Los ácidos insolubles como jabones de Li en acetona de 95 % fueron fraccionados por el método de Twitchell en ácidos "Sólidos" y "Líquidos".

El tratamiento de 172,52 g. de ácidos insolubles (Li) con acetato de plomo en medio abohólico acético permitió separar:

104,97 g. de ácidos "Líquidos" (Pb) (60,85 %)

67,547 g. de ácidos "Sólidos"(Pb) (39,15 %)

Las constantes de dichos ácidos se encuentran detalladas en el CUADRO IV.

d) Esterificación y destilación de los ésteres metílicos.-

Los ácidos sólidos y líquidos fueron esterificados con metanol usando ácido sulfúrico como catalizador. Dichos ésteres, purificados de la pequeña cantidad de ácidos no esterificados (con carbonato de sodio al 0,5%) fueron destilados al vacío (0,5 mm Hg) en una columna tipo Longenecker de 12 platos teóricos (para benzol-tetracloruro de carbono). El material de relleno lo constituyeron helicoides de vidrio de 4 mm. de diámetro y de una sola vuelta. La destilación se realizó según las directivas de Hilditch separándose una serie de fracciones a las cuales se les determinaron los índices de iodo y de saponificación respectivos.

Del residuo de la destilación de los ésteres "Solubles"(Li) se separó el insaponificable y a los ácidos obtenidos por saponificación se le determinó el Índice de Saponificación y el Peso Molecular

El índice de Iodo del residuo fué recalculado corrigiéndolo del insaponificable y en base a la diferencia entre el Índice de Iodo de los ésteres totales y la suma de los correspondientes a las diversas fracciones.

En el residuo de los ésteres "Líquidos"(Pb) se aplicó un procedimiento similar de corrección.

Los cuadros de destilación XIX XX XXI detallan los valores obtenidos y la composición hallada aplicando las ecuaciones correspondientes según está detallado en el Capítulo V (Cálculos) .

5° Espectrofotometría de los ésteres "Solubles"(Li)

a) Isomerización con glicol-KOH al 6,5 %: Las diversas fracciones de destilación de los ésteres "Solubles"(Li), fueron isomerizadas con una solución de KOH en glicol según técnica del A.O.C.S. (4), modificada según el report del año 1951 (12).

El método consiste en pesar $100 \pm 0,5$ mg. de muestra en un pequeño vasito de vidrio y vertirlo en $11,0 \pm 0,1$ g. de solución de glicol-KOH al 6,5 % colocado en tubos Pyrex de tamaño standard mantenidos a $130,0 \pm 0,5$ °C. en un baño de aceite. Se controló perfectamente el tiempo de isomerización que fue de 45 minutos, manteniendo al mismo tiempo un sello de nitrógeno purificado sobre cobre al rojo (300 ± 25 °C.) de un caudal de 50 a 100 mililitros por minuto. Al cabo de los 45 minutos el material fué disuelto en etanol absoluto purificado con zinc e hidróxido de potasio y llevado a una concentración tal que permitiese la obtención de lecturas útiles en un espectrofotómetro Beckmann D.U. equipado con lámpara de hidrógeno y cubetas de cuarzo de 1,001 cm. de espesor. La rendija fué mantenida dentro de los límites fijados por la A.O.C.S. Con las extinciones o densidades ópticas leídas directamente en el espectrofotómetro y en base a las concentraciones y espesor de la cubeta se calcularon

las extinciones específicas k

$$d = k.c.l$$

d = densidad óptica ; k = extinción específica
 c = concentración en granos % ; l = espesor en cm.

Con esos valores de k que en este caso, utilizando la nomenclatura del A.O.C.S., son k' dado que se trata de productos isomerizados, se construyeron curvas en función de la longitud de onda (λ)

Los valores obtenidos así como las curvas construidas con los mismos pueden verse en los cuadros y gráficos que se adjuntan.

b) Isomerización con glicol-KOH al 21 % : Brice, Swain, Herb, Nichols y Rienschneider (15) , (16) , (17) ; sensibilizaron la determinación espectrofotométrica de los ácidos tetra, penta y heptaetilénicos utilizando concentraciones de KOH en glicol del 21 % .

Se realizaron isomerizaciones en las fracciones 4 , 5 , 6 , y 7 de ésteres "solubles" (L1) . Se trabajó sobre 70 mg. de grasa colocados durante 15 minutos en 11 g. de glicol-KOH al 21 % . a temperatura de 180-0,5 °C. (en atmósfera de nitrógeno). Luego se disolvió en alcohol absoluto y se llevó a la concentración apropiada para obtener lecturas favorables en el espectrofotómetro Beckmann D.U. con luz ultravioleta.

Un inconveniente grave en estas determinaciones fué la homogeneización de la muestra dado que la grasa no se solubiliza en la solución de KOH. Ello lleva a la obtención de resultados inexactos que no pueden ser comparados. A pesar de ese inconveniente se incluyen los valores obtenidos. Rienschneider en comunicación privada nos informó que el posible inconveniente radique en la concentración relativamente elevada de grasa en la solución de KOH. El mismo autor (17) utiliza cantidades de grasa

de 1 a 10 mg. vertidos en 5,0 g. de glicol-KOH al 21 %.-

6° Espectrofotometría de los ésteres "Líquidos" (Pb) Fracción 5

En estas determinaciones se aplicó la misma técnica que en el apartado 5° a) , es decir KOH al 6,5 % en glicol, teniendo en cuenta los mismos detalles.

Considerando la publicación de Brice et al. (15) se trataron de calcular las concentraciones de los ésteres en C_{18} di y trietilénicos y araquidonato de metilo. En la zona diénica, según dichos autores, el k' leído a 233 μ . 11,818 , se considera que corresponde totalmente al ácido octadecadienoico y a las absorciones producidas por el octadecatrienoico y el araquidónico, no siendo necesario aplicar correcciones por absorciones extrañas.

En la zona triénica, dado que k'_{268} es mayor que 1 según dichos autores, tampoco es necesario corregirlo por la absorción básica (background absorption). Por ello resulta:

$$k'_{268} = 4,108 = k'_3$$

La absorción a 315 μ (zona tetraénica) debe ser corregida de la absorción básica, dado que los valores son inferiores a la unidad y para ello se aplica la ecuación de Brice et al. (17)

$$k'_4 = F_4 \left[k'_{315} - \frac{1}{2}(k'_{309} + k'_{322}) \right]$$

válida cuando k'_{315} es menor que 1 .

F_4 para ácido araquidónico es igual a 2,12 y por lo tanto:

$$k'_4 = 0,076$$

Con estos datos y recurriendo a las ecuaciones también señaladas por Brice et al. (17) es posible calcular los por cientos de los ácidos:

$$(x) \% \text{ de } C_{18-4H} = 1,065 k'_2 - 1,274 k'_3 - 0,04 k'_4$$

$$(y) \% \text{ de } C_{18-6H} = 2,028 k'_3 - 3,97 k'_4$$

$$(z) \% \text{ de } C_{20-8H} = 4,37 k'_4$$

Dichas ecuaciones son sólo aplicables a los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico isomerizados 45 minutos con glicol-KOH al 6,5 % (nitrógeno) nuestra generalización, por consiguiente, no es del todo válida pues presupone la existencia de aquellos y únicos ácidos polinosaturados. Resulta así:

$$x = 7,048 \%$$

$$y = 8,029 \%$$

$$z = 0,332 \%$$

Calculando los ésteres respectivos, se obtienen los valores:

$$7,402 \quad ; \quad 8,435 \quad \text{y} \quad 0,347$$

En los 12,12 g. de ésteres de la fracción 5 habrá : 0,897 g. de octadecadienoato de metilo ; 1,022 g. de octadecatrienoato de metilo y 0,042 g. de araquidonato de metilo.

