

Tesis de Posgrado

Sobre la composición de los monoestearatos de glicerilo comerciales : Ensayos de enriquecimiento en monoglicéridos

Heber, Guillermo

1955

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:

Heber, Guillermo. (1955). Sobre la composición de los monoestearatos de glicerilo comerciales : Ensayos de enriquecimiento en monoglicéridos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0841_Heber.pdf

Cita tipo Chicago:

Heber, Guillermo. "Sobre la composición de los monoestearatos de glicerilo comerciales : Ensayos de enriquecimiento en monoglicéridos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0841_Heber.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**" SOBRE LA COMPOSICION DE LOS MONESTRABADOS DE GLICERILO
COMERCIALES. ENSAYOS DE ENRIQUECIMIENTO EN MONOGLICERIDOS "**

TESIS 841

**TESIS PRESENTADA POR GUILLEMO HEBER PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS ORIENTACION QUIMICA ANALITICA.-**

**BUENOS AIRES
1955**

RESUMEN

DEL TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR GUILLERMO HEBER PARA OPTAR
AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS, ORIENTACION QUIMICA
ANALITICA

" SOBRE LA COMPOSICION DE LOS MONOESTEARATOS DE GLIBERILO COMER-
CIALES. ENSAYOS DE ENRIQUECIMIENTO EN MONOGLICERIDOS " .-

*** --- ***

El objeto de este trabajo ha sido el de establecer la composición en mono-, di- y triglicéridos de un " MONOESTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL " producido en el país. Con carácter previo se determinaron algunas características físico-químicas con los siguientes valores

Temperatura de fusión (A.O.C.S.) ...	54,50C
Indice de saponificación (A.O.A.C.).	170,5
Indice de iodo (Hanus)	19,2
Número de acidez (mg KOH/g)	3,1
Insaponificable % (A.O.C.S.)	0,91
Cenizas (CO ₃ Na ₂) (550°C) %	0,04
Jabones sódicos %	0,23

Determinación de la composición en ácidos grasos.

Fué establecida por destilación fraccionada, en vacío de 0,5 mm de Hg, de los ésteres metílicos de los ácidos totales del producto. La composición hallada evidencia el origen de la materia prima, que se señala como un aceite de algodón. Los valores obtenidos son:

ACIDOS	% ACIDOS TOTALES
MIRISTICO (C ₁₄)	1,37
PALMITICO (C ₁₆)	24,90
ESTEARICO (C ₁₈)	46,91
ARAQUIDICO (C ₂₀)	1,72
BENENICO (C ₂₂)	1,00
HEXADECENICO (C ₁₆)	0,54
OCTADECENICO (C ₁₈)	23,56

El producto contenía 83,56 % de ácidos totales de índice de saponificación 204,1; P.M.M. 274,8; I.I. 21,4; P.F. 60,4 °C y título 57,5 °C.-

Ensayos previos de fraccionamiento por metanol.-

Un fraccionamiento por metanol hirviente seguido de la separación de los productos insolubles a 20°C mostró que este solvente solubiliza preferentemente a los compuestos más acetilables (monoglicéridos y diglicéridos) y que la simple aplicación del mismo conduce a una fracción soluble cuya concentración en monoglicéridos es muy superior a la del producto resultante de la glicerolisis industrial. La fracción insoluble (rica en diglicéridos) puede ser sometida a nuevos procesos de glicerolisis con el objeto de enriquecerla en monoglicéridos.

Sobre la base de los índices de acetilo del producto original, de las fracciones soluble e insoluble en metanol, del índice de acetilo del producto original liberado de sustancias hidrosolubles y de los contenidos en α monoglicéridos respectivos pudo establecerse una primera composición en α monoglicéridos, β monoglicéridos, diglicéridos y sustancias hidrosolubles del producto original.

Ensayos previos de fraccionamiento por metanol y por formación de COMPUESTOS DE INCLUSIÓN CON UREA.

Estas determinaciones respondieron al deseo de fraccionar el soluble en metanol en la esperanza que los monoglicéridos del mismo serían insolubilizados como compuestos de **inclusión** con urea, con la consiguiente concentración de los mismos. La experiencia mostró, contrariamente a lo supuestos, que eran los diglicéridos los que más fácilmente producen compuestos de inclusión; como consecuencia se obtuvo también una mayor concentración de monoglicéridos, en la fracción resultante de la eliminación de los compuestos de inclusión, que llegó al 83 %

de monoglicéridos. Esta experiencia indicaría la presencia de α , α diglicéridos (capaces de formar compuestos de inclusión con urea con mayor facilidad que los monoglicéridos).-

Determinación de la composición final.-

Operando en mayor escala y combinando técnicas de fraccionamiento por metanol, de formación de compuestos de inclusión con urea, de re-fraccionamiento por metanol de algunas de las fracciones obtenidas; por terminación de los índices de aceto, contenidos en ácidos totales peso molecular medio de los ácidos totales y contenido en α monoglicéridos de todos los productos de este fraccionamiento pudo calcularse la composición final del producto examinado con los siguientes resultados, expresados sobre producto original y sobre producto original libre de sustancias hidrosolubles.

PRODUCTO	Producto original	Producto original lavado.
Monoglicéridos totales %	37,6	38,9
Diglicéridos totales %	53,2	55,1
Triglicéridos totales %	5,8	6,0
α monoglicéridos %	34,7	35,9
β monoglicéridos % *	2,9	3,0
Susts.hidrosolubles **	3,4	---

COMPOSICION DE UN "MONOESTEARATO DE GLICERIDO" COMERCIAL.-

- (*) Se expresan como β monoglicéridos las diferencias entre monoglicéridos totales y α monoglicéridos.
- (**) Comprendiendo glicerina, 0,23 % de jabones sódicos y probablemente polímeros de la glicerina del tipo éter-óxido.-

Como β monoglicéridos se expresan sustancias altamente acetilables distintas de los α monoglicéridos, calculadas por diferencia entre monoglicéridos totales (deducidos de los valores de índice de aceto) y los contenidos en α monoglicéridos determinados por el método de

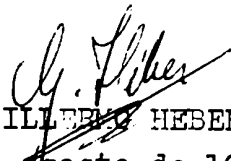
POHLE y MEHLENBACHER

POHLE y MEHLENBACHER. Tales sustancias existen pero la real existencia de β monoglicéridos en productos de glicerolisis obtenidos a temperaturas cercanas a los 200°C ha sido puesta en duda ya que los β monoglicéridos se isomerizan rápidamente a α monoglicéridos en esas condiciones.

La marcha analítica que ha conducido a esta composición, ha permitido el cálculo de triglicéridos como componentes. Esta marcha es larga e involucra operaciones que probablemente afectan algo la composición original del producto pues el índice de acetilo calculado sobre los valores de composición hallados es ligeramente inferior al valor determinado. La ocurrencia de tales transformaciones se mencionan en la literatura.

El producto estudiado prácticamente no contiene jabones (0,23 %) contiene 3,17 % de sustancias hidrosolubles altamente acetilables, cuya consideración sobre la base de diversos índices de acetilo las hace suponer formadas principalmente por glicerina y otras sustancias vinculadas (probablemente polímeros del glicerol del tipo éter-óxido).

De las determinaciones efectuadas surge que los productos industriales de glicerolisis pueden ser fraccionados por metanol en el sentido de conducir a productos cuya concentración en monoglicéridos sea sensiblemente superior (70 %). Tales operaciones pueden hacerse industrialmente, sin pérdidas de solvente y con la subsiguiente utilización de los materiales resultantes (pobres en monoglicéridos) para su ulterior glicerolisis.-


GUILLERMO HEBER

Buenos Aires, agosto de 1955.-

PADRES

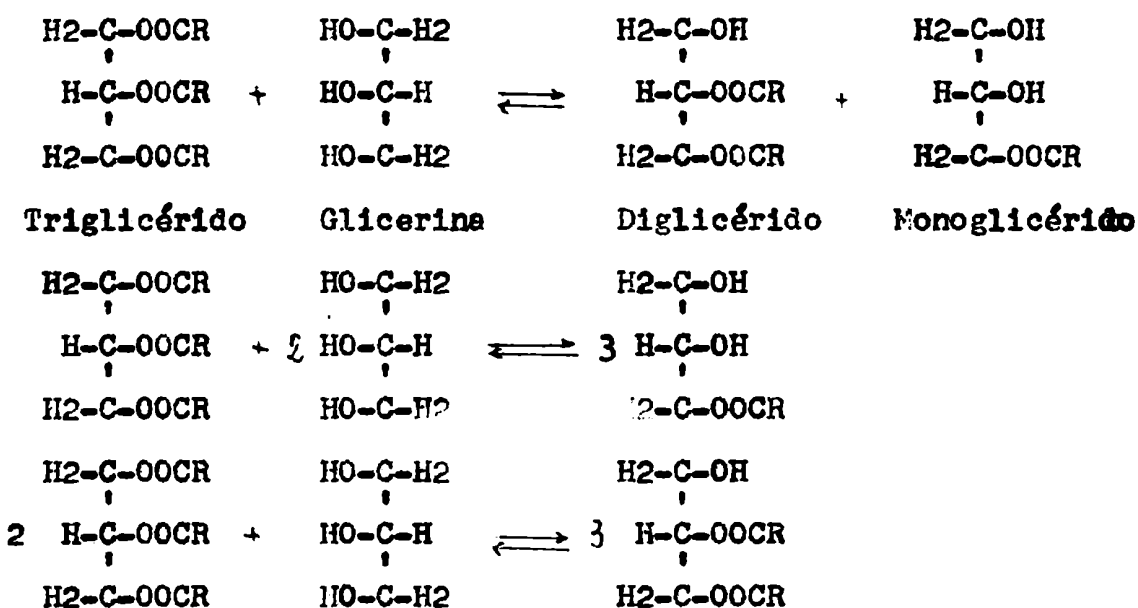
Sean mis primeras palabras de sincero y profundo agradecimiento hacia el PROFESOR DOCTOR PEDRO CATTANEO por su eficaz y desinteresada colaboración para hacer posible esta presente tesis, por sus didácticas observaciones y por su gran ayuda.

Hago extensivo mi agradecimiento a la Dra. SUTTON por su colaboración.

- Parte I -

INTRODUCCION .-

La reacción de la glicerina con triglicéridos para la producción de mono- y diglicéridos es un caso especial de interesterificación de un alcohol polivalente con poliésteres y que corrientemente se designa "glicerolisis". Ya en 1853 BERTHELLOT (1) había probado que los triglicéridos reaccionaban con la glicerina a 180-290°C para formar mono- y diglicéridos. La reacción puede ocurrir en diferentes caminos según:



De estas ecuaciones puede observarse que teóricamente, al menos, una molécula de triglicérido puede reaccionar con 1/2, 1 ó 2 moléculas de glicerina para formar respectivamente 1 mol 1/2 de diglicérido, 1 mol de cada uno de di- y monoglicérido y 3 moles de monoglicérido. Admitiendo un peso molecular medio de 860 para el triglicérido y de 92 para la glicerina, estas tres reacciones requerirían respectivamente 5,3; 10,7 y 21,4% de glicerina sobre

la base del peso de triglicérido. En la práctica los mono-, di- y triglicéridos coexisten independientemente de la reacción triglicérido : glicerina empleada, aunque pueden seleccionarse condiciones tales para obtener predominio de uno de los glicéridos y reducir la proporción de triglicéridos en los productos de reacción. La reacción es acelerada por distintos tipos de catalizadores entre los que predominan los alcalinos, que incluyen hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, fosfato trisódico, carbonato de potasio, alcoholatos de sodio, etc. y de los que el hidróxido de sodio es probablemente el más satisfactorio. Estos catalizadores se emplean en la proporción de 0,05-0,20% del peso de triglicéridos.

