

Tesis de Posgrado

Hidrogenación de un aceite de pescado (Sábalo) : Variación de sus propiedades físicas y químicas

Waisgluss, Fernando

1954

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

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

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

Cita tipo APA:

Waisgluss, Fernando. (1954). Hidrogenación de un aceite de pescado (Sábalo) : Variación de sus propiedades físicas y químicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0793_Waisgluss.pdf

Cita tipo Chicago:

Waisgluss, Fernando. "Hidrogenación de un aceite de pescado (Sábalo) : Variación de sus propiedades físicas y químicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0793_Waisgluss.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---oOo---

FERNANDA

HIDROGENACION DE UN ACEITE DE PESCADO ("SABALO")
VARIACION DE SUS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

---oOo---

TESIS: 793

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS.- ORIENTA
CION ANALITICA

FERNANDO WAISGLUSS

1954

---oOo---

HIDROGENACION DE UN ACEITE DE PESCADO ("SABALO").-VARIACION DE SUS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.-

RESUMEN DE TESIS

FERNANDO WAISGLUSS.-

En el presente trabajo, se ha estudiado un aceite industrial de "sábalo" (*Prochilodus Lineatus*), con el objeto de observar la variación de las propiedades físicas y químicas, a lo largo del proceso de hidrogenación.-

La hidrogenación puede efectuarse: no selectiva o selectivamente.-En el caso de la hidrogenación no selectiva, son de interés los productos finales de la reacción, mientras que en la selectiva, se tiende a la disminución gradual y progresiva del número de dobles ligaduras, con la concurrente formación de ácidos iso-oleicos.- En ambos casos, se obtiene una amplia gama de productos intermedios, influenciados por la serie de factores que afectan el curso del proceso de hidrogenación, a saber: a) Relación de la Estructura del Glicérido; b) De la Posición en la Molécula del Glicérido, de los Ácidos Grasos no Saturados; c) Formación de Ácidos Isoméricos (de posición y cis-trans); d) De la Posición de las Dobles Ligaduras (grupos metilénicos activos o grupos conjugados); e) De la Velocidad de Reacción (influencia del catalizador).-

La selectividad (y la concurrente formación de ácidos iso-oleicos), es favorecida por: presión de hidrógeno baja, regular agitación, alta temperatura y alta concentración del catalizador.-

Es de hacer notar, que debido a la naturaleza altamente no saturada de las grasas de peces, presentan un problema distintivo en la hidrogenación.- Los ácidos grasos de alto peso molecular adicionan hidrógeno, menos fácilmente que los ácidos de C_{16} y C_{18} .-

Para el estudio efectuado, la parte experimental fue considerada en tres encuadramientos:

a) Purificación y Determinación de las Características Físicas y Químicas del Aceite Original.-

Res. de Tesis: 793

FOEN-BA.

Este aceite industrial de "sábalo", obtenido por tratamiento con vapor del pescado total, y luego separado del material proteico por decantación y centrifugación, posee una acidez de 1,18% (en oleico), valor que resulta elevado para proceder a la hidrogenación, por lo que fue refinado por la técnica de B.C.BAILEY, con tratamiento con solución de HONa a 20^o-24^oC, y extracción de los jabones formados, por decantación, con solución de ClNa.-Luego del lavado con agua caliente, la adición de tierra adsorbente (FILTROL), facilita la remoción de la humedad y de las partículas de humedad coloidalmente dispersadas.-La acidez final fue de 0,36% (en oleico).-

● Otras características determinadas en el aceite original, fueron:

Indice de Refracción (60^oC): 1,4600.-

Indice de Iodo (Hanus) (A.O.A.C.): 93,2.-

Indice de Saponificación (A.O.A.C.): 198,4.-

Punto de Fusión(A.O.C.S.):26,0^oC.-

Acidos Saturados (Mét. de Bertram, modificado por Cattáneo): 35,48%.-

Punto de Fusión de los Acidos Saturados: 48,0^oC.-

Indice de Saponificación de los Acidos Saturados: 216,9 .-

Peso Molecular Medio de los Acidos Saturados: 258,7

● b) Hidrogenación:

Se adoptaron las siguientes condiciones de trabajo:

Cantidad de grasa Refinada, a Hidrogenar: 1 Kilogramo.-

Temperatura: 182^o-184^oC.-

Presión de Hidrógeno: 1 atmósfera.-

Número de Revoluciones: 560 revoluciones/minuto .-

Catalizador:2% en Niquel.- Se empleó catalizador Rufert, en escamas.-

Se hidrogenó en una autoclave, de doble pared, de cierre hermético, con circulación de aceite como agente de calentamiento.-Durante el calentamiento, se evitó el contacto del material con el oxígeno del aire, y las muestras periódicamente obtenidas, fueron enfriadas en atmósfera de nitrógeno.-

P. O. F. H. A.

c) Propiedades Físicas y Químicas de las Fracciones Separadas en la Hidrogenación

Las diversas fracciones obtenidas en la hidrogenación, luego de separado el catalizador por filtración en caliente, con FILTEROL, fueron estudiadas, determinándose: acidez, índice de refracción, punto de fusión, índice de iodo e índice de saponificación de las fracciones hidrogenadas y: porcentaje, índice de saponificación, punto de fusión y peso molecular medio de los ácidos saturados obtenidos por el Método de Bertram modificado.- En base a los resultados obtenidos, se confeccionaron una serie de gráficos, que permiten tener una imagen visual de la secuencia de la hidrogenación.-

Se estudió en que forma se producía al disminución de la no saturación del aceite, observándose que la fijación del hidrógeno, es mayor al principio que al final del proceso.-

Durante la hidrogenación el punto de fusión asciende progresivamente, llegando desde 26,0°C (de la muestra original) a 56,3°C (en la muestra final, con un índice de iodo de 18,23).- Este último punto de fusión es inferior al obtenido con aceites de girasol o algodón, llevados al mismo índice de iodo.-

La grasa hidrogenada adopta un característico olor, totalmente distinto del producto original, y se decolora casi completamente.-

La cantidad de ácidos saturados formados expresados en función del tiempo de hidrogenación, se realiza a lo largo de una curva de mayor pendiente al principio que al final y sus pesos moleculares medios ascienden progresivamente.- A su vez ambas variables: ácidos saturados y pesos moleculares medios de los mismos, están ligados por una función de tipo lineal.-

Para estudiar la selectividad del proceso, se aplicó el método de Williams, modificándolo en ciertos detalles (para adaptarlo a los aceites de peces), y determinando teóricamente la recta límite de una hidrogenación selectiva.-

[Handwritten signature]

---0000000---

[Handwritten signature]

BAJO LA DIRECCION DEL DR.RODOLFO R. BRENNER .-

FCFMA

A MIS
PADRES, ESPOSA, HERMANOS,
CON INFINITO CARÍO .-

AGRADECIMIENTO

Reporta al espíritu inmensa satisfacción, poder regir, aunque tan solo sea en el limitado alcance de unas pocas palabras, el merecido tributo y la más profunda gratitud, hacia aquellos hombres, que en colaboración con nuestro destino, van jalonando nuestras vidas, demarcando sus rumbos, inculcándonos su saber que la experiencia acrecienta, y abriendo esperanzadas luces, en el porvenir venturoso.-

Y, para quien, además añade su personal labor, su mesurado consejo, su preocupación y constante dedicación, van entregados mi reconocer y el más amplio de los agradecimientos.-Sea pues, para el Dr.Rodolfo R. Brenner, sin cuyo concurso, no hubiera sido factible la realización del presente trabajo.-

Quiero asimismo, hacerlo llegar al Dr.Jorge F.Fughman, por haberme facilitado el aparato empleado, como así también, a todas aquellas personas que directa o indirectamente han facilitado mi labor .-

BUENOS AIRES, agosto 1954.-

INDICE.-

	<u>Página</u>
INTRODUCCION.....	1
<u>CAPITULO I.-</u>	
CONSIDERACIONES SOBRE EL PROCESO DE HIDROGENACION.....	3
Hidrógeno.....	3
Agitación.....	3
Catalizador.....	3
MECANISMOS DE HIDROGENACION.....	4
INFLUENCIA DE VARIOS FACTORES SOBRE EL CURSO DE LA REACCION.....	4
a)Relación de la Estructura del Glicérido a la Hidrogenación.....	4
b)De la Posición en la Molécula del Glicérido, de los Ácidos Grasos no Saturados.....	6
c)Formación de Ácidos Isoméricos.....	6
d)De la Posición de las Dobles Ligaduras.....	9
e)De la Velocidad de la Reacción.....	9
CONDICIONES QUE FAVORECEN LA SELECTIVIDAD.....	10
CARACTERISTICAS DE LAS GRASAS DE PECES.....	10
EFFECTOS DE LA HIDROGENACION SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LOS ACEITES.....	11
<u>CAPITULO II.-</u>	
DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.....	13
a)PURIFICACION Y DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE ORIGINAL.....	13
b)HIDROGENACION.....	15
c)PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LAS FRACCIONES SEPARADAS EN LA HIDROGENACION.....	16
Cuadro de Valores Experimentales.....	17
Variación de la no Saturación.....	18
Formación de Ácidos Saturados y Variación del Punto de Fusión.....	21
Selectividad.....	27
<u>CAPITULO III.-</u>	
PARTE EXPERIMENTAL.....	33
a)PURIFICACION Y DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE ORIGINAL.....	33
1)Refinación del Aceite.....	33
2)Constantes Físicas y Químicas.....	33
3)Ácidos Saturados.....	34
b)HIDROGENACION.-	
Descripción del Aparato Empleado.....	36
Detalles del Proceso.....	38
c)PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LAS FRACCIONES SEPARADAS EN LA HIDROGENACION.....	40
1) Purificac. de las Fracciones Hidrogenadas.....	40
2)Constantes de las Fracciones Hidrogenadas.....	40
3)Cálculo del Consumo de Hidrógeno.....	40
4)Cálculo de la recta ideal de glicéridos monoetilénicos.....	42
5)Otra modificación del Método de Williams.....	44
CONCLUSIONES.....	47
BIBLIOGRAFIA.....	49

I N T R O D U C C I O N

En el presente trabajo, se ha tratado de estudiar un aceite industrial de sábalo ("Prochilodus lineatus"), con el objeto de observar la variación de las propiedades físicas y químicas, a lo largo del proceso de hidrogenación .-

Los procesos de hidrogenación, han actualmente evolucionado en forma tan notable, que, mediante los mismos, y variando las condiciones de trabajo, es posible obtener una enorme gama de productos.-

La hidrogenación puede efectuarse: no selectiva o selectivamente. En el caso de la hidrogenación no selectiva, son de interés los productos finales de la reacción, mientras que en la selectiva se tiene a la disminución gradual y progresiva del número de dobles ligaduras, es decir, al pasaje de polietilénicos a monoetilénicos y reacción saturados, produciéndose concurrentemente ácidos iso-oleicos, favorecida por una serie de factores: presión de hidrógeno baja, una relativamente pequeña interfase entre el hidrógeno y el aceite (regular agitación) y alta concentración del catalizador (1).-

En la selectividad se busca estabilidad del producto, en relación con su bajo punto de fusión .-

Además, la hidrogenación de una grasa, está siempre acompañada por la formación de una cierta cantidad de isómeros monoetilénicos trans (ácidos iso-oleicos de alto punto de fusión).- Estos, no son solamente productos de la hidrogenación de ésteres polietilénicos, sino que también son producidos durante la hidrogenación de ésteres monoetilénicos puros.- En un menor grado, ocurren migraciones de dobles ligaduras, produciéndose isómeros de posición .-

Es notorio, que todos estos factores y consideraciones enunciados, inciden y caracterizan las propiedades del producto final.-

Las grasas de pescado, a diferencia de las grasas vegetales, de composición más simple, constituidas casi exclusivamente por ésteres glicéridos de los ácidos oleico, linoleico y más excepcionalmente linoléico (como constituyentes no saturados), presentan el problema de la complejidad de su constitución.-Veamos, para precisar estas consideraciones, un ejemplo de la constitución de las grasas del pániculo dorsal y muscular del sábalo (2) :

Especie: Prochilodus lineatus .-

Familia: Anostomidae .-

Tipo de alimentación: Iliófago .-

Habitat: Río de la Plata .-

Depósit.	Insap. (%)	Ácidos Saturados.-				Ácidos no Saturados.-				
		C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
Músculo	1,34	3,13	13,51	7,62	-	0,93 -2H	15,18 -2,2H	43,6 -2,6 H	9,9 -6,3 H	0,96 -9,7 H
Pánicul. dorsal.-	0,74	4,00	21,86	6,16	0,73	-	16,05 -2,2H	38,8 -2,7 H	9,9 -6,6 H	Traz.