Para realizar una comprobación aproximada de los resultados obtenidos se aplicaron los resultados del cálculo matemático de la fracción 5. Para ello, considerando que en dicho cálculo se obtuvieron 11,02 g. de ésteres en $C_{18-2,4988H}$ (I. de Iodo 107,21) y 0,30 g. de ésteres en $C_{20-3,754H}$ (I. de Iodo 147,72) ; se trataron de recalcular los índices de iodo respectivos con los valores espectrofotométricos. Aquí, sin embargo, es necesario suponer que las diferencias en peso para dichas series corresponden a ésteres de los ácidos oleico y eicosenoico.

Para la serie en C_{18} el índice de iodo reconstruido espectrofotométricamente dió 107,3 contra 107,2 del cálculo matemático, lo que indica una excelente reproducción. Para la serie en C_{20} sin embargo, mientras el índice de iodo por cálculo espectrofotométrico sólo llegó a 112, el valor matemático alcanzaba la cifra de 147,7 .-

CUADRO VII Espectrofotometría de la Fracción I
Esteres "solubles" (Li)

Isomerización con 1,6H-glicol (concentración 6,5 %)

Temperatura: 180 ± 0,5 °C.

Tiempo: 45 minutos

Espectrofotómetro Beckman DU

Cubetas de cuarzo de 1,001 cm.

Luz: lámpara de hidrógeno

Solvente: Etanol absoluto

Concentración: 0,09 g. de ésteres / 10 ml.

λ (m μ)	d	k ^o
228	0,789	8,66
232	0,815	9,05
233	0,823	9,134
234	0,818	9,08
240	0,672	7,46
250	0,288	3,20
252	0,231	2,56
255	0,203	2,25
258	0,206	2,29
262	0,205	2,275
266	0,231	2,56
268	0,253	2,808
270	0,250	2,7
274	0,214	2,375
276	0,210	2,33
279	0,223	2,40
281	0,215	2,39
292	0,092	1,02
295	0,083	0,921
300	0,084	0,932
302	0,081	0,899
308	0,063	0,699
310	0,059	0,655
313	0,061	0,677
315	0,061	0,677
316	0,061	0,677
322	0,041	0,455
326	0,031	0,344

CUADRO VIII Espectrofotometría de la Fracción 2
Esteres "Solubles"(Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
Temperatura: $180 \pm 0,5$ °C. Tiempo: 45 minutos

Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto

Concentración: A = 0,1085 g. de ésteres / ml.
B = 0,0271 g. de ésteres / ml.

λ (m μ)	d		k'
	A	B	
228		0,454	16,92
232		0,476	17,55
233		0,480	17,69 ⁵
234		0,478	17,62
240		0,380	14,01
250		0,136	5,013
252		0,105	3,87
255		0,090	3,17
259		0,096	3,539
262	0,385	0,096	3,545
266	0,455		4,19
268	0,494		4,549
270	0,481		4,429
274	0,395		3,637
276	0,384		3,562
279	0,410		3,775
281	0,390		3,591
292	0,105		0,967
295	0,085		0,7827
300	0,088		0,8103
302	0,085		0,7827
308	0,050		0,5156
310	0,054		0,4972
313	0,063		0,5801
315	0,067		0,6169
316	0,067		0,6169
322	0,036		0,3315
326	0,023		0,2117
330	0,018		0,1657
340	0,012		0,1104
346	0,010		0,0921

CUADRO IX Espectrofotometría de la Fracción 3
Esteres "Solubles"(Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 180 \pm 0,5 °C. Tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: A = 0,07181 g. de ésteres %o ml.
 B = 0,01795 g. de ésteres %o ml.

λ (m μ)	d		k'
	A	B	
228		0,532	29,605
232		0,570	31,720
233		0,580	32,270
234		0,582	32,387
235		0,573	31,836
240		0,490	27,268
250		0,220	12,243
252	0,717		9,975
255	0,661		9,196
258	0,710		9,877
262	0,698		9,711
266	0,840		11,686
268	0,920		12,799
270	0,890		12,382
274	0,708		9,849
276	0,695		9,669
279	0,740		10,295
281	0,637		9,697
292	0,130		1,809
295	0,091		1,265
300	0,098		1,363
302	0,096		1,336
308	0,060		0,834
310	0,058		0,807
315	0,081		1,127
316	0,080		1,113
322	0,039		0,543
326	0,020		0,278
328	0,016		0,223
330	0,014		0,195
340	0,010		0,139
346	0,009		0,125
352	0,009		0,125
365	0,008		0,111
374	0,008		0,111
380	0,002		0,027

CUADRO A Espectrofotometría de la Fracción 4
Esteres "Solubles" (L1)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 130 \pm 0,5 °C. tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: A = 0,0872 g. de ésteres % ml.
 B = 0,0216 g. de ésteres % ml.

λ (m μ)	d		k°
	A	B	
228		0,630	28,873
232		0,679	31,119
233		0,690	31,623
234		0,695	31,851
236		0,695	31,851
240		0,622	29,505
250		0,332	15,215
252		0,277	12,694
255		0,255	11,686
258		0,277	12,694
262		0,278	12,740
266		0,334	15,307
268		0,306	14,774
270		0,364	16,661
274		0,300	13,748
276		0,295	13,519
279		0,313	13,841
281		0,302	13,840
292	0,396	0,095	4,596
295	0,330		3,756
300	0,434		4,932
302	0,445		5,108
308	0,285		3,271
310	0,276		3,168
315	0,398		4,508
316	0,404		4,538
322	0,209		2,399
326	0,130		1,492
328	0,121		1,389
330	0,114		1,309
335	0,076		0,872
338	0,055		0,631
340	0,050		0,574
344	0,068		0,782
346	0,081		0,930
348	0,083		0,953
352	0,055		0,631
355	0,031		0,356
360	0,014		0,161
365	0,010		0,115
369	0,010		0,115
371	0,009		0,103
374	0,008		0,092
376	0,008		0,092
380	0,008		0,092

CUADRO XI Espectrofotometría de la Fracción 5
Esteres "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 180 \pm 0,5 °C. Tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro de Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración A = 0,0827 g. de ésteres %o ml.
 B = 0,0279 g. de ésteres %o ml.