Varios investigadores (2,3,4,5,6) han mencionado que la composición final de una reacción de este tipo depende de la temperatura, del tiempo de reacción, de la cantidad y naturaleza de los catalizadores utilizados y de la proporción de ácidos grasos y glicerina en la mezcla reaccionante.

En el caso de una mezcla de triglicéridos que reaccionan con un pequeño exceso de glicerina, en presencia de un catalizador apropiado, ha sido probado que los radicales de ácidos grasos se distribuyen alcanzando una disposición "random" ("al azar") entre las moléculas de triglicéridos, esto es, resulta una composición glicerídica de los triglicéridos acorde con lo que señala el cálculo de probabilidades. FEUGE y BAILEY (7) han demostrado que las proporciones de tri-, di- y monoglicéridos en el estado de equilibrio dependen únicamente de las proporciones de los ácidos grasos y la glicerina que han reaccionado y que tales proporciones son calculables por métodos estadísticos. Admitiendo que todos los grupos OH se esterifican con la misma facilidad, la composición

teórica de mono-, di- y triglicéridos puede ser calculada sobre la base de una distribución al azar de los radicales de ácidos grasos entre los OH del glicerol. presente (*). HILDITCH y RIGG (3,8) llaman la atención sobre la limitación que ocurre en una reacción de este tipo debido a la relativa inmiscibilidad de los triglicéridos con el glicerol. La reacción tiene lugar en la fase que comprende ácidos grasos y glicerina en solución, mientras que la glicerina que forma una segunda fase no participa de la misma. FUDGE y BAILEY (7) han determinado las cantidades máximas de glicerina que son miscibles con triglicéridos en una reacción llevada

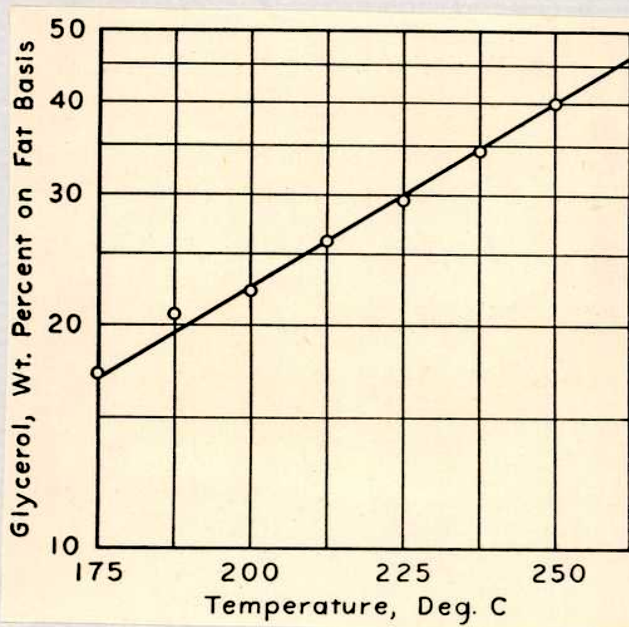


GRAFICO 1.- Del trabajo de FUDGE y BAILEY (7).

a equilibrio a diferentes temperaturas, mostrando que en el ámbito 175-270°C existe una relación lineal entre la temperatura y el logaritmo de la cantidad de glicerina miscible (gráfico 1). Los mismos autores han efectuado una serie de experiencias operando con un aceite de algodón hidrogenado y glicerina a temperaturas comprendidas entre 200-250°C para alcanzar distintas proporciones de glicerina soluble

(*) Las probabilidades X e Y de combinación entre un OH y un radical ácido son respectivamente:

$$X = \frac{n^1}{n^1 + n^2}$$

$$Y = \frac{n^2}{n^1 + n^2}$$

donde n^1 y n^2 son las concentraciones de radicales OH y ácidos respectivamente. Las probabilidades de formación de glicerina y triglicéridos saturados son X^3 e Y^3 respectivamente y las de mono- y diglicéridos $3 X^2Y$ y $3 Y^2X$. En lugar de hablar de radicales ácidos grasos puede también mencionarse OH esterificados. Un cálculo tal se justifica en un sistema homogéneo.

Los productos de reacción, una vez alcanzado el equilibrio, fueron analizados para establecer sus composiciones en mono-, di- y triglicéridos y los valores hallados comparados con los calculados sobre la base del cálculo de probabilidades. El gráfico 2 muestra los resultados que obtuvieron y es suficientemente ilustrativo para demostrar que las composiciones experimentales concuerdan, prácticamente, con los valores calculados. En la práctica industrial la reacción se realiza a presión atmosférica y a temperaturas

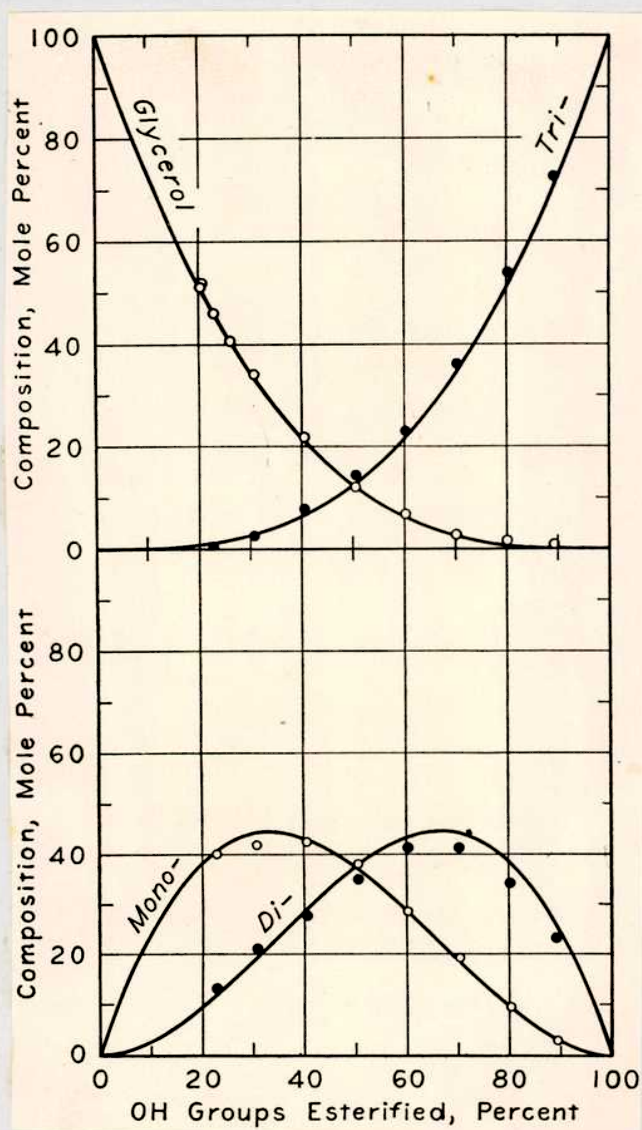


GRAFICO 2.- Del trabajo de FRUGE y BAILEY (7). Las curvas representan valores teóricos de composición y los círculos y puntos negros los valores encontrados experimentalmente.

comprendidas entre 200 y 235°C utilizando recipientes de aluminio o de acero inoxidable provistos de agitación mecánica. Los aceros ordinarios contaminan los productos con jabones de hierro y producen productos oscuros. Se recomienda también eliminar el aire del espacio muerto de los recipientes y crear atmósferas inertes a base de hidrógeno u otros gases. Se emplean los catalizadores en las proporciones ya mencionadas y el tiempo de reacción oscila entre 1 y 2 horas (equilibrio). Cuando se desea una máxima producción de monoglicéridos es preferible usar la cantidad teórica de glicerina (alrededor del 20%); excesos mayores no

tienen ventaja práctica ya que el equilibrio se alcanza cuando alrededor del 13,5% de la glicerina ha reaccionado. En ausencia de cantidades apreciables de triglicéridos, el consumo de glicerina corresponde a la formación de mono- y diglicéridos en la proporción de 70 : 30.

Si los productos están destinados a ser ingredientes de alimentos, los jabones formados durante la glicerólisis por los catalizadores alcalinos deben ser eliminados, ya que tienen efecto nocivo sobre la estabilidad del material. La eliminación de estos jabones no está libre de inconvenientes pues, los mono- y diglicéridos tienen propiedades emulsionantes que dificultan lavados acuosos corrientes. La eliminación del exceso de glicerol debe hacerse utilizando el sistema de desodorización por vapor; este procedimiento debe realizarse a baja temperatura durante el menor tiempo posible, debido a que los mono- y diglicéridos pueden descomponerse originando triglicéridos y perdiendo glicerina.

Los productos de la **glicerólisis** de triglicéridos encuentran aplicación directa para varios fines. Sin embargo para determinados usos, se recomiendan productos de mayores concentraciones en monoglicéridos. **ROSS, BELL, ARROWSMITH** y **GEBHART** (9) han mostrado que los monoglicéridos pueden ser destilados a 0,2 - 1 mm de mercurio (según el peso molecular del ácido combinado) a partir de sus mezclas de di- y triglicéridos, recomendando la eliminación de álcalis y jabones antes de proceder a la destilación. Modernos procedimientos permiten la producción en escala industrial, por destilación molecular, de concentrados que responden a un 99% de α - monoglicéridos. Estos métodos conducen, además, a productos de bajo color y mejores características generales.

Los monoglicéridos comerciales se utilizan como productos intermedios en la manufactura de varios productos grasos y recientemente se los emplea como materiales que, por acetilación, conducen a las llamadas " grasas acetiladas " (acetic fats), de propiedades plásticas muy particulares. Se emplean también para la producción de resinas alkyd modificadas y son eficientes agentes emulsificantes liposolubles. Sin duda, una de sus más difundidas aplicaciones se refiere a la producción de " grasas plásticas " (shortenings), también designadas " grasas superglicerinadas ". Recientemente han encontrado importante empleo en la producción de ciertos productos de panadería y en especial para producir pan cuyo envejecimiento esté notablemente retardado.

COFFECK, COOKSON, LANEY y AXFORD (10) se refieren al empleo de estos agentes "detersivos" en la elaboración de productos especiales de panadería que requieren más azúcar y agua que los productos normales; como consecuencia la estructura de estos productos se debilita, pero la incorporación de monoglicéridos corrige esas deficiencias. Adjuntan un cuadro que se transcribe a continuación (cuadro 1) con características analíticas y de composición de productos comerciales en Inglaterra.

PRODUCTO	A	B	C	C	D	B.P.C.
Monoglicéridos %	97,8	91,2	35,0	33,3	13,9	> 32,5
Estearato de sodio %	0	0	2,6	0	4,0	2,5 - 7,0
Glicerina libre %	-	-	6,4	6,4	2,7	4 - 7
Número de acidez (mg KOH/g)	1,1	1,1	2,2	6,5	5,6	< 18
Índice de iodo	89,5	2,3	1,3	2,3	47,8	< 8
Punto de fusión (°C)	45,5	72,5	26,5	55,7	39,5	54 - 57

CUADRO 1.- CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS MONOGLICERIDOS COMERCIALES (INGLATERRA).-

Los productos A y B son " concentrados " en monoglicéridos obtenidos por destilación molecular (A: rico en mono-oleato; B: en mono-estearato) y no contienen jabones ni glicerina libre. Los productos C responden a composiciones típicas de monoglicéridos resultantes de la glicerólisis de aceite vegetal hidrogenado (contienen jabones y glicerina libre); el producto D es probablemente del mismo origen que C pero de muy bajo contenido en monoglicéridos. La columna señalada como B.P.C. (11) se refiere a los valores especificados por la BRITISH PHARMACEUTICAL CODEX de 1949 para los emulsificantes a base de monoglicéridos.

