

Tesis de Posgrado

Esteres de ácidos grasos saturados y no saturados con distintos polisacáridos naturales

Durruty, Matilde Cristina

1969

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:

Durruty, Matilde Cristina. (1969). Esteres de ácidos grasos saturados y no saturados con distintos polisacáridos naturales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1336_Durruty.pdf

Cita tipo Chicago:

Durruty, Matilde Cristina. "Esteres de ácidos grasos saturados y no saturados con distintos polisacáridos naturales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1969. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1336_Durruty.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTEROS DE CÍCLICOS GRASOS SATURADOS

Y NO SATURADOS CON DISTINTOS

POLISATURADOS NATURALES

MATILDE B. DURUTY

1336

ef. 4

Tesis presentada para optar al título de Doctora

de la Universidad de Buenos Aires

1969

El objeto del presente trabajo fue extender las experiencias de Gros y Feuge en el sentido de la posibilidad de obtener ésteres de amilosa no sólo con ácidos grasos de la serie saturada, sino con ácidos grasos no saturados incluyendo los policíclicos conjugados o no.

Dado que las técnicas de preparación que involucran la utilización de cloruros de ácido no parecen ser las más convenientes, sobre todo con los ácidos no saturados, en la obtención de cuyos cloruros ocurren bajos rendimientos y reacciones colaterales, se decidió aplicar la técnica de Wolff et al empleando anhídridos de ácido como agentes acilantes.

Antes de llevar a cabo las experiencias de acilación fue necesario someter a los polisacáridos empleados (almidón, dextrinas y amilosa) a técnicas de gelatinización y reactivación. En el caso del almidón la gelatinización tiene por finalidad destruir la solidez del gránulo y hacer a sus moléculas susceptibles de reacción por mezclas esterificantes. En el caso de las dextrinas dicha gelatinización destruye las asociaciones moleculares entre los segmentos lineales de las ramas externas de las moléculas ramificadas, ya que este tipo de asociación es reversible por calentamiento. En cambio en la amilosa las asociaciones moleculares por uniones hidrógeno no se destruyen por calentamiento en medio acuoso, siendo necesario recurrir a técnicas de reactivación con el empleo de solventes nitrogenados tales como piridina.

Se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

a) Acilación de dextrinas.

Disponiendo de una serie de dextrinas de producción industrial se llevó a cabo la acilación de las mismas con cloruro de aceto y con los cloruros de los ácidos láurico a esteárico según la técnica de Gros y Feuge obteniéndose prácticamente triésteres en todos los

casos con rendimientos que oscilan entre 54 y 85 %.

Los ensayos de acetilación con anhídrido acético utilizando la técnica de Whistler condujeron a resultados negativos cuando se trabajó sobre dextrinas sin gelatinización previa. Por el contrario se obtuvieron productos cercanos a triésteres cuando las acetilaciones se operaron sobre dextrinas previamente gelatinizadas.

Los intentos de aplicación de la misma técnica para la preparación de miristato y palmitato, por reacción de los anhídridos respectivos con las dextrinas previamente gelatinizadas condujeron a resultados negativos.

b) Acetilación de almidón de maíz (maizena).

Aplicando sobre almidón sin gelatinizar la técnica de acetilación mencionada, se observó poca solubilización separándose una pequeña fracción de producto acetilado (contenido de acilo 35,7 %). Al repetir la experiencia sobre almidón previamente gelatinizado se obtuvo prácticamente un triacetato (contenido de acilo 39 %).

c) Acilación de amilosa con anhídridos de ácido.

Trabajando sobre amilosa de almidón de papa previamente activada con piridina acuosa y en tiempos de reacción de hasta 20 horas se obtuvieron grados de sustitución correspondientes a triésteres para el acetato, propionato, butirato, heptanoato y octanoato.

En el caso del isovalerato se observó un grado de sustitución de aproximadamente 2,20 respecto al radical isovalerilo y un grado de sustitución de 3,14 después de acetilación.

En la preparación de nonanoato y decanoato los grados de sustitución encontrados son 2,10 y 1,71 respectivamente (con respecto al radical acilo correspondiente), los que se modifican a 3,41 y 3,07 después de acetilación.

En el caso del undecanoato y dodecanoato se tiene en cuenta el contenido de acetilo en el éster inicial (proveniente de pequeñas cantidades de anhídrido acético presentes en los anhídridos utilizados), siendo los grados de sustitución respectivos 2,42 (2,07 acilo y 0,35 acetilo) y 2,07 (1,66 acilo y 0,41 acetilo). Los grados de sustitución después de acetilación son 3,28 y 3,10 respectivamente.

En el análisis del miristato y palmitato sólo se determina el grado de sustitución respecto del radical acilo por saponificación en caliente (1,3 y 1,5 respectivamente), no procediéndose a acetilación posterior debido a los tiempos de calentamiento excesivos operados y a operar.

d) Acilación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco.

Ya que en la literatura se menciona la preparación de ésteres de amilosa con ácidos totales de aceite de algodón y de aceite de algodón hidrogenado, através de reacción con los cloruros de ácido respectivos, se realiza una experiencia de acilación con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco, obteniéndose un producto con un grado de sustitución de 1,15 respecto al radical acilo medio (determinado por C.G.L. de los ésteres metílicos preparados a partir de los ácidos recuperados por saponificación en caliente). En este cálculo no se tiene en cuenta la probable existencia de radical acetilo proveniente del anhídrido bruto utilizado, ni aquellos anhídridos con menos de 8 átomos de carbono que probablemente existen en el aceite de coco original. Por acetilación se llega a un producto cuyo grado de sustitución final es 2,7. Se observa que los ácidos esterificados con la amilosa no conservan la misma relación de composición que los que forman el anhídrido de partida desde que son más ricos en ácidos de menor peso molecular.

e) Acilaciones varias con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol y de oliva.

La esterificación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol conducen a resultados negativos.

En vista de ello se realizan experiencias de preparación de ésteres mixtos por reacción de amilosa con anhídrido nonanoico en cantidad teórica para formar un monoéster y luego con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Esta operación conduce a un producto con un grado de sustitución de 1,12 respecto al acilo medio deducido por G.G.L. de los ésteres metílicos de los ácidos obtenidos por saponificación del producto, sin tener en cuenta la probable existencia de pequeñas cantidades de acilo provenientes de los anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol usados. Por acetilación posterior se obtiene un producto con un grado de sustitución de 2,62.

En una segunda experiencia se hace reaccionar amilosa con la cantidad teórica de anhídrido acético para formar un monoéster y luego con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Esta reacción conduce a un producto con un grado de sustitución final de 1,78 (0,69 radical acilo medio y 1,09 radical acilo).

La diferente conducta observada para la esterificación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol y para la esterificación con los mismos anhídridos de amilosa acilada parcial y previamente con anhídridos de ácido de bajo peso molecular hace pensar en una posible acción competitiva entre la capacidad complejante de las moléculas de amilosa para con los anhídridos de ácido de elevado peso molecular y la acción acilante de estos últimos. Esto se vería favorecido por la baja reactividad de esos anhídridos. Así, se justificaría la diferencia de resultados que se observa cuando se emplean anhídridos de ácidos totales de aceite de coco y de girasol.


La introducción de radicales de bajo peso molecular en la molé-

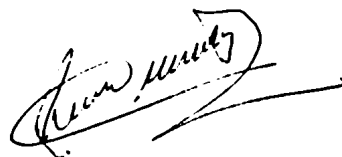
cula de amilosa posiblemente modifica su capacidad de formación de helice en solución, permitiendo luego la posterior reacción de los res tantes oxhidrilos expuestos a la acción acilante de los anhídridos de mayor peso molecular.

Un último ensayo de esterificación de amilosa con anhídrido butírico en cantidad teórica para formar un monoéster y luego con anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva conduce a un producto al cual no se le determina el grado de sustitución final por la dificultad en la determinación de radical butirilo, pero por saponificación en caliente y extracción de los ácidos grasos se demuestra la introducción de radicales acilos de los anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva.

f) Ensayos de transesterificación.

Se hicieron varias experiencias entre triacetato de amilosa y de dextransa con miristato de metilo empleando como solventes piridina, quinolina y dioxano y metilato de sodio, sólido metálico y aleación sodio-potasio como catalizadores en concentraciones variables de 0,05 a 0,2 % respecto de la masa total y temperaturas que oscilaron entre 100 y 150°C. Se siguió el curso de la reacción por determinación del contenido en acilo del producto final, no observándose en ningún caso disminución apreciable del mismo, motivo por el cual estas experiencias fueron abandonadas.


 DR. PEDRO CATTANEO
 PROFESOR PLENARIO



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ESTERES DE ACIDOS GRASOS SATURADOS

Y NO SATURADOS CON DISTINTOS

"POLISACARIDOS NATURALES"

MATILDE G. DURRUTY

1336

4.2-

Tesis presentada para optar al título de Doctora

de la Universidad de Buenos Aires

1969

Deseo expresar mi agradecimiento.

Al mismo tiempo, padrino de esta Tesis,

por su atención y constante dedicación

que hizo posible la realización de la misma.

Agradezco también:

A las Dras. Germaine K. de Sutton y María H. Bertoni, por las enseñanzas y la colaboración prestada en todo momento.

A las firmas Refinerías de Maíz S.A.I.C. y Stein, Hall and Co. Inc., que proveyeron materiales necesarios para la realización del presente trabajo.

A mis compañeros y demás personal de Bromatología por su cordial amistad.

PART I

INTRODUCTION

El almidón es uno de los materiales poliméricos más abundantes de la naturaleza y una de las pocas sustancias orgánicas naturales que pueden obtenerse fácilmente con un elevado grado de pureza; por ende, constituye una materia prima de bajo costo. Si además de esto se tiene en cuenta el tipo de unión glucosídica entre las unidades monoméricas α 1-4 que a diferencia de las uniones β 1-4 de la celulosa son degradables por el organismo humano, se concluye que este material es muy adecuado para la obtención de películas, fibras o materiales plásticos aplicables a la industria alimentaria.

Dada la gran habilidad de los ésteres de celulosa en producir estos tipos de materiales plásticos y lacas y la similitud estructural entre la amilosa (que constituye la fracción lineal del almidón) y la celulosa, se piensa que los ésteres de almidón o de sus fracciones pueden reunir las condiciones de un material de características plásticas que además sea biodegradable.

Sin embargo no es posible aplicar los métodos de esterificación de celulosa al almidón pues debe recordarse que este último es mucho más fácilmente hidrolizable que aquella. En consecuencia muchos procedimientos de esterificación para la celulosa son demasiado drásticos para aplicarlos al almidón (1).

La literatura sobre ésteres orgánicos de almidón no es demasiado extensa, siendo de fundamental importancia los trabajos de Mullen y Pacsu (2) y de Whistler (1). En ellos queda fehacientemente establecida la necesidad de someter al almidón a un tratamiento previo de ruptura granular, pues de lo contrario los gránulos resisten la penetración de la mayoría de las mezclas de esterificación orgánicas y tienden a reaccionar lentamente con los reactivos de esterificación más drásticos. Bajo esas condiciones solo reaccionan las moléculas de la periferia que se esterifican primero y que por permanecer en contacto prolongado con los reactivos están sujetas a degradación. Las moléculas del interior del gránulo se ponen en contacto con reactivos debi-

litas y pueden ser incompletamente esterificadas.

