

Tesis de Posgrado

Acerca de la transesterificación entre monoglicéridos y metanol durante la formación de compuestos de inclusión con urea

Blanco, Miguel

1957

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:

Blanco, Miguel. (1957). Acerca de la transesterificación entre monoglicéridos y metanol durante la formación de compuestos de inclusión con urea. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0932_Blanco.pdf

Cita tipo Chicago:

Blanco, Miguel. "Acerca de la transesterificación entre monoglicéridos y metanol durante la formación de compuestos de inclusión con urea". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0932_Blanco.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

J. 19-3

"ACERCA DE LA TRANSESTERIFICACION ENTRE MONO-
GLICERIDOS Y METANOL DURANTE LA FORMACION DE
COMPUESTOS DE INCLUSION CON UREA"

RESUMEN DEL TRABAJO DE TESIS PRESENTADO por

MIGUEL BLANCO, para

OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA.

BUENOS AIRES

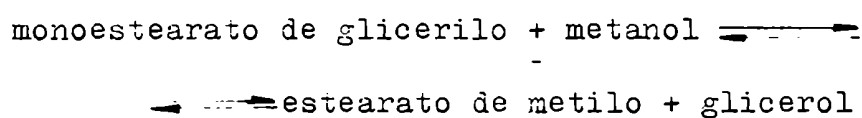
1957

Res de Tesis 952

R 932

Este trabajo, ha tenido por finalidad confirmar las conclusiones que Aylward y Wood señalan en Chemistry & Industry (London) N° 46, Nov. 12 (1955) pág.1479 acerca de la ocurrencia de fenómenos de metanolisis durante la formación de aductos de urea con monoestearato de glicerilo comercial en un medio metanólico al 90% (no especifican si en volumen o en peso).

Según ellos, hay una desaparición de monoglicéridos, cuando la cristalización de los compuestos de inclusión ocurre durante un lapso de tiempo prolongado, de acuerdo al siguiente esquema:



Frente a lo breve de la publicación (no comprende determinaciones analíticas) se decidió realizar un trabajo más amplio usando metanol de distintas graduaciones y trabajar con una sustancia más pura. En el cuadro siguiente, se detallan las características analíticas y otras de las distintas fracciones obtenidas durante el refraccionamiento por metanol de distinta graduación.

El trabajo de laboratorio, consistió en:

- a) preparar un ácido palmítico lo más puro posible, por destilación fraccionada a 1 mm de Hg de los ésteres metílicos de un producto comercial. Se obtuvo un producto con 95,7% de ácido palmítico.
- b) este ácido, se esterificó con un exceso de glicerina lográndose un producto rico en monoglicéridos (39.0%)
- c) este concentrado en monoglicéridos, se sometió a un primer fraccionamiento por metanol absoluto y sobre la fracción soluble rica en monoglicéridos (66,2) se hizo:
- d) el fraccionamiento por formación de aductos en medios metanólicos de distinta concentración (100, 90 y 80%).

De la observación de los resultados logrados en el cur

C U A D R O V

REFRACCIONAMIENTO POR METANOL - CARACTERISTICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS

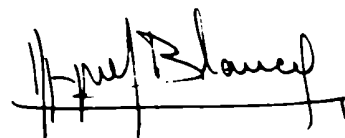

	Metanol 100%		Metanol 90%		Metanol 80%	
	A	S	A	S	A	S
IS	177.8	172.9	180.6	170.8	192.5	173.8
Acidos %	81.7	79.5	83.0	78.5	88.5	79.94
II	0.61	2.02	0.90	1.56	0.4	1.8
IO _x	270.2	309.0	257.0	316.5	134.05	280.4
α-Monoglicéridos %	62.2	72.5	62.0	69.6	29.7	73.9
P.F. °C	59.3	58.1	59.1	58.1	49.4	57.2
Rendimiento %	58.36	41.44	43.12	55.24	48.50	44.08
IO _x Calculado (x)	286.5		290.3		203.7	
α-Monogl. calcul. (xx)	66.4		66.2		50.9	
IS Calculada (xxx)	175.8		175.0		183.6	
Enaducto $\frac{\text{peso Urea}}{\text{peso Lipido}}$	2.77		2.78		2.12	
$\frac{\text{peso Urea}}{\text{Volumen solución}}$	1.4		1.4		1.4	
Pérdida %	0.20		1.64		7.42	

(x) hallado 291.4 (xx) hallado 66.2% (xxx) hallado 177.0

A = aducto S = soluble

so de las experiencias, surge:

- 1) La confirmación de la conclusión de Aylward y Wood en el sentido de la ocurrencia de un fenómeno de metanolisis con formación de ésteres metílicos durante la cristalización lenta de los compuestos de inclusión con urea de monoglicéridos en metanol.
- 2) Operando con metanol de 100,90 y 80% en peso, se pudo comprobar que, durante la formación de aductos con urea a partir de un producto rico en monopalmitato de glicerilo, los fenómenos de metanolisis no son acusables -mediante las determinaciones analíticas llevadas a cabo - cuando el metanol es de concentración superior al 90%. En cambio, es evidente la metanolisis con formación de palmitato de metilo cuando se opera con metanol de 80%. Este resultado se pone de manifiesto por las variaciones en los valores de los índices de saponificación e hidroxilo y de los contenidos en α -monoglicéridos de la fracción de glicéridos involucrada en los compuestos de inclusión.
- 3) Señálase la probable formación de ésteres de di o poligliceroles durante la esterificación de ácidos grasos con glicerina a 200°C en presencia de cloruro estannoso como catalizador.
- 4) Se confirman conclusiones de otros autores en el sentido de que los diglicéridos probablemente forman compuestos de inclusión con más facilidad que los diglicéridos.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ACERCA DE LA TRANSESTERIFICACION ENTRE MONO-
GLICERIDOS Y METANOL DURANTE LA FORMACION DE
COMPUESTOS DE INCLUSION CON UREA".