La composición está expresada en gramos % gramos de ácidos totales.- Los valores consignados de H, son promedios de los déficits del mismo, en los diferentes ácidos de igual número de átomos de carbono y diferente no saturación .-

C A P I T U L O I . -

CONSIDERACIONES SOBRE EL PROCESO DE HIDROGENACION.-

Sucintamen-

te se pueden consignar las diversas variables, que afectan el proceso de hidrogenación:

HIDROGENO: El hidrógeno empleado para el proceso de hidrogenación debe estar libre de compuestos de azufre, los cuales actúan como venenos del catalizador.- Además, no son deseables, gases tales como óxido de carbono, anhídrido carbónico y nitrógeno, aunque estos dos últimos son bastante inertes .-

AGITACION: La agitación de la mezcla catalizador-aceite, tiene el doble propósito de promover la solución de hidrógeno en el aceite, y además, remover el aceite hidrogenado de la superficie del catalizador .-

CATALIZADOR: Los metales con buena actividad para la hidrogenación de grasas son: platino, paladio y níquel.- Por ambas razones: económica y utilidad, el níquel es exclusivamente empleado en la práctica comercial .-

Influencia de las impurezas sobre el catalizador: (3) Dado que el níquel activo posee una afinidad usual, no solamente para hidrógeno y grasa, sino también para otras sustancias reactivas, el catalizador es fácilmente envenenado por pequeñas cantidades de ciertas impurezas en el hidrógeno y en el aceite .- Los venenos gaseosos más comunes, de este catalizador, son varios compuestos de azufre .- El óxido de carbono es adsorbido reversiblemente en preferencia al hidrógeno, a baja temperatura de hidrogenación.- El vapor de agua es bastante inerte.- Fosfátidos y otros materiales en el aceite crudo, son venenos del catalizador .-

Algunos de los pequeños envenenamientos que ocurren en la práctica de hidrogenación normal, son probablemente causados por trazas de jabones, que permanecen en el aceite luego de la refinación alcalina, por lo que es de importancia el tratamiento que posteriormente se describe, en el proceso de refinación, con tierra adsorbente, que elimina las trazas de jabón dispersadas en forma coloidal .-

El envenenamiento parcial del catalizador disminuye su actividad y modifica su acción específica, volviéndose menos selectivo .-

MECANISMOS DE HIDROGENACION:

Alton E. Bailey (1) explica el mecanismo de hidrogenación de un aceite, en base a la siguiente secuencia de operaciones:

- a) Solución del hidrógeno en el aceite .-
- b) Adsorción del hidrógeno disuelto, por el catalizador .-
- c) Reacción que forma el complejo: aceite-hidrógeno-níquel .-
- d) Descomposición del complejo a aceite hidrogenado (total o parcialmente) y níquel libre .-
- e) Desorción del aceite hidrogenado .-

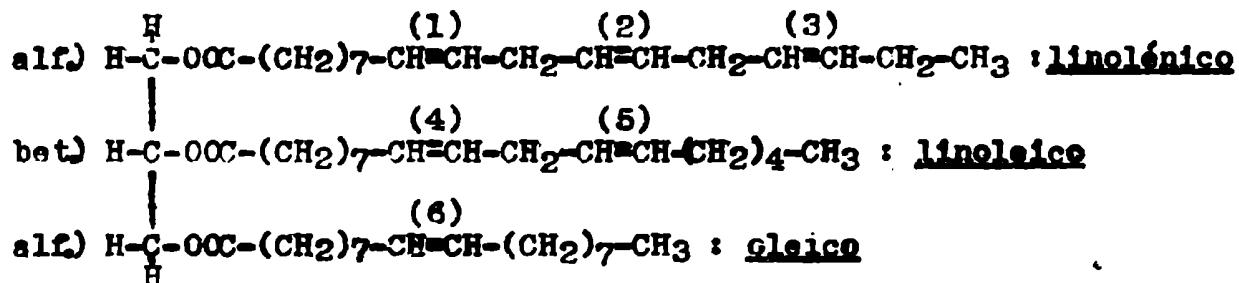
La cantidad de hidrógeno que el catalizador adsorbe está sujeta a algunas variables, de acuerdo a la eficiencia del hidrógeno transferido desde el gas al líquido base (grado de dispersión en el aceite) y de la velocidad a la cual tiene lugar la reacción, cuando se mantiene la presión de hidrógeno en el sistema .-

INFLUENCIA DE VARIOS FACTORES SOBRE EL CURSO DE LA HIDROGENACION.-

- a) Relación de la Estructura del Glicérido a la Hidrogenación:(4)

La hidrogenación de grasas y aceites es un proceso altamente complicado, dada la naturaleza mixta de los glicéridos, y la circuns-

tancia de que muchos ácidos poseen más que una sola doble ligadura , y que por consiguiente pueden adicionar el hidrógeno, en más de un punto, a lo largo de su cadena .- La diversidad de cursos que la reacción puede seguir, podrá ser apreciada con relación al siguiente esquema que representa un glicérido conteniendo los ácidos oleico, linoleico y linolénico :



La hidrogenación es ordinariamente selectiva en el sentido que el hidrógeno tiende a adicionarse primeramente a los ácidos más no saturados.-De acuerdo a esto, la primera adición de hidrógeno en la molécula indicada, ocurrirá sobre la cadena del ácido linolénico, para originar oleo-dilinoleína.- Pero, la selectividad, nunca es completamente absoluta, y por lo tanto, existe la posibilidad de producir: dioleo-linolénico, por hidrogenación del ácido linoleico, y también podría producirse: esteare-linoleo-linolénico, por hidrogenación del ácido oleico.- Similarmente, una posterior adición de hidrógeno, puede ser efectuada sobre una de las dos cadenas del ácido linoleico (en la oleo-dilinoleína), para producir : dioleo-linoleína .- Si la hidrogenación ocurre sobre la molécula de oleico, se produce : esteare-dilinoleína .-

Teniendo en cuenta, que cualquier grasa consiste no de uno, sino de probablemente docenas de glicéridos individuales, presentando cada uno diferentes posibilidades de hidrogenación, es notorio que una amplia variación en la composición de los productos hidrogenados, puede

resultar en la operación, considerando solamente al factor de selectividad.

b) De la Posición en la Molécula del Glicérido, de los Ácidos Grasos no Saturados.

Una segunda complicación en el proceso de hidrogenación deriva de la circunstancia que la hidrogenación puede ocurrir alternativamente en la posición alfa o beta de los glicéridos no saturados.- Considerando una molécula de oleo-dilinoleína (por hidrogenación de la anterior), dos posibilidades se presentan para la adición de la segunda molécula de hidrógeno.- Puede reaccionar el linoleico que está en la posición alfa, originando beta-linoleo-dioleína, o puede combinarse con el radical del ácido linoleico en la posición beta, para producir alfa-linoleo-dioleína.

c) Formación de Ácidos Isoméricos.

El tercer problema es la tendencia de la hidrogenación, a formar ácidos isoméricos (cis-trans y de posición), de diferentes propiedades de los ácidos naturales de un correspondiente grado de no saturación.- Así, la adición de hidrógeno a ácido linolénico contenido en una molécula de un glicérido, puede producir ácido oleico normal o formas isoméricas de este ácido.- Algunos catalizadores de níquel, son mucho más propensos que otros para producir las formas isoméricas.-

Se ha demostrado asimismo que la migración de las dobles ligaduras es un hecho corriente en el proceso de hidrogenación por efecto del calentamiento del aceite, en presencia de níquel y aún en ausencia de hidrógeno.- Dicha migración conduce a la formación de ácidos conjugados en proporción variable.-

La facilidad de una doble ligadura para hidrogenarse varía inver-

samente con la distancia al extremo libre de la cadena de ácidos grasos.- Así, en la molécula anterior, en el ácido linolénico tiende a adicionarse hidrógeno en el orden (3),(2),(1); en el ácido linoleico en el orden (5),(4) .-

La hidrogenación de las dobles ligaduras en este orden, pueden producir 9:10 y 12:13 linoleico, del ácido linolénico, y ácido oleico 9:10, a partir del ácido linoleico.- Por otra parte, sucede invariablemente, que en forma simultánea, ocurre algún grado de hidrogenación de una manera distinta.- Por ejemplo, la hidrogenación de la doble ligadura 12:13 en el ácido linoleico para formar ácido oleico normal 9:10, es siempre acompañada por una menor cantidad de hidrogenación de la doble ligadura 9:10, para formar un ácido isomérico posicional 12:13.- Muy poco es lo que se conoce concerniente a los ácidos isoméricos posicionales de hidrogenación, con más que una doble ligadura, aunque éstos indudablemente existen.- Toyama y Tsuchiya(5) han indicado la presencia probable de ácidos isoméricos sólidos de dos dobles ligaduras (trans), en el aceite de sardina hidrogenado.-

Moore (6), Hilditch y Vidyanthy (7), han observado la formación de ácido eláidico (trans), así como también 8:9; 10:11; y 11:12 ácidos oleicos, en la hidrogenación de oleatos puros de metilo y etilo (8).- Por lo tanto, es más probable, que la formación de ácidos iso-oleicos, de alto punto de fusión, ocurren principalmente durante la hidrogenación del ácido linoleico, dado que en la práctica, estos ácidos son producidos principalmente en la primera etapa de la hidrogenación, durante el tiempo en que la reacción es predominantemente de conversión de ácido linoleico a oleico (sobre todo, en aceites vegetales) .-

Los ácidos iso-oleicos son de importancia principalmente debido a la influencia de los miembros de alto punto de fusión sobre la

consistencia de las grasas hidrogenadas.- De aquí, que el término "ácido iso-oleico" es comúnmente empleado con referencia a los ácidos isómeros que tienen un alto punto de fusión, mayor que el del ácido oleico normal .-

Los ácidos iso-oleico (empleando el término en el sentido indicado), dan jabones de plomo que son muy insolubles en alcohol frío y éter; de aquí, que aparecen en variadas proporciones en la fracción de ácidos saturados separados por los métodos de cristalización fraccionada.- Comúnmente, cuando se informa el contenido en ácido iso-oleico, se refiere simplemente a los ácidos no saturados encontrados en los jabones de plomo insolubles (Método de Twitchell) (9).-Dicha técnica, adolece sin embargo, de ciertos errores y es por ello, que actualmente se están poniendo a punto, métodos espectrofotométricos en el infrarrojo que permiten determinar cuantitativamente las formas isómeras (trans).-(10),(11) .-

El método del infrarrojo es superior al de Twitchell, para la gvaluación de los isómeros trans de los ácidos iso-oleicos.-Tiene todas las ventajas de velocidad y exactitud de los métodos espectrofotométricos (11).- El método de Twitchell ha sido demostrado poseer exactitud para mezclas simples de ácidos iso-oleicos trans, pero da valores muy bajos (errores del 35-45%) con aceites ordinarios hidrogenados.- Esto es debido a que existe un incremento en la solubilidad de los iso-oleatos de plomo, cuando el número de ácidos iso-oleicos trans aumenta.- Mientras que el método que emplea el infrarrojo arroja resultados cuantitativos cualquiera sea el caso considerado (mezclas simples o complejas de iso-oleatos trans) .-

Se ha demostrado (12) que condiciones que favorecen la hidrogenación selectiva de glicéridos, favorecen igualmente el desarrollo de

isómeros trans (13) .-

La formación de dichos isómeros y la buena selectividad, son ambos promovidos por la elevación de la temperatura de hidrogenación, por decrecimiento de la velocidad de agitación de la carga, y por incremento de la concentración del catalizador .-

Los componentes químicos individuales específicos que constituyen los ácidos iso-oleicos sólidos no han sido totalmente identificados.- En algunos casos, ellos pueden constituir en ácidos cis en los cuales la doble ligadura se ha desplazado de la posición normal 9:10.- Un ácido iso-oleico 9:10, puede, por supuesto, serlo exclusivamente el ácido oleico trans (ácido eláidico).- En el caso de ácidos 12:13 u otros ácidos en los cuales la doble ligadura se corre hacia el extremo libre de la cadena, es probable que solamente las formas trans sean involucradas, dado que en general el punto de fusión decrece, cuando la doble ligadura se corre hacia el extremo libre (cuando se aleja del grupo carboxilo) .-

d) De la Posición de las Dobles Ligaduras .-

La adsorción (y reacción) de los grupos metilénicos activos: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ aparece ser fundamentalmente diferente a la de las dobles ligaduras conjugadas: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.- La hidrogenación de una doble ligadura en un grupo metilénico activo ocurre mucho más fácilmente que en una doble ligadura conjugada.- Por lo tanto, la reactividad relativa en los dos casos, son dependientes de la concentración del hidrógeno adsorbido, y puede variar de acuerdo a las condiciones de la operación.-

e) De la Velocidad de la Reacción.-

En muchos casos, la hidrogenación puede seguir un número de cursos alternativos, y en consecuencia, la composición de los productos finales puede depender de las

velocidades relativas de las varias reacciones alternativas.-

Donde ocurren un número de diferentes reacciones simultáneas, la adición de un catalizador al sistema puede acelerar ciertas de éstas a mayor grado que otras.- Por lo tanto, un catalizador puede diferir del otro, en sus efectos relativos sobre las diferentes velocidades de reacción .-

CONDICIONES QUE FAVORECEN LA SELECTIVIDAD.-

La selectividad (y la concurrente formación de ácidos iso-oleicos), es favorecida por una presión de hidrógeno baja, una relativamente pequeña interfase entre el hidrógeno y aceite(regular agitación), alta temperatura y una alta concentración del catalizador .-

La naturaleza de la superficie del catalizador también afecta la selectividad.- Si el catalizador contiene trazas de azufre, tiende a no ser selectivo y produce una gran cantidad de ácidos iso-oleicos , junto a un nivel dado de ácidos saturados.- Un efecto similar es observado con una baja concentración del catalizador, probablemente debido a un efecto de envenenamiento .-

Además, y lo que resulta muy interesante, catalizadores de idéntica composición química, pueden diferir en la selectividad, presumiblemente debido a disimilaridades aún no claramente establecidas, en la estructura química submicroscópica .-

CARACTERÍSTICAS DE LAS GRASAS DE PECES .-

Debido a su naturaleza altamente no saturada, las grasas de peces presentan un problema distintivo en la hidrogenación.- Esto ha sido demostrado por Richardson, Knuth y Milligan (14), y también por Hilditch y colaboradores (15) , (16), que los ácidos de C₂₀ y C₂₂, altamente no saturados de estos a

ceites, no son hidrogenados con la misma selectividad que los ácidos C_{16} y C_{18} .-