- PARTE II -

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.-

El objeto de este trabajo ha sido el de establecer la composición en glicéridos de un " MONOESTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL ", producido en el país. Fue obtenido en fábrica y se presenta como un material sólido de color amarillo parduzco, que funde dando un producto límpido pero de acentuado color en ese estado.

Ha sido obtenido por glicerólisis de un aceite vegetal hidrogenado y se lo expende en forma de panes. Como paso previo a los ensayos analíticos y determinaciones de composición se lo funde exactamente y filtra, obteniendo un filtrado en cantidad suficiente para su estudio. Todas las determinaciones se practican sobre este filtrado para asegurar absoluta homogeneidad del producto que se estudia. Aunque se las menciona en la parte experimental, transcribimos las principales características físico-químicas de este producto, determinadas con carácter previo al análisis de composición.

Temperatura de fusión (A.O.C.S.) (12)	54,5 °C
Indice de saponificación (A.O.A.C.) (13) ..	170,5
Indice de iodo (Hanus) (13)	19,2
Indice de aceto (A.O.A.C.) (13)	164,1
Número de acidez (mg KOH/g)	3,10
Insaponificable % (A.O.C.S.) (14)	0,91
Acidos totales %	83,56
Cenizas (CO ₃ Na ₂) (550°C) %	0,04
Jabones sódicos %	0,23

El examen de estos valores revela cifra, en general, acordes con los mencionados por el BRITISH PHARMACEUTICAL CODEX (11) de 1949 para monoglicéridos comerciales. El índice de iodo es, sin embargo, sensiblemente superior y el contenido en jabones prácticamente despreciable, por cuya razón su emulsificación acuosa está reducida.

1).- Composición en ácidos grasos.-

Siguiendo las técnicas analíticas mencionadas en la parte experimental se ha procedido a la saponificación, aislamiento de ácidos totales, transformación de éstos en sus ésteres metílicos y destilación fraccionada en vacío de los mismos, con el objeto de determinar su composición en ácidos grasos. Los valores encontrados, junto a características físico-químicas de los ácidos totales se mencionan en el cuadro 2.

A C I D O S (*)	% de ácidos totales.	aceites de algodón argentinos. Ácidos & ácidos totales.
Mirístico (C ₁₄)	1,37	0,8 - 1,4
Palmítico (C ₁₆)	24,90	23,1 - 26,0
Estearico (C ₁₈)	46,91	0,8 - 1,9
Araquídico (C ₂₀)	1,72	0,8 - 1,3
Behénico (C ₂₂)	1,00	0,0 - 0,5
Hexadecenoico (C ₁₆)	0,54	0,8 - 1,5
Octadecenoico (C ₁₈)	23,56	19,3 - 22,5
Linoleico	-----	48,7 - 53,2

Cuadro 2.- COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS.-

(*) I.S. ácidos totales: 204,1; P.M.M.: 274,8; I.I.: 21,4; P.F.: 60,4°C; Título: 57,5°C.- (**)

(**) I.S.: índice de saponificación; P.M.M.: peso molecular medio; I.I.: índice de iodo; P.F.: temperatura de fusión.-

La composición en ácidos revela, en comparación con las composiciones en ácidos de aceites de algodón (15) que el producto ha tenido su origen en la glicerólisis de un aceite de algodón hidrogenado pues los contenidos totales en ácidos en C_{16} (25,44%) están comprendidos entre el máximo y mínimo observado para aceites de algodón (23,9 y 27,5% respectivamente), como así también los totales en ácidos en C_{18} (70,47%) que caen dentro de los totales para esos mismos ácidos en aceites de algodón (68,7 y 77,6 % respectivamente). Análogo comportamiento se observa para el ácido mirístico y valores algo superiores en el producto ^{estudiado} para los ácidos araquídico y behénico.

La composición encontrada puede considerarse acabada, en lo que respecta a ácidos saturados. Con respecto a los no saturados se los ha expresado en hexadecenoico (C_{16} monoetilénico) y en octadecenoico (C_{18} monoetilénico); este es una forma de expresión que respeta la magnitud molecular y el grado de no saturación pero que en cada caso involucra ácidos isómeros de posición y geométricos, pues es sabido que durante los procesos de hidrogenación se generan los ácidos llamados " iso- oleicos " que comprenden a isómeros de posición del ácido oleico y ácidos de configuración "trans". Estos últimos determinan, en grasas hidrogenadas, un aumento de la temperatura de fusión aún para índices de iodo elevados, por ser casi todos ellos sólidos.

Si se tiene en cuenta que 100 g de ácidos totales sólo contienen 46,9 g de ácido esteárico, es evidente que la designación " MONOESTEARATO DE GLICERILO " es inapropiada, como ha sido señalado en la literatura.

2).- Ensayos previos de fraccionamiento.-

a). Fraccionamiento por metanol.-

Sobre la base del valor de índice de aceto del producto (164,1) fué calculada su composición en mono- y diglicéridos de ácido de peso molecular medio 274,8 (peso molecular medio de los ácidos totales del producto), obteniendo 44,9 % de monoglicéridos y 55,1 % de diglicéridos.

Esta primera composición no comprende triglicéridos (no calculables) ni productos acetilables ajenos a los glicéridos. Como ensayos previos a un examen de composición más acabado se decidió fraccionar al producto utilizando un solvente (metanol) que produjera un soluble más rico en monoglicéridos. Según DAUBERT y KING (16) el alcohol etílico disuelve 4,09 g % g de α - monopalmitina y 4,61 g % g de β - monopalmitina; las solubilidades de di- y triglicéridos en alcoholes son mucho menores pero probablemente dependen también del grado de no saturación.

En la parte experimental puede verse el detalle de esta operación que condujo a una fracción soluble en metanol y otra insoluble a 20°C. El cuadro 3, resume este primer fraccionamiento y muestra que el metanol solubiliza preferentemente productos de mayor índice de aceto (más ricos en mono- y diglicéridos) y a productos de mayor índice de iodo, lo que corrobora lo dicho anteriormente.

	Insoluble	Soluble
Rendimiento %	52,2	42,4
Índice de iodo (Hanus)	12,7	26,9
Índice de aceto	115,8	193,1
Monoglicéridos totales %	17,6	62,5
Diglicéridos totales %	82,4	37,5

Cuadro 3.- FRACCIONAMIENTO PREVIO POR METANOL.-

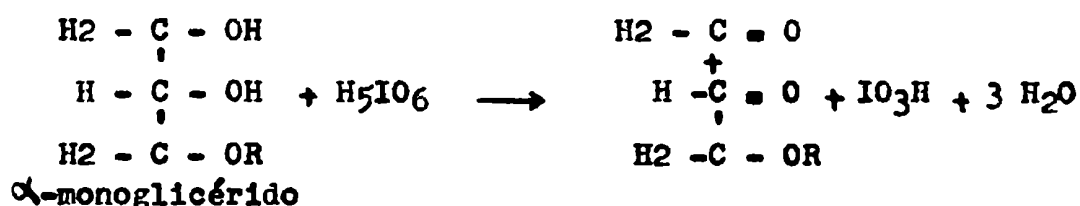
Esta separación previa que no fué rigurosamente cuantitativa, hace preveer la existencia de productos acetilables hidrosolubles en el producto original, pues la merma en rendimiento observada, no puede justificarse a través de pérdidas experimentales de técnica sino por solubilización acuosa de algunos componentes durante el lavado acuoso de la fracción soluble en metanol.

Este criterio fué suficientemente aclarado determinando el índice de aceto del producto original lavado en solución etérea con solución acuosa semisaturada de sulfato de sodio (eliminación de productos hidrosolubles evitando pérdidas de monoglicéridos). El valor hallado (152,8) es sensiblemente inferior al del producto no lavado (164,1) lo que indica la presencia, en el producto original, de sustancias hidrosolubles altamente acetilables. Un examen posterior basado en el cálculo del índice de aceto de los productos hidrosolubles mostró que éstos, son fundamentalmente glicerina y posiblemente productos de polimerización de la misma del tipo éter-óxido, cuya formación puede ocurrir por calentamiento de glicerina en medio alcalino en las condiciones experimentales de glicerolisis.

Sobre la base del índice de aceto del producto original libre de sustancias hidrosolubles, se calculó su composición en mono- y diglicéridos resultando ser: monoglicéridos totales %: 38,4 y diglicéridos totales %: 61,6.

Por aplicación de la técnica de POHLE y MEHLENBACHER (17) (*), se determinaron los contenidos en α -monoglicéridos del producto

(*) Esta técnica no computa β -monoglicéridos y se funda en la oxidación de α -monoglicéridos por ácido periódico en medio acético, de acuerdo a la siguiente ecuación:



original, del producto original lavado y de las fracciones soluble e insoluble en metanol (ver parte III) estableciéndose que el contenido en α -monoglicéridos del producto original (55,8 %) resultaba superior al contenido en monoglicéridos totales previamente calculado (44,9 %), lo que queda justificado por la presencia de glicerina, en este producto, que también reacciona con el ácido periódico; que el contenido en α -monoglicéridos de la fracción insoluble (18 %) era concordante con su contenido en monoglicéridos totales (17,6 %) (esto estaría de acuerdo con la mención anterior que los β -monoglicéridos son de mayor solubilidad en alcoholes que los α -monoglicéridos) y que el contenido en α -monoglicéridos de la fracción soluble (56,7 %) es inferior a su contenido en monoglicéridos totales (62,5 %) (probable existencia de β -monoglicéridos o sustancias acetilables distintas de los α -monoglicéridos).

Sobre la base de las composiciones en mono- y diglicéridos del producto original libre de sustancias hidrosolubles, de las composiciones en monoglicéridos totales, en diglicéridos y en α -monoglicéridos de las fracciones soluble e insoluble en metanol, fué posible a esta altura del análisis, calcular las siguientes composiciones para el producto original y para el mismo producto liberado de sustancias hidrosolubles.

	Producto original	Producto original lavado.
α -monoglicéridos %	34,6	35,8
β -monoglicéridos % ⁽¹⁾	2,5	2,6
diglicéridos %	59,5	61,6
sustancias hidrosolubles % ⁽²⁾	3,4	----

(¹) Obtenidos por diferencia entre monoglicéridos totales y α -monoglicéridos.

(²) Muy probablemente glicerina y polímeros tipo éter-óxido.

b). Fraccionamiento por metanol y por formación de compuestos de inclusión con urea.-

Ya que en los últimos tiempos se han desarrollado técnicas que permiten el fraccionamiento de ácidos grasos y sus derivados, aprovechando el hecho de que aquéllos de cadena normal saturados o con grados de no saturación no muy elevados, son capaces de formar los llamados "COMPUESTOS DE INCLUSION CON UREA"(18,19) que son insolubles en ciertos solventes orgánicos (especialmente metanol), se decidió utilizarlos con la esperanza de que permitirían un mejor fraccionamiento a los fines de establecer la composición y lograr mayores concentrados en monoglicéridos.

Como la adecuada formación de compuestos de inclusión requiere partir de una solución, se practicó un previo fraccionamiento por metanol en las condiciones mencionadas en a), utilizando la solución procedente de la filtración a 20°C para separar los compuestos capaces de producir compuestos de inclusión. Una consideración previa hizo pensar que serían los monoglicéridos (concentrados en esta solución) los que preferentemente producirían tales compuestos; por esta razón a esa solución se añadió urea en cantidad suficiente para insolubilizar la totalidad de los monoglicéridos presentes, en las condiciones experimentales mencionadas en la parte III. De resultados de esta combinación de técnicas el producto original resultó fraccionado en tres productos como se detalla en el cuadro 4.