Trabajo de Tesis presentado por
MIGUEL BLANCO para
optar al título de Doctor en QUIMICA

BUENOS AIRES
1957

—
TESIS! 932

932

REPTA

EL PADRE

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. F. Cattáneo, bajo cuya dirección se realizó este trabajo, sus valiosos consejos y eficaces ayudas; a la Dra. G.K. de Sutton por su desinteresada colaboración; a las autoridades de la Dirección Nacional de Química, en cuyos laboratorios se hizo el trabajo experimental; y así también a todos aquellos que en una u otra forma han hecho posible la realización de esta tesis.-

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

Los monoglicéridos, principalmente el estearato de monoglicérido, son productos que actualmente se fabrican en escala comercial con distintos fines. Se utilizan en la producción de resinas "alkyd" modificadas, son eficientes agentes emulsificantes liposolubles y actualmente son productos intermediarios en la manufactura de productos grasos con propiedades plásticas particulares. A este grupo pertenecen las llamadas grasas acetiladas / ("acetin fats"), señaladas especialmente en la fabricación de modernas margarinas.

La incorporación de monoglicéridos en ciertas condiciones a grasas animales y/o vegetales modificadas por hidrogenación, conduce a grasas plásticas ("shortenings"), también conocidos como grasas superglicerizadas. Desde hace algunos años la incorporación de pequeñas cantidades de monoglicéridos durante la elaboración del pan, ha demostrado ser un procedimiento ventajoso para retardar notablemente su envejecimiento.

Ya en 1853 BERTHELLOT (1) había probado la formación de mono y diglicéridos por calentamiento de triglicéridos con glicerina a 180 - 200°C. Esta primera demostración es la base de la producción de monoglicéridos comerciales por glicerólisis de triglicéridos, acelerada por catalizadores especiales entre los que predominan los alcalinos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, PO_4Na_3 , CO_3K_2 , alcoholatos de sodio etc.). El hidróxido de sodio es probablemente el más satisfactorio; estos catalizadores, se emplean en proporciones que van del 0,05 al 0,20% del peso de triglicéridos a modificar.

La composición final de los productos de una reacción de glicerólisis de éste tipo depende de la temperatura, del tiempo de reacción, de la cantidad y naturaleza de los catalizadores usados y de la proporción de ácidos grasos y de glicerina en la mezcla reaccionante (2) (3) (4) (5) (6):

FEUGE y BAILEY: (7) han probado que las proporciones de mono, di y triglicéridos en el estado de equilibrio, depen

den unicamente de las proporciones de los ácidos grasos y de la glicerina que han reaccionado y que esas proporciones pueden calcularse estadísticamente.

HILDEBRAND y RIGG: (3) llamaron la atención sobre la limitación que ocurre en una reacción de este tipo por la inmiscibilidad de los triglicéridos con el glicerol ya que la reacción, tiene lugar en la fase que comprende ácidos grasos y glicerina en solución. Posteriormente Feuge y Bailey (7) determinaron las cantidades máximas de glicerina miscibles con triglicéridos en reacciones llevadas a equilibrio a diferentes temperaturas, mostrando que en el ámbito 175-200°C existe una relación lineal entre la temperatura y el logaritmo de la cantidad de glicerina miscible.

En la práctica industrial las reacciones de glicerolisis se realizan corrientemente a presión atmosférica y a temperaturas de 200 a 235°C, utilizando recipientes de aluminio o acero inoxidable con agitación mecánica. Se emplean catalizadores en las proporciones ya mencionadas, suele crearse una atmósfera inerte a base de hidrógeno u otros gases y se emplean tiempos de reacción de una a dos horas para alcanzar el equilibrio.

Las mezclas en equilibrio de mono, di y triglicéridos se logran también por esterificación directa de ácidos grasos con exceso de glicerol en presencia de catalizadores. FEUGE, BAILEY y KRAEMER (9), han estudiado y descripto acabadamente la producción de glicéridos por reesterificación de ácidos grasos con glicerol en presencia de distintos catalizadores, entre los que mencionan el cloruro de zinc y el cloruro estannoso.

La reacción, se efectúa por calentamiento a 200°C en presencia de 0.0008 mol de cloruro estannoso por cada 100 g. de ácidos grasos y el tiempo de calentamiento, con agitación, puede fijarse midiendo la acidez libre (valor final 0,4 como número de acidez, mg KOH/g). Cuando se desea lograr un producto de reacción de este tipo rico en monoglicéridos debe operarse con un exceso glicerol, este exceso suele ser tal, que el producto final en equilibrio contiene aun glicerina libre. Su eliminación se hace indus-

trialmente por arrastre con vapor sobre calentado y en laboratorio, por lavado con soluciones acuosas saturadas de sulfato de sodio, para disminuir o anular la pérdida de monoglicéridos.

Moderadamente se conocen procedimientos (destilación molecular) que aplicados a los productos de una glicerolisis o de una esterificación directa en equilibrio, permiten obtener \times ~~mg~~ neglicéridos de 99% de pureza. Estos procedimientos proporcionan, además, productos de muy poco color.

El cuadro I se refiere a diversos productos, ricos en monoglicéridos y a sus características analíticas y de composición (productos comerciales en Inglaterra) y corresponde a la publicación de COPPOCK, COOKSON, LANEY y AXFORD (10).