Los métodos más satisfactorios para el "hinchamiento" o de desorganización de los gránulos de almidón que producen poca o ninguna degradación de las moléculas, son aquellos en que se usa agua, hidrato de cloral o piridina acuosa (1).

En cuanto a los métodos de esterificación deben descartarse aquellos en los que se trata el almidón con ácidos, anhídridos de ácidos o cloruros de ácidos, solos o en presencia de catalizadores tales como ácidos minerales, sales ácidas (por ejemplo Cl_2Zn) o agentes hidrolíticos similares. Sin duda estos métodos son degradativos especialmente cuando se llevan a cabo a altas temperaturas.

Esto elimina prácticamente la totalidad de los procedimientos descritos en la literatura y sólo deja aquellos métodos que comprenden piridina como catalizador.

En aquellos casos en que es recomendable recurrir a reacción con cloruros de ácido, la misma debe realizarse en presencia de un diluyente inerte tal como benceno y tolueno (3).

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta es la composición del almidón. Se sabe que está formado, al menos, por dos componentes, la amilosa y la amilopectina. La primera es de cadena fundamentalmente lineal con uniones α 1-4 y la segunda tiene una estructura altamente ramificada con uniones α 1-4 y α 1-6.

Se sabe que la no formación de películas o fibras a partir de un material polimérico puede deberse a: a) peso molecular relativamente bajo, b) configuración molecular ramificada y c) la presencia de un componente que tiene una capacidad de formación de película pobre junto a uno capaz de formarla.

En el caso del almidón completo cuyos ésteres con ácidos de bajo peso molecular son quebradizos, la escasa capacidad para producir películas deberá atribuirse a la presencia de la fracción amilopectina, altamente ramificada. Esto se confirma observando las diferentes caracte

rísticas físicas del triacetato de amilosa respecto del triacetato de amilopectina (4).

En vista de esto se pensó en utilizar exclusivamente amilosa, pues como se describe en la literatura, los ésteres derivados de ella tienen características plásticas y pueden emplearse como productos de cobertura en alimentos (5). En este sentido los únicos antecedentes bibliográficos sobre una serie homóloga de ésteres de amilosa con ácidos grasos saturados aparecen en el trabajo de Wolff, Olds y Hilbert (6) y en otro más reciente de Gros y Feuge (5).

Los primeros usaron anhídridos de ácido como reactivo acilante en medio piridínico, preparando acetato, propionato, butirato y palmítato de amilosa, con tiempos de reacción de hasta 101,5 horas y temperaturas de 100°C. Los contenidos de acilo eran prácticamente los correspondientes a triésteres, deducidos a partir de los valores de índice de saponificación (I.S.).

En cambio Gros y Feuge (5), trabajando con amilosa comercial obtenida a partir de almidón de papa, utilizaron como reactivo acilante anhídridos en el caso del acetato y butirato y cloruros de ácido para los ácidos de mayor peso molecular, desde el caproico al esteárico. También operaron con los cloruros de ácidos totales de aceite de algodón y de aceite de algodón hidrogenado y en la serie no saturada con cloruro de oleilo. Los productos así obtenidos tenían contenidos de acilo muy próximos a los calculados para los triésteres.

Los autores estudiaron diversas propiedades físicas de los mismos: así, los puntos de ablandamiento disminuían de 295°C para el acetato a 49,8 para el miristato (a medida que aumentaba la longitud del grupo acilo) y luego aumentaba nuevamente hasta 56,2°C para el estearato. En el caso de los no saturados el punto de ablandamiento disminuía a medida que la no saturación aumentaba.

También determinaron la dureza de los ésteres obtenidos encontrándose que el acetato era extremadamente duro, teniendo un índice superior

al de la cera de carnauba. El índice de dureza del estearato era equivalente al del aceite de algodón completamente hidrogenado. Los ésteres del caprato al palmitato eran relativamente elásticos haciendo difícil la determinación del diámetro de depresión. Los ésteres que contienen grupos acilo además de grupos estearilo eran más duros que el estearato de amilosa.

Dado que se los preparó pensando en su utilización como coberturas protectoras de alimentos, los ésteres de amilosa deberían ser relativamente impermeables a la humedad. Los autores comprobaron que la permeabilidad disminuía a medida que aumentaba la longitud del grupo acilo. La permeabilidad del acetato de amilosa es ligeramente superior a la informada para el acetato de celulosa. El menor valor obtenido para el estearato era ligeramente superior al del poliestireno.

En ensayos sobre valor calórico y digestibilidad de los ésteres de amilosa realizados por Booth (7) con palmitato, estearato y oleato, se demostró que los tres eran escasamente digeridos (17-29%) aunque la utilización de la porción digerida (ganancia en peso de las ratas sometidas a dieta básica suplementada con los ésteres de amilosa) era bastante buena, salvo en el caso del oleato de amilosa. Estos datos abrirían la posibilidad de utilizar estos productos en alimentos de bajo valor calórico, debido a sus bajos coeficientes de digestibilidad.

Con posterioridad al trabajo de Gros y Feuge (5) solo se registran en la literatura patentes para obtener derivados de amilosa para usos prácticos, sin tener en cuenta los fenómenos degradativos y cuyos grados de sustitución final son bajos.

Así, Rutenberg, Jarowenko y Ross (8) preparan acetato de amilosa con un grado de sustitución de 0,042 por reacción de la amilosa dispersada en dimetilsulfóxido en presencia de trietilamina y anhídrido acético. Este producto tiene características de buena dispersibilidad en agua y estabilidad de las dispersiones.

En otra patente (9) se describe un método de acilación continua

de amilosa por reacción de la misma con un éster vinílico de un ácido monocarboxílico en presencia de un catalizador alcalino. Utilizando formiato de vinilo se obtiene un formiato de amilosa con un contenido de radical formilo de 5,5%, siendo el contenido correspondiente al triéster 35,3%.

Por último, Tamchyna, Petrikova y Brunovska (10) establecen un procedimiento de acilación que consiste en el agregado de un catalizador ácido después que la amilosa ha reaccionado en sus 2/3 partes. Así, se calienta a 120°C durante 8 horas 100 partes de amilosa, 200 de ácido acético y 270 de anhídrido acético, enfría a 75°C, agrega 1 parte de ácido sulfúrico concentrado y continua el calentamiento a 75°C por 14 horas más. En vista de lo expuesto previamente se cree que por este método se obtienen derivados de amilosa muy degradados.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTAL

El objetivo de este trabajo ha sido el de extender los resultados de Gros y Feuge (5) en el sentido de la posibilidad de obtener ésteres de amilosa no solo con ácidos grasos de la serie saturada, sino con ácidos grasos no saturados incluyendo los polietilénicos conjugados o no. Fuera de algunas experiencias realizadas por estos autores con cloruro de ácidos de aceite de algodón y cloruro de oleilo, la literatura no menciona ésteres de amilosa con ácidos no saturados. En el trabajo mencionado y aparte del caso de los acetatos y butiratos, siempre se ha trabajado con cloruros de ácido. El empleo de cloruros de ácidos para la obtención en gran escala de derivados acilados pareciera no ser el más conveniente, sobre todo con ácidos insaturados, en la obtención de cuyos cloruros ocurren bajos rendimientos y reacciones colaterales.

Por ello y en vista de los resultados señalados por Wolff et al (6) (ver Introducción), se decidió hacer experiencias más extensivas acerca del empleo de anhídridos de ácido como agentes acilantes. Los anhídridos pueden obtenerse fácilmente, como productos brutos, por reacción con anhídrido acético (11) y este método pareciera ser aplicable a ácidos saturados y no saturados. La obtención en la serie saturada de anhídridos puros presenta la dificultad de la pureza del ácido de partida (tanto más difícil de lograr cuanto mayor es el peso molecular) y de la purificación del anhídrido. Para ácidos con menos de 10 átomos de carbono, los anhídridos pueden destilarse a presión reducida empleando columnas eficientes; en cambio para anhídridos de ácido de mayor peso molecular debe recurrirse a la recristalización en hidrocarburos anhidros, sistema que disminuye los rendimientos.

1) Necesidad de gelatinización del almidón, dextrinas y amilosa.

a) Estructura de los gránulos de almidón. Fracciones componentes.

El almidón constituye la principal fuente de hidratos de

carbono de la dieta humana y está siendo usado en cantidades crecientes en la industria alimentaria. Sin embargo, la interpretación de la función y conducta del almidón en alimentos requiere un entendimiento de la química fundamental y comportamiento físico de sus moléculas.

El almidón es una sustancia blanca, granular, que se encuentra principalmente en las semillas o en diversas raíces y tubérculos. Químicamente es un glucano, formado por combinación o polimerización de dextrosa y constituye el polisacárido de reserva alimentaria en las plantas. En ellas se presenta en forma de partículas insolubles, los gránulos de almidón.

El tamaño y la forma de éstos depende de la fuente botánica de la cual se aísla. Parecen estar formados por deposiciones sucesivas de capas de sustancia amilácea. En cada capa las moléculas lineales y ramificadas están colocadas entremezcladas en un modelo esfero-cristalino-radial que muestra propiedades birrefringentes. Donde los segmentos lineales de una fracción ramificada están paralelos unos a otros tienden a asociarse por uniones hidrógeno en zonas de estructura cristalina (miscelas) (12).

Cuando se calientan los gránulos en medio líquido no ocurre nada hasta que se alcanza un nivel de energía suficiente para disociar la unión relativamente débil en áreas más amorfas entre miscelas cristalinas. Entonces, los gránulos se "hinchán" tangencial y progresivamente para formar, eventualmente, una red altamente atenuada de moléculas mantenidas juntas por miscelas todavía persistentes. Mientras se "hinchán" algunas cadenas lineales cortas pueden disolverse y pasar al sustrato acuoso circundante. Sin embargo, los gránulos "hinchados" permanecen esencialmente intactos bajo las condiciones de cocción ordinarias, sin disolverse o romperse. Eventualmente estos gránulos se "hinchán" lo suficiente como para embeber todo el agua circundante. Como resultado, los gránulos "hinchados" se unen unos a otros y la pag

ta de almidón cocida se vuelve más viscosa. Cada especie de almidón tiene una organización cristalina algo diferente dentro de su gránulo; por lo tanto, cada uno se "hincha" en forma particular para dar un modelo de conducta viscosimétrica algo diferente (13).

La temperatura a la cual se pierden las propiedades birrefringentes se conoce como "temperatura de gelatinización". Los gránulos de cada muestra de almidón particular no comienzan a "hincharse" todos a la misma temperatura, pero lo hacen en un rango de temperatura de gelatinización.

El calentamiento de una suspensión acuosa de almidón abre las regiones más débiles entre los atados miscelares; por lo tanto, el agua penetra en los gránulos hidratando e "hinchando" estas áreas intermiscelares. Un calentamiento posterior hace que los gránulos se destruyan para formar una "dispersión".