Los ácidos grasos de alto peso molecular adicionan hidrógeno menos fácilmente que los ácidos de C_{16} y C_{18} , y existe una tendencia de estos últimos a volverse completamente saturados, antes que los ácidos de C_{20} y C_{22} sean reducidos a una ligadura simple.-

Los ácidos de alto peso molecular aparecen generalmente hidrogenarse menos fácilmente que ácidos de bajo peso molecular, de equivalente no saturación.- Hilditch y Paul (17), observaron, por ejemplo, que el ácido erúxico es hidrogenado con menos facilidad que el ácido oleico .-

EFFECTOS DE LA HIDROGENACION SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE LOS ACEITES .-

La característica de los aceites más directamente afectada por la hidrogenación es el valor del Índice de Iodo, el cual decrece en proporción directa a la cantidad de hidrógeno adicionada.- Los valores que no dependen de la no saturación del aceite, así como el : Índice de Saponificación, Contenido de Materia Insaponificable, etc, son sustancialmente no variables durante la hidrogenación .-

Ordinariamente el contenido de ácidos grasos libres, no varía apreciablemente durante el curso de la reacción .- Algunos catalizadores tienen inclinación a hidrolizar ligeramente el aceite, y pueden aumentar el contenido de ácidos grasos libres, sobre todo, si la hidrogenación es prolongada.-

Otro de los efectos de la hidrogenación es el que tiende a destruir los olores naturales y aromas de grasas y aceites, sustituyéndolos en su lugar, por un característico "olor a hidrogenación", el cual debe ser removido por desodorización de las grasas comestibles.- Los

constituyentes responsables de este olor, no son conocidos, pero ellos son evidentemente desarrollados por los glicéridos, más que por las impurezas del aceite, ya que todos los aceites y grasas tienden a desarrollar olores similares .-

En lo que respecta a la estabilidad del aceite es progresivamente incrementada, a medida que el aceite es hidrogenado.- El efecto de la hidrogenación varía de acuerdo a la naturaleza del aceite y a las condiciones de la hidrogenación.- Es decir, que una hidrogenación selectiva, al reducir preferencialmente los ácidos polietilénicos y llevarlos a monoetilénicos, producirá grasas más estables a igual punto de fusión, que las obtenidas no selectivamente .-

La hidrogenación reduce el Índice de Refracción del aceite, dando cada variedad de aceite, una más o menos característica curva : Índice de Refracción-Índice de Iodo, que depende del peso molecular medio de sus ácidos grasos .-

Dado que la medida del Índice de Refracción, puede ser fácil y exactamente efectuada, él es amenudo empleado como un medio para controlar la hidrogenación .-

---ooeOooo---

C A P I T U L O II .-

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL .-

La parte experimental, puede ser considerada, para su estudio, en tres encuadramientos :

- a) Purificación y Determinación de las Características Físicas y Químicas del Aceite Original .-
- b) Hidrogenación .-
- c) Propiedades Físicas y Químicas de las Fracciones Separadas en la Hidrogenación .-

Los encararemos a cada uno de ellos por separado, en el orden establecido .-

PURIFICACION Y DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE ORIGINAL .-

Las características del aceite industrial de "sábalo" estudiado, fueron las siguientes :

Índice de Refracción (60°C): 1,4600 .-

Índice de Iodo (Hanus)(A.O.A.C.): 93,2 .- (18)

Índice de Saponificación (A.O.A.C.): 198, 4 .-

Punto de Fusión (A.O.C.S.): 26,0°C.- (19)

Acidez (expresada en ácido oleico): 1,18 % .-

Ácidos Saturados (método de Bertram modificado por Cattáneo):35,48%.-

Índice de Saponificación de los Ácidos Saturados:216,9 .-

Punto de Fusión de los Ácidos Saturados:48,0°C .-

Peso Molecular Medio de los Ácidos Saturados:258,7 .-

Este aceite industrial de sábalo, obtenido por tratamiento con vapor, del pescado total, y luego separado del material proteico por decantación y centrifugación, posee una

acidez relativamente baja: 1,18% (calculada como ácido oleico).- Tal valor, sin embargo, resulta elevado para proceder a la hidrogenación; por ello, fue necesario refinarlo, para lo cual se utilizó la técnica de B.E.Bailey (20), consistente en adicionar al aceite, suficiente álcali acuoso, para combinarse con los ácidos grasos libres presentes.- La concentración conveniente de la soda caústica oscila entre 7 y 18% (hemos usado 15%), aunque soluciones más concentradas son usadas con aceites, que contienen más que el 10% de ácidos grasos libres.- Usualmente, debe emplearse un pequeño exceso de álcali (1-5%) sobre el requerido para la neutralización exacta de los ácidos grasos libres.- La temperatura a la cual la refinación se efectuó, fue mantenida entre 20° y 24°C, durante la neutralización, de modo que la soda caústica se combine solamente con los ácidos grasos libres, y no saponifique la grasa .-

La adición de cantidades pequeñas de solución de cloruro de sodio, facilita la separación de las capas.- Luego, los jabones se extraen y el aceite refinado se lava, primero con una solución de cloruro de sodio y luego repetidas veces con agua caliente,-

Para reducir a un mínimo la adsorción, por parte de los jabones, es conveniente, que se formen partículas grandes de los mismos .-

Las condiciones óptimas de tratamiento, para la refinación de los aceites de pescados, pueden ser establecidas como: baja temperatura, regularmente alta concentración de álcali y baja agitación (para evitar emulsificaciones) .-

El lavado del aceite refinado alcalino, con agua caliente, no siempre remueve todas las partículas de jabón dispersadas coloidalmente, y para solucionar este inconveniente, como así también el que surge de la humedad retenida por el aceite, varios métodos han sido propuestos, de los cuales hemos escogido por su fácil aplicabilidad y g

fectivo rendimiento, el tratamiento con tierra adsorbente (FILTROL), que elimina las partículas de jabón dispersadas en forma coloidal, juntamente con la humedad retenida.- Posteriormente, a este tratamiento se filtra en caliente, reteniéndose en el filtro, el FILTROL con el material adsorbido, y recogándose el aceite refinado, con una acidez actual de 0.36% (en oleico), lo que ya permite proceder a la hidrogenación.-

HIDROGENACION.-

Teniendo en cuenta, los estudios de Altan E. Bailey anteriormente citados, se pudieron adoptar las siguientes condiciones de trabajo:

Cantidad de Grasa de Sábalo Refinada, a Hidrogenar: 1 Kilogramo.-

Temperatura: 182° - 184°C.-

Presión de Hidrógeno: 1 atmósfera.-

Número de Revoluciones: 560 revoluciones/minuto.-

Catalizador: 2% en Niquel.-

Se empleó el catalizador Rufert en escamas, patentado por la Rufert Chemical Company (Número de Patente : U.S. 2.414.811 del 29/7/47).- Este catalizador contiene 24,42% de níquel metálico protegido en aceite endurecido; homogéneo, libre de gases y de contenido en níquel uniforme.- Para su uso, no requiere ser calentado previamente.- Se homogeniza rápidamente en el aceite caliente del hidrogenador.- Es un catalizador muy selectivo en un alto grado de temperaturas y condiciones de operación.-

La hidrogenación se llevó a cabo en una autoclave de 1 Kilogramo de capacidad, con las características, que en la parte experimental

se detallan .-

Durante el calentamiento de la autoclave y de la grasa, hasta la temperatura requerida, se evitó el contacto del material con el oxígeno del aire, y las muestras periódicas, fueron enfriadas en atmósfera de nitrógeno .-

La temperatura inicial de 170°C, a la que se llevó al aceite en presencia del catalizador y en vacío, se elevó inmediatamente a 188° Centígrados, al introducir el hidrógeno, como consecuencia de la reacción exotérmica producida, la cual inmediatamente se redujo a 182°-184 °C, que se mantuvo durante el resto del proceso .-

Los detalles experimentales están consignados en el capítulo correspondiente .-

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LAS FRACCIONES SEPARADAS EN LA HIDROGENACION .-

Las diversas fracciones obtenidas periódicamente, a lo largo de la hidrogenación, luego de separado el catalizador por filtración en caliente, en presencia de tierra adsorbente (FILTROL), fueron estudiadas; determinándose: ácidos, índices de refracción, puntos de fusión de las fracciones hidrogenadas, índices de iodo, índices de saponificación, porcentajes de ácidos saturados, pesos moleculares medios de los ácidos saturados, puntos de fusión de los ácidos saturados.- En base, a los índices de iodo, se calculó, a su vez, el consumo de hidrógeno durante las distintas etapas del proceso .-

En el cuadro adjunto, se anotan los resultados obtenidos, y con los mismos se confeccionaron una serie de representaciones gráficas, que permiten tener una imagen visual de la secuencia de la hidrogenación .-

CUADRO DE VALORES EXPERIMENTALES .-

Muestr. No	Tiempo de Hidrog.	Fracciones Hidrogenadas.-			Acidos Saturados.-					
		Acidos (oleo)	I. Refracc. (60°C)	F. Fusión °C	I. Iodo	I. Sapon.	%	I. Sapon. °C	P. Fusión °C	Pes. Mol. Medio
1	0'	0,36%	1,4600	26,0	93,2	198,4	35,48	216,9	48,0	258,7
2 (.)	0'	0,56%	1,4597	31,4	82,6	200,6	36,32	216,6	51,0	259,1
3	10'	0,56%	1,4566	40,0	66,1	196,9	49,67	211,3	52,2	265,6
4	20'	0,60%	1,4561	44,1	54,6	196,7	55,91	208,7	53,3	268,8
5	30'	0,66%	1,4542	46,6	45,2	196,4	62,29	206,6	54,2	271,5
6	40'	0,67%	1,4530	48,4	38,3	196,1	66,89	204,8	55,1	273,9
7	50'	0,67%	1,4524	51,0	33,3	195,7	71,42	203,3	56,0	275,9
8	70'	0,69%	1,4519	53,9	25,3	195,5	76,15	201,9	56,8	277,8
9	90'	0,70%	1,4513	56,3	18,2	195,0	80,09	201,0	57,8	279,1

(.) En la Muestra Nº2, los valores hallados son dudosos .-

De los índices determinados, son sin lugar a dudas, los más importantes en el estudio del proceso : el índice de iodo, el índice de refracción, el punto de fusión, y el porcentaje de ácidos saturados, con su peso molecular medio.- El índice de saponificación del aceite, decrece muy poco, durante el transcurso de la hidrogenación como era de esperar "a priori", por el aumento que experimentan los pesos moleculares de las grasas por la fijación del hidrógeno.- La acidez aumenta, también en pequeña proporción .-

La Muestra N°2, separada cuando ya se había calentado el aceite con el catalizador, pero previo al burbujee de hidrógeno, fue obtenida con el fin de estudiar la formación de ácidos conjugados, pero debido justamente a su presencia, esta muestra se alteró rápidamente, y los valores consignados tienen un valor no comparable .-

Variación de la no Saturación .-

La variación del índice de iodo es la cifra indicadora de la saturación de las dobles ligaduras, a lo largo del proceso de hidrogenación.- Entre el índice de iodo y el índice de refracción, existen por otra parte, una correspondencia que permite reemplazar el uno por el otro, tal como se ve en el GRAFICO N° 1, que evidencia la relación lineal entre ambas variables.- Por ello, la velocidad de hidrogenación, puede ser estudiada tanto con una, como con otra de esas variables .-

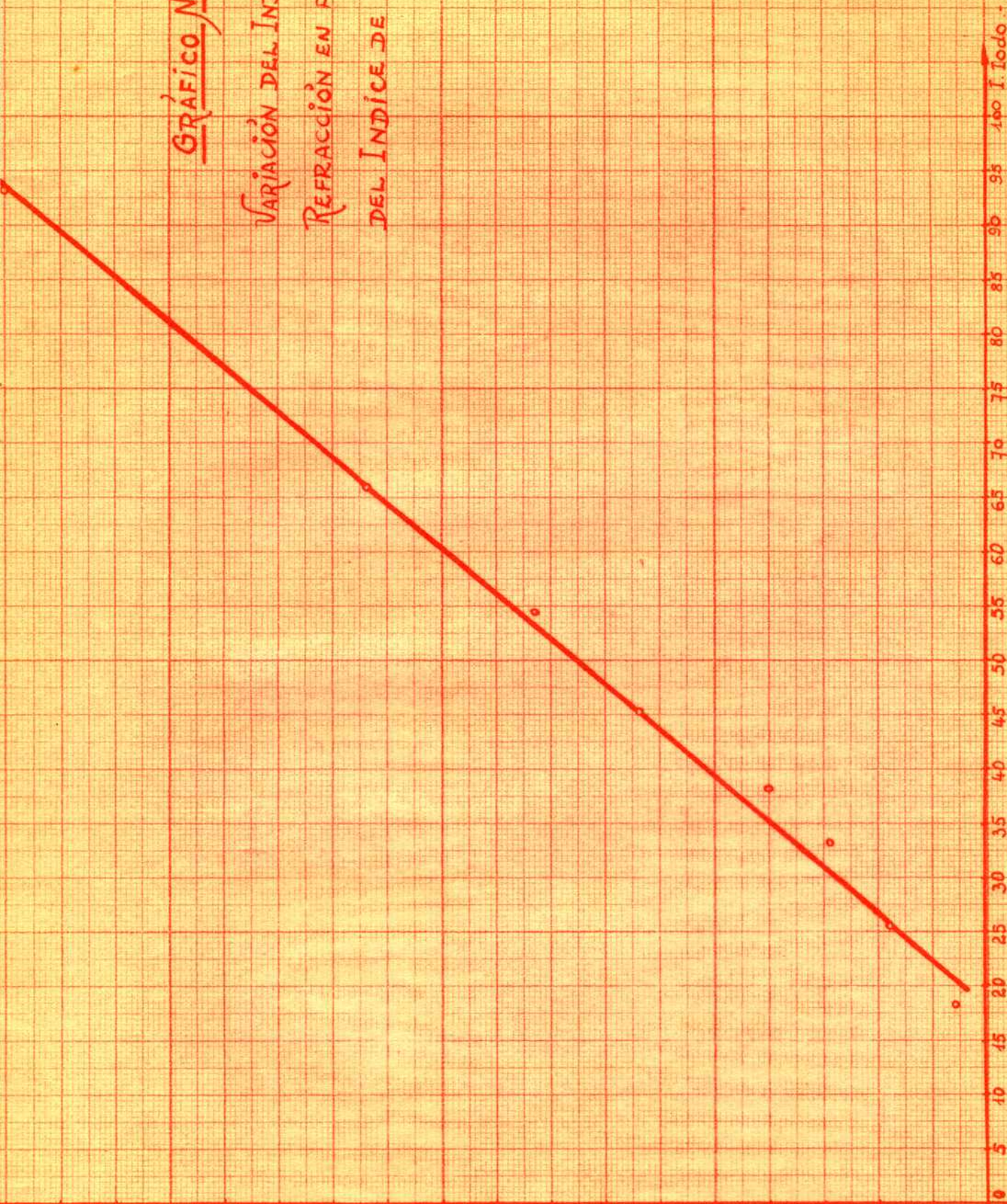
En el GRAFICO N°2, donde se representa, tanto el índice de iodo como el índice de refracción en función del tiempo, puede observarse, un descenso rápido del número de dobles ligaduras, para la primera parte de la hidrogenación, que luego se hace más lenta, con el transcurso del tiempo.- La explicación cinética de tal tipo de curva, realizada ya por Charnley y Brochlesby (21) para un aceite de sardina, y por Armstrong y Hilditch (22) para compuestos p_n