CUADRO I

Características de algunos Monoglicéridos Comerciales

Producto	A	B	C	C	D	B P C
Monoglicéridos %	97,8	91,12	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 acidos (mg.KOH/g)	1,1	1,1	2,2	6,5	5,6	< 18
Indice 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

Los productos "A" y "B" son concentrados en monoglicéridos obtenidos por destilación molecular ("A" rico en monooleato B, en monoestearato) y no contienen jabones ni glicerina libre. Los productos "C" responden a composiciones típicas de monoglicéridos resultantes de la glicerolisis 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.-

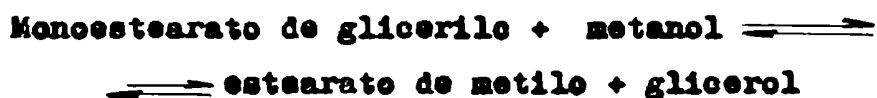
La destilación molecular importa utilizar un procedimiento que industrialmente es muy costoso. Por ello se ha intentado el fraccionamiento de los productos brutos de glicerólisis o de esterificación directa en equilibrio con alcoholes para obtener concentrados en monoglicéridos. DAUBERT y KING (12), mostraron la mayor solubilidad de los α y β monoglicéridos en alcohol etílico respecto de los di y triglicéridos correspondientes. Sin embargo, debe tenerse presente que la no saturación de los ácidos esterificados, puede modificar esa selectividad. HEBER (13) operando sobre un monoestearato de glicerilo comercial cuyo contenido en monoglicéridos era de 44,9% logró, por fraccionamiento con metanol, obtener una fracción soluble cuyo tenor en monoglicéridos se elevaba a 62,5% siendo sólo de 17,6 el correspondiente a la fracción insoluble. Asimismo, el índice de Iodo de la fracción soluble / (26,9) resultó superior al de la insoluble (12,7), lo que confirma lo dicho anteriormente.

En su trabajo, Heber, intentó el refraccionamiento por formación de compuestos de inclusión con urea en metanol como medio para lograr mayores concentraciones en monoglicéridos y como procedimiento para facilitar la determinación de composición en mono, di y triglicéridos de un monoestearato de glicerilo comercial. Acerca del empleo de estos procedimientos en el fraccionamiento de mezclas complejas de ácidos grasos, de sus ésteres con alcoholes monobásicos e con glicerina y otros glicoles, la literatura registra ya numerosas menciones. Entre ellas llamó nuestra atención la de AYLWARD y WOOD (14), quienes afirman que durante el fraccionamiento por formación de compuestos de inclusión con urea de un monoestearato de glicerilo comercial en metanol de 90% y siempre que la precipitación sea lenta, ocurre un fenómeno de metanolisis, con producción de estearato de metilo y liberación de glicerina.

Siendo estos autores los primeros y únicos que hasta el presente han señalado este fenómeno, se consideró de interés su verificación y estudio. Tal el objeto de este trabajo.-

II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo ha tenido por principales finalidades confirmar y estudiar mas detenidamente, variando condiciones, las conclusiones señaladas por Aylward y Wood (14) en el sentido de la ocurrencia de fenómenos de metanolisis durante el fraccionamiento de un monoestearato de glicerilo comercial por formación de compuestos de inclusión con urea en metanol. Estos autores, operando con metanol de 90% (no señalan si se trata de concentración en peso o en volumen) informan que los compuestos de inclusión obtenidos por cristalización lenta, comprenden apreciables cantidades de estearato de metilo, al que separan por destilación fraccionada y reconocen por su temperatura de ebullición a 2 mm Hg. Asimismo, demuestran que este compuesto no se forma cuando la cristalización de los aductos es acelerada por enfriamiento en un término no mayor de 30 minutos. En consecuencia formulan la ocurrencia del siguiente proceso:



Esta transformación tan sólo ocurriría en presencia de urea, y metanol con tiempos prolongados de cristalización de los compuestos de inclusión, lo que exige mantener todos los componentes en solución durante horas y a temperaturas sensiblemente superiores a la normal, es decir por enfriamiento lento. El mencionado trabajo, no comprende determinaciones analíticas tales como variación de los índices de saponificación e índices de exhidrilo de los productos de partida y finales, que pueden poner más en evidencia la transformación señalada.

Como esta última ha sido mencionada solamente en el trabajo citado para el caso de monoglicéridos, se consideró de interés su verificación, variando las condiciones operatorias, en especial la concentración alcoholica del metanol.

a) Esterificación con glicerol:

Como producto de partida rico en monoglicéridos se

decidió preparar, por esterificación directa de un ácido palmítico téonico suficientemente purificado por destilación fraccionada en vacío de su éster metílico (ver parte experimental), una mezcla de mono, di y triglicéridos. Como ha sido expresado, tales mezclas pueden lograrse en equilibrio por glicerólisis del triglicérido o por esterificación directa del ácido con glicerina en presencia de catalizadores; este último procedimiento, fué adaptado y practicado según indicaciones de Feuge, Kraemer y Bailey (9) y FIGHER (21).

b) Fraccionamiento por metanol

La mezcla resultante de esta esterificación contenía 39,0% de α -monoglicéridos (calculados para un ácido de PM 257,2) y determinados por la técnica de Pohle y Mehelenbacher siendo su $IO \times 185,4$ (x).

Siguiendo las indicaciones de Heber (13) y las de Aylward y Wood (14) este producto bruto de esterificación fué fraccionado con metanol anhidro, aislando la fracción soluble a temperatura ambiente (ver parte experimental, cuya concentración en α -monoglicéridos resultó ser del 66,2% (ver cuadro III parte experimental). Esta fracción sensiblemente más rica que el producto de origen en α -monoglicéridos, ha sido la utilizada a los fines del presente trabajo.

Por razones de solubilidad, cabe sospechar que esta fracción soluble en metanol debe ser carente de triglicéridos mientras que la insoluble será pobre en mono y más rica en di y triglicéridos. Sobre la base de los respectivos índices de saponificación y contenido en α -monoglicéridos de cada una, se calcularon sus

(x) Esta concentración en monoglicéridos es concordante con la señalada en su trabajo por Aylward y Wood (14) (39,0%) y por la encontrada por Heber (13) (35,9%) para un monoestearato de glicerilo comercial y en general acorde con los valores registrados en la literatura para estos últimos. Difiere sin embargo en forma sensible de los valores calculados como más probables (alrededor del 60%).-

composiciones probables de acuerdo al detalle que figura en la parte experimental con los siguientes resultados:

	Monoglic.		Diglic.	Triglic.
	α	$\beta(?)$	-	-
Soluble	66,2	6.8	27,0	-
Insoluble	28,6	-	47.9	23,5