Una dispersión de almidón contiene, por lo menos, dos tipos de componentes: amilosa y amilopectina. La proporción de estas fracciones es constante en una especie particular de almidón. Además, existen los denominados granos de cereales cerosos, originarios de China, variedades genéticas de maíz, arroz y sorgo en los cuales el almidón es completamente de tipo ramificado. Por otra parte, existen otros almidones compuestos casi enteramente por fracciones lineales, en especial, aquéllos de arvejas verdes arrugadas y ciertas variedades de maíz dulce (14).

b) Estructura de amilosa y amilopectina

Estas dos fracciones constitutivas del almidón pueden separarse fácilmente por el agregado de una molécula orgánica polar, por ejemplo butanol, con la cual la amilosa forma complejos insolubles (14). Aunque el precipitado inicial pueda no ser puro, puede purificarse fácilmente para dar amilosa pura. La amilopectina permanece en solución y puede obtenerse por liofilización de los líquidos sobrenadantes, des-

pués de eliminar el complejo amilosa - butanol por centrifugación.

En la práctica son necesarias varias precauciones para lograr un fraccionamiento eficiente sin degradación molecular. Los gránulos pueden tener que ser pretratados para permitir una dispersión exitosa y esta última debe hacerse en una atmósfera libre de oxígeno (15).

En efecto, el método de aislamiento de la amilosa determina una limitación en la degradación por la β amilasa purificada. Se encuentra un límite de conversión a maltosa de 65-85 % para amilosas preparadas vía formación de complejos de una dispersión de almidón.

La β amilasa tiene un alto grado de especificidad y cualquier modificación de las unidades anhidro-glucosa unidas en α 1-4 en la cadena de la amilasa detendrá el progreso de la acción enzimática. Aunque se han sugerido otras causas esto puede deberse a un "artefacto" introducido durante el aislamiento y fraccionamiento de la amilasa.

De los trabajos experimentales realizados, se deduce que el tratamiento de la amilosa con oxígeno en solución neutra o débilmente alcalina, introduce barreras en la β amilolisis ocurriendo, simultáneamente, una ligera degradación de su cadena.

Las investigaciones de Greenwood (12) han demostrado que la amilosa comercial está degradada y no es adecuada para estudios fundamentales de la estructura del almidón.

La amilosa es una estructura esencialmente lineal, de varios miles de unidades D-glucopiranosas unidas por uniones α 1-4, mientras que la amilopectina es una molécula mucho más grande, con estructura altamente ramificada en la cual las cadenas de unidades glucosas α 1-4 se conectan por uniones α 1-6.

Es de hacer notar que la distinción entre amilosa y amilopectina no está absolutamente definida y hay evidencia de que el gránulo de almidón contiene 5-10 % de material que no tiene las propiedades de ninguno de estos componentes, siendo de carácter intermedio (16).

Las dos fracciones de almidón muestran ciertas diferencias interesantes en su conducta. La fracción lineal forma un complejo intensamente azul con iodo mientras que la fracción ramificada da un color rojo o ciruela. Esta propiedad puede utilizarse para hacer una estimación cuantitativa de la composición del gránulo.

Otra peculiaridad de la fracción lineal es su habilidad para formar complejos insolubles con alcoholes superiores o ácidos grasos. Por ejemplo, si una pasta de almidón se trata con alcohol amílico, la fracción lineal se precipita cuantitativamente como un complejo cristalino, dejando la fracción ramificada en solución (14).

Las propiedades físicas de la amilosa se controlan en no poca medida por el tipo de ligadura interunitaria. La unión α 1-4 permite a la molécula adoptar varias conformaciones en solución, entre estas la forma helicoidal. Se pensó que esta configuración era la responsable de la coloración azul característica con iodo, la adsorción de ácidos grasos, la formación de complejos con moléculas orgánicas polares, manteniéndose estas sustancias dentro de la hélice. Sin embargo, como puede demostrarse por modelos moleculares, la cadena de glucosa unida en α 1-4 es flexible y puede adoptar fácilmente otras conformaciones. En realidad la forma helicoidal sólo se da en solución en presencia de un agente capaz de ser incluido, de lo contrario la molécula adopta en solución una forma de espiral al azar (12).

c) Fenómenos de retrogradación y asociación molecular por uniones hidrógeno. Técnicas de reactivación.

La variación en la conformación molecular en solución es responsable de la "retrogradación" o "reversión" de las soluciones de amilosa concentradas. En una conformación la molécula de polisacárido puede formar una cadena lineal y entonces, por lento enfriamiento, puede haber un alineamiento gradual de las moléculas en esa forma que es ayudada por la formación de uniones hidrógeno. De ello surge el craci-

miento de haces moleculares que eventualmente forman miscelas visibles y se convierten en partículas insolubles. Este fenómeno conocido como "retrogradación" es bastante complicado y depende de muchos factores tales como el tipo de amilosa, su tamaño molecular, la concentración y pH de la dispersión. La retrogradación no puede hacerse reversible por calentamiento (12).

Las moléculas ramificadas son menos aptas para retrogradar y tienden a moderar la retrogradación de las lineales en la solución o pasta de almidón. Sin embargo, no es despreciable la asociación paralela de una fracción ramificada. Las treinta unidades de dextrosa de las ramas exteriores de la amilopectina se asocian a altas concentraciones.

A diferencia de las moléculas lineales retrogradadas, que no pueden revertirse por calentamiento en autoclave, las moléculas asociadas ramificadas son relicuadas por recalentamiento a 50-60°C.

En el desarrollo de las reacciones de esterificación para almidón o sus fracciones, se requiere especial consideración de los aspectos físicos. El almidón, en forma de gránulos, resiste la penetración de la mayoría de las mezclas de esterificación orgánicas y tiende a reaccionar lentamente con los reactivos de esterificación más drásticos.

Para evitar esta dificultad a menudo los gránulos se "hinchán" o desintegran antes de la esterificación. Se han desarrollado numerosos métodos para destruir la solidez de los gránulos de almidón y llevarlos a una condición más fácilmente esterificable. Los métodos más satisfactorios emplean un "hinchamiento" (o desorganización de los gránulos) con reactivos que producen poca o ninguna degradación de las moléculas de almidón. Los reactivos adecuados son agua, hidrato de cloral y piridina acuosa. Cuando se calientan en agua o en solución de hidrato de cloral los gránulos de almidón no solo se "hinchán", sino que pueden llegar a desintegrarse o disolverse en menor o mayor grado

de acuerdo a la temperatura y tiempo del tratamiento. Si se aísla este almidón desorganizado en un estado finamente dividido, es sumamente adecuado para las reacciones de ésterificación. Sin embargo, a menos que se empleen precauciones especiales durante el aislamiento, conduce a un producto córneo que es aún menos reactivo que el almidón original.

La piridina acuosa se usa a menudo para "hinchar" el almidón en aquellas circunstancias en que dicho solvente va a servir como componente de una mezcla de ésterificación. En este sentido se encontró muy conveniente la utilización del método de Mullen y Pacsu (2) de gelatinización en piridina acuosa y posterior destilación del azeótropo piridina-agua (60-40% P/P, pto. de eb. 93°C) con agregado de piridina pura, quedando el almidón disperso en piridina anhidra. Tal gelatinización no tiene lugar con concentraciones de piridina superiores a 60%. La consistencia máxima de la pasta se alcanza con piridina al 50% y luego decrece a un valor mínimo con piridina al 30% y sube nuevamente hasta que se alcanza el 10%.

En todos los casos, la temperatura de gelatinización (definida como la temperatura a la cual la velocidad de aumento en la consistencia alcanza su valor máximo) es menor en piridina acuosa que en agua pura. Es conveniente elegir aquella mezcla que produzca una buena gelatinización con un mínimo de agua para economizar solvente; así se eligió la mezcla piridina-agua al 50% (ver Parte Experimental).

El almidón así tratado reacciona fácilmente con anhídrido acético para dar un triacetato.

Como hemos visto, las cadenas lineales sufren una retrogradación irreversible aún por calentamiento en medio acuoso en autoclave. Esto hace suponer (y se comprobó experimentalmente) que la amilosa retrogradada presentará dificultades en los procesos de acilación.

Al tratar de llevar a cabo reacciones de acetilación sobre la amilosa tal cual, de acuerdo al trabajo de Gros y Feuge (5), se encon

tró que los productos obtenidos tenían un bajo contenido de aceto (ver Parte Experimental). Estos autores encontraron que no era efectivo el pretratamiento de la amilosa con piridina acuosa y destilación del azeótropo antes de la acilación.

Fronte a estos resultados se intentó una probable reactivación por el método de Lullen y Pacsu (2) anteriormente descrito para almidón. La dispersión final de amilosa en piridina anhidra resultó fácilmente acetilable. Por lo tanto, este procedimiento es aplicable a la reactivación de amilosa retrogradada, antes de someterla a tratamientos de acilación.

En este sentido han aparecido en la literatura patentes para la reactivación de la amilosa: a) suspendiéndola en agua, secándola parcialmente con líquido orgánico soluble en agua y lavándola con el ácido común al éster a ser obtenido (17); y b) solubilizándola en etanolamina, pirrolidinona o pirrolidinona alquil sustituida o en un compuesto alquilsulfóxido y precipitándola con un compuesto miscible con el solvente pero un no solvente para la amilosa (18).

Al tratar de acetilar las dextrinas (diferentes tipos provistos por Refinerías de Maíz, cuyas características se dan en la Parte Experimental), con la técnica de Whistler (1) para almidón, se encontró que las dextrinas tal cual no eran susceptibles de acetilación y fue necesario someterlas a un tratamiento con agua a 65°C durante 4 horas con agitación, precipitarlas con acetona y secarlas posteriormente en estufa de vacío a baja temperatura (50-70°C). Esto se explicaría (de acuerdo a lo dicho previamente) por la tendencia de las ramas lineales de las dextrinas a asociarse por uniones hidrógeno, siendo esta asociación de carácter reversible por calentamiento en agua.

Sin embargo esta técnica de reactivación no dió buen resultado al aplicarla a la amilosa, lo cual confirma la irreversibilidad de su retrogradación por calentamiento en agua.

2) Acilación de dextrinas

Disponiendo de una serie de dextrinas de producción industrial a partir de almidón de maíz, se consideró de interés estudiar la acilación de las mismas con cloruro de acetilo, anhídrido acético y con los cloruros de los ácidos láurico a esteárico. Asimismo se intentó la acilación con los anhídridos de los ácidos mirístico y palmítico. Como se observa en la Parte Experimental, por aplicación de la técnica de Gros y Feuge (5), la acetilación con cloruro de acetilo conduce a un producto con 38,5% de acetilo (rendimiento 89,6% respecto del triéster). Por reacción con los cloruros de los ácidos láurico a esteárico y con la misma técnica, se obtienen prácticamente triésteres en todos los casos, con rendimientos que oscilan entre 54 y 85 %.

Los ensayos de acetilación con anhídrido acético (ver Parte Experimental) utilizando la técnica de Whistler (1) descripta para el caso de almidón, conducen a resultados prácticamente negativos en todos los casos en que se trabajó sobre dextrinas sin gelatinización previa. Por el contrario, se obtienen productos cercanos a triésteres de todos los tipos de dextrinas ensayados (contenidos de acetilo comprendidos entre 37,5 y 40,9%, grado de sustitución 2,28 a 2,58) cuando las acetilaciones se operan sobre las dextrinas previamente gelatinizadas según la técnica ya mencionada (calentamiento prolongado a 65°C con agitación de una suspensión acuosa y posterior precipitación con acetona y secado a no más de 60°C).

Al intentar aplicar la misma técnica para la preparación de miristato y palmitato de dextrina, a través de la reacción con los anhídridos respectivos, se observan resultados negativos en tiempos de acilación comprendidos entre 15 y 30 horas.