PRODUCTO	I	II	III
rendimiento %	45,0	20,1	28,7
índice de iodo (Hanus)	12,3	21,3	27,4
índice de acetilo	86,7	166,1	229,9
monoglicéridos totales %	1,0	46,7	82,8
diglicéridos totales %	99,0	53,3	17,2
α - monoglicéridos %	No se dosó	40,7	73,0

Cuadro 4.- FRACCIONAMIENTO PREVIO POR METANOL Y POR COMPUESTOS DE INCLUSION CON UREA.-

I : producto insoluble en metanol; II : producto recuperado de los compuestos de inclusión con urea, insolubles en metanol a 20°C; III : productos solubles en metanol que no forman compuestos de inclusión con urea en las condiciones operadas.

Puede observarse que se ha registrado un comportamiento similar al observado en a) en lo que respecta al fraccionamiento por metanol pero que, contrariamente a lo supuesto, han sido preferentemente los diglicéridos los que han formado compuestos de inclusión con urea. A resultados semejantes han llegado VÁSQUEZ RONCERO, FLESTAS, MAZUELOS y MARTÍNEZ MAREÑO (20), tratando de separar monoglicéridos a partir de mezclas con $\alpha\alpha$ diglicéridos, por aplicación de las técnicas de urea. Esto hace pensar que los diglicéridos que han formado tales compuestos sean del tipo $\alpha\alpha$ (diglicéridos simétricos) y no del tipo $\alpha\beta$ (asimétricos). Los autores mencionados en (20) opinan que los diglicéridos del tipo $\alpha\beta$ por su estructura ramificada, no deben producir compuestos de inclusión con urea.

La experiencia que se acaba de describir muestra que la combinación de un fraccionamiento por metanol con las técnicas a base de urea, conducen a una fracción (III) cuya concentración en monoglicéridos totales es de prácticamente 83 %.

3).- Determinación de la composición en mono-, di- y triglicéridos.

Los fraccionamientos previos a) y b) no dieron lugar al cálculo de triglicéridos como componentes. Habiéndose señalado en la literatura que los productos de glicerólisis de triglicéridos contienen a éstos como componentes normales, se practicó en mayor escala, un fraccionamiento semejante al transcripto en 2,b). Como modificación el fraccionamiento del soluble en metanol con urea fué cambiado en el sentido de añadir la urea necesaria para transformar en compuestos de inclusión insolubles, la totalidad de los diglicéridos presentes (como consecuencia de la experiencia recogida en 2,b).

El cuadro 5 se refiere a los productos obtenidos.

PRODUCTO	I	II	III
rendimiento %	52,10	28,26	15,94
índice de iodo (Hanus)	12,0	17,4	35,8
índice de aceto	100,2	187,6	240,0
monoglicéridos totales %	8,50	59,10	88,45
diglicéridos totales %	91,50	40,90	11,55
Δ monoglicéridos %	8,20	56,60	80,40

Cuadro 5.- MACRO - FRACCIONAMIENTO POR METANOL Y UREA.-

Las designaciones I,II y III corresponden a las mencionadas en 2,b). El comportamiento es también similar pudiéndose observar que la modificación introducida en el fraccionamiento por urea ha conducido a un producto (III), de mayor concentración en monoglicéridos totales aunque de menor rendimiento.

Por sus características de solubilidad es la fracción I la que puede contener triglicéridos. El cálculo de los mismos, en forma directa, no es posible y por esa razón se sometió a un fraccionamiento por metanol resolviéndose en tres productos, en dos de los cuales fué posible el cálculo de triglicéridos. El cuadro 6 resume este fraccionamiento.

PRODUCTO	I	II	III
rendimiento %	5,03	68,74	26,23
índice de iodo (Hanus)	15,5	7,4	22,0
índice de aceto	34,9	75,4	169,2
monoglicéridos totales %	---	---	49,8
diglicéridos totales %	41,4	88,2	50,2
triglicéridos totales %	58,6	11,8	---
Δ monoglicéridos %	No se dosó	No se dosó	42,1

Cuadro 6.- REFRACCIONAMIENTO DEL PRODUCTO I (MACRO-SEPARACION).-

Referencias del cuadro 6.

- A: producto insoluble en metanol hirviendo.
B: producto insoluble en metanol a 20°C.
C: producto soluble en metanol a 20°C.

También aquí se observa que el metanol solubiliza preferentemente los productos de mayores índices de iodo y de acetilo. En el cuadro 6 los rendimientos y valores de composición son en % de producto I.

También se practicó un refraccionamiento del producto III de esta macro-separación con la finalidad de lograr una mayor concentración en monoglicéridos. Se intentaba separar como compuestos de inclusión con urea los diglicéridos remanentes, operando en solución metanólica. La experiencia mostró que esos diglicéridos no formaban compuestos de inclusión y que tampoco lo hacían los monoglicéridos. Este refraccionamiento debe ser atribuido simplemente a una separación por solubilidades en metanol. El cuadro 7 se refiere a los productos obtenidos.

<u>P R O D U C T O</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
rendimiento %	30,9	69,1
índice de iodo (Hanus)	6,0	46,0
índice de acetilo	258,5	232,0
monoglicéridos totales %	95,5	83,9
diglicéridos totales %	4,5	16,1

Cuadro 7. REFRACCIONAMIENTO DEL PRODUCTO III. (MACRO-SEPARACION).-

- D: producto insoluble en metanol.
E: producto soluble en metanol a 20°C.

Este refraccionamiento concuerda con los anteriores en el sentido que los productos solubles son de mayor índice de iodo pero contrariamente a lo observado, son en este caso los de mayor índice de acetilo los insolubles. Esto estaría justificado por ser ellos de mucho menor índice de iodo y de mayor temperatura de fusión.

4).- Composición final.-

Teniendo en cuenta el macro fraccionamiento y los refraccionamientos detallados en 3) se ha calculado la composición final del producto, que figura en el cuadro 8, expresada en % de producto original y en % de producto original libre de sustancias hidrosolubles.

<u>P R O D U C T O</u>	<u>Producto original</u>	<u>Prod.origi- nal lavado</u>
Monoglicéridos totales %	37,6	38,9
Diglicéridos totales %	53,2	55,1
Triglicéridos totales %	5,8	6,0
α monoglicéridos %	34,7	35,9
β monoglicéridos % (*)	2,9	3,0
Susts.hidrosolubles (**)	3,4	---

Cuadro 8.- COMPOSICION DE UN "MONOESTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL".-

(*) Se expresan como β monoglicéridos las diferencias entre monoglicéridos totales y α monoglicéridos.

(**) Comprendiendo glicerina, 0,23 % de jabones sódicos y probablemente polímeros de la glicerina del tipo éter-óxido.

El cuadro 9 resume las operaciones de fraccionamiento que condujeron a este cálculo de composición.

La reconstrucción de los índices de saponificación, iodo y acetilo del producto original, sobre la base de los valores de composición encontrados y de los respectivos índices de cada componente dieron resultados aceptables. Los valores de índice de iodo y de acetilo reconstruidos son ligeramente inferiores con respecto al valor del producto original, debiéndose ello atribuir a posibles transformaciones durante el proceso analítico.-

CUADRO 9

FRACCIONAMIENTO Y COMPOSICION

DE UN

*** MONOSTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL ***

PRODUCTO TML CUAL 2017 g.

CH₃OH (1200 ml) + ϕ refugio
enfriar (10°C) + lavado con 200 ml

Filtrado
+ 50ml metanol
+ 30g urea + refugio

I Insoluble 52,1%
105,0 g
secado: vacio y 100°C

I $\begin{cases} A... 40,2 \\ M... 0,5 \\ D... 91,5 \\ \alpha M... 0,2 \dots 5,75\% \end{cases}$

Compuestos de inclusion

+ H₂O ϕ (1000 ml) + eter (2 veces) 500 ml

Filtrado
 \downarrow recup. CH₃OH
+ eter (300 ml) + SO₂Na₂ sol. sat. etc.

19,51g prod I + 5000 ml CH₃OH
reflujo

II Recuperado comp. inclusion
28,26% = 57,0 g

$\begin{cases} A... 187,6 \\ M... 59,19\% \dots 16,70\% \\ D... 40,99\% \dots 11,56\% \\ \alpha M... 88,7\% \dots 16,00\% \end{cases}$

III Filtrado comp. inclusion
15,94% = 32,16 g

$\begin{cases} A... 24,0 \\ M... 88,45\% \dots 14,10\% \\ D... 11,55\% \dots 1,84\% \\ \alpha M... 80,4\% \dots 12,82\% \end{cases}$

A Insoluble en CH₃OH (rio 35,81%)
60,37% = 54,65 g
disolver en eter, lavar, etc.

$\begin{cases} A... 15,4 \\ D... 88,7\% \dots 53,31\% \\ T... 11,87\% \dots 8,11\% \dots 4,22\% \end{cases}$

B Disco insoluble en caliente 2,62%
5,03% = 4,00 g
idem A

$\begin{cases} A... 34,9 \\ D... 41,4\% \dots 2,08\% \dots 1,08\% \\ T... 58,6\% \dots 2,95\% \dots 1,54\% \end{cases}$

C Soluble en CH₃OH 13,67%
recuperar CH₃OH + 26,25% = 208g

$\begin{cases} A... 169,2 \\ M... 49,8\% \dots 13,06\% \dots 6,81\% \\ D... 50,2\% \dots 13,17\% \dots 6,86\% \\ \alpha M... 44,8\% \dots 10,96\% \end{cases}$

22,44g prod III
+ 300 ml CH₃OH + 1g urea reposo,
lavado 50 ml CH₃OH

E Soluble 11,01%
63,9% = 15,5 g
recuperar CH₃OH + eter + SO₂Na₂, etc.

$\begin{cases} A... 232,0 \\ M... 83,9\% \dots 57,97\% \dots 9,24\% \\ D... 16,1\% \dots 11,13\% \dots 1,78\% \end{cases}$

D Insoluble 4,93%
30,9% = 6,95 g

$\begin{cases} A... 258,5 \\ M... 95,5\% \dots 29,51\% \dots 4,70\% \\ D... 4,5\% \dots 1,39\% \dots 0,22\% \end{cases}$

I $\begin{cases} M... 13,06\% \dots 6,81\% \\ D... 35,88\% \dots 35,53\% \\ T... 11,06\% \dots 5,76\% \end{cases}$

Referencias.
A indice acetilo
M mono gliceridos
D digliceridos
T trigliceridos
 αM α mono gliceridos
reflujo prod. tal cual

MONOGLICERIDOS
en 96,30% 37,45
" 96,60% 37,57
" 100,00% 38,89

I $\begin{cases} A... - \\ B... 6,81\% \end{cases}$
II 16,70%
III $\begin{cases} D... 4,70\% \\ E... 9,24\% \end{cases}$
37,45%

DIGLICERIDOS
en 96,30% 83,08
" 96,60% 53,25
" 100,00% 55,43

I $\begin{cases} A... 34,59\% \\ B... 1,08\% \\ C... 6,86\% \end{cases}$
II 11,56%
III $\begin{cases} D... 0,22\% \\ E... 1,78\% \end{cases}$
53,09%

TRIGLICERIDOS
en 96,30% 5,76
" 96,60% 5,78
" 100,00% 5,98

I $\begin{cases} A... 4,22\% \\ B... 1,54\% \\ C... - \end{cases}$
II -%
III $\begin{cases} D... - \\ E... - \end{cases}$
5,76%

α MONOGLICERIDOS

I 0,2% 5,75%
II 56,6% ... 16,00%
III 80,4% ... 12,82%
33,09%

- PARTE III -

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIA PRIMA.--

Como materia prima se dispone de un producto comercial obtenido en fábrica, designado corrientemente como "MONOESTEARATO DE GLICEROL COMERCIAL". Acerca de la forma de obtención de estos productos ya hemos hecho mención en las partes I y II de este trabajo.