λ ($\mu\mu$)	d		k'
	A	B	
228		1,074	38,457
232		1,107	39,639
234		1,160	41,537
235		1,168	41,823
236		1,160	41,537
240		1,120	40,105
250		0,742	26,569
252		0,631	22,595
255		0,552	19,753
258		0,578	20,697
262		0,595	21,306
266		0,677	24,241
268		0,743	26,605
270		0,762	27,285
274		0,700	25,065
275		0,685	24,528
279		0,710	25,423
281		0,710	25,423
292		0,411	14,717
295		0,373	13,356
300		0,511	18,298
302		0,526	18,834
304		0,470	16,823
308	1,060	0,346	12,389
310	1,051	0,341	12,210
315	1,459	0,480	17,188
316	1,478		17,854
322	0,769		9,290
324	0,612		7,393
326	0,546		6,596
328	0,530		6,402
233	1,129		40,427
330		0,507	6,124
335		0,333	4,023
338		0,247	2,983
340		0,230	2,778
344		0,322	3,890
346		0,373	4,505
348		0,379	4,578
350		0,324	3,913
352		0,237	2,863
355		0,130	1,570
360		0,058	0,700
365		0,039	0,471
369		0,032	0,386
371		0,028	0,338
374		0,025	0,314
376		0,025	0,302
380		0,022	0,265

CUADRO III Espectrofotometría de la Fracción 6
Materiales "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 180 \pm 0,5 $^{\circ}$ C. Tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: A = 0,0875
 B = 0,0292

λ (m μ)	d		k'
	A	B	
226		1,033	35,240
230		1,073	36,708
233		1,110	37,974
234		1,114	38,111
235		1,120	38,316
238		1,108	36,229
240		1,059	37,906
250		0,650	23,263
252		0,577	19,735
255		0,587	17,345
258		0,526	17,995
262		0,541	18,508
266		0,617	21,108
268		0,578	23,195
270		0,697	23,845
272		0,671	22,955
274		0,635	21,724
276		0,622	21,279
279		0,647	22,134
282		0,543	21,397
292		0,372	12,726
295		0,340	11,631
300		0,455	15,565
302		0,461	15,771
304		0,420	14,368
308	0,960	0,320	10,960
310	0,960		10,960
315	1,319		15,058
316	1,329		15,072
322	0,729		8,322
324	0,596		6,604
326	0,550		6,279
328	0,546		6,233
331	0,529		6,039
335	0,354		4,041
338		0,261	2,979
340		0,242	2,762
344		0,334	3,813
346		0,398	4,543
348		0,407	4,646
350		0,348	3,973
352		0,253	2,888
355		0,146	1,566
360		0,065	0,742
365		0,042	0,465
369		0,034	0,388
371		0,033	0,376
374		0,034	0,380
376		0,033	0,376
380		0,026	0,297

CUADRO XIII Espectrofotometría de la Fracción 7
Esteres "Solubles" (LII)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 180 \mp 0,5 °C. Tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubetas de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: A = 0,0943 g. de ésteres %o ml.
 B = 0,0314 g. de ésteres %o ml.

λ (μ)	d		k°
	A	B	
228		1,188	37,798
230		1,237	39,375
233		1,284	40,853
234		1,290	41,043
236		1,285	40,979
240		1,200	38,180
250		0,751	23,894
252		0,650	20,681
255		0,585	18,612
258		0,612	19,490
262		0,632	20,109
266		0,720	22,908
268		0,782	24,881
270		0,810	25,772
274		0,750	23,863
276		0,731	23,258
279		0,751	23,894
281		0,754	23,990
283		0,721	22,939
292		0,441	14,051
295		0,401	12,759
300		0,504	16,036
302		0,522	16,227
304		0,468	14,890
308	1,143		12,109
310	1,152		12,204
315	1,521		16,113
316	1,530		16,209
322	0,930		9,853
324	0,815		8,834
326	0,798		8,454
328	0,830		8,793
330	0,825		8,740
335		0,530	5,679
338		0,447	4,735
340		0,417	4,418
344		0,548	5,784
346		0,643	6,812
348		0,666	7,055
350		0,592	6,271
355		0,298	3,157
360		0,150	1,674
365		0,090	1,038
369		0,089	0,943
371		0,097	1,028
374		0,110	1,165
376		0,109	1,155
380		0,081	0,858

CUADRO XIV Espectrofotometría de la Fracción 4
Ésteres "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol
Temperatura: $180 \pm 0,5$ °C.
Espectrofotómetro Beckman DU
Cubeta de cuarzo de 1,001 cm.

(Concentración 21 %)

Tiempo: 15 minutos

Luz: Lámpara de hidrógeno

Solvente: Etanol absoluto

Concentración: A = 0,697 g. de ésteres %o ml.

B = 0,06336 g. de ésteres %o ml.

λ (m μ)	a		k'	
	A	B		
228		1,765	27,829	
232		1,610	25,385	
233		1,873	29,531	
234		1,880	29,642	
235		1,874	29,547	
236		1,360	29,326	
237		1,838	28,980	
240		1,710	26,961	
250		1,154	18,195	
252		1,079	17,612	
255		1,146	18,069	
258		1,283	20,229	
262		1,315	20,733	
266		1,570	24,754	
268		1,688	26,614	
270		1,670	26,331	
272		1,534	24,186	
274		1,430	22,547	
276		1,423	22,430	
279		1,491	23,508	
281		1,430	22,547	
292		0,612	9,649	
295		0,560	8,829	
300		0,745	11,746	
302		0,751	11,841	
308		0,515	8,120	
310		0,517	8,151	
315		0,713	11,241	
316		0,713	11,241	
317		0,692	10,910	
322		0,398	6,275	
325		0,302	4,761	
328		0,301	4,793	
330		0,295	4,651	
335		0,213	3,358	
338			0,162	2,554
340			0,151	2,380
344			0,193	3,043
346			0,216	3,405
347			0,221	3,484
348			0,218	3,437
350			0,188	2,964
352	1,400		0,141	2,223
355	0,809			1,159
365	0,253			0,3626
371	0,165			0,236
374	0,133			0,190
376	0,115			0,164

CUADRO XV Espectrofotometría de la Fracción 5
Esteres "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 21 %)
 Temperatura: 180 ± 0,5 °C. tiempo: 15 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubeta de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: 0,03385 g. de ésteres / ml.

λ (m μ)	d	k'
228	1,398	41,258
232	1,465	43,235
233	1,488	43,914
234	1,495	44,121
236	1,482	43,737
240	1,494	44,991
250	1,151	33,968
252	1,030	30,397
255	1,000	29,512
258	1,116	32,935
262	1,144	33,762
266	1,314	38,779
268	1,470	43,383
271	1,510	44,563
274	1,308	38,602
276	1,271	37,510
279	1,330	39,428
281	1,340	39,546
292	0,670	19,773
295	0,595	17,559
300	0,850	25,085
302	0,879	25,941
303	0,556	16,000
310	0,559	16,497
315	0,325	24,347
316	0,838	24,731
322	0,440	12,985
324	0,340	10,034
326	0,310	9,148
328	0,308	9,089
330	0,304	8,971
335	0,208	6,138
338	0,151	4,456
340	0,139	4,102
344	0,192	5,666
346	0,230	6,787
348	0,238	7,023
350	0,205	5,050
352	0,151	4,456

355	0,085	2,508
360	0,039	1,151
365	0,027	0,7968
371	0,022	0,6492
374	0,020	0,5902
376	0,019	0,5607

CUADRO XVI Espectrofotometría de la Fracción 6
Esteres "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 21 %)
 Temperatura: 180 * 0,5 °C. Tiempo: 15 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Solvente: Etanol absoluto
 Cubeta de cuarzo de 12001 cm. Luz: Lámpara de hidrógeno
 Concentración: 0,03585 g. de ésteres / ml.