3) Acetilación de almidón de maíz (maizena)

Se prueba la acetilación de almidón de maíz (maizena), previamente gelatinizado, con la técnica de Whistler (1), obteniéndose un

producto con un contenido de acetilo medio de 39,0% y grado de sustitución 2,42. Trabajando con almidón sin gelatinización previa se observa poca solubilización, separándose una pequeña fracción con un contenido de acetilo de 35,7%.

4) Acilación de amilosa con anhídridos de ácido.

Operando sobre amilosa de almidón de papa (Stein, Hall & Co.), descripta como conteniendo 95% de amilosa y peso molecular de aproximadamente 150.000 previamente gelatinizada con la técnica de Mullen y Pacsu (2) (calentamiento a 80°C en piridina acuosa y posterior destilación del azeótropo piridina-agua), se realizan ensayos de acilación con los anhídridos de los ácidos acético, propiónico, butírico, isovalérico, heptanoico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecilénico, laúrico, mirístico y palmítico, por aplicación de la técnica de Whistler (1).

Los anhídridos de los ácidos isovalérico a palmítico se preparan en el laboratorio, empleando el método de Gerrard y Thrush (19) para los anhídridos de los ácidos isovalérico y heptanoico (reacción en éter anhidro de cloruro de tionilo, piridina y el ácido graso correspondiente a -12°C) y el método utilizado por Fallace y Copenhagen (11) para la preparación de anhídrido del ácido oleico, en los casos restantes (reflujo prolongado y repetido con anhídrido acético).

Los anhídridos de los ácidos propiónico a cáprico se purifican por destilación fraccionada, operando en vacío con los anhídridos de los ácidos isovalérico a cáprico, controlando su concentración final en anhídrido a través de los productos de reacción con metanol absoluto y por C.G.L. de los ésteres metílicos preparados con los mismos. Los anhídridos de los ácidos con más de 10 átomos de carbono no se purifican determinando sus concentraciones en anhídrido y las composiciones acídicas (por C.G.L. de los ésteres metílicos con ellos obtenidos), así como también sus contenidos en acetilo residuales.

El Cuadro 1 resume estas acilaciones y en él se indican grados de sustitución antes y después de acetilación (esto último en los casos de observar sustituciones parciales en las acilaciones iniciales). Las composiciones de los distintos ésteres han sido examinadas através de las determinaciones de I.S., recuperación de ácido luego de saponificación y determinaciones de contenido de acetilo en los casos de acetilación complementaria. Los resultados muestran grados de sustitución correspondientes a triésteres para el acetato, propionato, butirato, heptanoato y octanoato. En el caso del isovalerato solo se observa un grado de sustitución de aproximadamente 2,20 respecto al radical isovalerilo y un grado de sustitución final de 3,14 después de acetilación. En la preparación de nonanoato y decanoato, los grados de sustitución encontrados son 2,10 y 1,71 respectivamente (en cuanto al radical acilo correspondiente) que se modifican a 3,41 y 3,07 después de acetilación.

En el caso del undecenoato y dodecanoato se tiene en cuenta el contenido de acetilo en el éster inicial (proveniente de pequeñas cantidades de anhídrido acético presentes en los anhídridos utilizados), siendo los grados de sustitución respectivos 2,42 (2,07 acilo y 0,35 acetilo) y 2,07 (1,66 acilo y 0,41 acetilo). Los grados de sustitución después de acetilación son 3,28 y 3,10 respectivamente.

En el caso del miristato y palmitato sólo se determina el grado de sustitución respecto del radical acilo por saponificación en caliente (1,3 y 1,5 respectivamente), no procediéndose a acetilación posterior debido a los tiempos de calentamiento excesivos operados y a operar.

5) Acilación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco.

Ya que Gros y Feuge (5) mencionan la acilación de amilosa con cloruros de ácidos totales de aceite de algodón y de aceite de algodón

CUADRO I

Ésterificación de amilosa con anhídridos de ácidos grasos

Acido	Amilosa (g)	Anhídrido (g)	Tiempo de reacción	Producto obtenido (g)	Composición %	Composición Acetilo %	Acetilación G.S. final
Acético	9,522	31,4	4	15,957	43,73		2,39
Propiónico	2,028	8,24	7	3,829	51,82		3,00
Butírico	2,00	9,90	18	4,037	58,06		3,00
Isovalérico	1,912	11,13	12	3,044	53,88		2,19 10,64 3,14
Heptaróico	1,844	13,99	7	4,08	70,00		3,00
Caprílico	2,767	23,46	20	7,02	70,77		3,00
Nonanoico	1,937	18,09	25	4,638	64,8		2,10 11,2 3,41
Cáprico	1,983	20,31	32	4,588	61,02		1,71 12,13 3,07
Undecilénico	4,82	53,52	34	11,48	66,5	2,90	2,42 9,36 3,28
Láurico	3,01	36,11	28	7,67	68,09	3,74	2,07 11,86 3,10
Mirístico	2,852	39,25	51	7,229	62,13		1,30
Palmitico	2,767	42,94	54	9,70	69,97		1,50

hidrogenado, se lleva a cabo una experiencia de acilación con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco, obtenido por la técnica ya mencionada para el caso de los anhídridos de ácido caprílico a palmítico.

Se obtiene un producto con un grado de sustitución respecto del acilo medio (determinado por C.G.L. de los ésteres metílico preparados a partir de los ácidos recuperados por saponificación en caliente), de 1,15. En este cálculo no se ha tenido en cuenta la probable existencia de radical acetilo proveniente del anhídrido bruto utilizado, ni aquellos anhídridos de ácido con menos de 8 átomos de carbono que probablemente existen en el aceite de coco original.

Por acetilación se llega a un producto cuyo grado de sustitución final es 2,7. Es de destacar que los ácidos esterificados con la amilosa no conservan la misma relación de composición que los que forman el anhídrido de partida, desde que son más ricos en ácidos de menor peso molecular. Esto indicaría una mayor reactividad de los anhídridos de ácidos de menor peso molecular, lo cual condice con las experiencias anteriores en la que se ha debido aumentar el tiempo de reacción, a medida que aumenta el peso molecular del ácido.

6) Acilaciones varias con anhídrido de ácidos totales de aceites de girasol y de oliva.

Al realizar una experiencia similar a la anterior con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol el resultado fue negativo. En vista de ello, se pensó en la posibilidad de obtener ésteres mixtos haciendo reaccionar primero la amilosa con un anhídrido de bajo peso molecular y luego con los anhídridos de ácidos totales del aceite. Se piensa en una posible acción competitiva entre la capacidad complejante de las moléculas de amilosa para con los anhídridos de ácido de elevado peso molecular y la acción acilante de estos últimos. Esto se vería favorecido hacia la formación de complejos por la baja reactivi-

dad de esos anhídridos. Así, se justificaría la diferencia de resultados que se observan cuando se emplean anhídridos de ácidos totales de aceite de coco y de girasol.

La introducción de radicales de bajo peso molecular en la molécula de amilosa posiblemente modifica su capacidad de formación de hélice en solución, permitiendo luego la posterior reacción de los restantes oxhidrilos expuestos a la acción acilante de los anhídridos de mayor peso molecular. Esto se verifica pues los monoésteres de amilosa con ácidos grasos no dan la reacción característica de coloración con yodo, que se sabe tiene lugar por un fenómeno similar (20).

Así, se llevaron a cabo experiencias de preparación de ésteres mixtos por reacción de amilosa con anhídrido nonanoico en cantidad teórica para formar un monoéster y luego con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Esta operación condujo a un producto con un grado de sustitución 1,12 respecto al acilo medio deducido por C.G.L. de los ésteres metílicos de los ácidos obtenidos por saponificación del producto, sin tener en cuenta la probable existencia de pequeñas cantidades de acetilo provenientes de los anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol usados. Por acetilación posterior se obtiene un producto con un grado de sustitución final de 2,62.

Se intentó una segunda experiencia de la misma naturaleza haciendo reaccionar amilosa con la cantidad teórica de anhídrido acético como para formar un monoéster y luego con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Esta reacción condujo a un producto con un grado de sustitución final de 1,78 (0,69 radical acilo medio y 1,09 radical acetilo).

Por último se llevó a cabo un ensayo de esterificación de amilosa con anhídrido butírico en cantidad teórica para formar un monoéster y posteriormente con anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva. Si bien no se llegó a determinar el grado de sustitución final por la dificultad de dosaje del radical butirilo (ya explicada en la Parte Experi-

mental), por saponificación en caliente y posterior extracción de los ácidos grasos se demuestra la introducción de radicales acilos de los anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva.

7) Ensayos de transesterificación.

Las experiencias de acilación que se han descripto muestran que el empleo de anhídridos de ácido conduce a triésteres cuando se opera con anhídridos de ácido hasta en C₈. Con anhídridos de ácido de mayor peso molecular los grados de sustitución observados son menores, empleándose tiempos de reacción sumamente elevados. Por esta razón se estima que la acilación con anhídridos de ácidos de elevado peso molecular no es un método práctico, en razón de la probable coexistencia de procesos de degradación u oxidación.

Con el objeto de la obtención de ésteres, principalmente con ácidos no saturados, surge la posibilidad de transesterificar un triacetato de amilosa con un éster metílico, tema sobre el cual no se han encontrado antecedentes en la literatura. Sin embargo, ha sido descripta la transesterificación de diacetato de celulosa y para-amino benzoato de etilo en presencia de ácido fosfórico como catalizador (21).

El empleo de catalizadores ácidos en transesterificaciones con ésteres de amilosa no es conveniente. Por ello y ante la falta de antecedentes, se intenta extender al caso de ésteres de amilosa las técnicas de transesterificación (intercambio entre ésteres) registradas respecto de sustancias grasas. En estos casos se utilizan catalizadores principalmente alcalinos como metilato de sodio, etilato de sodio o sodio metálico (22), o aleación sodio-potasio (23).

Aparte del valor de estos procesos de interesterificación para modificar la estructura glicéridica de cuerpos grasos, se describen también procesos de intercambio de acilo entre triacetina y eleostearato de metilo (24) para obtener trieleostearina. En este caso ambos reactivos son miscibles entre sí y operando a 60-100°C en presencia de 0,05%

de metilato de sodio como catalizador, la reacción procede cuantitativamente por eliminación en vacío del acetato de metilo que se produce.

Estas condiciones no son directamente aplicables al caso de transesterificación de triacetato de amilosa con un éster metílico, desde que ambos no son miscibles. Por otra parte, los solventes comunes para estas sustancias tienen una volatilidad tal que no permite la aplicación de vacío significativo (piridina, quinolina y dioxano).

Se hicieron varias experiencias entre triacetato de amilosa y de dextrina con miristato de metilo empleando los solventes mencionados y metilato de sodio, sodio metálico y aleación sodio-potasio como catalizadores en concentraciones variables de 0,05 a 0,2% respecto de la masa total y temperaturas que oscilaron entre 100 y 150°C. Se siguió el curso de la reacción por determinación del contenido de acetilo del producto final no observándose, en ningún caso, disminución apreciable del mismo, motivo por el cual estas experiencias fueron abandonadas.

P A R T B - I I I -

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

ENSAYOS PREVIOS DE ACILACION

Con carácter previo a la preparación de diversos ésteres de amilosa con ácidos grasos, se ensaya la acilación de varios tipos de dextrinas por aplicación de las técnicas descritas por Gros y Feuge (5). Operando sobre la dextrina 9002 se preparan los ésteres por reacción con cloruro de acetilo, laurilo, miristilo, palmitilo y estearilo.