Aproximadamente 1000 g de producto se funden a baño maría y filtran en caliente; el filtrado totalmente límpido en estado de fusión se somete a la determinación de algunos índices y al examen de composición de los ácidos totales obtenidos luego de saponificación.

Determinaciones analíticas.- Los siguientes valores se registraron sobre determinaciones analíticas previas, de orientación.

Temperatura de fusión (A.O.C.S.) (12)	54,5 °C
Índice de saponificación (A.O.A.C.) (13)	170,5
Índice de iodo (Hanus) (13)	19,2
Índice de aceto (A.O.A.C.) (13)	164,1
Número de acidez (mg KOH/g)	3,1
Insaponificable % (A.O.C.S.) (14)	0,91
Ácidos totales %	83,46
Cenizas (CO ₃ Na ₂) (550°) %	0,04
Jabones sódicos %	0,23

DETERMINACION DE LA COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS.-

Teniendo en cuenta el bajo índice de iodo del producto (19,2) se excluye la presencia de ácidos con más de una doble ligadura y por tratarse, además, de un producto obtenido sobre la base de un

aceite vegetal hidrogenado (que involucra la presencia segura de ácidos "iso-oleicos" y trans mono no saturados), se decide no aplicar la separación previa en ácidos "sólidos" y "líquidos" de acuerdo al método de TWITCHELL (21). Por lo tanto 104,0 g de producto se saponifican por reflujo durante 4 horas con 32 g de hidróxido de potasio en 500 ml de etanol. Después de recuperar 250 ml de etanol por destilación se diluye con 600 ml de agua y extrae el material insaponificable mediante 6 extracciones con éter etílico, empleando 500 ml por extracción. Los extractos etéreos reunidos se concentran, por destilación, a 500 ml, lavan con agua, con solución acuosa diluida de hidróxido de potasio y finalmente con agua hasta neutralidad (eliminación de jabones y jabones ácidos). Por recuperación del éter y calentamiento a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso se aísla el insaponificable, del que se obtienen 0,95 g (0,91 %).

La solución hidroalcohólica libre de insaponificable, reunida con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del insaponificable, se acidifica con ácido sulfúrico (1 : 1) (he-liantina); los ácidos liberados se extraen por éter hasta agotamiento y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua, hasta neutralidad al tornasol de los líquidos acuosos de lavado. Por deshidratación con sulfato de sodio anhidro, recuperación del solvente y secado a 100°C y vacío de 50 mm de Hg hasta constancia de peso se obtienen 86,84 g de ácidos totales (83,46 %). Sobre éstos se determinan algunas constantes físicas y químicas con los siguientes resultados:

Indice de saponificación (A.O.A.C.)	204,1
Peso molecular medio	274,8
Indice de iodo (Hanus)	21,4
Temperatura de fusión (A.O.C.S.)	60,4°C
Título (A.O.C.S.) (22)	57,5° C

FRACCIÓN Nº	Peso (g)	II	I.S.	P.M.M.	ESTERES SATURADOS				ESTERES NO SATURADOS			INSAPONIFI- CABLE
					C14	C16	C18	C20	C22	C16	C18	
1	2,28	1,72	214,9	261,1	0,71	1,53	---	---	---	0,04	---	---
2	4,61	1,18	208,7	268,8	0,25	4,30	---	---	---	0,06	---	---
3	6,02	4,42	207,3	270,6	---	5,68	0,06	---	---	0,28	---	---
4	10,90	27,55	194,0	289,2	---	3,50	3,90	---	---	---	3,50	---
5	12,50	25,25	190,4	294,6	---	1,36	7,46	---	---	---	3,68	---
6	12,45	24,90	189,5	296,0	---	0,20	8,56	---	---	---	3,62	---
7	10,49	23,17	189,4	296,2	---	0,63	7,01	---	---	---	2,85	---
8	7,65	20,45	188,6	297,5	---	0,15	5,67	---	---	---	1,83	---
Resido	2,86	28,39	171,4	327,3"	---	---	---	1,19	0,69	---	0,93	0,05
TOTAL	69,76				0,96	17,42	32,66	1,19	0,69	0,38	16,41	0,05
Ésteres % de ésteres					1,38	24,99	46,85	1,71	0,99	0,54	23,54	---
Ácidos % de ácidos					1,37	24,90	46,91	1,72	1,00	0,54	23,56	---

II (índice de iodo); I.S. (índice de saponificación); P.M.M. (peso molecular medio).-
 (") P.M.M. corregido por insaponificable: 322,0; I.S. 174,2.-

CUADRO II.- DISTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES SATURADOS.

81,8 g de ácidos totales se esterifican por reflujo, durante 2 horas, con 410 ml de metanol puro y 2,0 ml de ácido sulfúrico (d 1,84). Después de recuperar el metanol por destilación se toma por 300 ml de éter etílico, se lava por dos veces con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico), con solución diluida (50/00) de carbonato de potasio (eliminación de ácidos no esterificados) y finalmente con agua. Después de recuperar el solvente por destilación, deshidratación con sulfato de sodio anhidro y calentar a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso, se obtienen 84,8 g de ésteres metílicos de los ácidos totales (rendimiento de esterificación 98,7 %). Sobre los ésteres se determinan los siguientes valores:

Indice de saponificación (A.O.A.C.)	193,6
Peso molecular medio	289,7
Indice de iodo (Hanus)	20,4
Indice de acetilo (A.O.A.C)	2,7

El valor prácticamente nulo de índice de acetilo prueba la ausencia de hidroxiaácidos en los ácidos totales.

69,8 g de ésteres metílicos se fraccionan por destilación a 0,5 mm de Hg en un equipo según LONGENECKER (23). La eficacia de este equipo medida por el método gráfico de Mc.CADE y THILLE (24) es de doce platos teóricos (material de relleno: hélices de vidrio de una sola vuelta de 4 mm de diámetro). El cuadro 10 se refiere a las temperaturas registradas durante esta destilación y el cuadro 11 resume los pesos, índices y valores de composición de las fracciones de destilación, de los ésteres metílicos destilados y de los ácidos totales del producto en examen.

La composición de cada fracción de destilación se encuentra por cálculo sobre la base de los índices de iodo y de saponificación y utilizando los sistemas de resolución que pueden verse en la obra de HILDITCH (25). Como puede observarse en el cuadro 11, se

han calculado como ácidos no saturados los ácidos hexadecenoico y octadecenoico, que involucran prebablemente ácidos monoetilénicos en C₁₆ y C₁₈ de las formas cis y trans en razón de tratarse de un producto de hidrogenación, como así mismo isómeros de posición del ácido oleico. Los valores de composición encontrados como así mismo su discusión figuran en el cuadro 2 de la parte II de este trabajo.

Número	Peso fracción	TEMPERATURAS °C		
		Baño	Mitad	Cabeza
1	2,28	215-217	175-178	96-130
2	4,61	217-220	178-188	130-135
3	6,02	220-225	188-198	135-140
4	10,90	225-229	198-201	140-154
5	12,50	229-230	201-201	154-156
6	12,45	230-230	201-205	156-157
7	10,49	230-240	205-214	157-158
8	7,65	240-250	214-240	158- ↓
9	2,86	---	---	---
TOTAL	69,76	---	---	---

PUESTO EN BALÓN:
69,83 g

CUADRO 10.- DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS.-

ENSAYOS BREVIOS DE FRACCIONAMIENTO.-

1). Fraccionamiento por metanol.

Como ya ha sido señalado, es práctica adoptada por diversos autores, expresar en productos como el que nos ocupa, las composiciones en mono-, di- y triglicéridos de ácidos tales que cumplen con el peso molecular medio de los ácidos totales del producto. El peso molecular medio de los ácidos totales es 274,8 y sobre la base de este valor se calculan los pesos moleculares de los mono- y diglicéridos de un tal ácido (348,8 y 605,6 respectivamente). Los índices de aceto correspondientes son 259,2 para el monoglicérido y 86,6 para el diglicérido y teniendo en cuenta estos últimos valores y el índice

de de acitilo registrado en el producto original (164,1) se hace un primer cálculo de composición en mono- y diglicéridos con el siguiente resultado (*):

MONOGLICERIDOS (P.M.M.: 348,8) ... 44,9 %

DIGLICERIDOS (P.M.M.: 605,6) 55,1 %

Si se tiene en cuenta que por similitud de funciones cabe esperar una mayor solubilidad de los monoglicéridos en metanol, se justifica un ensayo de fraccionamiento con este solvente. Con ése fin 21,84 g de producto original se hierven a reflujo con 50 ml de metanol observándose solubilización total (esta cantidad de metanol es la mínima que garantiza solubilización total a ebullición). El insoluble se lava con 40 ml de metanol, reuniendo los filtrados.

a) Insoluble.- Se seca por calentamiento a 100°C y en vacío de 1-2 mm de Hg hasta constancia de peso.

b) Soluble.- Se recupera el metanol por destilación; el residuo se toma por éter etílico, lava por dos veces con solución acuosa saturada fría de sulfato de sodio, filtra, recupera el éter y seca a vacío en las condiciones de a).

Puede observarse una merma del 5,4 % en este fraccionamiento (parte debe atribuirse a pérdidas ocurridas por no haberse observado una técnica totalmente cuantitativa; sin embargo puede considerarse que éllas fueron mucho menores que la merma total, debiéndose atribuir la mayor parte a pérdida de productos hidrosolubles durante el lavado acuoso de la fracción soluble en metanol).

(*) Sea x la concentración en monoglicéridos e y la concentración en diglicéridos. La resolución del sistema:

$$\begin{aligned} x + y &= 100 \\ 259,2x + 86,6y &= 100 \cdot 164,1 \end{aligned}$$

conduce a los valores de composición aquí señalados.

	Insoluble (a)	Soluble (b)
obtenido (g)	11,41	9,26
rendimiento %	52,2	42,4
temperatura de fusión °C	61,4	58,1
índice de saponificación	178,7	170,4
índice de iodo	12,7	26,9
índice de acetilo	115,8	193,1
índ. sapon. ácidos totales	201,5	201,9
F.K.M. ácidos totales	278,4	277,8
ácidos totales %	88,83	84,4

CUADRO 12.- FRACCIONAMIENTO PREVIO POR METANOL. CARACTERISTICAS DE LAS FRACCIONES SOLUBLE E INSOLUBLE.-

De la observación del cuadro 12 surge claramente que el metanol tiene un efecto disolvente mayor sobre los monoglicéridos, como se deduce de los valores de índice de acetilo observados en las fracciones soluble e insoluble, del menor índice de saponificación de la fracción soluble y del menor contenido en ácidos totales en la misma fracción. Así mismo se ha notado que el metanol solubiliza preferentemente los compuestos más no saturados pues el índice de iodo de la fracción soluble es prácticamente el doble del correspondiente a la insoluble. Sobre la base de los valores de índice de acetilo de las fracciones soluble e insoluble y de los índices de acetilo calculados para los mono- y diglicéridos de ambas fracciones (considerados ácidos totales de cada fracción) se ha hecho un cálculo de la composición en mono- y diglicéridos de ambas fracciones, con los siguientes resultados (*):

Fracción insoluble: MONOGLICERIDOS 17,6 %
DIGLICERIDOS 82,4 %

(*) Estos valores se obtienen resolviendo sistemas del tipo señalado anteriormente.-

(P.M.M. monoglicéridos: 352,4 ; índice de acetilo : 257,1)
(P.M.M. diglicéridos: 611,8 ; índice de acetilo : 85,7) ver cuad.12

Fracción soluble: MONOGLICERIDOS 62,5 %
DIGLICERIDOS 37,5 %

(P.M.M. monoglicéridos : 351,8 ; índice de acetilo : 257,5)
(P.M.M. diglicéridos : 610,6 ; índice de acetilo : 85,8)

El simple examen de estos valores muestra que un simple fraccionamiento por metanol en las condiciones operadas conduce a una fracción soluble (42,4 %) cuya riqueza en monoglicéridos, deducida del valor del índice de acetilo, es 17,6 % superior a la registrada en el producto de partida (62,5 7 44,9 % respectivamente). La fracción insoluble resulta de muy pobre contenido en monoglicéridos (17,6 %) y ya que representa el 52,2 % del producto original, podría ser sometida a un nuevo proceso de enriquecimiento en monoglicéridos por tratamiento con glicerina.