[50.09]

1,4600
1,4595
1,4590
1,4585
1,4580
1,4575
1,4570
1,4565
1,4560
1,4555
1,4550
1,4545
1,4540
1,4535
1,4530
1,4525
1,4520
1,4515
1,4510

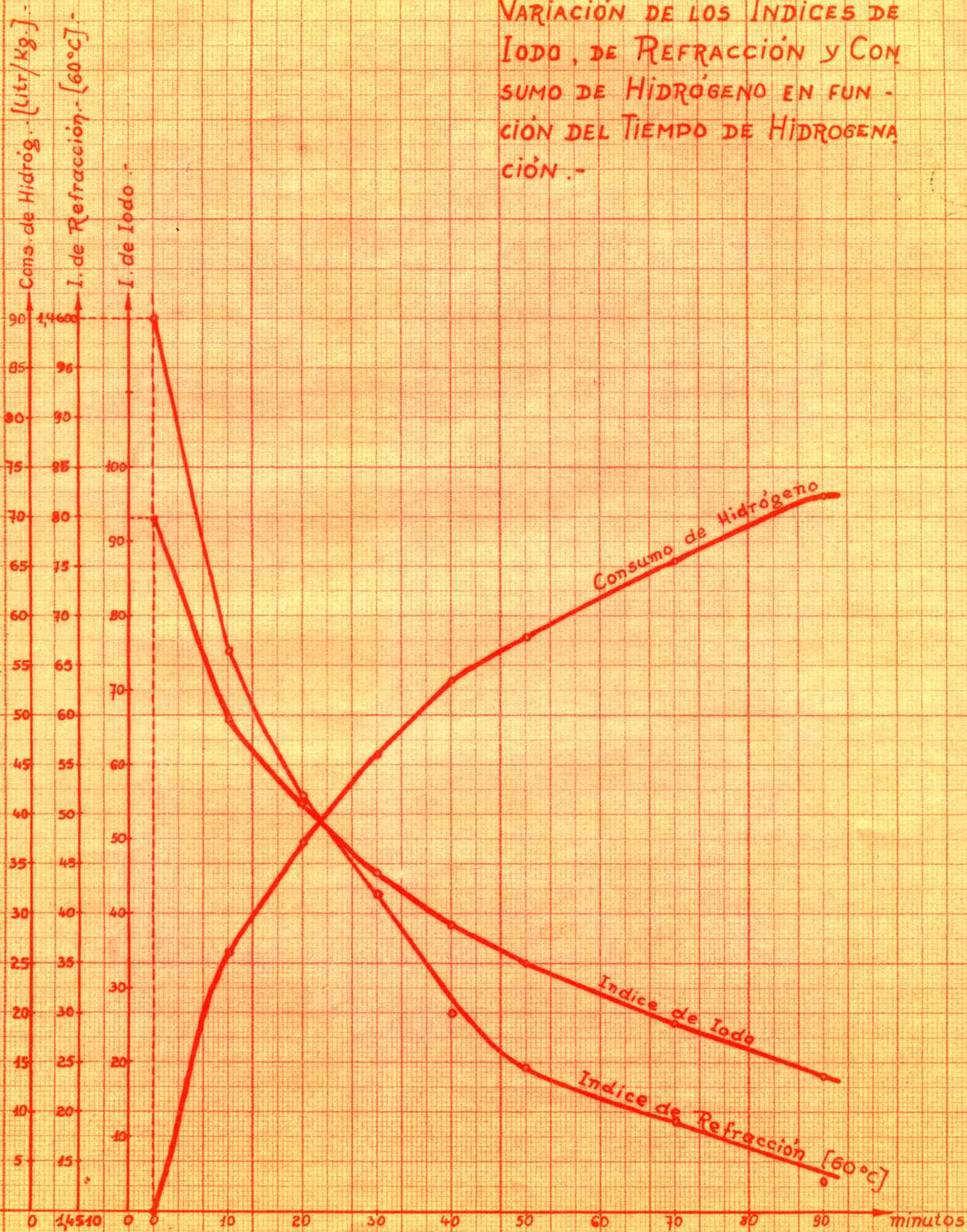
GRÁFICO N° 1.-

VARIACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE IODO.-



Iodo

VARIACIÓN DE LOS INDICES DE IODO, DE REFRACCIÓN Y CONSUMO DE HIDRÓGENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE HIDROGENACIÓN.-



ros, es que la misma corresponde con mucha similitud a una reacción de tipo monomolecular.-

La curva representativa del volumen de hidrógeno consumido en función del tiempo, es en realidad, la que más correctamente nos permite sacar esas conclusiones, y puede descomponerse en una serie de secciones lineales.-

Formación de Ácidos Saturados y Variación del Punto de Fusión.-

La fijación de hidrógeno sobre las dobles ligaduras de los ácidos no saturados, conduce, como fue señalado anteriormente, a la formación de productos de gran complejidad.- Juntamente con el cerrimiento de las dobles ligaduras, se producen isómeros trans y ácidos cuyas dobles ligaduras ocupan posiciones completamente anormales, comparados con los ácidos naturales .-

La posibilidad de formación de glicéridos, es así múltiple y están, por otra parte, alejados del tipo "random".- Los puntos de fusión por consiguiente, son superiores a los que le corresponderían a una grasa natural similar, con la misma composición en ácidos grasos, pero distribuidos éstos, según la ley de probabilidades.- A esta composición glicerídica especial que se produce durante la hidrogenación, se debe que los productos hidrogenados tienen mayor punto de fusión que las grasas naturales .- En ellas, juegan un rol importante, los ácidos saturados y los isómeros trans, formados .-

El punto de fusión de la grasa de sábal original es de por sí elevado : 26,0°C (con un índice de iodo: 93,2), y la hidrogenación a un índice de iodo de 66,1, ya lo eleva a 40,0°C.- Es decir, que con un consumo de hidrógeno de 26,13 litros/Kilogramo de grasa, ya se sobrepasa el punto de fusión legalmente admitido en una grasa comestible (aproximadamente 38°C).-

Pese, sin embargo, a este ascenso rápido, el valor del punto de

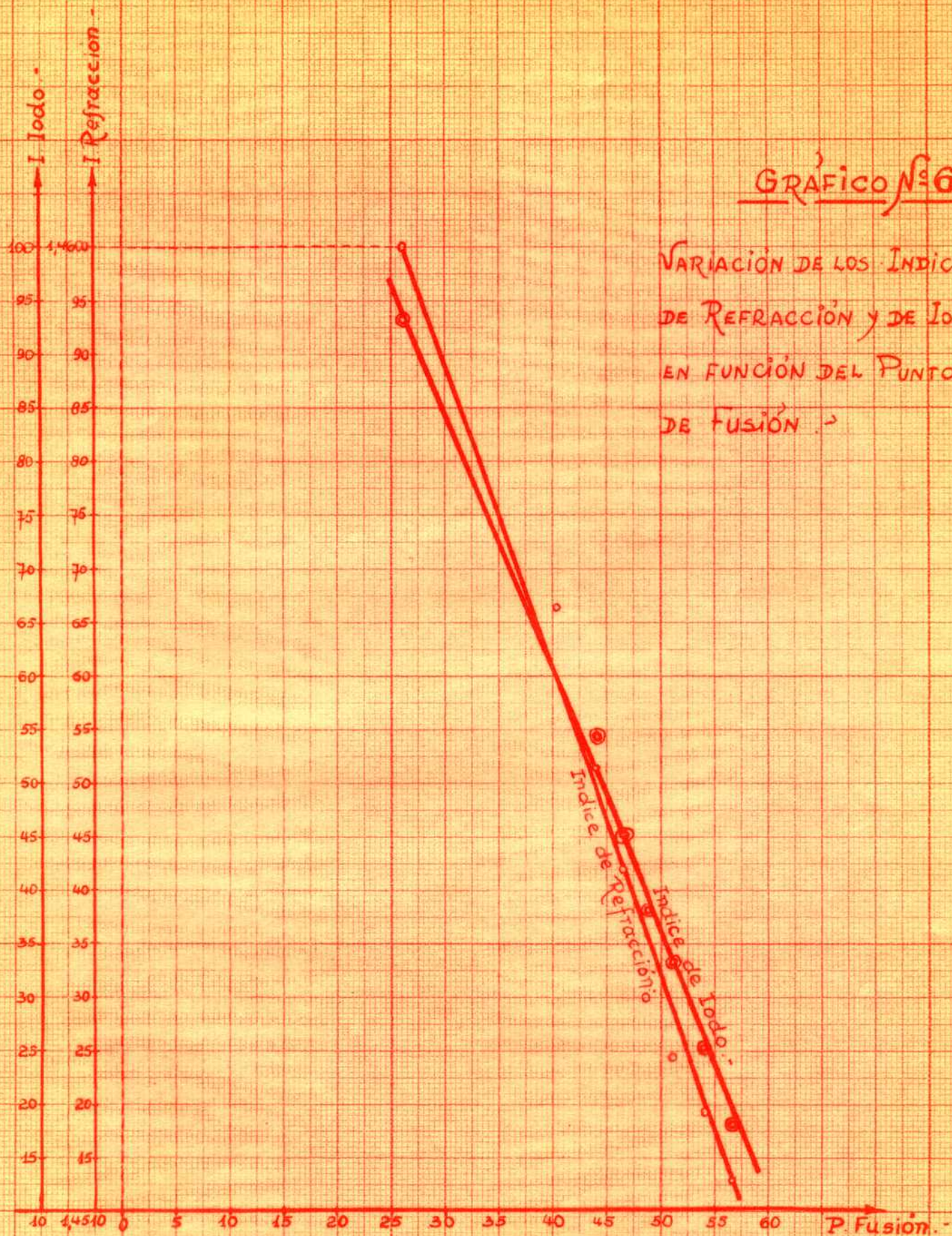
fusión más elevada encontrada, sólo es de 56,3°C, con un índice de iodo de 18,23.- Un aceite vegetal, como algodón o girasol hidrogenado hasta el mismo índice de iodo, posee puntos de fusión superiores (59,0 y 60,5°C, respectivamente), lo cual depende de su mayor riqueza en ácidos con 18 átomos de carbono.- Un aceite de ballena, llevado al mismo índice de iodo, posee un punto de fusión menor (51,0°C) por su mayor proporción de ácidos con 16 átomos de carbono (23).-