1) Materia prima

Se dispone de los diversos tipos de dextrinas que produce "Refinerías de Maíz S.A.I.C.". La serie 9000 comprende las dextrinas conocidas comercialmente como "gomas británicas", las de la serie 8000 a las dextrinas canarias y las de la serie 7000 a las dextrinas blancas.

2) Acilación de la dextrina 9002 con cloruro de acetilo.

Preparación: 5,88 g. de dextrina seca se suspenden en una mezcla de 18 ml. de piridina anhidra y 78 ml. de dioxano. Se agregan 12,7 ml. de cloruro de acetilo disueltos en 78 ml. de tolueno anhidro. Se adapta un refrigerante de agua (reflujo) y un agitador mecánico através del mismo y se calienta durante 6 horas a 100-102°C (temperatura del baño), manteniendo una suave corriente de N₂ por encima del nivel del líquido. Se eliminan los solventes a presión reducida y el residuo se suspende en 100 ml. de EtOH absoluto llevando a ebullición. Una vez frío se filtra el insoluble que se lava repetidamente con EtOH abs. y seca en estufa de vacío a 100°C (5 mm. de Hg). Se obtienen 9,33 g. de acetato.

Acetilo % = 38,5

Rendimiento respecto del triéster. . . = 89,6 %

3) Acilación de dextrina 9002 con cloruros de ácidos grasos saturados.

a) Preparación de cloruros de ácidos.

Los cloruros de los ácidos láurico, mirístico, palmítico y esteárico se preparan según la técnica de Sonntag, Trowbridge y Krems (25)

descripta para cloruro de oleilo, haciendo reaccionar 1 M de ácido con 1,4 M de cloruro de tionilo (40% de exceso), por ebullición a reflujo durante 9 horas (baño de aceite a temperatura no mayor de 90°C). Por destilación a presión normal se recupera el exceso de cloruro de tionilo y los residuos se fraccionan en una columna de funcionamiento adiabático según Longenecker (26) (eficacia 12 platos teóricos, medida con mezcla benceno - tetracloruro de carbono).

El Cuadro 2 resume los rendimientos en fracción útil obtenidos a través de estas destilaciones.

CUADRO 2

Obtención de cloruros de ácidos. Rendimientos

	Ácidos de partida			Frac. útil obt. (g)	Rend. %	T. de dest. en °C 0,5 - 1 mm. (x)
	I.S	P.M.	Cant. (g)			
12:0	279,9	200,4	100,0	92,3	84,5	96 - 98
14:0	245,5	228,5	100,0	57,1	52,8	128
16:0	218,3	257,0	96,0	47,0	43,8	154 - 160
18:0	198,2	233,0	107,5	35,0	32,8	166 - 170

(x) Las temperaturas de destilación a 1 mm. según Sonntag, Trowbridge y Krems (25) son: 12:0 106°C, 14:0 135°C, 16:0 154°C y 18:0 173 - 175°C.

Como observación de interés se destaca que los rendimientos por destilación disminuyen con el aumento del peso molecular del ácido de partida.

b) Preparación de ésteres con dextrina 90C2

Empleando el mismo equipo descripto para el caso del acetato, los cloruros anteriores se utilizan en las acilaciones en la relación 0,03 M de cloruro de ácido por gramo de dextrina (esta relación es la

misma empleada por Gros y Fouge (5) en la acilación de amilosa con cloruros de ácido). La dextrina seca se dispersa en una mezcla de piridina y dioxano (3,0 y 13,0 ml./g. de dextrina respectivamente), se añade el cloruro de ácido disuelto en tolueno (0,03 M en 13 ml/g. de dextrina) y se calienta con agitación durante 6 horas a 100-102°C (T. del baño), manteniendo una suave corriente de N₂ sobre la superficie del líquido. Se observa solubilización total. Se destila la mayor parte de los solventes a presión reducida y los residuos se hierven con un gran exceso de EtOH abs., se enfrían y se separa el insoluble por filtración, repitiendo esta operación 2 veces más; finalmente se lavan los precipitados con EtOH y se secan en estufa de vacío hasta peso constante a temperatura no mayor de 60°C.

El Cuadro 3 resume estas preparaciones, rendimientos, análisis y características de los productos obtenidos.

4) Acetilación de dextrinas con anhídrido acético.

a) Ensayos con dextrina 9002

Se sigue la técnica de Whistler (1) para acetilación de almidón con una relación de reactivos de 3,7 partes de piridina y 3,2 partes de anhídrido acético a una parte de dextrina, probando las siguientes variables:

- i) Dextrina seca en solventes anhidros calentando 3 horas a 100 - 102°C.
- ii) Dextrina seca en solventes anhidros agregando agua hasta llevar el contenido de humedad a 3% respecto del peso de dextrina, calentando a 108 - 110°C durante 4 horas.
- iii) Dextrina con contenido de humedad de 3% en solventes anhidros agregando a la hora de iniciada la reacción 10 gotas de AcOH según la recomendación de Gros y Fouge (5) y calentando a 110°C durante 4 horas.

En los 3 casos la mezcla de reacción se vierte en igual volumen

CU. DRO 3

Ésteres de ácidos grasos saturados con dextrina 9002. Rendimientos y características.

Acido	Preparación				Prod. Obt. (g.)	I.S. mg. KOH/g (x)	Acilo \$ (det.) (xx)	Amb. de fusión (xxx)(°C)	Rend. % (res. del triéster)
	Dextrina (g.)	Piridina (ml.)	Dioxano (g.)	CCl ₄ (ml.)					
12:0	7,5	21,8	49,4	27,0	no det	245,6	78,1	-(+)	no det
14:0	4,9	15,6	36,0	64,7	12,9	221,5	75,2	145-166	54,0
16:0	5,0	15,6	46,3	64,7	22,9	198,2	81,2	80-91	84,8
18:0	4,0	12,5	35,0	52,0	14,9	183,3	82,8	68-78	62,8

(x) Determinado según la técnica de Genung y Mallatt (28).

(xx) Determinados por recuperación de los ácidos grasos en las determinaciones de I.S.

(xxx) Método capilar.

(+) No se determina, sustancia plástica y traslucida.

(-) Grado de sustitución 2,36.

Valores de acilo $\frac{1}{2}$ calc. para triésteres: 12:0 77,6; 14:0 79,9; 16:0 81,9; 18:0 81,9.

Valores de I.S. calc. para triésteres 12:0 237,4, 14:0 212,2, 16:0 191,8, 18:0 175,1.

de agua, lleva a ebullición, lava repetidas veces con este solvente y finalmente con EtOE y seca en estufa de vacío a 100°C hasta peso constante. Los productos obtenidos no presentan las características de solubilidad de los acetatos y por reacción con I₂ dan coloración azul. Además no se observa solubilización en la masa de reacción durante el transcurso de la misma.

iiii) Dextrina con contenido de humedad de aproximadamente 2% en solventes anhidros con agregado de unas gotas de AcOE a la hora de comenzada la reacción, calentando a 110°C durante 4 horas.

Al cabo de ese tiempo se eliminan los solventes al vacío, se toma el residuo seco con acetona y separa un sólido de características similares a los anteriores.

b) Ensayos con dextrina 7001

Se trabaja en las condiciones indicadas por Whistler (1) en medio anhidro, calentando a 100 - 102°C durante 3 horas en corriente de N₂. Se elimina la mayor parte del anhídrido acético y la piridina por destilación al vacío y el residuo resultante se hierve a reflujo con EtOE 3 veces y filtra. El producto obtenido no es soluble en cloroformo y con I₂ da coloración azul intenso.

En las 5 experiencias anteriores el peso del producto final es practicamente el de las dextrinas de partida.

c) Gelatinización previa de las dextrinas.

En vista de la baja reactividad de las dextrinas no tratadas se ensaya un procedimiento similar al de gelatinización de almidón usando agua como medio dispersante (Whistler) (1).

La técnica seguida consiste en tratar 50 g. de dextrina con 80 ml. de agua calentando con agitación permanente a 65°C durante 4 horas. Al cabo de ese tiempo se agregan 400 ml. de acetona, se filtra y seca en estufa de vacío a 60 - 70°C hasta peso constante.

Sobre las dextrinas así tratadas se aplica la técnica de acetilación de Whistler (1) en condiciones anhidras, con tiempos de reacción que oscilan entre 8 y 12 horas, agregando 40 ml. de reactivos (piridina y anhídrido acético manteniendo la misma relación inicial) a las 4 horas de iniciadas las mismas.

En aquellos casos en que se observa una solubilización total se vierte la mezcla reaccionante en igual volumen de agua, mientras que si al cabo del tiempo de reacción especificado se observa un residuo insoluble se lo separa por decantación, lavándolo con piridina y reuniendo los líquidos piridínicos a la solución inicial.

Los productos precipitados se lavan repetidas veces con agua a ebullición, filtran y lavan con EtOH y finalmente se secan en estufa de vacío hasta peso constante a 100°C.

En el Cuadro 4 se dan los rendimientos y características de los acetatos obtenidos.

d) Ensayos de solubilidad de las dextrinas acetiladas.

Dado el número de muestras, se trabaja sobre el acetato de una dextrina de los tipos 7000, 8000 y 9000. Como solventes se eligen varios de los señalados por Simmonds y Ellis (27) para el caso de acetato de celulosa.

El Cuadro 5 resume los resultados observados.

5) Acetilación de fécula de maíz (maizena) con anhídrido acético.

a) Gelatinización.

Se tratan 50 g. de maizena con 80 ml. de agua y se mantiene con agitación a 65°C durante 1½ horas, agregando luego 80 ml. de agua a 70°C y continuando la agitación a 65°C 2½ horas más. Se agrega 800 ml. de acetona, filtra y lava con acetona. El producto se seca en estufa de vacío a 60°C hasta peso constante.

b) Acetilación

Se sigue la técnica de Whistler (1) calentando a 110-115°C durante 8 horas, agregando en el transcurso de la reacción 2 veces

CUADRO 4

Acetilación de diversos tipos de dextrinas de almidón de maíz con anhídrido acético.

Dextrina (tipo)	En reacción (g)	Producto obt. (g)	Tiempo tot. de reacc. (h)	Acetilo %	Grado de sustitución (x)	Rendimiento Teórico (xx)	Rendimiento Obtenido %
7001	6,26	7,75	10,5	37,9 ; 39,0	2,35	10,07	76,9 (+)
7002	6,13	7,00	10,5	37,6 ; 38,0	2,28	9,75	71,7 (-)
7081	6,03	8,00	12,0	39,7 ; 40,5	2,52	9,96	80,3 (-)
8011	6,00	9,20	8,5	40,9 ; 40,5	2,58	10,01	91,9
8041	6,05	9,46	10,0	38,0 ; 38,4	2,33	9,71	97,4
8081	6,05	8,39	9,0	37,9 ; 37,9	2,30	9,66	85,8
8083	6,14	8,16	8,0	37,5 ; 37,5	2,26	9,74	83,8
9001	6,05	8,90	10,0	39,2 ; 39,8	2,46	9,99	89,8
9002	6,00	9,75	8,0	37,9 ; 37,9	2,30	9,57	101,8
9031	6,47	9,44	10,0	39,5 ; 40,0	2,51	10,68	88,4 (+)

(=) Calculados en cada caso con valores promedio de acetilo %.