2). Determinaciones de monoglicéridos por oxidación con ácido periódico.

Si teniendo en cuenta los contenidos en monoglicéridos y rendimientos por ciento de las fracciones soluble e insoluble en metanol del fraccionamiento 1), se calcula el contenido en monoglicéridos del producto de partida, se obtiene un valor de 37,7 % para el total recuperado (94,6 %) y de 39,9 % refiriendo a 100 %. Estos valores son sensiblemente inferiores a los registrados sobre la base del índice de acetilo del producto original (44,9 %). En un intento para esclarecer estas diferencias se decidió realizar la determinación de los contenidos en monoglicéridos del producto original, del producto original previamente lavado con solución acuosa semisaturada de sulfato de sodio (*) y en los productos soluble e insoluble en metanol según la técnica de POHLE y MEHLENBACHER (17), que ha sido practicada según la siguiente experimentación:

Producto	W	S	B	αmonoglicéridos %	Observación
Producto original	0,3446	33,55	44,57	55,8	(x)
" "	0,3482	33,57	44,57	55,1	(x)
Frac.soluble en metanol	0,2220	37,25	44,41	56,7	(xx)
Frac.insoluble en metanol	1,0740	33,45	44,41	18,0	(xxx)
Producto original lavado	0,3400	37,43	44,40	35,8	(')

(X) El contenido en α monoglicéridos del producto original así determinado, es superior al calculado sobre la base del índice de acetilo (44,9 %). Fue notado que la solución etérea del producto original era turbia y que clarificaba durante el lavado con solución acuosa semisaturada de sulfato de sodio (probable presencia de glicerina).

(xx) El contenido en α monoglicéridos de la fracción soluble en metanol determinado en estos ensayos, es menor que el calculado sobre la base del índice de acetilo (62,5 %).

(xxx) Los contenidos en α monoglicéridos y en monoglicéridos totales de la fracción insoluble en metanol son semejantes (18,0 y 17,6 % respectivamente).

(') El contenido en α monoglicéridos del producto original lavado con solución acuosa semisaturada de sulfato de sodio (35,8 %) es inferior al determinado por el mismo método sobre el producto original no lavado (55,8 %) y al contenido en monoglicéridos del producto original, calculado sobre la base del índice de acetilo (44,9 %)

Si se calcula el contenido en α monoglicéridos del producto original lavado, sobre la base de los contenidos en α monoglicéridos registrados para las fracciones soluble e insoluble en metanol y de sus rendimientos en el fraccionamiento 1), empleando la expresión:

$$\frac{52,2 \times 18,00 + 42,4 \times 56,7}{94,6}$$

se obtiene un valor de 35,4 % que es muy concordante con el registrado por determinación de α monoglicéridos sobre el producto original lavado (35,8 %). Esto tiene su justificación ya que en el fraccionamiento 1) la fracción soluble (en donde se acumula la glicerina presente) fué lavada con solución acuosa saturada de sulfato de sodio, al igual que el producto original.

Estas comprobaciones aseguran que en el producto original existen sustancias acetilables y que al menos no son α monoglicéridos. Para establecer si se trata de glicerina libre o algún producto vinculado hidrosoluble o sustancias acetilables del tipo graso, se decidió determinar el índice de acetilo sobre el producto original liberado de sustancias hidrosolubles por lavado con solución semisaturada de sulfato de sodio. Con ese objeto se estableció que el índice de saponificación del producto original lavado era de 176,4 (superior al registrado sobre el producto original no lavado, 170,4); que el índice de saponificación del producto original lavado acetilado era 309,0 y que por lo tanto el índice de acetilo del producto original lavado era 152,8. Este último valor es sensiblemente inferior al registrado en el producto original (164,1) lo que indica la presencia de sustancias acetilables hidrosolubles. En base al valor de índice de acetilo se calcula la composición del producto original lavado, resolviendo el sistema:

$$\begin{array}{rcl} x & + & y = 100 \\ 259,2 x & + & 86,6 y = 100 \cdot 152,8 \end{array}$$

con los siguientes resultados:

MONOGLICERIDOS 38,4 %
DIGLICERIDOS 61,6 %

El valor encontrado (38,4 %) es ligeramente superior al de α monoglicéridos (35,8 %) pero aceptable por su similitud indicando también la presencia de sustancias acetilables distintas de los α monoglicéridos e insolubles en agua y momentáneamente atribuibles a β monogli-

céridos. Por lo tanto a esta altura de nuestro examen, la composición del producto original lavado sería:

α monoglicéridos 35,8 %
 β monoglicéridos 2,6 %
diglicéridos 61,6 %

Teniendo en cuenta los índices de saponificación del producto original (170,4) y del producto original lavado (176,4) se calcula el contenido en materiales no solubles en agua (x) del producto original despejándolo de:

$$100 \times 170,4 = 176,4 x$$

El valor obtenido: 96,6, debe responder a la composición arriba mencionada para el producto original lavado y la diferencia a 100 (3,4 %) se atribuye a glicerina o sustancias vinculadas hidrosolubles. Por lo tanto la composición del producto original sería:

α monoglicéridos 34,6 %
 β monoglicéridos 2,5 %
diglicéridos 59,5 %
sustanc.hidrosolubles . 3,4 %

Acerca de la naturaleza de los productos hidrosolubles, que evidentemente son acetilables (3,4 %), el siguiente cálculo abre algún juicio. El índice de acetilo (x) de esta fracción puede ser deducido de la expresión:

$$96,6 \times 152,8 + 3,4 x = 100 \times 164,1$$

donde 96,6 y 3,4 son respectivamente los porcentajes de material insoluble y soluble en agua en el producto original y 152,8 y 164,1 los índices de acetilo del producto original lavado y del producto original respectivamente. El valor hallado (485,2) es inferior al índice de acetilo que corresponde a la glicerina (772,0) y esto indica la existencia en el producto original de sustancias hidrosolubles distintas

del glicerol, probablemente digliceroles o polímeros del tipo éter-óxido del glicerol, que como es sabido se originan por calentamiento de glicerina en medio alcalino (en la preparación de los monoglicéridos comerciales se emplean catalizadores de naturaleza alcalina).

3). Fraccionamiento por metanol y por formación de compuestos de inclusión.-

Visto que el simple fraccionamiento por metanol conduce a un enriquecimiento sensible en monoglicéridos y teniendo en cuenta que las modernas técnicas de formación de compuestos de inclusión con urea permiten, a su vez, separar como insolubles a aquellos compuestos capaces de producir compuestos de inclusión, se decidió combinar ambas técnicas en la esperanza de que los monoglicéridos serían concentrados aún más por formación de compuestos de inclusión.

Con este fin 50,6 g de producto original no lavado se hierven a reflujo con 300 ml de metanol; se deja reposar 24 horas y el insoluble se separa por filtración a la trompa de vacío lavándolo con 50 ml de metanol. Los líquidos alcohólicos reunidos se transfieren a un erlenmeyer de 1 litro en forma cuantitativa, para lo cual se emplean 25 ml de metanol como líquido de lavado. Se añaden 64 g de urea, se hierve a reflujo hasta observar disolución total y se deja enfriar a temperatura ambiente por 24 horas (*). Al día siguiente se observa un abundante precipitado cristalino, blanco, que se separa por filtración a la trompa de vacío y que se deja escurrir por succión al vacío hasta eliminar prácticamente el metanol. Esta combinación de técnicas conduce a los siguientes productos:

(*) Esta cantidad de urea resulta de calcular la urea necesaria para transformar todos los monoglicéridos presentes en los 50,6 g de producto original no lavado en compuestos de inclusión, a razón de 20 moles de urea por mol medio de monoglicéridos de peso molecular 348,8 .-

Insoluble en metanol (I).-

Se disuelve en éter etílico y la solución etérea se lava con agua (eliminación de metanol), se seca con sulfato de sodio anhidro, recupera el solvente por destilación y calienta en estufa de vacío a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso. Se obtienen 22,8 g (45,0 %).

Compuestos de inclusión con urea.-

Son los productos precipitados del soluble en metanol como compuestos de inclusión con urea. Se obtienen 46,9 g de éstos, que tratados por 250 ml de agua hirviente (disolución de la urea y liberación de los compuestos grasos incluidos) permiten aislar, por extracción etérea posteriormente seguida de lavado con solución acuosa saturada fría de sulfato de sodio de la solución etérea, 10,20 g de compuestos grasos (20,1 %). (También aquí se calienta en estufa de vacío a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso). Teniendo en cuenta el peso total de compuestos de inclusión (46,9 g) y el peso de material graso aislado (10,20 g) la relación en peso de material graso a urea resulta de 1 : 3,6 ; esta relación es característica en los compuestos de inclusión de ácidos grasos o sus ésteres con urea y por lo tanto no queda duda de que hubo formación de compuestos de inclusión. Designamos (II) al material graso recuperado de estos compuestos de inclusión.

Filtrado de compuestos de inclusión.-

El filtrado alcohólico de la separación de los compuestos de inclusión con urea se destila a presión normal recuperando la mayor parte del metanol. El residuo se trata con 200 ml de agua hirviente y transfiere a una ampolla de decantación; se satura con sulfato de sodio y agota con éter etílico lavando los extractos etéreos reunidos con solución acuosa saturada de sulfato de sodio. Por recuperación del éter por destilación y secado en estufa de vacío a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso, se obtienen 14,53 g de productos grasos (28,7 %) designando a este material (III).

PRODUCTO	I	II	III
obtenido (g)	22,80	10,20	15,53
rendimiento %	45,0	20,1	28,7
temperatura de fusión °C	64,0	59,2	65,4
índice de saponificación	184,0	173,7	166,2
índice de iodo	12,3	21,3	27,4
índice de acetilo	86,7	166,1	229,9
índ.sapon.ácido totales	199,7	202,1	204,6
P.M.M. ácidos totales	280,9	277,6	274,1
ácidos totales %	92,1	85,9	81,2

CUADRO 13.- FRACCIONAMIENTO PREVIO POR METANOL Y POR FORMACION DE COMPUESTOS DE INCLUSION CON UREA.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.-

Un examen de los valores designados en el cuadro 13 muestra que, ~~como~~ al igual que en el fraccionamiento previo por metanol, también aquí se comprueba que la fracción insoluble en metanol es la de menor índice de iodo y la de menor concentración en monoglicéridos, como lo prueban su índice de acetilo (bajo), su mayor índice de saponificación y su mayor contenido en ácidos totales por ciento. Con respecto a las fracciones II y III de las que la II deriva de los compuestos de inclusión se observa que, contrariamente a lo supuesto al planear esta separación, es la fracción II más pobre en monoglicéridos que la III como lo demuestran sus valores de índice de acetilo y lo confirman el mayor índice de saponificación y contenido en ácidos totales por ciento de la fracción II.