λ (μ)	d	k'
228	1,353	37,702
230	1,408	39,235
233	1,460	40,684
234	1,478	41,185
240	1,460	40,684
250	1,113	31,014
252	1,012	28,201
255	1,090	27,587
258	1,107	30,847
262	1,136	31,655
266	1,304	36,337
268	1,450	40,405
270	1,492	41,576
274	1,287	35,863
276	1,239	34,525
279	1,295	36,086
281	1,295	36,086
292	0,610	16,953
295	0,534	14,880
300	0,740	20,620
302	0,761	21,206
308	0,497	13,849
310	0,491	13,682
315	0,720	20,064
316	0,732	20,397
322	0,398	11,090
324	0,317	8,834
326	0,287	7,998
328	0,290	8,081
330	0,287	7,998
335	0,201	5,601
338	0,147	4,096
340	0,136	3,789
344	0,185	5,155
346	0,221	6,158

348	0,231	6,437
350	0,204	5,684
355	0,092	2,563
360	0,047	1,309
365	0,031	0,863
369	0,028	0,781
371	0,028	0,781
374	0,030	0,835
376	0,030	0,835
380	0,024	0,668

CUADRO XVII Espectrofotometría de la Fracción 7
Ésteres "Solubles" (Li)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 21 %)
 Temperatura: 180 ± 0,5 °C. Tiempo: 15 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubeta de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración: 0,03314 g. de ésteres / ml.

λ (m μ)	d	k'
228	1,096	33,088
232	1,169	35,239
235	1,174	35,390
234	1,173	35,511
235	1,180	35,571
236	1,178	35,511
240	1,123	33,853
250	0,840	25,322
252	0,761	23,543
255	0,790	23,814
258	0,872	25,236
262	0,919	27,703
266	1,040	31,350
268	1,136	34,344
269	1,167	35,179
270	1,171	35,300
271	1,157	34,878
274	1,082	32,517
276	1,066	32,134
279	1,108	33,400
281	1,113	33,551
283	1,076	32,436
292	0,724	21,825
295	0,690	20,800
300	0,910	27,432
302	0,925	27,884
304	0,860	25,924
308	0,710	21,403
310	0,731	22,026
315	0,933	29,632
316	0,990	29,843
317	0,977	29,451
322	0,641	19,323
324	0,595	17,936
326	0,615	18,539
328	0,662	19,956
330	0,680	20,498
335	0,508	15,513

338	0,406	12,239
340	0,383	11,545
344	0,490	14,771
346	0,569	17,152
347	0,589	17,755
348	0,590	17,785
349	0,570	17,183
355	0,299	9,013
360	0,174	5,245
365	0,112	3,376
369	0,103	3,105
371	0,112	3,376
374	0,127	3,828
375	0,128	3,858
376	0,127	3,828
380	0,093	2,803

CUADRO XVIII Espectrofotometría de la Fracción 5
Esteres "Líquidos" (Pb)

Isomerización con KOH-glicol (Concentración 6,5 %)
 Temperatura: 180 ± 0,5 °C. Tiempo: 45 minutos
 Espectrofotómetro Beckman DU Luz: Lámpara de hidrógeno
 Cubeta de cuarzo de 1,001 cm. Solvente: Etanol absoluto
 Concentración : 0,09373 g. de ésteres %o ml.

λ (m μ)	d	k'
228	1,092	11,049
232	1,160	11,737
233	1,168	11,818
234	1,175	11,889
236	1,144	11,575
240	0,965	9,764
250	0,400	4,047
252	0,319	3,228
255	0,292	2,955
258	0,313	3,167
261	0,306	3,096
262	0,306	3,096
266	0,372	3,764
268	0,406	4,108
270	0,388	3,926
274	0,304	3,076
276	0,300	3,036
281	0,297	3,005
292	0,042	0,425
295	0,025	0,253
300	0,019	0,192
302	0,017	0,172
308	0,012	0,121
310	0,010	0,101
313	0,012	0,121
315	0,013	0,132
316	0,013	0,132
322	0,007	0,071
326	0,005	0,051
340	0,003	0,030
346	0,003	0,030
348	0,003	0,030

CUADRO XIX Composición de los ésteres metílicos "Solubles" (Li)

Frac	Peso	I.I.	I.S.	P.M.	Sat	Ésteres no saturados					insaponificable	
						C ₁₄ (-2H)	C ₁₆ (-24H)	C ₁₈ (-36)	C ₂₀ (-69H)	C ₂₂ (-88H)		
1	1,69	67,7	218,5	256,8	0,64	0,06	0,99					
2	2,46	120,2	206,8	271,2			2,36	0,10				
3	3,90	152,4	191,5	292,9			0,26	3,64				
4	3,63	185,1	186,7	300,5				2,75	0,88			
5	3,20	280,4	176,5	317,9				0,17	3,03			
6	4,18	275,1	173,6	323,1					3,61	0,57		
7	2,36	303,2	165,1	339,8					0,53	1,83		
Res	2,48	228,0	150,4	373,1					0,34	1,93	0,21	
Total	23,90				0,64	0,06	3,61	6,66	8,39	4,33	0,21	
Ésteres % de ésteres "Sol."						2,70	0,25	15,24	28,11	35,42	18,23	
Ácidos % de ácidos "Solubles"						2,66	0,26	15,14	28,07	35,50	18,37	
Ácidos % de ácidos totales						0,37	0,04	2,11	3,92	4,96	2,56	

(*) I.I. del residuo clocado = 305,0
 I.I. de los ésteres del residuo,
 libre del insaponificable = 326,0
 (**) Ésteres del residuo, libres de insaponificable I.S. = 164,1
 P.M. = 341,9

Ésteres

C_{16-2,4H}
 C_{18-3,6H}
 C_{20-6,9H}
 C_{22-8,8H}

I.I.

115,8
 156,9
 275,5
 323,6

P.M.m.

268,0
 294,9
 319,7
 345,8

Distribución del
 C_{16-2,4H}

C_{16-2H}
 13,57
 13,48
 1,88

C_{16-6H}
 1,67
 1,66
 0,23

CUADRO XX Composición de los ésteres metílicos "Líquidos" (Pb)

.Frac.	Peso	I.I.	I.S.	P.M.m.	Esteres saturad.				Esteres no saturados			
					C ₁₄	C ₁₆	C _{14-2H}	C _{16-2H}	C _{18-2,5H}	C _{20-4,8H}	C _{22-7,5H}	
1	2,58	31,5	224,7	249,7	1,28	0,50	0,51	0,29				
2	3,99	73,6	211,0	265,8	0,14	0,78	0,26	2,81				
3	7,42	79,5	207,9	269,8		1,13		5,97	0,32			
4	10,42	91,5	195,1	287,5		1,32		1,78	7,32			
5	12,12	108,2	189,1	296,6					11,82	0,30		
6	12,79	110,8	189,0	296,8					12,35	0,44		
7	9,06	119,3	188,1	298,2					8,19	0,87		
8	5,61	159,3	175,6	319,4					0,57	5,04		
9	4,42	147,0	172,1	325,9						3,89	0,953	
10	2,76	229,5	164,6	340,8						0,71	2,05	
Red.	2,17	166,3	139,5	402,2						0,33	1,84	
Total	73,34											
Esteres % de ésteres "Líquidos"					1,42	3,73	0,77	10,85	40,57	11,58	4,42	
Acidos % de ácidos "Líquidos"					1,93	5,09	1,05	14,79	55,32	15,79	6,03	
Acidos % de ácidos totales					1,91	5,07	1,04	14,72	55,33	15,86	6,07	
					1,00	2,65	0,54	7,71	28,97	8,30	3,18	