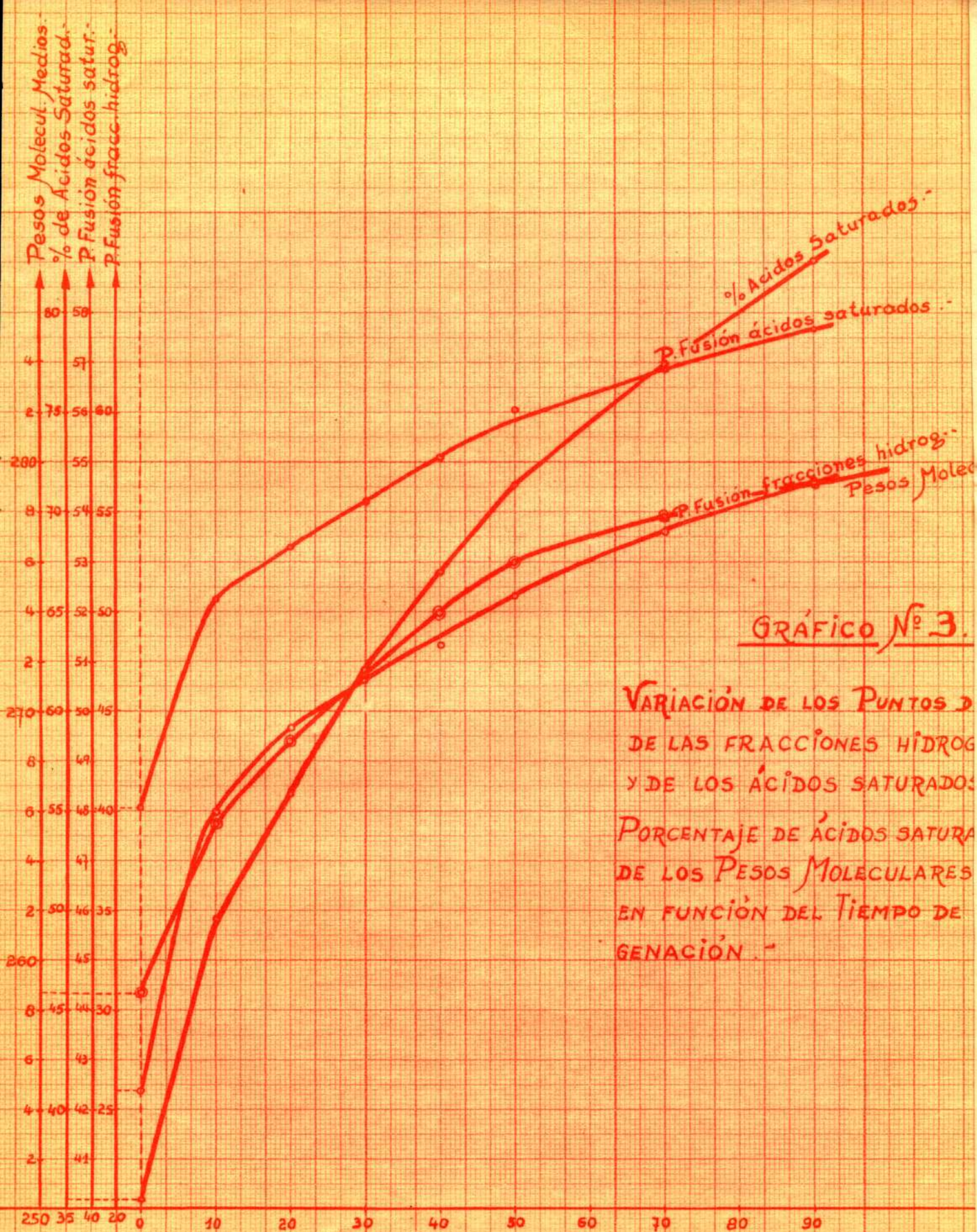
La variación del punto de fusión en función del índice de iodo (GRAFICO N°6) se realiza, sin embargo, para el aceite de sáballo y el de ballena, según una recta, mientras que, para los aceites vegetales hidrogenados, se obtienen curvas, más o menos, diferentes.-

Los puntos de fusión determinados en las diversas fracciones de la grasa de sáballo hidrogenada, y hallados según el método del A.O. C.S., y representados gráficamente en función del tiempo de hidrogenación (GRAFICO N°3), permiten señalar un aumento brusco en el primer período de la operación, que luego se hace más lenta, para seguir casi una recta.- Concomitantemente, los ácidos saturados, que fueron determinados con el método de Bertram modificado, crecen más rápido al principio, para luego, decrecer, el incremento, al final.- Ello, indicaría aparentemente, una mayor formación de ácidos saturados al comienzo, que al final, e indican por otra parte, poca selectividad.-

Asimismo, los ácidos saturados formados, aumentan en su magnitud molecular, con el transcurso del tiempo de hidrogenación, como lo indican tanto el peso molecular medio hallado, como sus respectivos puntos de fusión.-

El aceite original tiene un porcentaje de ácidos sólidos de 35,48% con un peso molecular medio de 258,7 lo cual indica que los mismos están constituidos por una enorme proporción de ácido palmítico y mucho menor de esteárico.- La primera muestra hidrogenada (N°:3), que con -





tiene un 49,67% de ácidos saturados y de peso molecular medio 265,5 indica un incremento hacia el peso molecular del esteárico y , a su vez, sigue subiendo progresivamente, en las demás fracciones, pero sin llegar a sobrepasarlo.- Tal hecho, es teóricamente esperado, debido a la composición en ácidos grasos del aceite original.- (Ver cuadro inserto en la Introducción).-

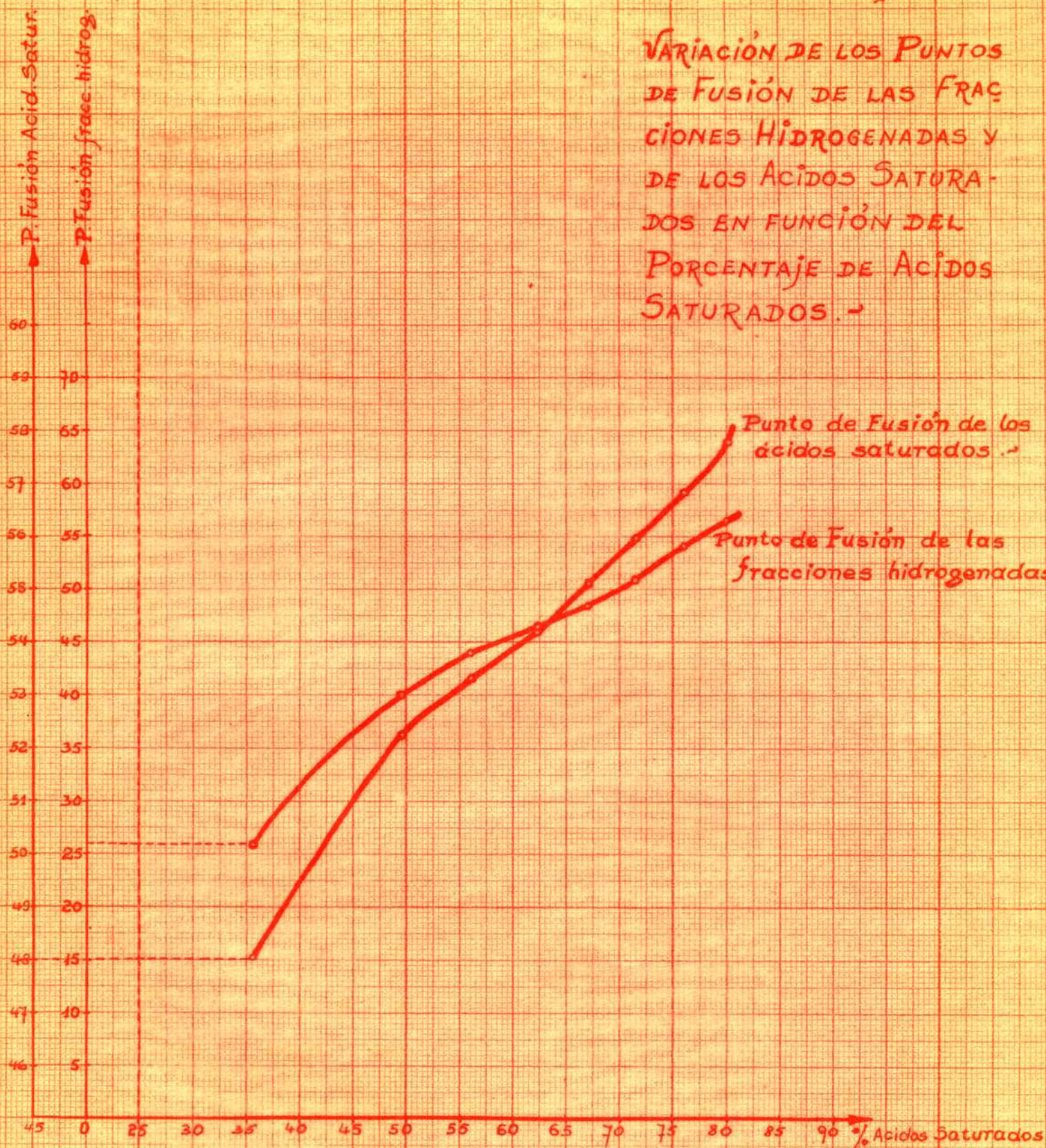
Los porcentajes de ácidos saturados, obtenidos por el método de Bertram modificado, aplicando la oxidación y ruptura de las dobles ligaduras, no nos dan valores, que podemos asegurar completamente, dado que los ácidos hidrogenados provenientes de ácidos polietilénicos, pueden tener dobles ligaduras tan al extremo de la cadena, que formen ácidos saturados, de suficientemente magnitud molecular, como para sumarse a los ácidos saturados de origen.- De cualquier manera, los valores hallados están suficientemente próximos a los reales, a los fines comparativos.-

Si bien, el tipo de los ácidos saturados formados y su proporción en los glicéridos, influye en el punto de fusión de la fracción, hay otro factor muy importante, que es la presencia de isómeros trans , dentro de la misma .- Los isómeros trans, que no han podido ser estudiados, se forman especialmente cuando las condiciones son favorables para producir una hidrogenación selectiva, y según Sims y Hilfman(12) van creciendo a lo largo de la hidrogenación, hasta el momento en que la velocidad de desaparición iguala a la de formación (corresponde en general, al punto medio del índice de iodo), para caer enseguida rápidamente.-

En la representación de los puntos de fusión de las fracciones hidrogenadas y de los ácidos saturados, en función del porcentaje de ácidos saturados (GRAFICO Nº4), ambas curvas presentan variación de pendiente en porciones similares, lo cual hace atribuir dichas modifi

GRÁFICO N.º 4.º

VARIACIÓN DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN DE LAS FRACCIONES HIDROGENADAS Y DE LOS ACIDOS SATURADOS EN FUNCIÓN DEL PORCENTAJE DE ACIDOS SATURADOS. →



caciones al tipo de ácidos saturados formados.-

Pero, al estudiar la variación de los pesos moleculares medios de los ácidos saturados en función del porcentaje de los mismos (GRÁFICO N^o5), se obtiene prácticamente una recta uniformemente ascendente .-

Selectividad.-

Para estudiar la selectividad obtenida en la hidrogenación del aceite de "sábalo", se aplicó el método gráfico desarrollado por Williams en el año 1927 (24).-Para ello, se representan los porcentajes de los ácidos saturados hallados, en función de los índices de iodo de las fracciones hidrogenadas (GRÁFICO N^o7).-

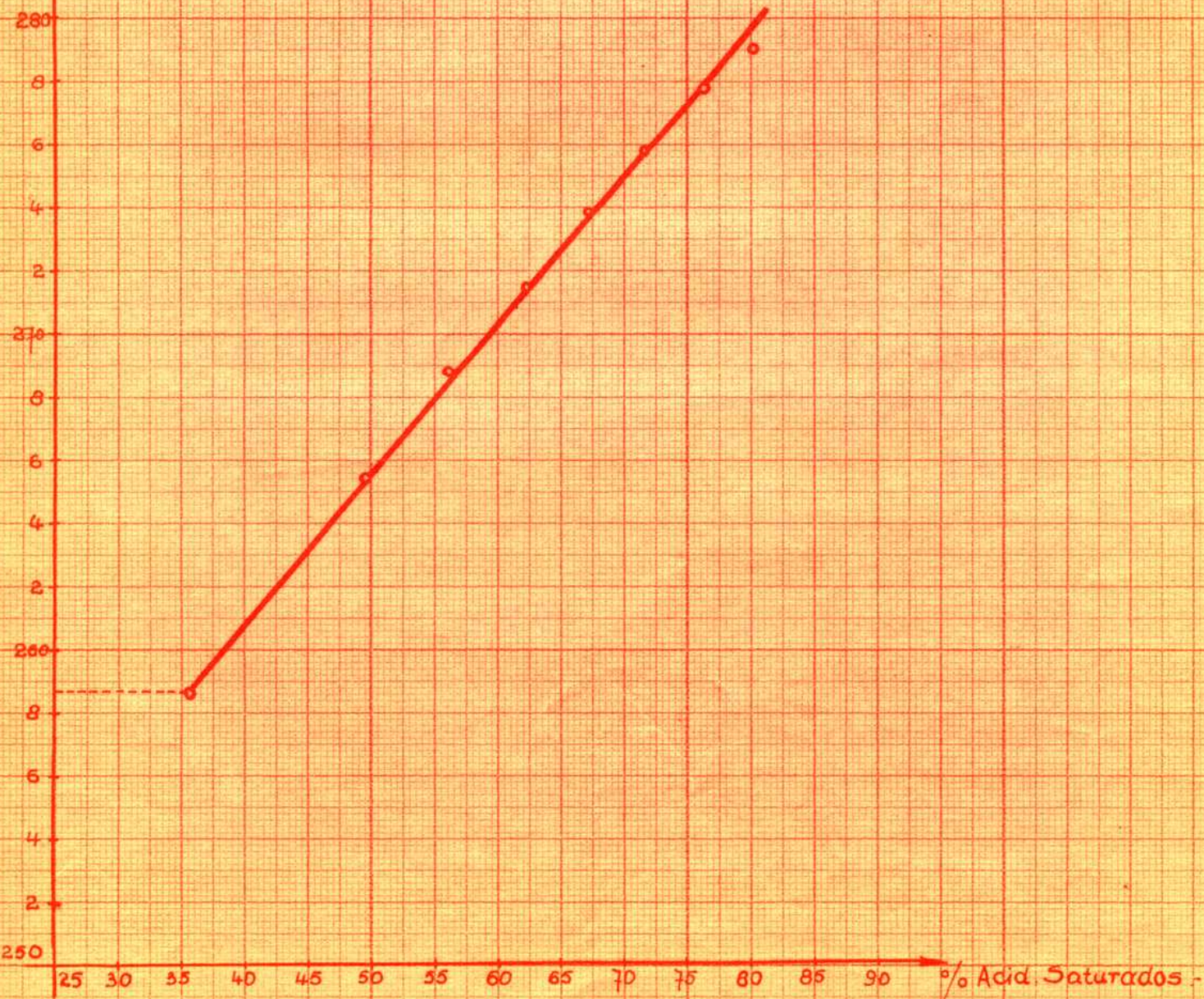
En el caso de un aceite de pescado, debido a la presencia de ácidos, con: 14, 16, 18, 20 y 22 átomos de carbono, el método no es tan correcto (por el aumento progresivo del peso molecular de los ácidos saturados), como cuando se aplica a un aceite vegetal (en el que predominan, en general, los ácidos con 18 átomos de carbono), pero de cualquier manera, puede tenerse una idea de la selectividad del proceso .-

Si el proceso fuera absolutamente selectivo, el porcentaje de ácidos saturados, debería mantenerse constante, a medida que disminuya el índice de iodo, hasta alcanzar el índice correspondiente a una mezcla de glicéridos, conteniendo solo :ácidos monoetilénicos y los ácidos saturados de origen.- Es decir, partiendo del punto A (ver gráfico) el aceite al hidrogenarse, debe seguir la recta AB, y en el punto B (depende del número de átomos de carbono de los ácidos no saturados del aceite), asciende bruscamente según la dirección BC.-Cuando más se aleje la curva real de esa curva límite, menos selectiva habrá sido la operación, debido a una mayor formación de ácidos satura-

Pesos Molecul. Medios.