Sobre la base de los valores de índice de acetilo de los productos I, II y III y teniendo en cuenta el peso molecular medio de los ácidos de cada uno de estos productos con los que se calculan los pesos moleculares medios y los índices de acetilo de sus mono-, y diglicéridos, hemos calculado sus valores de composición que pueden verse en el cuadro 14.-

PRODUCTO	I **	II ***	III *
MONOGLICERIDOS %	1,0	46,7	82,8
DIGLICERIDOS %	99,0	53,3	17,2
α MONOGLICERIDOS % *	No se dosó	40,7	73,0

CUADRO 14.- COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DEL FRACCIONAMIENTO PREVIO POR METANOL Y POR FORMACION DE COMPUESTOS DE INCLUSION.

(*) Método del ácido periódico de POHLE y MEHLENBACHER (17)

(**)	MONOGLICERIDOS	(P.M.M.	354,9;	índice de acetilo	255,6)
	DIGLICERIDOS	(P.M.M.	617,8;	índice de acetilo	85,0)
(***)	MONOGLICERIDOS	(P.M.M.	351,6;	índice de acetilo	257,6)
	DIGLICERIDOS	(P.M.M.	611,2;	índice de acetilo	85,9)
(')	MONOGLICERIDOS	(P.M.M.	348,1;	índice de acetilo	259,7)
	DIGLICERIDOS	(P.M.M.	604,2;	índice de acetilo	86,8)

El examen de los valores de composición de los productos I, II y III muestra que el producto I no contiene prácticamente monoglicéridos; que el producto II (recuperado de los compuestos de inclusión) tiene una composición muy similar a la del producto de partida y que el producto III es el más rico en monoglicéridos (82,8 %). Esta experiencia muestra que preferentemente no han sido los monoglicéridos presentes en la fracción soluble en metanol los que forman compuestos de inclusión con urea sino los diglicéridos, por cuya razón se acumulan en el filtrado. Este comportamiento lleva a pensar que los diglicéridos que han formado compuestos de inclusión deben ser del tipo α y no β ya que estos últimos no formarían compuestos de inclusión (20). De todos modos el procedimiento usado prueba que la formación de compuestos de inclusión con urea permite en forma indirecta una concentración importante en monoglicéridos.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION EN MONO-, DI- Y TRIGLICERIDOS.-

En la literatura se afirma que los monoglicéridos comerciales obtenidos a partir de triglicéridos por acción apropiada de la glicerina

son mezclas de mono-, di- y triglicéridos. Nuestros ensayos previos de fraccionamiento, en la forma en que han sido descriptos, no dieron lugar al cálculo de triglicéridos como componentes. Con el objeto de aclarar este punto se procedió a un ensayo final de fraccionamiento a partir de una mayor cantidad de producto original no lavado, aplicando la acción combinada de las técnicas de fraccionamiento por metanol y por formación de compuestos de inclusión con urea. Así se dispuso de cantidades mayores de las distintas fracciones haciéndose posible el refaccionamiento de alguna de ellas, lo que condujo al cálculo de triglicéridos como componentes.

201,7 g de producto original no lavado se hierven a reflujo con 1200 ml de metanol obteniéndose solubilización total a ebullición. Después de 24 horas se separa el insoluble por filtración a la trompa de vacío a la temperatura de 20°C, lavando con 200 ml de metanol. A los filtrados alcohólicos reunidos cuantitativamente empleando 50 ml de metanol se adiciona 310 g de urea hirviendo a reflujo y enfriando bajo chorro de agua a 20°C, (la cantidad de urea empleada fué calculada como para formar compuestos de inclusión con todos los diglicéridos presentes en la solución alcohólica a razón de 40 moles de urea por mol medio de diglicéridos, dejando un apreciable exceso que no sobrepasara sensiblemente la urea necesaria para saturar en frío la solución alcohólica). Después de varias horas se separan por filtración a la trompa de vacío los compuestos de inclusión formados reservando los filtrados alcohólicos, para la recuperación de aquellos compuestos grasos remanentes. Los tres productos obtenidos son:

Insoluble en metanol (I).-

Se calienta en estufa de vacío a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso. Se obtienen 105,0 g (52,10 %).

Compuestos de inclusión.-

Sustancia cristalina prácticamente blanca. Se deja por un día en desecador de vacío y calienta hasta constancia de peso a 60°C y 50 mm de Hg (245,3 g). Se descompone con 1 litro de agua hirviendo agotando los cuerpos grasos liberados por éter etílico y lavando los extractos etéreos con solución acuosa saturada de sulfato de sodio. Después de calentar a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso se obtienen 57,0 g (28,26 %) (II).-

Filtrado de compuestos de inclusión.-

Después de recuperar el metanol por destilación se descompone con solución acuosa saturada caliente de sulfato de sodio. Los cuerpos grasos se extraen por éter etílico y las soluciones etéreas se lavan con solución acuosa saturada de sulfato de sodio y calientan a 100°C y 50 mm de Hg hasta constancia de peso. Se obtienen 32,16 g (15,94 %) (III).

Si se tiene en cuenta que los productos II y III (que podrían contener la glicerina presente en el producto original) han sido lavados con soluciones acuosas, resultan libres de glicerina. El siguiente balance de rendimientos prueba que computando un 3,4 % de glicerina (como fué anteriormente establecido) esta separación ha sido prácticamente cuantitativa.

Producto I	52,10 %
Producto II	28,26 %
Producto III	15,94 %
Glicerina	3,40 %
Pérdidas	0,30 %
<hr/>	
Total	100,00 %

El cuadro 15 se refiere a las características de rendimiento y físico-químicas de estos tres productos.

PRODUCTO	I	II	III
obtenido (g)	105,0	57,0	32,16
rendimiento %	52,10	28,26	15,94
temperatura de fusión °C	61,0	61,5	61,8
índice de saponificación	181,2	170,8	166,1
índice de iodo	12,0	17,4	35,8
índice de aceto	100,2	187,6	240,0
índice sap.ác,dos totales	201,4	202,4	205,0
P.M.M. ácidos totales	278,5	277,1	273,6
ácidos totales %	90,00	84,38	81,02

CUADRO 15.- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS DEL MACRO FRACCIONAMIENTO POR METANOL Y UREA.-

También aquí se registra un comportamiento similar al observado en el fraccionamiento previo por metanol y por urea, observándose que el producto III es en este caso de mayor índice de aceto que entonces, lo que señala una mayor concentración de diglicéridos en el fraccionamiento con urea.

Sobre la base de estos valores se calcularon las respectivas composiciones de los productos I, II y III en mono- y diglicéridos como se observa en el cuadro 16.-

PRODUCTO	I **	II ***	III '
MONOGLICERIDOS %	8,50	59,10	88,45
DIGLICERIDOS %	91,50	40,90	11,55
α MONOGLICERIDOS % *	8,20	56,60	80,40

CUADRO 16.- COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DEL MACRO FRACCIONAMIENTO POR METANOL Y POR UREA.-

(*) Método del ácido periódico de LOHLE y M. HLENBACHER (17)

(**)	MONOGLICERIDOS DIGLICERIDOS	(P.M.M. 352,5; índice de acetilo 257,0) (P.M.M. 613,8; índice de acetilo 85,6)
(***)	MONOGLICERIDOS DIGLICERIDOS	(P.M.M. 351,1; índice de acetilo 257,9) (P.M.M. 610,2; índice de acetilo 86,0)
(*)	MONOGLICERIDOS DIGLICERIDOS	(P.M.M. 347,6; índice de acetilo 260,0) (P.M.M. 603,2; índice de acetilo 86,9)

Teniendo en cuenta las composiciones de estos tres productos, calculados a partir de sus índices de acetilo y los valores de α monoglicéridos señalados en el cuadro 15 y atribuyendo a β monoglicéridos las diferencias entre los contenidos en monoglicéridos totales y en α monoglicéridos, resultan los siguientes contenidos en β monoglicéridos

PRODUCTO I	0,30 %
PRODUCTO II	2,50 %
PRODUCTO III	8,05 %

Considerando los valores de α y β monoglicéridos y los rendimientos de los productos I, II y III en el fraccionamiento, se han calculado los contenidos en α y β monoglicéridos del producto original no lavado, con los siguientes resultados:

	PRODUCTO ORIGINAL NO LAVADO	RECONSTRUCCION	DIFERENCIA
Monoglicéridos totales %	37,1	35,3	1,8
α monoglicéridos %	34,6	33,2	1,4
β monoglicéridos %	2,5	2,1	0,4

Tampoco en este fraccionamiento ha tenido lugar el cálculo de triglicéridos. Por razones de solubilidad debe admitirse su presencia (de existir) en el producto I, por cuya razón se ha sometido a éste a un refraccionamiento como se explica a continuación.

a).- Fraccionamiento del producto I.-

79,5 g del producto I se hierven a reflujo con 3000 ml de metanol durante 30 minutos, observándose la persistencia de un insoluble en

estas condiciones. Por enfriamiento el insoluble, líquido en caliente, se separa en la parte inferior y solidifica. Después de 48 horas se ha separado un abundante precipitado blanco, cristalino que se separa por filtración. De este fraccionamiento se obtienen los siguientes productos:

Producto A.-

Es el material graso insoluble en metanol hirviente, que fué separado en forma de disco sólido durante la separación del precipitado obtenido por enfriamiento que fué lavado con pequeñas porciones de metanol y calentado hasta constancia de peso a 100°C y 50 mm de Hg.

Producto B.-

Es el abundante precipitado cristalino, blanco, separado durante el enfriamiento, aislado por filtración a la trompa de vacío a 20°C lavado con 100 ml de metanol frío, disuelto en éter y aislado, previo lavado de la solución etérea con agua a media saturación con sulfato de sodio y calentado hasta constancia de peso en las condiciones del producto A.

Producto C.-

Es el material graso soluble en metanol. Después de recuperar, por destilación el metanol, se toma el residuo por éter, se lava con solución acuosa fría de sulfato de sodio y se calienta hasta constancia de peso como en los casos A y B.

El cuadro 17 resume los rendimientos y características físico-químicas de los productos obtenidos en este refraccionamiento.

El examen del cuadro 17 revela, que al igual que en casos anteriores el metanol solubiliza preferentemente los compuestos de mayor índice de aceto y de mayor índice de iodo. Esto se confirma observando que el producto C es el más pobre en ácidos totales, lo que indica una mayor riqueza en monoglicéridos.

PRODUCTO	A	B	C
obtenido (g)	4,00	54,65	20,86
rendimiento %	5,03	68,74	26,23
temperatura de fusión °C	58,6	65,8	58,3
índice de saponificación	187,7	187,4	174,4
índice de sodo	15,5	7,4	22,0
índice de acetilo	34,9	75,4	169,2
índ.sap.ácidos totales	197,4	201,1	298,5
P.M.M. ácidos totales	284,2	278,9	282,6
ácidos totales %	95,80	93,20	87,85

CUADRO 17.- CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LOS PRODUCTOS DEL REFRACCIONAMIENTO DEL PRODUCTO I (MACRO-SEPARACION).

Las composiciones de los productos A, B y C han sido calculadas, según los casos, en mono-, di- y triglicéridos de ácidos cuyo peso molecular medio corresponde al de los ácidos totales de cada producto, obteniendo los valores que figuran en el cuadro 18.

PRODUCTO	A **	B ***	C †
MONOGLICERIDOS %	---	---	49,8
DIGLICERIDOS %	41,4	88,2	50,2
TRIGLICERIDOS %	58,6	11,8	---
α MONOGLICERIDOS % *	No se dosó	No se dosó	42,1

CUADRO 18.- COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DEL REFRACCIONAMIENTO DEL PRODUCTO I (MACRO - SEPARACION).