A los fines de considerar la valides de estas composiciones se calcularon los IO_x de ambas fracciones sobre la base de los valores de composición hallados y de los IO_x de los mono y diglicéridos correspondientes, con los siguientes resultados:

	Indice de Oxhidrilo	
	Calculado	Determinado
Soluble	273.6	291.4
Insoluble	144.0	152.4

Es evidente que en ambos casos los valores calculados son sensiblemente inferiores a los determinados experimentalmente (estos últimos, han sido confirmados a través de varias determinaciones y conforman el IO_x del producto original) por cuyo motivo cabe sospechar que en el proceso de esterificación inicial, debe haber ocurrido la formación de ésteres, cuyos IO_x sean mayores que los que corresponden a los monoglicéridos, única explicación viable a las anomalías señaladas (x).-

(x) Productos con mayor IO_x sólo pueden responder a los ésteres de ácidos grasos (en este caso) con di o poligliceroles. Heber (13) señalaba, sobre la base de sus determinaciones analíticas, la probable existencia de este tipo de compuestos en un monoestearato de glicerilo comercial obtenido por glicerólisis en medio alcalino de un aceite de algodón hidrogenado. La literatura (22) (23) menciona la utilización de acetato de sodio e hidroxido de sodio como catalizadores de la obtención de poligliceroles por calentamiento de glicerina. En nuestro caso, el catalizador de esterificación utilizado es el cloruro estannoso, no habiendo en la literatura consultada, mención alguna que se refiera a su utilización en la preparación de poligliceroles. No obstante, al catalizar esterificaciones, interviene en un proceso de deshidratación, por lo que se juzga conveniente aclarar en experiencias futuras su probable acción en la producción de ese tipo de compuestos.

c) Formación de compuestos de inclusión con urea

Aylward y Wood (14) señalaron la ocurrencia de fenómenos de metanolisis al fraccionar -una fracción rica en monoglicéridos- por formación de compuestos de inclusión con urea empleando metanol de 90% (sin especificar si se trata de concentración en peso o en volumen).

En este trabajo y operando sobre la fracción rica en monoglicéridos soluble en metanol cuya obtención se acaba de señalar, se ha procedido a su fraccionamiento por formación de compuestos de inclusión con urea, empleando metanol de 80, 90 y 100% en peso. La técnica operatoria y sus detalles, pueden verse en el cuadro V (en la parte experimental), el cual precisa las condiciones operatorias y rendimientos.

El cuadro V (parte experimental) se transcribe aquí a los efectos de facilitar su discusión. De su observación surge:

- 1) - Los valores de recuperación (suma de los pesos obtenidos como fracción recuperada de compuestos de inclusión y glicéridos que no formaron aducto, expresados en por ciento) indican que son función de la concentración acuosa del metanol usado (0.20; 0.64 y 7.42% para metanol de 100, 90 y 80% respectivamente). Si se tiene en cuenta que todo proceso de metanolisis con producción de glicerina redundará en una menor recuperación dadas las condiciones operatorias empleadas, se deduce que la concentración de agua favorece esos procesos durante la precipitación lenta de compuestos de inclusión.
- 2) - Los valores del índice de exhidrilo calculados sobre la base de los correspondientes a las fracciones de glicéridos liberados de los compuestos de inclusión y de los que no forman estos compuestos, son sensiblemente concordantes con los del producto de partida (291,4) para los casos en que se empleó metanol 100% y 90% (286,5 y 290,3 respectivamente). En cambio el valor calculado (203,7) para el caso del metanol de 80% señala una baja muy sensible que indis-

C U A D R O V

REFERENCIAMIENTO POR METANOL - CARACTERÍSTICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS

	Metanol 100 %		Metanol 90%		Metanol 80 %	
	A	B	A	B	A	B
III	177.8	172.9	180.6	170.8	192.5	173.8
Acidos %	81.7	79.5	83.0	78.5	88.5	79.94
II	0.61	2.02	0.90	1.56	0.4	1.8
20x	270.2	309.0	297.0	316.5	134.05	280.4
α-Hemoglucosidos %	62.2	72.5	62.0	69.6	28.7	73.9
P.F. °C	59.3	98.1	59.1	98.1	49.4	97.2
Rendimiento %	98.36	41.44	43.12	53.24	48.90	44.08
DX Calculado (x)	286.5		290.3		203.7	
α-Hemoglucosul. (xx)	66.4		66.2		50.9	
IX Calculado (xxx)	175.8		175.0		183.6	
Residuo peso Urea sobre Lipido	2.77		2.78		2.12	
Peso Urea Volumen solución	1.4		1.44		1.4	
Pérdida %	0.20		1.64		7.42	

(x) hallado 291.4 (xi) hallado 66.2% (xxx) hallado 177.0

As educto B = soluble

cutiblemente indica un proceso de metanolisis con formación de éster metílico y liberación de glicerina, que es eliminada durante la experimentación.

- 3) - A igual conclusión que en 2) se llega analizando los índices de saponificación calculados, pues son practicamente semejantes al del producto de partida (177.0) para los casos de metanol 100 y 90% (175.8 y 175.0 respectivamente). Para el metanol de 80% se registra un valor de 183,6 es decir un significativo aumento que solo puede interpretarse admitiendo la formación de un éster metílico.
- 4) - Del mismo modo que en 2) y 3) la concentración en α - monoglicéridos calculada para las separaciones que utilizan metanol de 100 y 90% es semejante a la del producto de partida (66.2%) siendo en cambio muy inferior (50,9%) en el caso de metanol de 80%. Si bien la determinación iodométrica se refiere a un conjunto de glicéridos que reaccionan con el ácido periódico, esa concentración se expresa como α - monoglicéridos pues existe la posibilidad de la coexistencia de ésteres de di e poligliceroles que también reaccionarían dadas sus estructuras. No obstante, aun en tales mezclas y en el presente caso, la disminución observada sólo encuentra una explicación: la formación de éster metílico.
- 5) - La temperatura de fusión de las mezclas de glicéridos aisladas de los compuestos de inclusión y de los glicéridos que no forman tales compuestos son sensiblemente semejantes entre sí y a la del producto de partida (58,4°C.). En cambio la mezcla de ésteres que formó compuestos de inclusión en la separación con metanol de 80% funde a 49,4°C., lo que indica una depresión marcada que señala una evidente transformación.
- 6) - La relación en peso urea/lípido registrada en los compuestos de inclusión separados, es análoga cuando se emplea metanol 100 y 90% (2,77 y 2,78 respectivamente). En cambio, disminuye a 2,12 para el metanol de 80%.