(xx) Cálculo del grado de sustitución hallado para cada caso.

(+) Se observó solubilización total en el tiempo de reacción empleado.

CUADRO 5

Solubilidad de acetatos de dextrinas en distintos solventes.

Dextrina	Piridina	Dioxano	Dicloroetano	etil-etil-cetona	Cloroformo	acetato de etilo	Celolve
7081(x)	Soluble	soluble	Soluble	Parcialmente Soluble	Soluble	Soluble	Parcialm. Soluble
8041(xx)	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
9001(zzz)	Soluble (sol. visc. c/ caract. de gel)	Soluble (muy visc. gel firme)	Soluble (medianam. viscosa)	Solubilidad poco pronunciada c/ caract. de gel	Soluble (medianam. viscosa)	Parcialmente Soluble	Miscosam. Soluble

- (x) Serie 7000: soluciones amarillas.
- (xx) Serie 8000: Soluciones pardas oscuras.
- (zzz) Serie 9000: soluciones amarillas.

40 ml. de mezcla piridina - anhídrido acético (a la 1½ y 2½ horas de iniciada la reacción) en la relación indicada, y luego 50 ml. de piridina. La mezcla de reacción se vierte en igual volumen de agua, lleva a ebullición, filtra, lava repetidas veces con agua, luego con alcohol y seca en estufa de vacío hasta peso constante a 100°C.

Almidón (g)	Tiempo (hs)	Acetilo %	G.S.	Rendimiento		
				Teor. (g)	Obt. (g)	%
6,35	8	39,2-38,9	2,42	10,33	9,95	96,3

Un ensayo de acetilación similar sobre maizena sin previa gelatinización muestra muy poco grado de solubilización después de 7 horas de calentamiento. Del líquido de reacción sobrenadante y limpio y por el proceso de aislamiento ya descrito se obtiene una pequeña fracción con un contenido de acetilo de 35,7%.

6) Ensayos de acilación de dextrina 9002 con anhídridos de ácido mirístico y palmítico.

Se trabaja sobre 3,00 g. de dextrina gelatinizada seca suspendida en 3,7 veces su peso en piridina, agregando agua (0,09 ml.) para llevar el contenido de humedad a 3% (sobre dextrina seca), manteniendo esta suspensión a 110°C durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo se agrega la cantidad de anhídrido de ácido mirístico calculada para estar en la misma relación que en el caso de la acetilación y se continua el calentamiento con agitación y corriente de N₂ a 110°C durante 30 horas. Al cabo de este tiempo y no habiendo solubilización, se separan por decantación la fracción líquida y sólida.

a) Fracción sólida

Se lava 2 veces con piridina reuniendo los líquidos con la fracción líquida inicial. El sólido se hierve a reflujo 2 veces con bence

no (basado en el criterio de solubilidad del trimiristato de dextrina en dicho solvente), filtrando cada vez. Los líquidos bencénicos se concentran por destilación y el residuo se trata con gran exceso de EtOE, no produciéndose precipitado de miristato de dextrina y por lo tanto se descarta. El sólido remanente se lava varias veces con EtOH abs. y seca en estufa de vacío hasta peso constante.

Sólido 1 : 1,7 g.

b) Fracción líquida

La fracción líquida original añadida de los líquidos piridínicos de lavado se trata con gran exceso de EtOH obteniéndose un sólido que se lava varias veces con el mismo solvente y luego se hierve a reflujo 3 veces con benceno. Los líquidos bencénicos se concentran por destilación y por agregado de EtOH, ocurre un precipitado ínfimo que se abandona. El sólido remanente (sólido 2), secado en estufa de vacío rinde 0,6 g. Ambas porciones sólidas 1 y 2 suspendidas en agua y agregadas de una gota de solución de I₂ dan intensa coloración azul violácea y por lo tanto se descartan.

En el caso del anhídrido de ácido palmítico se trabaja en forma similar con un tiempo de reacción de 15 horas, obteniéndose igualmente resultados negativos.

Los anhídridos de los ácidos mirístico y palmítico empleados en estos ensayos se preparan según se describe al exponer las acilaciones de amilosa.

7) Método de determinación de índice de saponificación en frío.

Para la determinación de este índice se aplica la técnica original del álcali alcohólico de Genung y Mallatt (28) modificada por Gros y Feuge (5).

Se pesan exactamente muestras de alrededor de 0,2 - 0,3 g. y se transfieren a Erlenmeyer de 250 ml. con tapa esmerilada. Se agregan 20 ml. de benceno e igual volumen de KOH-EtOH 0,5 N dejando a tempera-

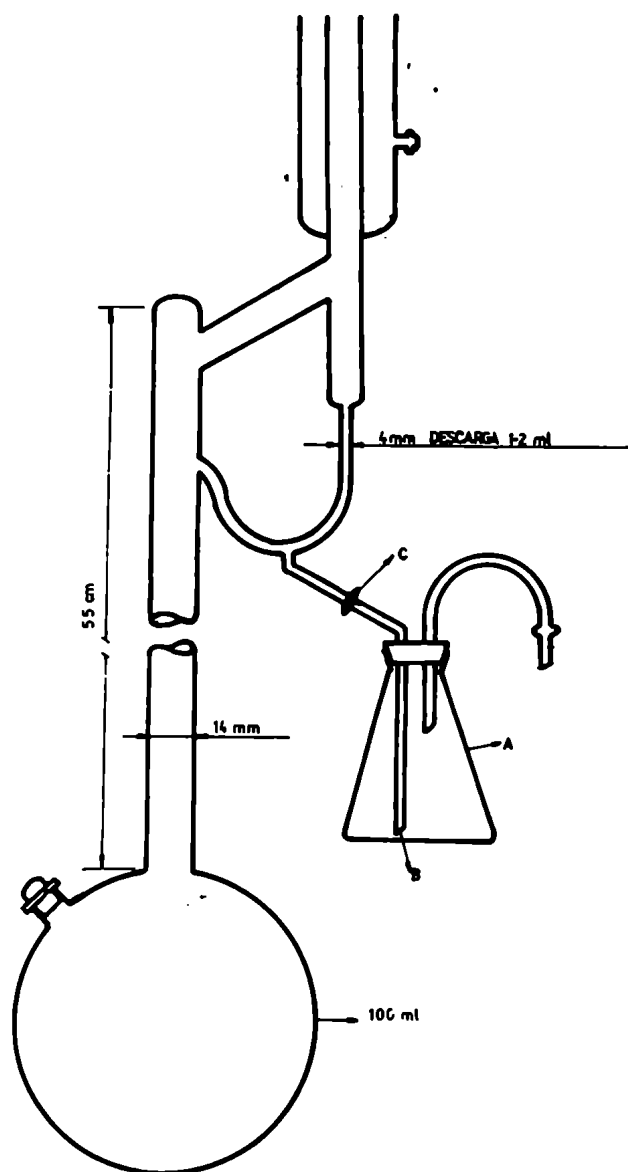
tura ambiente durante 48 horas con agitación ocasional. Al cabo de ese tiempo se titula con ClH 0,5 N (usando fenolftaleína como indicador) agregando un ligero exceso de éste (1,5 ml.), dejando en reposo 4 horas para que se libere el álcali retenido en la dextrina y titulando por retorno con NaOH 0,5 N. Simultáneamente se realiza un ensayo en blanco. Los resultados se expresan en mg. KOE/g.

8) Método de determinación del contenido de acetilo.

Se aplica el método de Hatchett y Levine (29) usando el equipo que se ve en el esquema adjunto.

A través del esmeril lateral se introduce una cantidad de muestra adecuada en el balón, (para consumir entre 10 - 30 ml. de álcali 0,1 N) lavando con un volumen total de 50 ml. de EtOH abs. previamente liberado de éster y aldehído por reflujo y destilación sobre KOH y polvo de Al. Se agregan 2 ml. de ClH concentrado (d: 1,18) y algunas piedras pomez para regular la ebullición. En el Erlenmeyer A se colocan 25 ml. de NaOH 0,1 N con el extremo del tubo B por debajo de la superficie de la solución, sumergiendo el frasco receptor en baño de hielo. Se deja hervir a reflujo el tiempo necesario para lograr la disolución total de la muestra (de lo contrario da valores por defecto) y luego se destila tan rápido como sea posible sin inundar la columna, manteniendo cerrada la llave C y se purga 8 veces el tubo en D a través de la llave a intervalos de 15 minutos. Se saca el frasco receptor, se lava exteriormente el tubo de salida con 5 ml. de EtOH y se dejan 2-3 ml. de destilado en la D para lavar el interior. Se refluja la solución 1/2 hora, se deja enfriar, se agregan 40 ml. de SO_4H_2 0,1 N y se titula por retorno con NaOH 0,1 N usando fenolftaleína como indicador (ver esquema adjunto).

La técnica descrita se prueba sobre penta-acetil-glucosa previamente recristalizada de EtOH (pf: 129 - 130°C) obteniendo un contenido de acetilo coincidente con el valor teórico (55,1 %).



Aparato utilizado en la determinación del contenido de acetilo.

Se introduce una modificación en la titulación final respecto de la técnica original consistente en el agregado de exceso de SO_4H_2 0,1 N a posteriori del calentamiento a reflujo para evitar la titulación de la base con el ácido, lográndose así mayor reproducibilidad.

Además se tiene en cuenta el valor de un blanco que en promedio equivale a 0,26 ml. de NaOH 0,1 N que se descuenta en todos los casos. Este blanco se obtiene por aplicación estricta de la técnica omitiendo la presencia de productos acilados.

1 ml. de NaOH 0,1 N equivale a 0,0043 g. de acetilo.

ENSAYOS DE RELACION DE AMILOSA

1) Materia prima

Se emplea amilosa de almidón de papa manufacturada en Estados Unidos de Norte América por la firma Stein, Hall and Co. Este producto es el mismo empleado por Gros y Feure (5) en reacciones con cloruro de ácido. Se la describe como conteniendo 95% de amilosa, grado de polimerización 800 - 1000 y peso molecular de aproximadamente 150 000. Contiene 7,80% de humedad determinada a 70°C y 5 mm. en estufa de vacío.

2) Gelatinización de la amilosa.

Se siguió la técnica de gelatinización con piridina acuosa y posterior destilación del azeótropo piridina-agua, descrita por Mullen y Pacsu (2).

En cada caso se prepara una dispersión al 10% de amilosa en piridina-agua (1:1), calentando a 80°C con agitación durante 4 horas. Al cabo de ese tiempo se añade la cantidad calculada de piridina anhidra necesaria para destilar el azeótropo piridina-agua (60:40 P/P) (p.eb. 93°C) y para que la amilosa quede dispersa en 3,7 veces su peso de piridina anhidra, a fin de estar en las condiciones de acilación con anhídridos de ácido indicados por Whistler (1).