(*) Indices corregidos :

II= 266,7 ; IS = 163,6 ; Pmm = 342,9

Esteres
C_{18-2,5H}
C_{20-4,8H}
C_{22-7,5H}

I.I.
107,2
190,0
274,5

P.M.m.
296,0
321,7
347,1

CUADRO XXI Composición de los ésteres metílicos "sólidos" (Pb)

Nro.	Peso	I.I.	I.S.	Vol.	Esteres saturados				Esteres no saturados				Inseparable cable	
					C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C _{16-2H}	C _{18-2H}	C _{20-2H}			
1	2,48	1,91	219,9	255,1	1,28	1,15				0,05				
2	4,42	2,23	210,8	266,1	0,61	3,71				0,10				
3	5,14	2,07	207,5	270,3	0,01	5,02				0,11				
4	8,05	2,07	207,4	270,8		8,52	0,14			0,19				
5	9,12	3,66	204,6	274,1		7,50	1,26			0,31	0,05			
6	12,12	7,18	200,1	280,4		6,94	4,23			0,59	0,36			
7	3,28	15,84	190,5	294,5		0,35	2,33			0,08	0,52			
8	5,04	13,02	187,5	299,2			4,15			0,12		0,02		
Res.	2,98	53,12	170,3	322,2(*)			0,14			0,85		0,27	1,65	0,07
Total	53,43					1,90	33,19	12,25	0,97	1,43	1,95	1,67	1,67	0,07
Esteres % de ésteres "sólidos"						3,56	62,20	22,96	1,82	2,68	3,65	3,13		
Acidos % de ácidos "sólidos"						3,53	62,11	23,03	1,83	2,67	3,67	3,16		
Acidos % de ácidos totales						1,19	20,92	7,76	0,62	0,90	1,24	1,06		

(*) Corregido del inseparable

Capítulo V

CALCULOS

Se tuvieron en cuenta los trabajos de H. Brenner (1), basados a su vez en los de Hiltich (3), Taverna (2), Charney (5) y (6), Van Rensburg-Rapson-Schwartz (7) y Van Rensburg-Rapson-Schwartz-Stoy (8).

En las fracciones constituidas por ácidos con un número grande de dobles ligaduras, se define el índice de yodo de los ácidos co-

mo $\frac{127 \times 2}{PM} \times a$, por lo cual se define la:

"Índice de yodo" a : es el número de dobles ligaduras por mol de éster.

Fórmulas:

Se sabe que en un ácido monoetiléico

$$/1/ \quad \frac{127}{100} = \frac{27 \times 2}{PM}$$

127 Peso atómico del yodo; II Índice de yodo; PM Peso Molecular.

pues por cada doble enlace entran dos átomos de yodo. En general, cuando el ácido presenta más de un doble enlace, si a es el número de dobles ligaduras, siendo $127 \times 2 \times 100 = 25.400$; resulta:

$$/2/ \quad II = \frac{25.400}{PM} a$$

que también permite calcular a o PM conociendo los demás factores.

También es inmediato que:



/3/

$$P_m = P_{m_{sat}} - 2a$$

por ser el peso atómico del hidrógeno 1 y corresponder dos hidrógenos menos por cada doble enlace. De /2/ y /3/ resulta:

/4/

$$II = \frac{25.400 \times a}{P_{m_{sat}} + 2a}$$

de donde:

/5/

$$a = \frac{P_{m_{sat}}}{2 + \frac{25.400}{II}}$$

Haciendo uso de la no saturación promedio, se representa la no saturación por el número de átomos de hidrógeno que le faltaría al ácido o al éster para ser saturados, dicho número es $2a$.

Métodos de cálculo:

La columna de destilación utilizada permite obtener fracciones constituidas exclusivamente por ésteres de dos series contiguas respecto del número de su número de átomos de carbono (C_{14} ; C_{16} etc.) saturados y no saturados. El índice de saponificación nos permite calcular el Peso Molecular Medio de cada fracción (P_{m}) y éste nos permite suponer (lo cual se comprueba luego), cuales son las dos series de ésteres que constituyen la fracción.

El cálculo de la saturación en que se encuentra cada éster y las no saturaciones respectivas, exigen como se comprende un planteamiento matemático, para el cual existen varios procedimientos y fué aprovechado en cada caso particular el método que parecía más conveniente.

En estos métodos se hacen dos suposiciones que están perfectamente comprobadas:

- a) La no presencia de ácidos con un número impar de átomos de carbono
- b) La continuidad de la serie de número par de átomos de carbono.

Método de Lovern: Supone una tercera hipótesis

c) Constancia de la no saturación para cada grupo de ácidos a lo largo de las fracciones. Esta hipótesis concuerda casi siempre con la realidad pero no es estricta y en ciertos casos no puede aplicarse.

Con este método puede calcularse la no saturación de una fracción en función de otro grupo de no saturación conocida.

Método de Van Rensburg-Rapson-Schwartz: Consiste en un método gráfico que permite calcular las no saturaciones promedio que es donde reside la mayor dificultad de los cálculos.

Representan Índices de Iodo en abscisas y Pesos Moleculares en ordenadas, por lo tanto la representación para cada serie de ésteres de igual número de átomos de carbono resulta una recta, sea por ejemplo para C_{18} , luego se representa n los puntos correspondientes a dos fracciones de destilación vecinas de manera que los puntos representativos de los pesos moleculares caigan a un lado y otro de la recta para C_{18} y uniéndolos, en la intersección con la recta correspondiente al C_{18} , quedan fijados los índices del grupo de ésteres considerado.

Este método no es aplicable en todos los casos aún cuando siempre los valores hallados difieren muy poco de los calculados de otra manera.

Método de Charnley: Van Rensburg etc. (8), se basaron en este método para detallar los procedimientos matemáticos adecuados para la resolución de fracciones compuestas por ésteres poli-no saturados, monoetilénicos y saturados mezclados.

Las fracciones se resuelven por pares, calculando primero las fracciones molares (II), de los componentes de acuerdo con el siguiente sistema de ecuaciones:

$$/6/ \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{E_f} = \Pi_1 + \Pi_2 \\ 1 + \frac{2 I_f}{25400} = F_1 \Pi_1 + F_2 \Pi_2 \end{array} \right.$$

E_f Peso molecular de la fracción; Π Fracciones molares (v.gr. C_{18} y C_{20}); F Peso molecular de los ésteres saturados; I_f Índice de Iodo de la fracción.