Las consideraciones anteriores llevan a la conclusión de que en las experiencias realizadas los procesos de metanolisis no ocurren o son despreciables utilizando metanol de 100 y de 90% de concentración en peso y en las condiciones operativas utilizadas. En cambio ha resultado evidente la formación de ésteres metílicos al utilizar metanol de 80% en peso durante el fraccionamiento por formación de compuestos de inclusión con urea.

En los casos de separación a través de la formación de estos compuestos en metanol de 100 y 90% se ha registrado una mayor concentración en α - monoglicéridos en las fracciones de glicéridos que no forman los mismos (recuperados de la solución metanólica). Este comportamiento indicaría que los diglicéridos probablemente son más propensos a formar compuestos de inclusión que los monoglicéridos, comportamiento que ya fué señalado por Heber (13); por MARTINEZ MORENO y colaboradores (24) y posteriormente por AYLWARD y WOOD (25).

En consecuencia estas experiencias han confirmado la observación de Aylward y Wood (14) en el sentido de la ocurrencia de procesos de metanolisis al fraccionar mezclas de mono y di glicéridos por formación de compuestos de inclusión con urea utilizando metanol como solvente. Se ha podido probar que tales procesos son despreciables en las condiciones operadas, utilizando metanol de 100 y 90%. En el curso de estas experiencias y, sobre la base de determinaciones analíticas ha surgido la sospecha de que al esterificar un ácido graso con glicerol por calentamiento a 200°C en presencia de cloruro estannoso como catalizador, puede ocurrir la formación de di y/o poliglicérols y de sus respectivos ésteres, lo que señala un nuevo tema de trabajo.-

III - PARTE EXPERIMENTAL

En esta parte se describen, por separado, la purificación operada sobre un ácido palmítico técnico a los fines de lograr un producto de pureza tal que llevase a la obtención de mezclas de glicéridos -en lo posible- de la menor complejidad respecto de los radicales acídicos; posteriormente, su transformación en mezclas de mono, di y triglicéridos en equilibrio; los ulteriores fraccionamientos por metanol de tales mezclas y finalmente las operaciones que comprenden fraccionamientos en metanol de distinta graduación por formación de aductos con urea a los fines de comprobar probables fenómenos de metanolisis.

1) - Materia Prima:

Consiste de un ácido palmítico técnico de índice de yodo (II) (Hanus) 0,8; índice de saponificación (IS) 217,5 y peso molecular medio (P.M.M.) 257,9. La composición de este producto se determina por el conocido método de la destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos siguiendo las indicaciones de HILDITCH (15). La esterificación de 300 g de ácido técnico conduce a 308,4 g de ésteres de I.I 0,66; IS 205,2; P.M.M 272,9. El rendimiento de la esterificación es 97,5%. La destilación de aproximadamente 64.0g de estos ésteres en un equipo según LONGENECKER (16), cuya eficacia es de aproximadamente 12 platos teóricos medida con mezcla benzol-tetracloruro de carbono por el método gráfico de McCABE y THIELE (17), conduce a series de fracciones cuyas composiciones se encuentran por cálculo sobre la base de los I.I y IS. El cuadro II resume la marcha de esta destilación, los pesos, las características químicas y composición de las distintas fracciones de destilación y las composiciones de los ésteres metílicos destilados y de los ácidos de partida que figuran en la parte inferior del mismo.

La composición hallada, (88,1% de ácido palmítico) se considera compleja desde que paralelamente ocurren cuatro componentes ácidos más a saber: oleico, mirístico, esteárico y saturados en más de C18 expresados como araquídico. De la observación del cuadro II se desprende la presencia de oleico en todas las fraccio-

C U A D R O II

ANÁLISIS Y COMPOSICIÓN DEL ÁCIDO FENÓLICO TÉCNICO

Fracc. n°	Peso (g)	I I	I B	PM	Índice de refracción	ESTEROS				
						C14	C16	C18	C20	C22
1	2.12	0.33	214.0	262.1	0.01	0.58	1.53	-	-	-
2	3.44	0.12	210.0	267.1	0.01	0.37	3.06	-	-	-
3	6.23	0.17	208.7	268.8	0.01	0.13	5.89	-	-	-
4	10.06	0.31	207.7	270.1	0.04	0.12	9.90	-	-	-
5	10.14	0.36	207.4	270.5	0.04	0.04	10.06	-	-	-
6	8.11	0.58	206.3	271.9	0.05	-	7.6	0.46	-	-
7	7.94	1.40	201.8	276.0	0.013	-	5.64	2.17	-	-
8	1.48	0.6	180.6	310.7	0.15	-	-	0.08	1.25	-
Total	49.52	-	-	-	0.44	1.44	43.68	2.71	1.25	-
Esteros y Estereos					0.68	2.92	68.20	5.48	2.53	-
Ácidos y Ácidos					0.89	2.89	68.12	5.48	2.53	-

nes de destilación pero en cantidad significativa de la cuarta fracción al residuo de destilación; asimismo, el ácido mirístico se acumula en las tres primeras fracciones, el esteárico en las dos últimas y residuo y el ácido araquídico en este último. Es por ello que procediendo de acuerdo a estas observaciones se eligen de esta destilación y de otras similares practicadas sobre mayor cantidad (100 g), las fracciones centrales, que se someten a redestilaciones eliminando así en lo posible en cabeza y cola el ácido mirístico y los ácidos no saturados y saturados en C18 y en C20. De este modo, se obtienen luego de saponificar 270 g de un ácido de I I 0,57; IS 217,9; PMA 257,5 en el que sólo cabe admitir la presencia de ácidos palmítico, oleico y esteárico, con los siguientes valores hallados por cálculo:

oleico % :	0.63%
palmítico %:	95.67
esteárico %:	<u>3.7</u>
	100.00 %

2) - Transformación en mezclas de glicéridos:

A los fines de lograr mezclas de mono, di y triglicéridos en equilibrio pueden seguirse dos caminos distintos a saber:

- a) obtención del triglicérido y posterior glicerolisis.
- b) esterificación directa del ácido con un exceso de glicerol en las condiciones mencionadas por Feuge Kraemer y Bailey (9). Por razones de simplicidad hemos elegido este último camino.

Según los autores mencionados 221,5 g del ácido palmítico purificado se esterifican con 85,5 g de glicerol (28,3°Be o 93%) (cantidad que corresponde a un mol de glicerol por mol medio del ácido de partida lo que supone un gran exceso, ya que ésta sería la relación necesaria para que teóricamente sólo se obtuviesen monoglicéridos) y 0,336 g de cloruro estannoso ($Cl_2Sn, 2H_2O$) o sea 0.0008 moles por 100 g de ácidos a esterificar. La es

terificación se realiza en balón de tres bocas destinadas a un agitador, a la introducción de un termómetro cuyo bulbo llega a la zona líquida y a la entrada y salida de gas nitrógeno para desplazar el vapor de agua de la reacción. La temperatura, se mantiene a $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y la operación se prolonga por 6 horas al cabo de cuyo tiempo el número de acidez (mg KOH/g) es de 0,4 lo que indica una esterificación casi total. Una vez frío, el producto se disuelve en aproximadamente 1 l. de éter etílico y se lava por tres veces con solución acuosa fría y saturada de sulfato de sodio (eliminación de glicerol y catalizador impidiendo pérdida de monoglicéridos); luego de secar con sulfato de sodio anhidro se recupera el solvente por destilación y calienta a 10 mm Hg y 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 257,2 g de producto de esterificación de las siguientes características:

IS	186.9
II	0.26
I de Oxhidrile (IO_x) (18)..	185.4
α -monoglicéridos (19) . . .	39.0%
Punto de fusión (PF) (20). .	57.5°C

3) - Fraccionamiento por metanol

238,7 g del producto de la esterificación anterior se disuelven por reflujo en 660 ml de metanol (esta cantidad es en ligero exceso por sobre la necesaria para saturación a ebullición, a los efectos de obtener por enfriamiento un producto fácilmente filtrable). Se deja descansar 48 horas al cabo de cuyo tiempo se separa el insoluble por filtración al vacío lavándolo con 160 ml de metanol y reuniendo cuantitativamente, todos los filtrados. El insoluble se disuelve en éter, lava con solución acuosa fría saturada de sulfato de sodio, recupera el solvente luego de deshidratación y calienta en vacío de 10 mm a 100°C hasta constancia de peso obteniendo 178,8 g. De la solución en metanol, se recupera la mayor parte del solvente por destilación, el residuo se disuelve en éter etílico y trata de la misma manera señalada anteriormente, obteniendo 58.9 g de glicéridos solubles en metanol. El cuadro III se refiere

a las características de estas dos fracciones de glicéridos.

CUADRO III

Fraccionamiento por Metanol

	Frac. Soluble	Frac. Insoluble
Rendimiento de la separación %	24.6	74.9
IS	177.0	192.1
I I	1.0	0.0
P.F. °C	58.45	60.85
α - monoglicéridos	66.2	28.6
I.O _x	291.4	152.4

Sobre la base de los rendimientos en fracción soluble e insoluble en metanol, y de los respectivos IS e IO_x se han calculado los valores de estos índices para el producto total de la esterificación; el IS calculado (188,3) es muy concordante con el determinado (186,9) y asimismo el IO_x (186,7) es muy aceptable frente al determinado (185,3). Estas concordancias dan fé del valor que debe atribuirse a esas determinaciones.

Partiendo de la base que el producto total de la esterificación es una mezcla de mono, di y triglicéridos se intenta el cálculo de composición probable de las fracciones soluble e insoluble en metanol (x).

a) Fracción soluble

Según se indica en el cuadro esta fracción, contie-

(x) En estos cálculos se admite como componentes a mono, di y triglicéridos de un ácido de P.M.M 257.5. A los fines del cálculo, deben tenerse en cuenta los valores de IS del mono, di y triglicérido (169,1; 198,2; 207,6 respectivamente) y del IO_x (338,4; 98,2 y 0 respectivamente).

ne 66,2% de α -monoglicéridos rest ndo 33,8% de materiales cuya composición se trata de calcular. El IS de esta última (x) se deduce de:

$$100.0 \times 177.0 = 66.2 \cdot 169,1 + 33,8 \cdot x \therefore x = 192.4$$

El valor hallado indica la principal ocurrencia de diglicéridos y en menor proporción productos de menor IS (probablemente monoglicéridos no revelables por iodometría). Por ello, se resuelve en monoglicéridos (x) y diglicéridos (y) aplicando el sistema

$$\begin{aligned} x + y &= 33,8 & \therefore x &= 6,8 \\ 169.1 \cdot x + 198,2 \cdot y &= 33,8 \times 192.4 & \therefore y &= 27,0 \end{aligned}$$

con lo que la composición hallada para la fracción soluble en metanol sería:

α - monoglicéridos	66,2%
β (?) monoglicéridos	6,8
diglicéridos	<u>27,0</u>
	100,0

A los fines de verificar la certitud de ésta composición y sobre la base de la misma, se calcula el IO_x del producto de partida encontrando el valor 273,6 sensiblemente menor al IO_x determinado (291,4). Acerca de esta anomalía y su significado se hacen consideraciones en la Discusión de la Parte Experimental.