GRÁFICO N.º 5.

VARIACIÓN DE LOS PESOS
MOLECULARES MEDIOS,
EN FUNCIÓN DEL PORCEN-
TAJE DE ÁCIDOS SATURADOS.

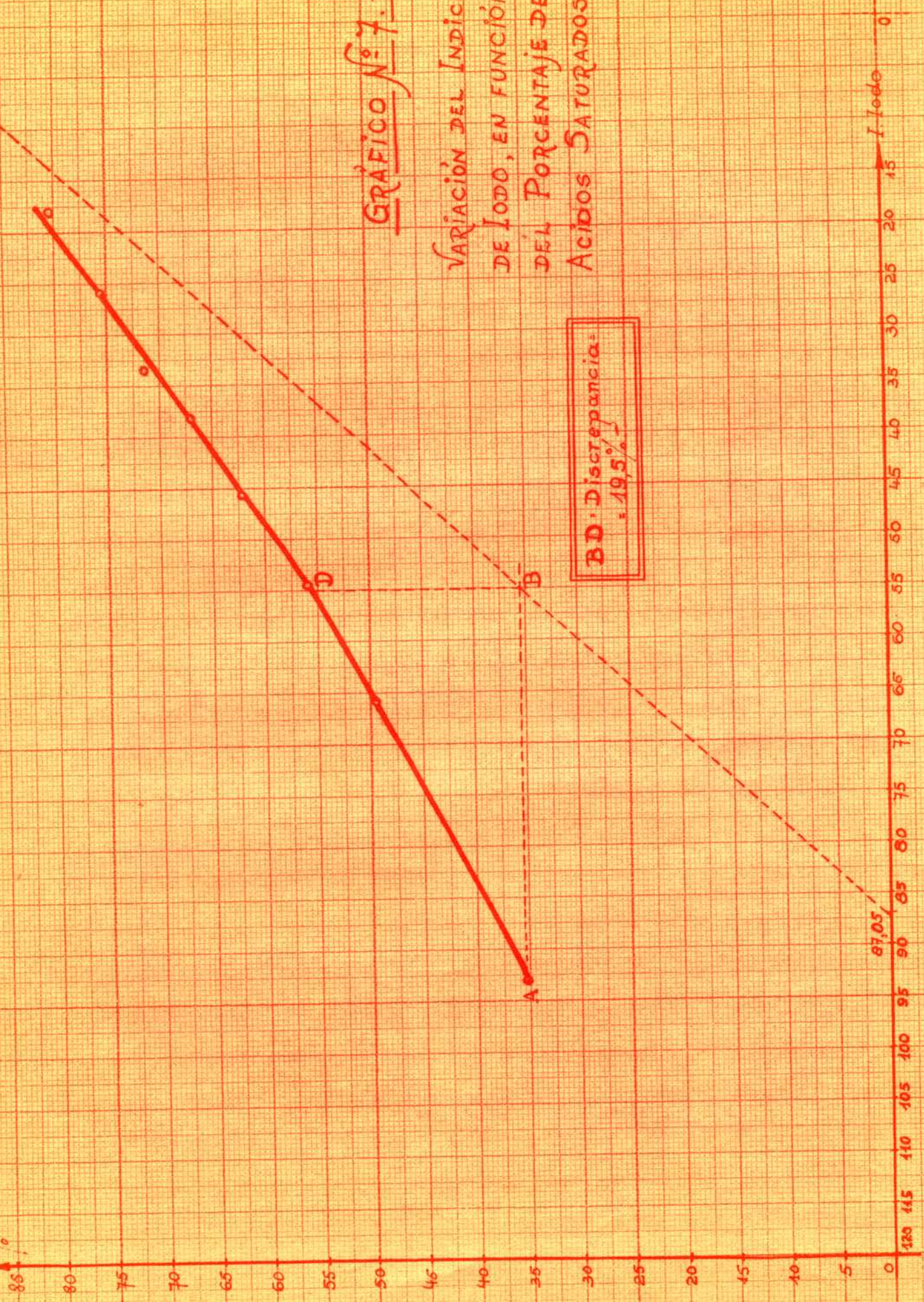


Acidos Saturados. >

GRÁFICO N.º 7. >

VARIACIÓN DEL ÍNDICE
DE IODO, EN FUNCIÓN
DEL PORCENTAJE DE
ACIDOS SATURADOS. >

BD · Discrepancia =
= 19,5%



rados en lugar de ácidos monoetilénicos.-

En el caso de la hidrogenación del aceite de "sábalo" en las condiciones señaladas anteriormente, la curva real se aparta bastante de las rectas límites y la discrepancia ED: 19,5 %, indica cuanto se aparta nuestro proceso, de la hidrogenación selectiva teórica.-

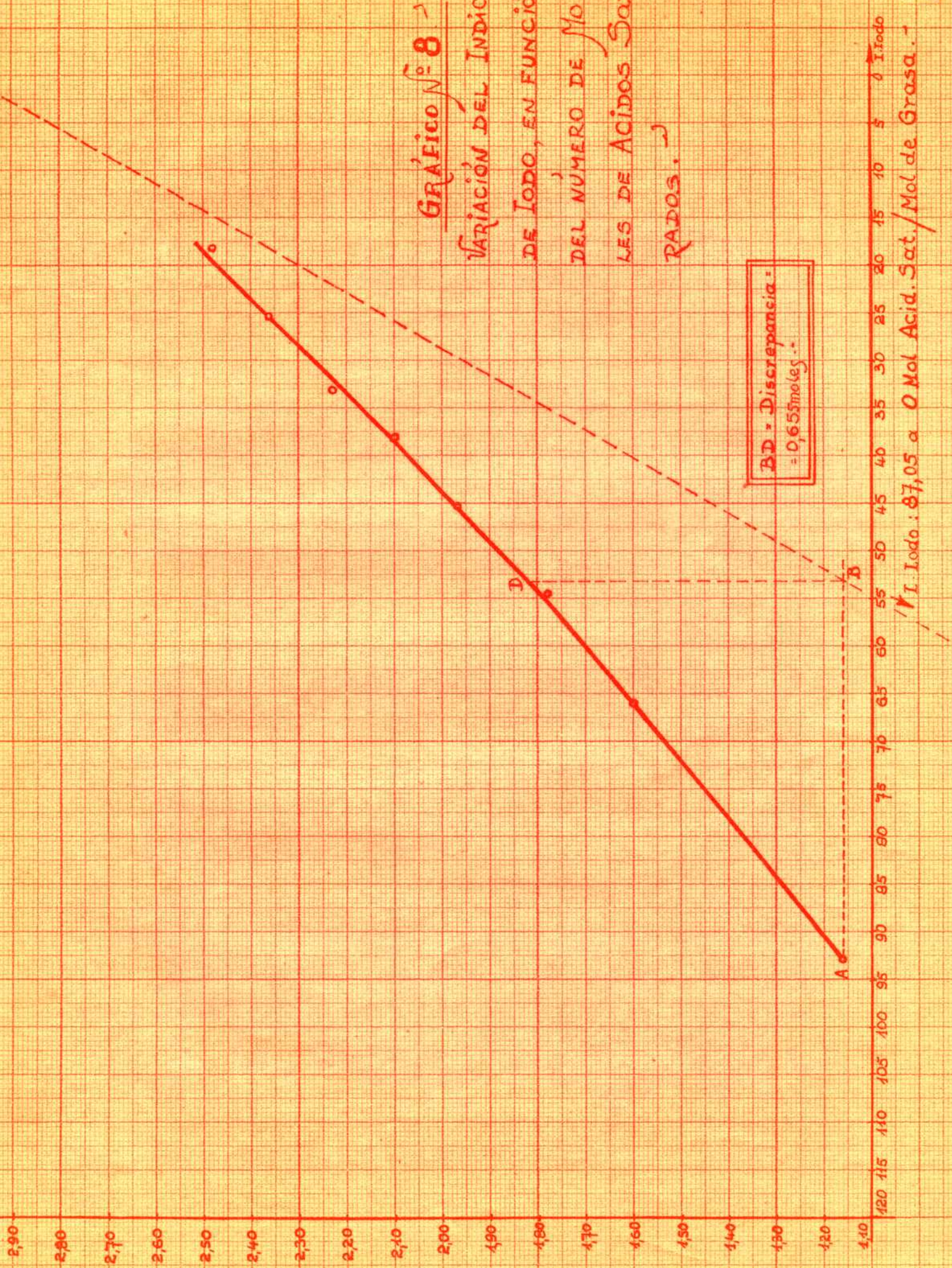
Debe señalarse que si bien en el método de Williams, la recta del glicérido monoetilénico ideal corresponde al ácido oleico, ello no es aplicable a un aceite de pescado, por contener ácidos con diferente número de átomos de carbono.- Ello, nos llevó a calcular una recta ideal para un glicérido representativo de la composición de nuestro aceite (ver parte experimental) .-

La falta de datos comparativos para otras condiciones de trabajo y para otros aceites de pescado, nos imposibilita sacar mayores conclusiones.- En el caso de aceites vegetales hidrogenados a 180°C, pero en diferentes aparatos y otras condiciones, Williams (24), señala divergencias (ED), de: 15,0 % para aceite de lino, 10,5 % para aceite de soya, 8,5 % para aceite de maíz y 7,0 % para aceite de algodón. En estos casos, la divergencia puede ser calculada como ácido esteárico, sin cometer casi error, cosa que no ocurre en el aceite de pescado, que resulta ser una mezcla de ácidos de 14 a 22 átomos de carbono, aunque con predominio del esteárico.-

Para evitar la influencia de la variación del peso molecular de los ácidos saturados, a lo largo de la hidrogenación, que conduce a rendimientos en ácidos saturados que no son perfectamente comparables entre sí, se procedió a reemplazar los rendimientos en gramos, por rendimiento en moles.- Es decir, se representaron los moles de ácidos saturados, por mol de glicérido de cada fracción, en función igualmente del índice de iodo.- De la misma manera, se calculó también la recta ideal para glicéridos monoetilénicos.- (GRÁFICO Nº 8)

GRÁFICO N° 8

VARIACIÓN DEL ÍNDICE
DE IODO, EN FUNCIÓN
DEL NÚMERO DE MO-
LES DE ACIDOS SATU-
RADOS.



BD = Discrepancia =
= 0,655 moles.

I. Iodo: 0,7,05 a 0 Mol. Acid. Sat. / Mol. de Grasa.

La nueva curva así obtenida, vuelve a confirmar, lo observado en la anterior, con una discrepancia ED, de 0,655 moles de ácidos saturados/mol de grasa, pudiendo afirmar, por consiguiente, que nuestro proceso de hidrogenación, no presenta características de gran selectividad, lo cual por otra parte, estaría de acuerdo con lo observado por Hilditch y colaboradores (15),(16),(17), para aceites de peces .-

En resumen, podemos establecer que la hidrogenación de un aceite de "sábalo", realizada a 180°C de temperatura, 560 revoluciones por minuto, con una concentración del catalizador del 2% en níquel y con una presión de hidrógeno de 1 atmósfera, y en un equipo por cargas , se efectúa en forma muy poco selectiva .-

---0000000---

C A P I T U L O I I I . -

P A R T E E X P E R I M E N T A L

a) PURIFICACION Y DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE ORIGINAL.-

1) Refinación del Aceite:

Se siguió la técnica de B.E.Bailey (20).- Habiendo hallado en el aceite original, una acidez de 1,18%, en ácido oleico, se calculó la cantidad de ácido libre existente en los 1.700 gramos de grasa a refinar.- Los 20,06 gramos de ácidos libres, fueron neutralizados con 2,84 gramos de hidróxido de sodio, agregándose un pequeño exceso de aproximadamente el 5%, lo cual da un valor total de 3 gramos de álcali.- Esta cantidad de hidróxido de sodio, se disolvió hasta obtener una solución al 15% la cual se agregó lentamente al aceite, manteniendo una temperatura de 20-24°C, evitando así en lo posible, la saponificación de la grasa.- La agitación debe ser suave, para evitar toda emulsificación, y una vez agregada la cantidad total de la solución de hidróxido de sodio, se separaron los jabones, agregando pequeñas cantidades de solución de cloruro de sodio.- Luego de varios lavados con agua caliente, el aceite se trató con FILTROL, y se filtró a través de un Buchner.- En esta forma, se eliminaron las últimas porciones de humedad, y las partículas de jabón dispersadas coloidalmente.-