Halladas las fracciones molares Π para dos fracciones, se calcula la no saturación, la misma para ambas fracciones, con el siguiente sistema:

$$/7/ \quad \left\{ \begin{array}{l} F_1 \Pi_1 + F_2 \Pi_2 - 1 = 2a_1 \Pi_1 + 2a_2 \Pi_2 \\ F_1 \Pi_1' + F_2 \Pi_2' - 1 = 2a_1 \Pi_1' + 2a_2 \Pi_2' \end{array} \right.$$

Π_1 y Π_2 fracciones molares de los componentes de una fracción; Π_1' y Π_2' fracciones molares de los mismos componentes pero de la otra fracción; a_1 y a_2 no saturaciones respectivas (Inógnitas).

Método aplicado a la resolución de sistemas de 2 ácidos saturados y 2 monometilénicos: Se aplica a las fracciones de I.I. bajo, que se presentan comunmente en los ácidos "Sólidos" y en las primeras porciones de destilación de los ésteres "Líquidos"(Pb). Se supone que el peso molecular de los ésteres saturados es igual al peso molecular medio de toda la fracción. Se aplica un sistema de ecuaciones del tipo:

$$/8/ \quad \left\{ \begin{array}{l} x + y + z = P \\ \frac{x}{PM_s} + \frac{y}{PM_1} + \frac{z}{PM_2} = \frac{P}{PM_f} \\ I_1 y + I_2 z = P I_f \end{array} \right.$$

\underline{x} peso de los ésteres saturados ; \underline{y} peso de uno de los ésteres no saturados ; \underline{z} peso del otro éster no saturado ; \underline{P} peso de la fracción ; \underline{PM}_s peso molecular de los saturados ; \underline{PM}_f peso molecular de la fracción ; ($\underline{PM}_s = \underline{PM}_f$) ; \underline{PM}_1 y \underline{PM}_2 pesos moleculares de los ésteres no saturados correspondientes ; \underline{I}_1 y \underline{I}_2 índices de iodo de los ésteres no saturados correspondientes ; \underline{I}_f índice de iodo de la fracción.

Los ésteres saturados se resuelven con el siguiente sistema:

$$/9/ \quad \left\{ \begin{array}{l} u + v = x \\ \frac{u}{PM_3} + \frac{v}{PM_4} = \frac{x}{PM_f} \end{array} \right.$$

\underline{u} y \underline{v} son los pesos de los respectivos ésteres saturados ; \underline{PM}_3 y \underline{PM}_4 son los pesos moleculares de dichos ésteres.

Se emplea también una fórmula deducida por Charnley:

$$/10/ \quad \frac{I_f}{25400} = \Pi_1 a_1 + \Pi_2 a_2$$

Otra fórmula que se emplea y cuya deducción es inmediata es:

$$\Pi \times PM \times P = z$$

$\underline{\Pi}$ fracción molar ; \underline{PM} peso molecular ; \underline{P} peso de la fracción ; \underline{z} peso de éster contenido en la fracción.

CALCULO DE LAS FRACCIONES DE ESTERES "SOLUBLES" (Li)

De los pesos moleculares que figuran en el cuadro XIX se deduce en primera aproximación que:

F_1 estará constituida por C_{14} y C_{16}
 F_2 y F_3 estarán constituidas por C_{16} y C_{18}
 F_4 y F_5 " " " C_{18} y C_{20}
 F_6 , F_7 y Residuo " " " C_{20} y C_{22}

En base a estos datos y aplicando la ecuación /6/ se calcularon las fracciones molares para cada una de las fracciones de destilación.

CUADRO AXII FRACCIONES MOLARES DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION

Fracciones de destilación	Fracciones molares
F_1	$\Pi_{14} = 0,00170103,$ $\Pi_{16} = 0,00219306$
F_2	$\Pi_{16} = 0,0035487$ $\Pi_{18} = 0,000138617$
F_3	$\Pi_{16} = 0,000253298$ $\Pi_{18} = 0,00316083$
F_4	$\Pi_{18} = 1,8366$ (fijado) $\Pi_{20} = 3,3862$
F_5	$\Pi_{18} = 1,854$ $\Pi_{20} = 3,6079$
F_6	$\Pi_{20} = 0,002698634$ $\Pi_{22} = 0,000396383$
F_7	$\Pi_{20} = 0,000700384$ $\Pi_{22} = 0,0022 42522$
Residuo	$\Pi_{20} = 0,000467236$ $\Pi_{22} = 0,002457595$

La no saturación (a') de las fracciones F_1 ; F_2 y F_3 , se determinó GRÁFICAMENTE para la serie de ácidos en C_{16} para F_1 y F_3 ; y C_{18} para F_2 y con esos datos se calculó, aplicando la ecuación /10/ la no saturación de las series en C_{14} y C_{18} .

Luego se resolvieron las fracciones F_6 y F_7 aplicando el método analítico empleando las ecuaciones /7/, calculando a para C_{20} y C_{22} .

La no saturación de F_4 fué resuelta fijando la no saturación en C_{20} hallada para F_6 y F_7 ($a = 3,3869$) y aplicando la ecuación /10/.

La no saturación de F_5 se halló fijando la no saturación del C_{18} hallada mediante el método gráfico ($a = 1,8640$) y aplicando la ecuación /10/.

La no saturación para los ésteres de C_{20} del residuo fué fijada en 3,3869 es decir la determinada para F_6 y F_7 . Con ese valor se calculó mediante la ecuación /10/ la no saturación para C_{22} que resultó ser $a = 4,2421$.

Para calcular la cantidad en gramos de cada éster correspondiente a cada fracción se aplicó la fórmula /11/.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

F_1	[$C_{14} - 0,174H$	[$a = 0,0868$	$2a = 0,174$
		$C_{16} - 2,296H$	[$a = 1,148$	$2a = 2,296$

	[$PM = 242,4 - 0,17 = 242,23$
	[$I = \frac{0,0868 \times 25.400}{242,23} = 9,10$
	[$1,69 \times 0,00170108 \times 242,23 = 0,70 \text{ gramos}$

	[$PM = 270,4 - 2,30 = 268,1$
	[$I = \frac{29.159,20}{268,10} = 108,8$
	[$268,104 \times 0,00219306 \times 1,69 = 0,99 \text{ gramos}$

Analogamente:

$$\begin{array}{l}
 F_2 \\
 F_3 \\
 F_4 \\
 F_5
 \end{array}
 \left[\begin{array}{l}
 C_{16} - 2,5212H \\
 C_{18} - 3,728H \\
 \\
 C_{16} - 2,296H \\
 C_{18} - 3,6124H \\
 \\
 C_{18} - 3,6732H \\
 C_{20} - 6,7738^H \\
 \\
 C_{18} - 3,7280^H \\
 C_{20} - 7,2158H
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 a = 1,2606 \\
 PM = 267,88 \\
 I = 119,5 \\
 \\
 a = 1,864 \\
 PM = 294,77 \\
 I = 160,6 \\
 \\
 a = 1,148 \\
 PM = 268,1 \\
 I = 108,8 \\
 \\
 a = 1,8062 \\
 PM = 294,89 \\
 I = 155,6 \\
 \\
 a = 1,8366 \\
 PM = 294,83 \\
 I = 158,2 \\
 \\
 a = 3,3869 \\
 PM = 319,83 \\
 I = 269,0 \\
 \\
 a = 1,8640 \\
 PM = 294,77 \\
 I = 160,6 \\
 \\
 a = 3,6079 \\
 PM = 319,38 \\
 I = 286,9
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 2a = 2,5212 \\
 \\
 2a = 3,728 \\
 \\
 2a = 2,296 \\
 \\
 2a = 3,6124 \\
 \\
 2a = 3,6732 \\
 \\
 2a = 6,7738 \\
 \\
 2a = 3,7280 \\
 \\
 2a = 7,2158
 \end{array}$$

$$F_6 \left[\begin{array}{l} C_{20} - 6,7738H \\ C_{22} - 8,5304H \end{array} \right. \left[\begin{array}{l} a = 3,38691 \\ PM = 319,97 \\ I = 268,9 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2a = 6,7738 \\ \\ \\ \end{array} \left[\begin{array}{l} a = 4,2652 \\ PM = 346,07 \\ I = 313,0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2a = 8,5304 \\ \\ \\ \end{array}$$