b) Parte insoluble

Con el mismo criterio expuesto para la parte soluble, el material consta de 28,6% de α -monoglicéridos y 71,4% de una mezcla de composición desconocida, cuyo IS (x) es 201,3, deducido de la expresión:

$$100,0 \times 192,1 = 28,6 \cdot 169,1 + x \cdot 71,4 \therefore x = 201,3$$

Ese valor es superior al que corresponde a los diglicéridos (198.2) y sólo cabría admitir la presencia de triglicéridos (IS 207.6). Resuelta la composición se obtiene para la fracción insoluble los siguientes componentes:

α - monoglicéridos	28.6%
diglicéridos	47.9%
triglicéridos	<u>23.5%</u>
	100.0%

Teniendo en cuenta esta composición, se obtiene para el producto de partida y por cálculo un IO_x de 144.0 que es también sensiblemente inferior al valor determinado (152.4).

4) - Refraccionamiento de la Fracción Soluble en Metanol a través de la Formación de Compuestos de Inclusión con Urea.

Como ha sido expuesto en la discusión de la parte experimental, estas operaciones tienen por finalidad confirmar las observaciones de Aylward y Wood (14) en el sentido de la ocurrencia de procesos de metanolisis durante la precipitación de compuestos de inclusión (señalada por ellos utilizando metanol de 90%). En el presente estudio se ha operado utilizando metanol prácticamente anhidro (99-100%) y en mezclas con agua (90 y 80% en peso).

La técnica operatoria (ver además cuadro IV) consiste en disolver por ebullición a reflujo el producto soluble en metanol del fraccionamiento anterior en el metanol que en cada caso corresponde; la cantidad de este último es aproximadamente la mínima que permite la obtención de soluciones que no precipitan por prolongado estacionamiento a 20°C. Logrado ello, se añade la cantidad de urea calculada, se lleva a disolución total por calentamiento a reflujo sobre baño maría y se estaciona a temperatura ambiente por el término de 5 días. Al cabo de ello, se separa el insoluble por filtración al vacío y lavando el precipitado con las cantidades estipuladas de metanol de la correspondiente graduación. Se obtiene así un precipitado cristalino y una solución metanólica que se tratan como sigue:

a) Precipitado: Se libera de la mayor parte del solvente retenido en desecador de vacío y finalmente se calienta a constancia de peso por calentamiento a 100°C en estufa de vacío y se pesan los compuestos de inclusión o aductos obtenidos. El material, se trata por agua hirviendo saturada de sulfato de sodio y luego de enfriamiento se recuperan los glicéridos liberados en forma cuantitativa por extracción con éter etílico, lavando a los extractos con solución acuosa saturada de sulfato de sodio, recuperando el solvente por destilación y calentando a 100°C en estufa de va-

cío en la forma ya mencionada. Finalmente, se pesa.

b) Solución metanólica: Los filtrados alcohólicos reunidos con los líquidos de lavado del precipitado se concentran por destilación, separando la mayor parte del metanol. El residuo, se toma por solución acuosa caliente saturada de sulfato de sodio aislando los glicéridos liberados como se ha explicado en a). El cuadro IV se refiere a los valores experimentales observados en estos refraccionamientos.

Sobre las fracciones de glicéridos aislados en cada uno de los refraccionamientos anteriores se practican determinaciones analíticas que resumidas figuran en el cuadro V donde también se incluyen valores de reconstrucción de índices y contenido en / α - monoglicéridos del producto de partida y asimismo rendimientos y relaciones encontradas para los compuestos de inclusión / (Urea/glicéridos).

Acercas de la interpretación de los valores consignados en el cuadro V véase en la discusión de la parte experimental.

5) - Otros Ensayos con Metanol 90% en Volumen.

También, durante ensayos previos, se trabajó con metanol acuosa al 90% pero en volumen y que corresponde a un metanol de 85,7% en peso. A continuación se resumen las condiciones de trabajo y resultados:

Puesto en separación	:	12.45 g.
Metanol de disolución	:	600 ml
Urea	:	120 g.
Aducto obtenido	:	6,35 g
Glicérido en aducto	:	3,03 g.
Glicérido no aductado	:	9,19 g.
Pérdida	:	1,7 %

	Soluble	Ajustado
α - monoglicéridos %	69.0	18.15
IS	170.2	190.5
Rendimiento %	73.8 ^c	24.3
α - monoglicéridos calculado (x)		56,35%

(x) original 71.4%

6) - Sobre las variaciones de contenido de α - monoglicéridos por efecto térmico.

POHLE, MEHLENBACHER y COOK (26) recomiendan que al pesar productos de la esterificación de ácidos grasos con glicerina para la determinación del contenido en α - monoglicéridos, se proceda a la fusión por calentamiento estrictamente necesario a los fines de no modificar la concentración en α - monoglicéridos. Para establecer si esa condición es realmente necesaria, 7 g de un producto obtenido de la parte soluble en metanol, partiendo del producto bruto de esterificación y cuyo contenido en α - monoglicéridos era de 67,1% se calentó a 100°C durante 10 horas. Luego de este tiempo el contenido en α - monoglicéridos fué de 67,6% lo que indica que la precaución citada no es necesaria.-

CUADRO IV

REF ACCIONAMIENTO POR FORMACION DE COMPUESTOS

DE INCLUSION CON UREA

CONDICIONES DE OPERACION

Metanol	100%	90%	80%
Puesto en separación (g)	10,42	15,414	14,044
Metanol de disolución(ml)	155	300	1,100
Urea (g)	39 (x)	75 (xx)	275 (xx)
Adueto obtenido (g)	22,90	25,15	21,30
Metanol de lavado (ml)	25	50	100
Glicérido en aducto (g)	6,071	6,645	6,808
Glicérido que no forma aducto (g)	4,310	8,513	6,191

(x) Esta cantidad equivale a una relación de 20 moles de urea por mol de monoglicérido, considerando el total en separación como monoglicéridos.