El producto final tenía una acidez de 0,36% en ácido oleico.-

2) Constantes Físicas y Químicas:-

Las constantes: Índice de Refracción, Índice de Iodo e Índice de Saponificación, fueron determina-

das, según las técnicas del A.O.A.C.-

Para el Punto de Fusión y determinación de Acidez, se siguieron las técnicas del A.O.C.S.-

Ácidos Saturados:

Se utilizó el método de Bertram modificado por Cattáneo, el cual es aplicable a la mayoría de los aceites y grasas naturales (25) .-

Fundamentalmente, el método consiste en la oxidación de la mezcla de ácidos grasos (en realidad, de sus sales potásicas obtenidas por saponificación de la grasa original), en solución alcalina de MnO_4K , mediante lo cual, los ácidos grasos no saturados son convertidos en hidroxí-ácidos y, al mismo tiempo, llevados en parte a ácidos mono y dicarboxílicos.- Los ácidos grasos saturados, no son atacados, y es posible separarlos de sus productos de oxidación: hidroxí-ácidos, ácidos dicarboxílicos, etc., en base a su solubilidad en éter de petróleo.- Una purificación posterior, consiste en eliminar los ácidos grasos de ruptura (de cadena corta), en forma de sus sales de magnesio, solubles en agua, mientras que las sales de los ácidos grasos saturados, quedan precipitadas.- Posteriormente, se acidifican y los mismos son extraídos con éter etílico.-

La modificación fundamental introducida en esta técnica, con respecto a la original de Bertram, es la introducción del ácido fórmico, como agente reductor del exceso de permanganato de potasio y de los óxidos de manganeso formados, en lugar del sulfito o bisulfito alcalino.- Esto se debe, a que ha sido confirmado, que los ácidos saturados obtenidos según el método original de Bertram resultan en algunos casos contaminados con pequeñas cantidades de azufre.- Este inconveniente se traduce en que los índices de saponificación y pesos moleculares medios de los ácidos obtenidos, dete

minados por ebullición a reflujo, con solución alcohólica de hidróxido de potasio, resultan altos en el primero y bajos en el segundo, como consecuencia de la transformación del azufre en sulfuros y polisulfuros .-

Consideraciones sobre este método:

(26) Los ácidos saturados monocarboxílicos, con 10-14 átomos de carbono, cuya solubilidad de las sales de magnesio, no pueden ser totalmente despreciadas, presentan una dificultad en este método de determinación.- Estos ácidos pueden ser producidos en la degradación oxidativa (este es el caso, por ejemplo, del ácido petroselinico: 6-7 ácido octodecenóico) y los mismos son incluidos en los ácidos grasos saturados originales, los cuales pueden aumentar los resultados .-

Este método es pues seguro solamente para los aceites y grasas en los cuales no son producidos, durante el proceso de oxidación, ácidos grasos saturados con más de 10 átomos de carbono, los cuales podrían llegar a formarse en una grasa de pescado hidrogenada.-

Esta técnica de determinación de ácidos grasos saturados ha sido aplicada tanto a la muestra original, como a las fracciones obtenidas en la hidrogenación, y cuyos resultados ya han sido consignados (ver cuadro de valores experimentales) .-

b) HIDROGENACION .-

Ya han sido consideradas previamente, las razones de orden teórico, que nos indujeron a escoger las condiciones de experimentación: presión de hidrógeno baja, regular agitación (relativa interfase entre el hidrógeno y el aceite), alta temperatura y alta concentración del catalizador.-

. Nuestros valores experimentales son:

Cantidad de Grasa de Sábalo Refinada, a Hidrogenar: 1 Kilogram.

Temperatura: 182°-184°C .-

Presión de Hidrógeno: 1 atmósfera .-

Número de Revoluciones, por Minuto: 560 .-

Catalizador: 2% en níquel.-Para obtener la concentración necesaria, se debieron pesar, para catalizar 1 Kilogramo de grasa, 81,9 gramos del catalizador Rufert, con 24,42% de níquel .-

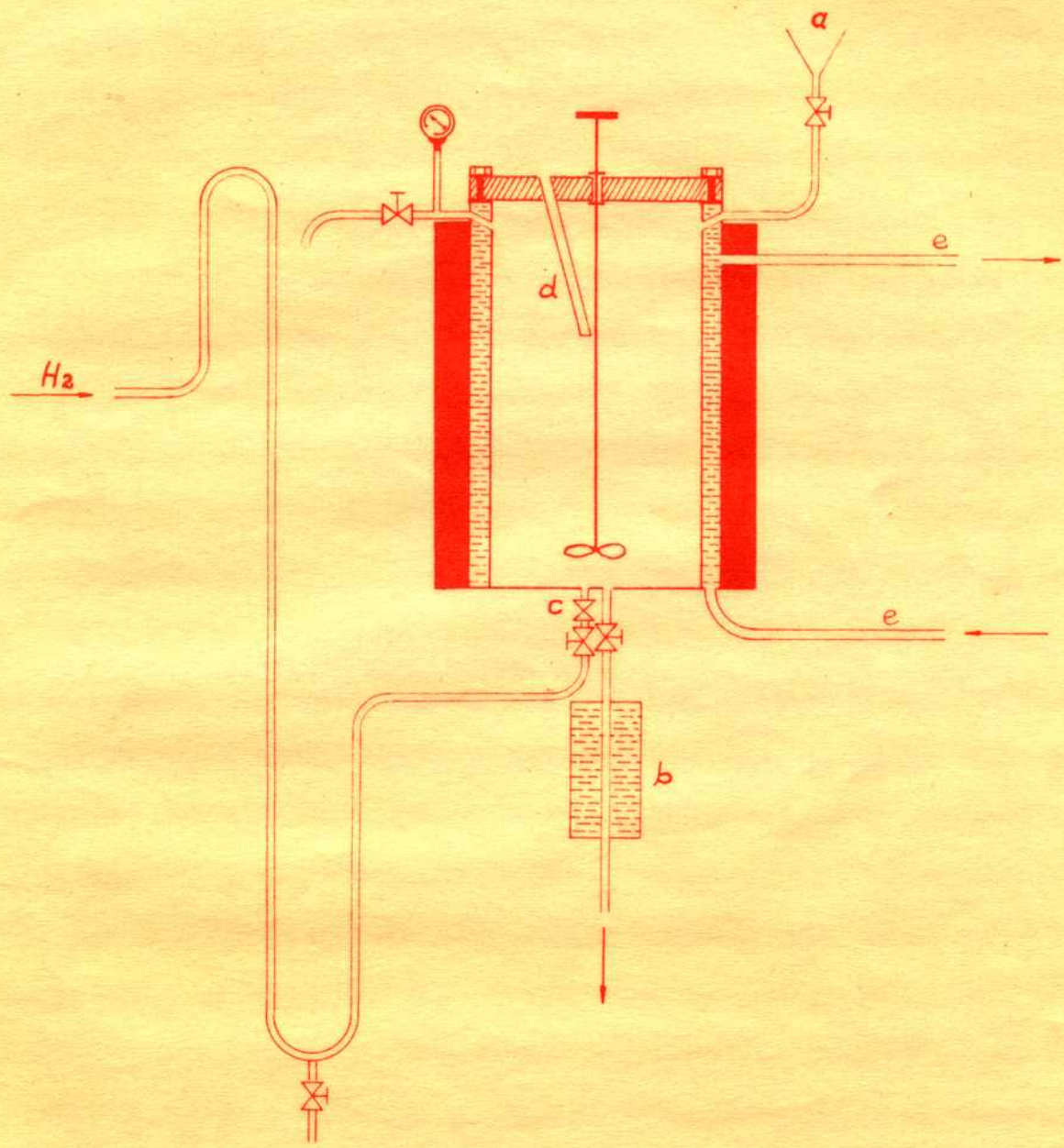
Descripción del Aparato Empleado:

La hidrogenación se llevó a cabo, en un aparato (27) consistente en una autoclave de doble pared, con cubierta exterior de amianto, con circulación de aceite, como agente de calentamiento .- La capacidad del vaso interior de la autoclave es de 1 Kilogramo, y la carga se efectúa a través de un conducto con llave (a), que finaliza en forma cónica.- La tapa de cierre hermético, se ajusta mediante tornillos a rosca, provistos de sus correspondientes arandelas.- A través de la misma, pasa el vástago del agitador, que termina en forma de hélice, y que es accionado por un motor eléctrico, que nos permite regular la velocidad de agitación .-

Por la parte inferior de la autoclave, hay dos orificios: uno de ellos, con conducto de salida y refrigerado con agua (b), por donde se extrae el aceite hidrogenado, y el otro (c), que permite el ingreso del hidrógeno a la autoclave, y que posee una trampa que impide la salida de la grasa del mismo .-

La autoclave posee además manómetro para el control de la presión del gas, y una vaina termométrica (d), que contiene mercurio, para el control de la temperatura durante el proceso.-

El aceite destinado para el calentamiento, es impulsado mediante una bomba, accionada por el motor, y obligado a circular por u-



na cañería de hierro (e), recubierta de magnesia calcinada "AMI-PLAST", para evitar pérdidas de temperatura, en el pasaje del recipiente de calentamiento a la autoclave de hidrogenación, y viceversa.-

Detalles del Proceso:

La hidrogenación se llevó a cabo, mediante la técnica que se detalla, y que resultó ser la más conveniente, estudiados los factores de influencia sobre la misma, y con el objeto de evitar una posible oxidación .-

1º) Se procedió a la introducción de 900 gramos de aceite, en el vaso interior de la autoclave .-

2º) Se comenzó a calentar, mediante la circulación de aceite, en la forma anteriormente descrita; se aplicó vacío y se introdujo nitrógeno .-

3º) Continuóse el calentamiento hasta aproximadamente los 125º se aplicó nuevamente vacío, y se agregaron los 100 gramos restantes de grasa, con la cantidad calculada del catalizador, para mantener una concentración final del 2% en níquel .-

4º) Se calentó hasta 170ºC, con atmósfera de nitrógeno .-

Es de hacer notar, como evidentemente surge de estas etapas sucesivas de vacío, e introducción de nitrógeno, que lo que se persigue, es la eliminación del aire que oxidaría la grasa, y que además, lo que es muy importante, produciría mezclas explosivas con el hidrógeno que posteriormente se introduce en la autoclave .-

5º) Volvióse a efectuar el vacío, y se agregó hidrógeno manteniendo la presión de 1 atmósfera, con burbujeo continuo, mediante la regulación de la válvula del tubo que lo contiene.- En el momento inicial de la introducción del hidrógeno, la temperatura se ele

vó a 188°C, y luego se mantuvo durante todo el proceso entre 182°-184°C .-

6º) Se tomaron muestras periódicas, a intervalos de diez minutos, con excepción de las dos últimas muestras que fueron tomadas a intervalos de veinte minutos .-

Las muestras se extrajeron, por la parte inferior del aparato, por un conducto con refrigeración a agua, con el objeto de evitar la oxidación de las mismas.-

En el cuadro siguiente, se consignan las condiciones en que fueron obtenidas, las diferentes muestras:

Nº	Tiempo de Hidrogen. (min.)	Cantidad aprox. de muestra extraída.-	Temperatura en la Autoclave.-	Presión de Hidróg.	Observac.
1	0	100 gramos.-	---	---	Muestra Original.-
2	0	100 gramos.-	170°C	1 atm.	Antes de introd. el hidrógeno
3	10	100 gramos.-	184°C	1 atm.	---
4	20	100 gramos.-	184°C	1 atm.	---
5	30	100 gramos.-	184°C	1 atm.	---
6	40	100 gramos.-	182°-184°C	1 atm.	---
7	50	100 gramos.-	182°-184°C	1 atm.	---
8	70	100 gramos.-	182°-184°C	1 atm.	---
9	90	Resto.-	182°-184°C	1 atm.	---

La Muestra Nº2, dadas las condiciones en que fue obtenida, se sospecha que experimentó un proceso de oxidación, lo cual invalidó las constantes determinadas sobre la misma .-

c) PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LAS FRACCIONES SEPARADAS EN LA HIDROGENACION .-

1) Purificación de las Fracciones Hidrogenadas:

Las diversas fracciones obtenidas en la hidrogenación, presentaban el problema de la suspensión del niquel, proveniente del catalizador, que impurificaba y oscurecía las muestras.-

Para solucionar ese inconveniente, se recurrió al tratamiento con tierra adsorbente (FILTROL), el cual se empleó en concentración de aproximadamente 5%, calentando a baño maría a 60°C, durante unos 30 minutos y filtrando posteriormente en caliente (con Buchner de doble pared) .-

De este modo, las fracciones hidrogenadas obtenidas, ya se hallaban en condiciones de ser sometidas a los diferentes análisis efectuados, presentando un color blanco y un olor característico de grasa hidrogenada, completamente diferente del original.-

2) Constantes de las Fracciones Hidrogenadas.-

Los diversos valores hallados experimentalmente están anotados en el Cuadro correspondiente.-

3) Cálculo del Consumo de Hidrógeno:

Se calculó el consumo de hidrógeno, en base a las disminuciones parciales del índice de iodo, mediante la aplicación de la fórmula general, que se deduce:

Tenemos en cuenta, la disminución del Índice de Iodo, entre dos muestras consecutivas

Peso Molec. I_2Peso Molec. H_222,414 litros de H_2
 Disminuc. Ind. I_2 V_0 litros de H_2

$$V_0 = \text{Dismin. Ind. } I_2 \frac{22,414 \text{ litr.}}{\text{Pes. Mol. } I_2}$$

Pero, como el Índice de Iodo, está calculado para 100 gramos de grasa, y nosotros queremos referir el consumo de hidrógeno a Kilo - gramo de grasa, debemos multiplicar el volumen de hidrógeno calculado, por 10 .-

$$V_0 = V_c \cdot 10$$

$$V_0 = \text{Disminuc. Ind. } I_2 \frac{224,14 \text{ litr.}}{\text{Pes. Mol. } I_2}$$