- (*) Método del ácido periódico POULE y MEHLENBACHER (17)
- (**) DIGLICERIDOS (P.M.M. 624,4; índice de acetilo 84,2)
TRIGLICERIDOS (P.M.M. 890,6; índice de acetilo 0)
- (***) DIGLICERIDOS (P.M.M. 613,8; índice de acetilo 85,5)
TRIGLICERIDOS (P.M.M. 874,7; índice de acetilo 0)
- (†) MONOGLICERIDOS (P.M.M. 356,6; índice de acetilo 254,6)
DIGLICERIDOS (P.M.M. 621,2; índice de acetilo 85,6)

Finalmente este refraccionamiento ha llevado a la obtención de fracciones en las que debe admitirse la presencia de triglicéridos (productos A y B), como única solución sobre la base de sus índices de aceto y contenidos en ácidos totales. Esto confirmaría las menciones que en la literatura señalan la existencia de triglicéridos, en monoglicéridos comerciales.

b). Fraccionamiento del producto III.-

Durante la macro separación se aísla el producto III que contiene 88,45 % de monoglicéridos y 11,55 % de diglicéridos. En un intento por lograr una mayor concentración en monoglicéridos 22,44 g de producto III se disuelven en 300 ml de metanol obteniéndose solución límpida en frío; se añaden 11 g de urea (cantidad calculada para precipitar como compuestos de inclusión los 2,6 g de diglicéridos) (presentes a razón de 40 moles de urea por mol medio de diglicéridos) y se hierve a reflujo por 10 minutos. A las 24 horas se separan por filtración al vacío un insoluble que se lava con 50 ml de metanol frío. Los productos obtenidos son:

Producto D.-

El insoluble en metanol (supuestos compuestos de inclusión); se descompone con agua caliente, extrae los compuestos grasos por éter, lava los extractos etéreos con solución acuosa saturada fría de sulfato de sodio, recupera el solvente y calienta hasta constancia de peso a 100°C y 50 mm de Hg (D). Previamente a este tratamiento el insoluble fué secado a 100°C y 50 mm de Hg en estufa de vacío observándose fusión total; este comportamiento no es propio de compuestos de inclusión con urea, por cuya razón debe admitirse que sólo se ha operado un simple fraccionamiento por el solvente (metanol).

Producto E.-

Las soluciones en metanol obtenidas al separar el producto D se destilan recuperando el solvente; el residuo se descompone con solución acuosa saturada caliente de sulfato de sodio y se agota por éter aislando los productos grasos (E) como en el caso de D.

El cuadro 19 se refiere a los rendimientos y características-físico-químicas de los productos D y E.

PRODUCTO	D	E
obtenido (g)	6,94	15,50
rendimiento %	30,9	69,1
temperatura de fusión °C	68,8	46,2
índice de saponificación	164,1	169,1
índice de iodo	6,0	46,0
índice de aceto	258,5	232,0
índ. sap. ácidos totales	207,4	204,9
ácidos totales %	79,1	82,5

Quadro 19.- CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LOS PRODUCTOS DEL REFRACCIONAMIENTO DEL PRODUCTO III (MACRO-SEPARACION).-

El examen del cuadro 19 revela que el solvente (metanol) ha solubilizado preferentemente a los compuestos de mayor índice de iodo pero, contrariamente a lo observado en las separaciones anteriores en este caso los compuestos solubles son de menor índice de aceto. Este comportamiento estaría justificado por la gran diferencia que se observa en los valores de índice de iodo y consecuentemente en las temperaturas de fusión.

Las composiciones de los productos D y E han sido calculadas-en mono- y diglicéridos de ácidos cuyo peso molecular medio corresponde al de los ácidos totales de cada productos obteniéndose los valores que figuran en el cuadro 20.-

PRODUCTO	D *	E **
MONOGLICERIDOS %	95,5	83,9
DIGLICERIDOS %	4,5	16,1

**CUADRO 20.- COMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DEL REFRACCIONAMIENTO
DEL PRODUCTO III (MACRO-SEPARACION).-**

(*)	MONOGLICERIDOS	(P.M.M. 344,5; índice de acetilo 266,5)
	DIGLICERIDOS	(P.M.M. 597,0; índice de acetilo 87,7)
(**)	MONOGLICERIDOS	(P.M.M. 347,8; índice de acetilo 259,9)
	DIGLICERIDOS	(P.M.M. 603,4; índice de acetilo 86,9)

Por lo tanto la fracción D contiene prácticamente el 96 % de monoglicéridos de alta temperatura de fusión y de muy bajo índice de iodo.

En conclusión puede afirmarse que el fraccionamiento del producto original por metanol ha permitido establecer su composición en mono-, di- y triglicéridos mediante el análisis de cada fracción sobre la base de índices de acetilo. La aplicación de la técnica de POHLE y MEHLENBACHER (17) para la determinación específica de α monoglicéridos ha establecido que la mayor parte de los monoglicéridos calculados sobre la base de índices de acetilo son del tipo α . La diferencia entre monoglicéridos totales y α monoglicéridos ha sido atribuida a β monoglicéridos en todos los casos. La existencia de β monoglicéridos comerciales obtenidos por glicerólisis de triglicéridos a altas temperaturas con catalizadores alcalinos no ha sido confirmada existiendo en la literatura información acerca de la inestabilidad de los β monoglicéridos en esas condiciones (7). La aplicación de las técnicas de formación de compuestos de inclusión con urea en algunas fases de nuestro fraccionamiento, no dió los resultados esperados en el sentido que preferentemente formarían tales compuestos los monoglicéridos. En cambio todo señala que son diglicéridos los que forman compuestos de inclusión preferentemente, lo que indicaría para ellos configuración α, α .

En el cuadro 2 que figura en la parte II de este trabajo se hace un resumen esquemático de la marcha total del fraccionamiento por metanol, por aplicación de las técnicas de compuestos de inclusión con urea y por refraccionamiento de algunas fracciones.-

RESUMEN Y CONCLUSIONES.-

1). El objeto de este trabajo ha sido el de establecer la composición en mono-, di- y triglicéridos de un "MONOESTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL" producido en el país. Con carácter previo se determinaron algunas características físico-químicas con los siguientes valores:

Temperatura de fusión (A.O.C.S.)	54,5 °C
Índice de saponificación (A.O.A.C.)	170,5
Índice de iodo (Hanus)	19,2
Número de acidez (mg KOH/g)	3,1
Insaponificable % (A.O.C.S.)	0,91
Cenizas (CO ₃ Na ₂) (550°C) %	0,04
Jabones sódicos %	0,23

2). Determinación de la composición en ácidos grasos.- Fue establecida por destilación fraccionada, en vacío de 0,5 mm de Hg, de los ésteres metílicos de los ácidos totales del producto. La composición hallada evidencia el origen de la materia prima, que se señala como un aceite de algodón. Los valores obtenidos son los siguientes:

ACIDOS	% ACIDOS TOTALES
MIRISTICO (C ₁₄)	1,37
PALMITICO (C ₁₆)	24,90
ESTEARICO (C ₁₈)	46,91
ARAQUIDICO (C ₂₀)	1,72
BEHENICO (C ₂₂)	1,00
HEXADECENOICO (C ₁₆)	0,54
OCTADECENOICO (C ₁₈)	23,56

El producto contenía 83,56% de ácidos totales de índice de saponificación 204,1; P.M.M. 274,8; I.I. 21,4; P.F. 60,4°C y título 57,5°C.

3). Ensayos previos de fraccionamiento por metanol.- Un fraccionamiento por metanol hirviente seguido de la separación de los productos insolubles a 20°C mostró que este solvente solubiliza preferentemente a los compuestos más acetilables (monoglicéridos y diglicéridos) y que la simple aplicación del mismo conduce a una fracción soluble cuya concentración en monoglicéridos es muy superior a la del producto resultante de la glicerolisis industrial. La fracción insoluble (rica en diglicéridos) puede ser sometida a nuevos procesos de glicerolisis con el objeto de enriquecerla en monoglicéridos.

Sobre la base de los índices de aceto del producto original, de las fracciones soluble e insoluble en metanol, del índice de aceto del producto original liberado de sustancias hidrosolubles y de los contenidos en α monoglicéridos respectivos pudo establecerse una primera composición en α monoglicéridos, β monoglicéridos, diglicéridos y sustancias hidrosolubles del producto original.

4). Ensayos previos de fraccionamiento por metanol y por formación de compuestos de inclusión con urea.- Estas determinaciones respondieron al deseo de fraccionar el soluble en metanol en la esperanza que los monoglicéridos del mismo serían insolubilizados como compuestos de inclusión con urea, con la consiguiente concentración de los mismos. La experiencia mostró contrariamente a lo supuesto, que eran los diglicéridos los que más fácilmente producían compuestos de inclusión; como consecuencia se obtuvo también una mayor concentración de monoglicéridos, en la fracción resultante de la eliminación de los compuestos de inclusión, que llegó al 83 % de monoglicéridos. Esta experiencia indicaría la presencia de α , α diglicéridos (capaces de formar compuestos de inclusión con urea con mayor facilidad que los monoglicéridos).-

5). Determinación de la composición final. Operando en mayor escala y combinando técnicas de fraccionamiento por metanol, de formación de compuestos de inclusión con urea, de refraccionamiento por metanol de algunas de las fracciones obtenidas; por determinación de los índices de acitilo, contenidos en ácidos totales, peso molecular medio de los ácidos totales y contenido en α monoglicéridos de todos los productos de este fraccionamiento pudo calcularse la composición final del producto examinado con los siguientes resultados, expresados sobre producto original y sobre producto original libre de sustancias hidrosolubles.

PRODUCTO	Producto original	Producto original lavado
Monoglicéridos totales %	37,6	38,9
Diglicéridos totales %	53,2	55,1
Triglicéridos totales %	5,8	6,0
α monoglicéridos %	34,7	35,9
β monoglicéridos % *	2,9	3,0
Sustancias hidrosolubles **	3,4	---

COMPOSICION DE UN " MONOESTEARATO DE GLICERILO COMERCIAL "

- (*) Se expresan como β monoglicéridos las diferencias entre monoglicéridos totales y α monoglicéridos.
 (**) Comprendiendo glicerina, 0,23% de jabones sódicos y probablemente polímeros de la glicerina del tipo éter-óxido.

Como β monoglicéridos se expresan sustancias altamente acetilables distintas de los α monoglicéridos, calculadas por diferencia entre monoglicéridos totales (deducidos de los valores de índice de acitilo) y los contenidos en α monoglicéridos determinados por el método de POHLE y MEHLENBACHER. Tales sustancias existen pero la real existencia de β monoglicéridos en productos de glicerólisis obtenidos a temperaturas cercanas a los 200°C ha sido puesta en duda ya que los β monoglicéridos se isomerizan rápidamente a α monoglicéridos en esas condiciones.

La marcha analítica que ha conducido a esta composición, ha permitido el cálculo de triglicéridos como componentes. Esta marcha es larga e involucra operaciones que probablemente afectan algo la composición original del producto pues el índice de acetilo calculado sobre los valores de composición hallados es ligeramente inferior al valor determinado. La ocurrencia de tales transformaciones se mencionan en la literatura.

6).- El producto estudiado prácticamente no contiene jabones (0,23%) contiene 3,17 % de sustancias hidrosolubles altamente acetilables, cuya consideración sobre la base de diversos índices de acetilo las hace suponer formadas principalmente por glicerina y otras sustancias vinculadas (probablemente polímeros del glicerol del tipo éter-óxido).

7).- De las determinaciones efectuadas surge que los productos industriales de glicerolisis pueden ser fraccionados por metanol en el sentido de conducir a productos cuya concentración en monoglicéridos sea sensiblemente superior (70 %). Tales operaciones pueden hacerse industrialmente, sin pérdidas de solvente y con la subsiguiente utilización de los materiales resultantes (pobres en monoglicéridos) para su ulterior glicerolisis.-


DOCTOR PEDRO CATTANEO


GUILLERMO HEBER

Buenos Aires, 16 de agosto de 1955.-