Con los mismos valores de a obtenidos para F_6 y por consiguiente los mismos valores de PM (pues se consideran ésteres de igual número de carbonos) y del índice de yodo I; se calculó los gramos correspondientes a C_{20} y C_{22} para F_7 .

$$\text{Residuo} \left[\begin{array}{l} C_{20} - 6,7738H \\ C_{22} - 9,1704H \end{array} \right. \left[\begin{array}{l} a = 3,3869 \\ PM = 319,83 \\ I = 269,0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2a = 6,7738 \\ \\ \\ \end{array} \left[\begin{array}{l} a = 4,5785 \\ PM = 345,44 \\ I = 336,7 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2a = 9,1704 \\ \\ \\ \end{array}$$

CALCULO DE LAS FRACCIONES DE ESTERES "LIQUIDOS" (Fb)

De acuerdo con los pesos moleculares de los ésteres que figuran en el CUADRO XX se deduce aproximadamente que :

F_1 y F_2	estarán constituidas por	C_{14}	y	C_{16}
F_3 y F_4	" "	C_{16}	y	C_{18}
F_5 , F_6 , F_7 y F_8	" "	C_{18}	y	C_{20}
F_9 , F_{10} y Residuo	" "	C_{20}	y	C_{22}

Las fracciones F_1 y F_2 fueron resueltas aplicando el sistema de ecuaciones /8/, con el cual se calculan: ésteres saturados, miristoleato, y palmitoleato de metilo. Los saturados luego se resuelven para miristato y palmitato de metilo en base a la ecuación /9/.

Para las demás fracciones de destilación se calcularon las fracciones molares II aplicando el sistema ya conocido /6/.

A continuación se determinó la no saturación a de la serie de ésteres en C_{18} por el método gráfico utilizando las fracciones F_4 y F_5 , se obtiene así el valor de $a_{18} = 1,2494$. En base a éste valor y aplicando las ecuaciones correspondientes /10/ se calcularon las no saturaciones de los ésteres en C_{16} y C_{20} . Se obtienen luego utilizando la ecuación /11/ los pesos en gramos de cada éster en las diversas fracciones.

Para las fracciones F_3 y F_4 constituidas por C_{16} y C_{18} , el C_{16} se distribuyó entre palmitato y palmitoleato de metilo, ecuación /9/. Análogamente se procedió con F_5 , F_6 , F_7 y F_8 .

Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$\begin{array}{l}
 F_3 \\
 F_4
 \end{array}
 \left[\begin{array}{l}
 C_{16} - 1,6556H \\
 C_{18} - 2,4988H \\
 C_{16} - 1,1535H \\
 C_{18} - 2,4988H
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 a = 0,32778 \\
 PM = 268,75 \\
 II = 78,23 \\
 a = 1,2494 \\
 PM = 295,0 \\
 II = 107,21 \\
 a = 0,57677 \\
 PM = 269,25 \\
 I = 54,41 \\
 \text{Igual para } F_3, F_4, F_5, F_6, F_7, F_8
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 2a = 1,6556 \\
 2a = 2,4988 \\
 2a = 1,1535
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 F_5 \\
 F_6 \\
 F_7 \\
 F_8
 \end{array}
 \left[\begin{array}{l}
 C_{20} - 3,7540H \\
 C_{20} - 5,4506H \\
 C_{20} - 5,9840H \\
 C_{20} - 4,1936H
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 a = 1,8770 \\
 PM = 322,75 \\
 I = 147,72 \\
 a = 2,72532 \\
 PM = 321,05 \\
 I = 215,61 \\
 a = 2,992 \\
 PM = 320,52 \\
 I = 237,10 \\
 a = 2,0968 \\
 PM = 322,31 \\
 I = 165,24
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 2a = 3,7540 \\
 2a = 5,4506 \\
 2a = 5,9840 \\
 2a = 4,1936
 \end{array} \right.$$

Las no saturaciones de las fracciones F_9 y F_{10} se resolvieron conjuntamente aplicando la ecuación /7/. Ello permitió obtener los siguientes valores:

$$\begin{array}{l}
 F_9 \\
 F_{10}
 \end{array}
 \left[\begin{array}{l}
 C_{20} - 3,33384H \\
 C_{22} - 7,2132H
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 a = 1,6669 \\
 PM = 323,17 \\
 I = 131,01 \\
 a = 3,6066 \\
 PM = 347,39 \\
 I = 263,70
 \end{array} \right.
 \left[\begin{array}{l}
 2a = 3,3338 \\
 2a = 7,2132
 \end{array} \right.$$

La no saturación del residuo se resolvió aplicando la ecuación /7/ para las fracciones F_9 y Residuo conjuntamente. Se pudieron obtener así los valores de a anotados a continuación.

$$a_{20} = 1,6196$$

$$a_{22} = 3,9539$$

Con ellos se calcularon las características de los ésteres:

$$\text{Residuo} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20} - 3,2392\text{H} \\ \text{C}_{22} - 7,9078\text{H} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} a = 1,6196 \\ \text{PM} = 323,26 \\ \text{I} = 127,26 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2a = 3,2392 \\ \\ \\ \\ 2a = 7,9078 \end{array}$$

CALCULO DE LAS FRACCIONES DE ESTERES "SOLIDOS" (Pb)

Sólo se consideran presentes ácidos saturados y monoetilénicos debido a que el bajo índice de iodo de las fracciones así parece ponerlo de manifiesto.

Se considera ausente al miristoleico en base a que según asevera Hilditch, su sal de plomo es muy soluble y por consiguiente pasa totalmente a la fracción "Líquidos" (Pb).

Las fracciones F_1 , F_2 y F_3 se resolvieron aplicando el sistema de ecuaciones /8/ considerándolas constituida s por C_{14} , C_{16} , $C_{16} - 2H$ exclusivamente.

Por ejemplo para F_1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} x - y - z = 2,58 \\ 109,6y - 94,6z = 2,58 \times 31,5 \\ \frac{x}{249,7} - \frac{y}{240,4} - \frac{z}{268,4} = \frac{2,48}{249,7} \end{array} \right.$$

Donde: $x = C_{14}$; $y = C_{16}$; $z = C_{16} - 2H$

A las fracciones F_4 , F_5 , F_6 , se les aplicó el sistema /8/ considerándolas constituidas de acuerdo con el peso molecular por C_{16} , C_{18} , $C_{16} - 2H$ y $C_{18} - 2H$.