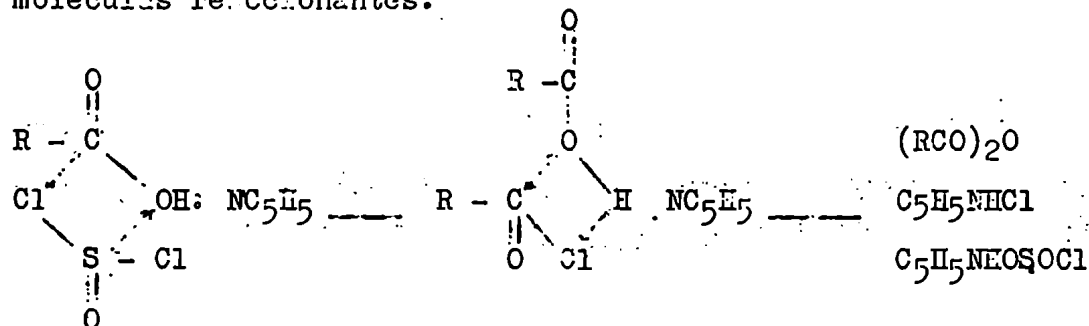
En casi todos los casos la dispersión final guarda esta relación, que se controla por pesada, agregando piridina anhidra si fuera necesario.

3) Anhídridos de ácido

El anhídrido acético fue redistilado, así como los anhídridos de ácido propiónico (T. dest. 162 - 164°C) y de butírico (T. dest. 196-198°C). Los demás anhídridos fueron preparados expresamente según se expone a continuación.

a) Anhídrido de ácido isovalérico (ácido 3 - metil butanoico)

Se aplica el método de Gerrard y Thrush (19) que postula un mecanismo que involucra el acercamiento por 4 centros extremos de las moléculas reaccionantes.



Los reactantes en éster etílico anhidro conducen a un precipitado formado por una mezcla equimolecular de clorhidrato de piridina y la sal $\text{C}_5\text{H}_5\text{NEOSOC1}$, quedando el anhídrido de ácido en solución. Aplicado al caso del ácido isovalérico se procedió como sigue a una solución de 40 g. de ácido isovalérico (T. Schuchardt) y 31,4 ml. de piridina anhidra en 120 ml. de éter etílico anhidro se añade gota a gota otra solución de 14 ml. de cloruro de tionilo en 20 ml. de éter etílico anhidro, manteniendo el recipiente a una temperatura de -12°C (hielo + Cl_2Ca). Por filtración se separa el precipitado que se lava con éter etílico anhidro frío; de la solución se recupera el éter por destilación a B.M. y el residuo se fracciona por destilación al vacío empleando el equipo ya mencionado. Se obtiene una fracción de 19,4 g. que destila a 104°C a 16 mm. (los autores mencionan $100 - 103^\circ\text{C}$ a 15 mm.). Rendimiento teórico: 36,4 g. hallado 19,4 g. (53,1 %).

Por C.G.L. del éster etílico del ácido de partida empleando una columna de 2 m. con material de relleno formado por Chromosorb W 100 - 120 conteniendo 13% de adipato de polietilenglicol como fase fija, temperatura 90°C , detector de ionización de llama y con una inyección de 1 μ l de solución de éster al 1% en S_2C , se obtiene un pico principal con tiempo de retención (expresado en cm.) 1,48 correspondiente a isovalerato de metilo y un pico con tiempo de retención 0,95 cm. correspondiente a trazas de una impureza no identificada (el tiempo de

retención correspondiente al n-valerato de metilo en las mismas condiciones es 2,34 cm.).

La concentración en anhídrido del producto obtenido se determina, al igual que con los demás anhídridos por el método que se expone más adelante.

b) Anhídrido de ácido heptanoico

Se aplica el mismo método que para el caso anterior y se opera sobre 40 g. de ácido (T. Schuchardt) empleando las mismas concentraciones molares de los otros reactivos obteniéndose 22,4 g. de un producto final por destilación en vacío a 0,5 - 1,0 mm. (T. de ebullición 118 - 124°C). Estas cifras difieren sensiblemente de las de Gerrard y Thrush (19) que indican 102 - 109°C por destilación a esa misma presión. El valor de I.S. del ácido de partida determinado experimentalmente es 423,0 (valor teórico 430,8). El examen por C.G.L. del éster metílico del ácido de partida revela un solo pico con tiempo de retención expresado en cm. 7,30 correspondiente a heptanoato de metilo, en las mismas condiciones señaladas para el caso del isovalerato.

c) Anhídridos de los ácidos octanoico, nonanoico y decanoico.

Se obtienen por aplicación de la técnica experimentada por Wallace y Copenhaver (11) através de reacción de los ácidos respectivos con anhídrido acético. La técnica empleada es la siguiente: ácido graso (1 mol) y anhídrido acético redistilado (3 moles) se liervan a reflujo durante 7 horas, al cabo se destila con columna el AcOH producido. El volumen de ácido recogido se repone como anhídrido acético, reflujiendo nuevamente por 3 horas más. Se vuelve a destilar el AcOH reponiendo el volumen obtenido con anhídrido acético. Este procedimiento se repite tantas veces como sea necesario hasta observar destilación despreciable de AcOH (al destilar se alcanza rápidamente la temperatura

de ebullición del anhídrido acético. Se destila entonces el exceso de anhídrido acético operando con baño de aceite y en corriente de N_2 y aplicando vacío, hasta observar destilación despreciable. El residuo se fracciona por destilación empleando el equipo ya citado y recogiendo las fracciones útiles. El Cuadro 6 resume estas preparaciones para los ácidos ya mencionados.

CUADRO 6

Preparación de los anhídridos de ácidos octanoico, nonanoico y decanoico

Acido(-)	En reacción		Rend. teor. (g.)	Dest. fraccionada		Rend. % (+)
	(g.)	(x)		Fracc. útil (g.)	T. de dest. °C a 0,5 - 1 mm.	
8:0	100		93,7	47,0	132-134	50,4
9:0	50		47,1	31,3	152-164 (xx)	66,4
10:0	51,9		49,2	25,8	152-156	52,4

(-) Valores de I.S. determinados: 8:0 386,2; 9:0 358,9; 10:0 324,9.
Valores teóricos respectivos 389,1; 356,4 y 325,0.

(x) Marca T. Schuchardt.

(xx) Presión de destilación 2 - 3 mm.

(+) Según Wallace y Copenhaver (11), quienes aplicaron este método a la preparación de los anhídridos de los ácidos 7:0 a 18:0 purificando por destilación en vacío en los casos de los anhídridos de los ácidos 7:0 a 9:0 y por recristalización en los demás, los rendimientos oscilan entre 50 y 80%.

El examen por C.G.L. de los ésteres metílicos obtenidos a par-

tir de los anhídridos de los ácidos octanoico y decanoico muestran en ambos casos un solo pico correspondiente a octanoato de metilo y decanoato de metilo. En el caso del éster metílico obtenido a partir del anhídrido de ácido nonanoico se observan picos complementarios correspondientes a heptanoato, octanoato y decanoato de metilo. La composición de estos últimos ésteres (ver cromatograma N° 1) es: heptanoato vestigios, octanoato 2,3, nonanoato 97,0 y decanoato 0,7%. El peso molecular medio de los ácidos calculado en base a esta composición es 157,9.

d) Preparación de los anhídridos de los ácidos 10-undecenoico, dodecanoico, tetradecanoico y hexadecanoico.

Aplicando el mismo método anterior se parte de 150 g. de ácidos laurico, mirístico y palmítico (T. Schuchardt) que se reflujan en la forma indicada con exceso de anhídrido acético (3 moles por mol de ácido) prosiguiendo por destilación del AcOH formado, reposición del anhídrido, etc. tal cual ha sido descrito. Finalmente se recupera por destilación el anhídrido acético y eliminan los restos en vacío parcial, con burbujeo de gas N_2 y con temperatura de baño de aceite no superior a 170°C. Los anhídridos de estos ácidos tienen temperaturas de ebullición muy altas a 1 mm., de ahí que se los purifique por recristalización en hidrocarburos anhidros. A los fines de estas experiencias se resuelve no purificarlos y utilizarlos en forma directa. Por C.G.L. de los ésteres metílicos obtenidos en base a estos anhídridos se determina la composición acídica de cada uno verificando un solo componente para el anhídrido láurico (componente puro), en cambio la composición acídica correspondiente al anhídrido del ácido mirístico es: 10:0 0,4, 12:0 4,6; 14:0 92,4; 16:0 2,6% (ver cromatograma N° 3).

En el caso del anhídrido de ácido palmítico la composición hallada por C.G.L. es 14:0 1,8, 15:0 0,4; 16:0 89,9; 17:0 0,5 y 18:0 7,4% (ver cromatograma N° 5).

Los valores de I.S. de los ácidos integrantes de los anhídridos de ácido mirístico y palmítico, calculados en base a las composiciones acídicas anteriores son 246,9 y 217,7, respectivamente.

El anhídrido del ácido undecilénico (ácido 10-undecenoico) se obtiene por el mismo procedimiento a partir de un ácido (proporcionado por la industria farmacéutica) de I.I. 134,9 (Wijs) e I.S. 307,2 (valores teóricos I.I. 137,8, I.S. 304,4). El producto final examinado por S.G.L. através de su éster metílico, muestra un solo componente cuyo tiempo de retención corresponde al undecilenoato de metilo. El I.I. (Wijs) es 132,2, valor sensiblemente menor al teórico para el anhídrido de este ácido (134,9). Esto indica un proceso de transformación durante la obtención del anhídrido. De haberse podido destilar a presión reducida, se habría obtenido un anhídrido más puro.

Desde que estos anhídridos no se han purificado y a pesar de haber exagerado las precauciones para eliminar el anhídrido acético, se determinan los contenidos en acetilo en los productos finales según la técnica ya descrita. Los valores encontrados de acetilo % son los siguientes:

anhídrido de ácido	12:0	0,75 %
" " "	14:0	1,3 "
" " "	16:0	0,2 "
" " "	11:1	0,84 "

Estas últimas determinaciones se realizan en previsión que en los ensayos de acilación de amilosa puedan ocurrir grupos acetilos, provenientes de la presencia de pequeñas cantidades de anhídrido acético residual.

e) Valoración del contenido en anhídrido

Todos los anhídridos cuya preparación se ha descrito se valoran en la concentración de anhídrido real através de la siguiente técnica: se pesa exactamente alrededor de 0,25 g. de anhídrido en un

matraz con cuello esmerilado, se añaden 10 ml. de MeOH abs. y refluja por 2 horas con las debidas precauciones para evitar hidratación. Se enfría, se agrega una mezcla de 20 ml. de agua y 20 ml. de EtOH neutro y titula la acidez libre (fenolftaleína) con solución de NaOH 0,1 N. Los valores de acidez libre así calculados (teniendo en cuenta el peso molecular o peso molecular medio, según el caso) son ligeramente mayores a los valores teóricos deducidos en base a la reacción que tiene lugar. Se interpreta que ello es debido a la pre-existencia de ácido libre y sobre esta base se calculan los contenidos en anhídrido con los siguientes resultados:

Anhídrido de ácido iso	5:0	94,7 %
" " "	7:0	93,2 "
" " "	8:0	95,3 "
" " "	9:0	95,3 "
" " "	10:0	92,9 "
" " "	11:1	95,3 "
" " "	12:0	95,9 "
" " "	14:0	94,3 "
" " "	16:0	98,9 "

4) Acilación de amilosa con los anhídridos descriptos previamente.