Si efectuamos la corrección por la temperatura: (para $t = 25^\circ C$)

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{25}{273} \right)$$

$$V_t = \text{Dismin. Ind. } I_2 \left(\frac{224,14 \text{ litr.}}{\text{Pes. Mol. } I_2} \left(1 + \frac{25}{273} \right) \right)$$

Como se puede apreciar, todo lo incluido bajo paréntesis, es un valor constante, a una temperatura dada, y cuyo valor, para nuestro caso, es de : 0,96414 litr/gram.Kilogr.- Por consiguiente:

CONSUMO DE HIDROGENO: $V_t = \text{Dismin. Ind. } I_2 \times 0,96414 \text{ l/g.Kg.}$

A continuación, se insertan los resultados obtenidos, debiendo tenerse en cuenta, que la Muestra N°2, no se considera, pues no representa ninguna etapa de la hidrogenación, sino que es un paso previo a la introducción del hidrógeno .-

Etapa del Proc.	Muestras	Disminuc. Parc. del Ind. Iod. (g)	Tiempo de Hidrog. (min)	Consumo Parc. de Hidrog. (l/Kg)	Consumo Tot. de Hidróg. (l/Kg)
1º	1 a 3	27,1	10	26,13	26,13
2º	3 a 4	11,46	10	11,05	37,18
3º	4 a 5	9,42	10	9,08	46,26
4º	5 a 6	6,93	10	6,68	52,94
5º	6 a 7	4,94	10	4,76	57,70
6º	7 a 8	8,00	20	7,71	65,41
7º	8 a 9	7,12	20	6,86	72,27

4º) Cálculo de la Recta Ideal de Glicéridos Monoetilénicos, para el Método Gráfico de Williams Modificado:

Para reemplazar la recta límite del método gráfico de Williams, que correspondería a un glicérido del tipo "trioleína", por una recta más correcta a aplicar para el aceite de "sábalo", se procedió a la realización de los siguientes cálculos :

De la tabla de valores de composición del aceite muscular de "sábalo", tenemos que los ácidos no saturados expresados en moles por ciento, constituyen:

MOLES % MOLES DE GRASA TOTAL

C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
1,12	16,27	42,22	8,81	0,78

En una hidrogenación ideal selectiva, todos los ácidos no sa

saturados serían llevados a ácidos monoetilénicos, antes de llegar a saturados.- Por ello, calcularemos el Índice de Iodo promedio del glicérido monoetilénico mezcla ideal, así constituido, y el porcentaje de ácidos saturados, que produciría dicho glicérido mezcla, una vez hidrogenado totalmente.- Con esos dos valores, se traza la recta límite de una hidrogenación selectiva ideal.-

Primeramente, se determina el peso molecular medio del glicérido mezcla:

Acido	Moles% (A)	Pes.Mol. del Acido Monoetilénico	Moles% x Pes.Mol.(B)
C ₁₄	1,12	226,3	253,456
C ₁₆	16,27	254,4	4.139,088
C ₁₈	42,22	282,4	11.922,928
C ₂₀	8,81	310,4	2.734,624
C ₂₂	0,78	338,5	264,030
	Σ A=69,20		Σ B=19.314,126

$$\text{Peso Molecular Medio de los Acidos: } \frac{\Sigma B}{\Sigma A} = \frac{19.314,126}{69,20} = 279,1 \text{ .-}$$

$$\text{Peso Molecular Medio del Glicérido Mezcla Ideal: } \frac{\Sigma B}{\Sigma A} \times 3 + 38 \text{ (res to glicérico).-}$$

$$\text{Peso Molecular del Glicérido Mezcla Ideal: } 875,3 \text{ .-}$$

$$\text{Índice de Iodo del Glicérido Mezcla Ideal: } \frac{3 \times 25.400}{\frac{\Sigma B}{\Sigma A} \times 3 + 38}$$

$$\text{INDICE DE IODO DEL GLICERIDO MEZCIA IDEAL = } 87,05 \text{ .-}$$

Para calcular el porcentaje de ácidos saturados teóricamente obtenibles, a partir de dicho glicérido monoestilénico mezcla ideal, se halla el peso molecular medio del glicérido mezcla, una vez hidrogenado totalmente:

$$\text{Peso Mol. Medio del Glicérido Mezcla Satur.} = \text{Pes. Mol. Medio del Glicér. Monoestilén. Mezcla Ideal} + 6 \text{ Hidrógeno} .-$$

$$\text{Peso Mol. Medio del Glicérido Mezcla Satur.} = 881,4 .-$$

En base, a este peso molecular, podemos calcular, por un simple planteo aritmético, el porcentaje de ácidos saturados obtenibles idealmente de este glicérido, y que es de :

$$\text{PORCENTAJE DE ACIDOS SATURADOS} = 95,68\% .-$$

Con esos dos valores: Indice de Iodo del Glicérido Monoestilénico Mezcla Ideal y el Porcentaje de Acidos Saturados Teóricamente Obtenible, se construye la recta límite de una hidrogenación selectiva ideal (ver GRAFICO Nº 7).-

5º) Otra Modificación del Método Gráfico de Williams:

Como ya se se

ñaló en la discusión de la parte experimental, la representación gráfica de Williams, es correcta para glicéridos que contienen ácidos de un mismo número de átomos de carbono, que es lo que comúnmente ocurre en una gran parte de los aceites vegetales corrientes del comercio.- Pero, no es del todo válido, cuando se aplica a aceites de pescado, que poseen ácidos con C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀ y C₂₂ átomos.- Para evitar la influencia del peso molecular de los ácidos saturados en los rendimientos de los mismos, a lo largo del proceso de hidrogenación, se representó la curva de Williams, en moles de ácidos saturados/mol de grasa (GRAFICO Nº 8).- Los cálculos correspondientes se anotan a continuación:

Muestr. Nº	g. Acid. Satur. % g. Grasa.-	Pes. Mol. Med. Acid. Satur.	Mol. Acid. Sat. % g. Grasa.-	Ind. Sap. Fraccion. Hidrogen.	Mol. Ac. Sat. por Mol de Grasa.-
1	35,48	258,7	0,1367	198,4	1,1596
2	36,32	259,1	0,1401	200,6	1,1754
3	49,67	265,5	0,1871	196,9	1,5992
4	55,91	268,8	0,2079	196,7	1,7788
5	62,29	271,5	0,2294	196,4	1,9658
6	66,89	273,9	0,2442	196,1	2,0958
7	71,42	275,9	0,2588	195,7	2,2257
8	76,15	277,8	0,2741	195,5	2,3596
9	80,09	279,1	0,2869	195,0	2,4761

Los valores insertados en la última columna, han sido calculados del modo siguiente:

En base a los Índices de Saponificación de las diferentes fracciones hidrogenadas del aceite de "sábalo", averiguamos los pesos moleculares medios de las mismas:

$$\text{Peso Molecular Medio de Fracción Hidrogenad.} = \frac{3 \times 56.100}{\text{I.Sap.}}$$

Como los ácidos saturados, están expresados por 100 gramos de grasa, debemos calcular, a cuantos moles corresponden dichos 100 gramos, o sea:

$$\text{Moles de grasa, correspondientes a 100 gramos} = \frac{100}{\text{Pes. Molec.}} =$$

$$= \frac{100}{3 \times 56.100} = \frac{\text{I.Sap.}}{1.683}$$

Tal que, el dato de moles de ácidos saturados (N) % gramos de grasa, puede expresarse:

moles de ácidos saturados (N) / $\frac{1.8ap.}{1.683}$ moles de grasa, es decir, los correspondientes a los 100 gramos .-

Por consiguiente, si:

para $\frac{1.8ap.}{1.683}$ mol. de grasa.....N moles de ácid.satur.

1 mol de grasa..... $\frac{N \times 1.683}{1.8ap.}$ que re-

presenta el número de moles de ácidos saturados por mol de grasa .-

---000000---

CONCLUSIONES.-

- 1º) Se hidrógenó un aceite industrial de "sábalo" a 180°C de temperatura y 1 atmósfera de presión, utilizando 2% de níquel como catalizador.-
- 2º) Se determinaron las constantes físicas y químicas del producto original y de las fracciones hidrogenadas, así como la proporción de ácidos saturados y sus características .-
- 3º) En base a los datos obtenidos, se estudió en que forma se producía la disminución de la no saturación del aceite, observándose que la fijación del hidrógeno es mayor al principio que al final del proceso .-
- 4º) Durante la hidrogenación el punto de fusión asciende progresivamente, llegando desde 26,0°C a 56,3°C (índice de iodo: 18,23).- Este último punto de fusión es inferior, al obtenido con aceites de girasol o algodón llevados al mismo índice de iodo .-
- 5º) La disminución de solo 27,1 unidades de índice de iodo, son suficientes para llevar el punto de fusión de la muestra estudiada (26,0°C) a 40,0°C, que está en las cercanías del punto de fusión máximo legalmente admitido en una grasa comestible.- Esta muestra (Nº3) ya ha perdido su olor característico, y se ha decolorado , casi completamente.-
- 6º) La cantidad de ácidos saturados formados expresados en función del tiempo de hidrogenación, se realiza a lo largo de una curva de mayor pendiente al principio que al final, y sus pesos moleculares medios ascienden progresivamente.- A su vez, ambas variables : porcentajes de ácidos saturados y pesos moleculares medios de los mismos, están ligados por una función de tipo lineal .-
- 7º) Para estudiar la selectividad se aplicó el método gráfico de Wi-

lliams, modificándole en ciertos detalles.- Mediante el mismo , se pudo establecer que la hidrogenación del aceite de sábale en las condiciones realizadas, no se efectúa en forma muy selectiva.-

---ooOoo---

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

- (1).- A.E.BAILEY.- The Journal of the American Oil Chemists' Society - Pág.596-601 - Octubre - 1949.-
- (2).- R.R.BFENNER.- Composición Química de las Grasas de Sábalo - Pág.60 - Trabajo de Adscripción a la Cátedra de Bromatología y Análisis Industriales - 1952 .-
- (3).- A.E.BAILEY; R.O.FEUGE y B.A.SMITH.- Oil & Soap - 19 - Pág. 169-176 - Octubre - 1952 .-
- (4).- A.E.BAILEY.- Industrial Oil and Fat Products - Interscience Publishers, Inc.-New York - Pág.558-622 - 1945 .-
- (5).- TOYAMA y TSUCHIYA.- J.Soc.Chem.Ind.Japan - 28 - Pág.1079-1087 1925.-
- (6).- MOORE.- J.Soc.Chem.Ind.- 38 - Pág.320-325 - 1919.-
- (7).- T.P.HILDITCH y N.L.VIDYARTHY.- Proc.Rey.Soc.-Londres - A122 - Pág.552-570 - 1929 .-
- (8).- T.L.WARD y W.S.SINGLETON.- The Journal of the American Oil Chemists'Society - Volumen XXVII - 11 - Pág.423-426 - Noviembre - 1953 .-
- (9).- TWITCHELL.- J.Ind.Eng.Chem.- 13 - Pág 806 - 1921 .-
- (10).- D.SWERN; H.B.KNIGHT; O.D.SHEREVE y M.R.FEETHER.- J.Am.Chem.Soc. 27 - Pág. 17-21 - 1950 .-
- (11).- F.L.JACKSON y J.E.CALLEN.- J.Am.Oil Che.Soc.- 28 - Pág. 61-65 1951.-
- (12).- R.J.SIMS y L.HILFMAN.- The Journal of the American Oil Chemists' Society - Volumen XX - 10 - Pág.409-413 - Octubre - 1953 .-
- (13).- R.J.SIMS.- Journal of the American Oil Chemists' Society - 29 - Pág. 347-350 - 1952.-
- (14).- A.S.RICHARDSON; C.A.KNUTH y C.H.MILLIGAN.- Ind.Eng.Chem.- 17 - Pág. 80-83 - 1925 .-
- (15).- T.P.HILDITCH y J.T.TERLESKY.- J.Soc.Chem.Ind.- 56 - Pág.315-322-1937.-
- (16).- D.A.HARPER y T.P.HILDITCH.- J.Soc.Chem.Ind.-56 - Pág. 322-329-1937.-
- (17).- T.P.HILDITCH y H.PAUL.- J.Soc.Chem.Ind.- 54 - Pág. 331-336T - 1935.-
- (18).- OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS - VI Edición - 1945 .-

- (19).- OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY.- IIª Edición - 1946 .-
- (20).- B.E.BAYLEY.- Marine Oils-With Particular Reference to Those of Canada-Bulletin Nº89-Cap.8-Pág.215.-
- (21).- CHARNLEY y BROCHLESBY.- Centr.Canad.Biol.Fish - 7 - Pág.521-535 1933.-
- (22).- ARMSTRONG y T.P.HILDITCH .- J.Soc.Chem.Ind.- 39 - 120-124T - 1920 .-
- (23).- M.C.BLUME.-"Rufert Nickel Catalyst Flakes", folleto de la Rufert Chemical Company .-
- (24).- K.A.WILLIAMS.- J.Soc.Chem.Ind.-T46 - Pág.446-448 - 1927.-
- (25).- E.B.SARANO.- Acidos Saturados en Grasas - Tesis - 1947 .-
- (26).- H.J.WATTERMAN.- Hydrogenation of Fatty Oils.- Elsevier Publishing Company - Pág.119 - 1951 .-
- (27).- J.F.FROMAN.- Elaboración de grasa vegetal a partir del aceite de girasol.- Tesis Nº 581.- 1949 .-

A. Cattaneo

J. Waizglum