(xx) Deducido de mantener la relación $\frac{\text{urea}}{\text{volumen solvente}} = 1:4$

es la relación usada por Aylward y Wood (14)

C U A D R O V

REFRACCIONAMIENTO POR METANOL - CARACTERISTICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS

	Metanol 100%		Metanol 90%		Metanol 80%	
	A	B	A	B	A	B
IS	177.8	172.9	180.6	170.8	192.5	173.8
Acidos %	81.7	79.5	83.0	78.5	88.5	79.94
II	0.61	2.02	0.90	1.56	0.4	1.8
IX	270.2	309.0	257.0	316.5	134.05	280.4
α-Monoglucosidos %	62.2	72.5	62.0	60.6	29.7	73.9
P.F. °C	59.3	58.1	59.1	58.1	49.4	57.2
Rendimiento %	58.36	41.44	43.12	55.24	48.50	44.08
IX Calculado (x)	286.5		290.3		203.7	
Monogl. calcul. (xii)	66.4		66.2		50.9	
IS Calculada (xiii)	175.8		175.0		183.6	
Resaduto <u>Peso Urea</u> <u>Peso Lipido</u>	2.77		2.78		2.12	
<u>Peso Urea</u>	1.4		1.4		1.4	
<u>Volumen solución</u>	0.20		1.64		7.42	
Pérdida %						

(x) hallado 291.4 (xi) hallado 66.2% (xii) hallado 177.0

As adueto S = soluble

CONCLUSIONES

- 1) - Han sido confirmadas las conclusiones de Aylward y Wood en el sentido de que durante la cristalización lenta de los compuestos de inclusión con urea de monoglicéridos en metanol, ocurre un proceso de metanolisis con formación de ésteres metílicos.
- 2) - Operando con metanol de 100, 90 y 80% en peso, se ha podido probar que durante la formación de tales compuestos con urea a partir de un concentrado en monopalmitato de glicerilo, los fenómenos de metanolisis son nulos o sin significación cuando la concentración del metanol es superior al 90%. En cambio, resultó evidente la formación de palmitato de metilo al operar con metanol de 80%. Esta última conclusión fué puesta de manifiesto a través de las sensibles variaciones de los índices de hidroxilo y de saponificación y de los contenidos en α -monoglicéridos de la fracción de glicéridos involucrada en los compuestos de inclusión.
- 3) - Señálase la probable formación de ésteres de di e poligliceroles durante la esterificación de ácidos grasos con glicerina a 200°C en presencia de cloruro estannoso como catalizador.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BERTHELLOT, M. Comp.rendu. 37, 398 (1853); Am. Chem.Phys. (3), 61 238 (1854).
- (2) GRUN, A. en "Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte", editado por H. Schönfeld. Springer. Viena (1936) pág. 276-278.
- (3) HILLITCH, T.P. y RIGG J.G.; J. Chem. Soc. 1774 (1935)
- (4) KAWAI, S. J.Soc. Chem. Ind. Japón, Suppl. bind. 43, 220-21 (1940).
- (5) KAWAI, S. y YAMAMOTO, S.; J. Soc. Chem. Ind.; Japón Suppl. bind. 43, 219-20 B (1940)
- (6) TSUCHIYA, T. y AKIYAMA, G. J. Soc. Chem. Ind., Japón 36 233 (1933).
- (7) FEUGE, R.O. y BAILEY A.B. Oil & Soap 19, 259 (1946)
- (8) HILLITCH, T.P. y RIGG, J.G. (to Imperial Chemical Industries) U.S. Pat. 2.073.797 (1937).
- (9) FEUGE, R.O., KRAEMER, E.A. y BAILEY, A.B. - Oil & Soap. 22-202- (1945)
- (10) COPPOCK, J.B.; COOKSON, M.A.; LANLY, D.H. y AXFOLD, M.D.; J. of Sci. of Food and Agrie., 5, 8 (1954).
- (11) BRITISH PHARMACEUTICAL CODEX; 1949. 535 (London)
- (12) DAUBERT, B.F. y KING, C.G.; J. Am. Chem. Soc. 61, 3328 (1939)
- (13) HEBER, G.; "Sobre la Composición de los Monoestearatos de Glicerilo Comerciales" Tesis, Univ. Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 1955.
- (14) AYLWARD, F. y WOOD, P.; Chemistry & Industry (London) N° 46 Nov. 12 (1955) pag. 1479.
- (15) HILLITCH, T.P. "The Chemical Constitution of Natural Fats- Londres, 2a. Ed. (1947)

- (16) LONGENECKER, H.E.: J. Soc. Chem. Ind., 56 199 T (1937)
- (17) Mc CARE y THIELE: Ind. Eng. Chem., 17, 605 (1925)
- (18) MONOGRAFIA DE LA UNION INTERNACIONAL DE QUIMICA PURA Y APLI-
"Standard methods for the analysis of oils
and fats" Paris 1954 pág.57
- (19) POHLE, M.D. y MEHLENBACHER, V.C.: J. Am. Oil Chem. Soc. 23
54 (1950).
- (20) OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS'
SOCIETY (A.O.C.S) (1946) C- 1-25.
- (21) FICHER, M.: "Sobre la esterificación de acidos grasos con
glicerina". Univ. Buenos Aires, Facultad
de Ciencias Exactas Físicas y Naturales
(1950)
- (22) WALDIE, A.: Pat. U.S. 2394.500 en Chem. Abst. 40 pag. 2654
- (23) WALDIE, A.: Pat U.S. 2407.623 en Chem Abst 41 pag. 606
- (24) MARTINEZ MORENO y colab.: Fette v. Seifen 54 550 (1952)
- (25) AYLWARD, F. y WOOD, P.: Nature n° 4499, Vol 177, Enero 21,
1956 pag. 146.
- (26) POHLE, W.D; MEHLENBACHER, V.C. y COOK, J.H: Oil Soap 18, 115
(1945).-