Para resolverlas se consideró con Van Rensburg etc. que los ésteres saturados tenían un PM igual al de la fracción (Ecuaciones /8/ y /9/).

Con F_8 y Residuo se hacen dos interpretaciones: En la primera se supone la existencia de C_{18} , $C_{18} - 2H$, C_{20} , $C_{20} - 2H$ y en la segunda, la existencia de C_{18} , $C_{18} - 2H$ y $C_{20} - 2H$. La segunda interpretación de valores negativos es decir debe aceptarse la existencia de C_{20} saturado (ver CUADRO XXI). Este ensayo obedece a que la literatura sólo indica trazas o ausencia completa de araquídico. De cualquier manera la cantidad hallada es sumamente pequeña.

C o n c l u s i o n e s

1.- Se estudió la composición en ácidos grasos del depósito mesentérico del *Leporinus affinis* (Günther), de nombre vernáculo "boga".

2.- El contenido graso mesentérico osciló entre 3,42 % y 2,24 %. Los índices de iodo y saponificación arrojan los valores de 93,5 y 196,1 respectivamente. Se determinaron a su vez las otras constantes físicas y químicas.

3.- La destilación fraccionada, a vacío, de los ésteres metílicos de los ácidos "Solubles"(Li) , "Líquidos"(Pb) y "Sólidos"(Pb), permitió llegar a calcular la composición en ácidos grasos de dicha grasa.

Componentes "mayores" son los ácidos palmítico, hexadecenoico, ácidos no saturados en $C_{18} - 2,6H$ y en $C_{20} - 5,6H$.

Componentes "menores" son : los ácidos mirístico, esteárico, araquídico, tetradecenoico, hexadecatrienoico y no saturados en $C_{22} - 8,9H$.

4.- La aplicación cualitativa del método espectrofotométrico de absorción en el ultravioletado para las diversas fracciones de ésteres polinsaturados ("Solubles" de litio), permitió señalar máximos atribuibles a ácidos di , tri , tetra , penta y hexaetilénicos.

5.- Las fracciones con ácidos de 14 y 16 átomos de carbono, presentaron máximos a 233 μ , 268 μ y 315 μ que adquirieron valores mayores al aparecer la serie en C_{18} . Junto con la presencia de los ácidos con 20 átomos de carbono, surgieron máximos a 346 μ que acompañaron a los anteriores. En las últimas fracciones aparecieron ácidos en C_{22} y junto con ellos la curva presentó máximos a 374 μ (zona hexaetilénica)

6.- Se aplicó también la técnica espectrofotométrica para el estudio de los ácidos polietilénicos ("Solubles" de litio), empleando concentraciones de glicol \rightarrow KOH del 21 % durante un período de isomerización de 15 minutos.

7.- Los ésteres "Líquidos" de plomo fueron estudiados también espectrofotométricamente en el ultravioletado.

Agradecimiento

En primer lugar, llegue mi agradecimiento al Dr. Rodolfo Brenner, sin cuya autorizada dirección el presente trabajo no hubiera podido realizarse. Agradezco del mismo modo su ayuda, prestada a diario en la realización práctica y su carácter amable que hizo aún más agradable la tarea.

A mi distinguido profesor, Dr. Pedro Cattáneo, investigador ejemplar, por su sabia colaboración en la destilación de los ésteres metílicos.

Al Profesor A. Nani, que realizó la clasificación de los ejemplares estudiados. Al Profesor F. Gnieri que estudió las características biológicas de los mismos. Al Dr. D. Bassi, que facilitó los estudios espectrofotométricos. Y a todos los que con su desinteresado esfuerzo contribuyeron en la labor realizada.-

Lomas de Zamora; Julio de 1954.-

B I B L I O G R A F I A

- (1) BRENNER RODOLFO R. "Composición química de la grasa de depósito del "Sábalo" .- Anales de la Asociación Química Argentina, partes 1 , 2 y 3 .- 1952- 41, 61-74 ; 41, 177-193 ; 41, 265-271
- (2) LOVERN J. A. "The composition of the depot fats of aquatic animals" Food Investigation, Sp. Rep. N° 51 -1942-
- (3) HILDITH T. P. "The Chemical Constitution of Natural Fats" John Wiley & Sons Inc. N.Y. -1944-
- (4) A.O.C.S. Official and tentative Methods of the American Oil Chemists' Society -1950-
- (5) CHARNLEY F. "Calculations in the Investigation of Oils and Fats with Special reference to Fish Oils" Part I. Contr. Canad. Biol. Fish, 8 (35) (Series C, Ind. N°23), 509 -1934 a -
- (6) CHARNLEY F. "Calculations in the Investigation of Oils and Fats with Special reference to Fish Oils". Part II . J. Biol. Bd. Can. 2 (3), -1936-
- (7) VAN RENSBURG, RAPSON Y SCHWARTZ "South African Fish product. Part XVII. The component acids of the liver oil of the stock fish (Merluccius capensis, Cart.) J. Soc. Chem. Ind. (T), 64 , 140-143 -1945-
- (8) VAN RENSBURG, RAPSON, SCHWARTZ Y SFOY "Computation forms relating to the component acid analysis of Marine Animal Oils by ester fractionation method" J. Am. Oils Chem's Soc. 24, 84-88 -1947-
- (9) TSUJIMOTO M. "A new method for the separation of the highly unsaturated Fatty acids in Fish Oils" J. Soc. Chem. Ind. Japan, 23 , 1007-1010 -1920-
- (10) TSUJIMOTO M. y KIMURA K. "On the preparation of the highly unsaturated acids of Fish Oils" J. Soc. Chem. Ind. Japan 26, 891 -1923-
- (11) "Report of the Spectroscopy Committee" Nov. 15 - 1948 . J. Am. Oil Chemists' Soc. 26, 399-404 -1949-

FOFNA

- (12) "Report of the Spectroscopy Committee" J. Am. Oil Chemists' Soc. 28, 331-335 -1951-
- (13) BRICE B. A. and SWAIN M. L. J. Am. Oil Chem. Soc. 26, 272-278 -1949-
- (14) NICHOLS, RICHARD SCHNEIDER y HERB J. Am. Oil Chem. Soc. 27, 329-336 -1950-
- (15) BRICE B. A., SWAIN M. L., HERB S.F., NICHOLS P. L. y RICHARD SCHNEIDER R.F. J. Am. Oil Chem. Soc. 29, 279-287 -1952-
- (16) HERB S. F. y RICHARD SCHNEIDER R. F. J. Am. Oil Chem. Soc. 29, 456-461 -1952-
- (17) HERB S. F. y RICHARD SCHNEIDER R. F. Am. Chem. 25, 953 -1953-
- (18) ROYER J. A. Biochem. J. 26, 1973 -1952-
- (19) TSUCHIYA T. y SUDO A. "Highly unsaturated fatty acids of Herring Oil" Repts. Govt. Chem. Ind. Research Int. Tokyo, 45, 191-194 -1951-
- (20) PRINCE O. S. y LUNDHAG W. O. "Studies of the Spectral Characteristics of Alkali-isomerized autoxidized Fatty Acids" J. Am. Oil Chem's Soc., 22, 313-317 -1951-
- (21) R.R. BRENNER, A. SAN MARTIN y P. CATTANEO An. Asoc. Quím. Arg. (En prensa)