Se aplica la técnica de acilación descripta por Whistler (1) para el caso del acetato de almidón, utilizando amilosa gelatinizada como ya se indicó. La cantidad que figura en cada ensayo en particular corresponde a amilosa anhidra. Por ese procedimiento un gramo de amilosa queda dispersa en 3,7 veces su peso de piridina y se agregan 0,0314 M de anhídrido de ácido.

El equipo consta de un balón de capacidad variable de 2 bocas en una de las cuales se inserta un refrigerante de reflujo de 3 bolas a través del cual acciona un agitador de vidrio. Por la otra boca se introduce un pequeño tubo que provee una suave corriente de N₂ por

encima de la superficie del medio reaccionante. El balón se calienta 110 -115°C mediante un baño de glicerina. El tiempo total de calentamiento corresponde al necesario para obtener un sistema practicamente monofásico (solubilización de la amilosa). Una vez frío y para los ésteres de ácido isovalérico a palmítico el producto de reacción se toma con un gran exceso de EtOE abs., hierve a reflujo, filtra y repite esta operación no menos de 3 veces. Los insolubles finales, lavados a la trompa con EtOE abs., se llevan a constancia de peso en estufa de vacío a 100°C y 5 mm. de Hg.

Para el caso de los ésteres de ácido acético, propiónico y butírico, los productos de reacción se toman por igual volumen de agua, precipitando productos fibrosos. Se lleva a ebullición (destrucción del exceso de anhídrido) y pasa a una licuadora donde los precipitados se transforman en un polvo fino. Los insolubles separados por filtración se tratan del modo anterior las veces necesarias para obtener filtrados neutros al tornasol. Se hace un lavado final con EtOE para facilitar el secado y seca en estufa de vacío a 100°C y 5 mm. hasta peso constante.

A continuación se describen las acilaciones en particular.

a) Acetato de amilosa

Se opera sobre 9,622 g. de amilosa obteniendo 15,957 g. de producto acetilado, con un tiempo de reacción de 4 horas (es muy probable que el tiempo pueda reducirse sensiblemente pues ya a la media hora se observa sistema monofásico).

Análisis

Acetilo determinado: 43,5 %

I.S. determinado 574,0, corresponde a 44,00% de acetilo.

570,7; " " 43,74" "

Contenido de acetilo para el triéster (calc.) 44,8 %

I.S. teórico para el triéster (calc.) 584,3.

Rendimiento respecto del triéster: 93,7 %

b) Propionato de amilosa

Se opera sobre 2,028 g. de amilosa obteniendo 3,829 g. de producto propionilado, con un tiempo de reacción de 7 horas.

Análisis

La determinación de propionilo empleando el mismo método y equipo utilizado para la determinación de acetilo (en razón de haber sido utilizado para la determinación de butirilo por Gros y Feuge (5) conduce a un valor de propionilo de 33,9 % (valor calculado para el triéster 51,8%). En vista de este resultado se decide probar si el método es aplicable al caso del ácido propiónico. Sobre 75,5 mg. de ácido propiónico se observa una recuperación de 56,2 mg., lo que indica que el método no es aplicable (ello era previsible pues el método ha sido descripto para acetilo sobre la base de la destilación de un azeótropo de $\text{AcOEt}-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$). En vista de ello se determina el I.S.

I.S. determinado 507,3; corresponde a 51,6% de propionilo.

511,0; " " 52,0% " "

Contenido de propionilo para el triéster (calc.): 51,8%.

I.S. teórico para el triéster: (calc.): 509,5

El valor promedio de propionilo de estas determinaciones es 51,8% (coincidente con el valor calculado para el triéster).

Rendimiento respecto del triéster: 92,5 %

c) Butirato de amilosa

Se opera sobre 2,00 g. de amilosa obteniendo 4,037 g. de producto butirado, con un tiempo de reacción de 18 horas.

Análisis

En vista de los bajos valores de recuperación de propionilo utilizando el método descripto para acetilo y pese a la mención de que este mismo método ha sido usado para butirilo en ésteres de amilosa

por Gros y Feuge (5), se decide realizar un ensayo de recuperación de ácido butírico con este método. Sobre 87,1 mg. de ácido butírico se observa una recuperación de 27,7 mg. lo que indica que el método no es aplicable. Por esta razón no se determina el contenido en butirilo en forma directa, sino que se lo calcula a través del valor de I.S. del producto final.

I.S. determinado 457,4, corresponde a 57,97% de butirilo.
458,8; " " 58,15" " "

Contenido de butirilo para el triéster (calc.): 57,3%.

I.S. teórico para el triéster (calc.): 452,0.

Rendimiento respecto del triéster 88,2 %

d) Isovalerato de amilosa

Se opera sobre 1,912 g. de amilosa obteniendo 3,044 g. de ésteres isovaléricos, con un tiempo de reacción de 12 horas.

Análisis

Como en los casos del propionato y butirato no se practica la determinación de radical isovalerilo, deduciendo el contenido de este último a partir de los valores de I.S.

I.S. determinados: 354,4, corresponde a 53,69% de isovale-
356,9, " " 54,08" " " rilo.

Contenido de isovalerilo para el triéster (calc.): 51,6% I.S. (calc.) 406,5.
" " diéster " : 51,5% I.S. (calc.) 340,4.
" " " " monoéster " : 34,3% I.S. (calc.) 228,0.

En base a estos resultados se concluye que el producto obtenido respondería a una mezcla de triéster 23,4% y diéster 76,6%, lo cual corresponde a un grado de sustitución de 2,19 acilos/unidad glucosa.

Rendimiento en base a la composición encontrada: 74,5 %.

Teniendo en cuenta el grado de sustitución alcanzado y el tiempo de reacción empleado, surgiría que la introducción de radicales isovalerilos ocurriría con cierta dificultad. La composición final en la cual figura un 23,4% de triéster indicaría que con mayores tiempos de reacción ocurrirían mayores grados de sustitución.

Como complemento el producto obtenido se somete a acetilación. 0,9585 g. de éster isovalérico se disuelve en caliente en 10 ml. de piridina (relación enco. trafo. para obtener una solución), agregando entonces la cantidad de anhídrido acético necesaria para mantener la proporción utilizada en el caso de las acetilaciones directas. Se calienta 3 horas a 110 - 115°C con agitación y suave corriente de N₂ sobre la superficie de los reactantes y al cabo de ese tiempo se toma el producto con igual volumen de agua fría, se lleva a ebullición, filtra y se repite el tratamiento las veces necesarias como para obtener líquidos del lavado neutros al tornasol. Finalmente se lava con EtOH y seca en estufa de vacío a 100°C y 5 mm. hasta peso constante. Se obtiene 1,058 g. de producto acetilado de I.S. 457,2, 457,7.

En base a los valores de I.S. del producto acetilado y sin acetilar, se deduce el índice de hidroxilo por aplicación de la fórmula:

$$\text{I. hidroxilo} = \frac{S' - S}{1,000 - 0,00075 \cdot S'} \quad (30)$$

Siendo S' = I.S. del producto acetilado.

S = " " " sin acetilar.

I. hidroxilo calc.: 154,9 (expresado como mg. KOH/g. de producto acetilado).

$$\text{N}^{\circ} \text{ de grupos hidroxilo/g.} = \frac{154,9}{56100} = 0,002761$$

Siendo el peso molecular del éster isovalérico con grado de sustitución 2,19 = 345,9 surge que el número de grupos hidroxilos por mol de producto será:

$$0,002761 \times 345,9 = 0,95 \text{ hidroxilos/mol}$$

Por lo tanto el grado de sustitución final será $2,19 + 0,95 = 3,14$.

El peso molecular de la unidad monomérica de un producto con esta composición es 386,1 y el I.S. (calc.) 457,0 (coincidente con los valores determinados).

El cálculo del grado de sustitución final se ha hecho en la forma descrita en razón de no disponerse de métodos de determinación directa de isovalerilo y por considerar que la determinación de acetilo en el producto acetilado, por el método de Fatchett y Levine (29), puede resultar interferida por la presencia de isovalerilo.

e) Heptanoato de amilosa

Se opera sobre 1,844 g. de amilosa obteniendo 4,03 g. de éster con un tiempo de reacción de 7 horas.

Análisis

I.S. determinado: 339,6; corresponde a 68,5 % de heptanoilo.

Sobre el líquido resultante de la determinación de I.S. se recupera el ácido heptanoico por acidificación (heliantina), dilución con agua y extracción por éter etílico. Por destilación del éter a D.M. y calentamiento del residuo a 100°C a constancia de peso se calcula un contenido de radical heptanoilo de 70,1 %.

Contenido de heptanoilo para el triéster (calc.): 68,1%; I.S. (calc.): 337,5.

Se concluye que el grado de sustitución es 3,0 radice los heptanoilo por unidad de glucosa.

Rendimiento respecto del triéster: 71,0 %

f) Octanoato de amilosa

Se opera sobre 2,767 g. de amilosa obteniendo 7,02 g. de éster, con un tiempo de reacción de 20 horas.

Análisis

I.S. determinado 310,7; corresponde a 70,4 % de octanoilo.
 Contenido de octanoilo para el triéster (calc.): 70,6%.

I.S. (calc.) 310,7.

La determinación directa del ácido combinado como éster se puede lograr por recuperación operando sobre los líquidos de la determinación de I.S. Tratándose de ácidos de bajo peso molecular, la presencia de benceno (que se emplea en las determinaciones de I.S.) retarda la eliminación final de solventes. Por ello se desarrolló una técnica sencilla de saponificación sin el empleo de benceno. Es como sigue: Alrededor de 1,25 g. de éster pesados exactamente se calientan a reflujo (B.M.) durante 2 horas con 5 ml. de KOH - EtOH 40% y 5 ml. de EtOH. Se añaden 5 ml. de agua y calienta en B.M. durante 30 minutos. Se enfría, añaden 15 ml. de agua, acidifica con HCl (1 + 4) (heliantina) y extrae con éter etílico 4 veces en ampolla de decantación. De los extractos etéreos reunidos previamente lavados con pequeñas porciones de agua, se recupera el solvente por destilación y calienta el residuo a 100°C hasta constancia de peso.

La aplicación de este método al caso presente dio los siguientes resultados:

0,207 g. de muestra producen 0,1654 g. de ácido, equivalente a 70,4 % de radical octanoilo.

0,198 g. de muestra producen 0,1556 g. de ácido equivalente a 69,3 % de radical octanoilo.

Se concluye que el éster obtenido es un triéster (grado de sustitución 3,0 radicales acilo/unidad glucosa).

Rendimiento respecto al triéster 76,2 %

g) Nonanoato de amilosa

Se opera sobre 1,937 g. de amilosa obteniendo 4,638 g. de éster, con un tiempo de reacción de 25 horas.

Análisis

I.S. determinado: 269,1, corresponde a 67,5% de nonanoilo.
 268,8, " " 67,4 " "

Una determinación directa de ácido combinado (0,2626 g. de muestra rinden 0,1909 g. de ácido) conducen a un valor de 64,8 de radical nonanoilo.

Los ácidos aislados en esta determinación se transforman en ésteres metílicos con metanol y ácido sulfúrico según Filditch (31), que se examinan por C.G.L. encontrando la siguiente composición 7:0 0,2; 8:0 2,3; 9:0 96,8 y 10:0 0,7 % (ver en matograma N° 2), a la que corresponde un valor de I.S. (o lc.) 355,5 y peso molecular medio 157,8. Estos valores son prácticamente iguales a los hallados para los ésteres metílicos preparados con el anhídrido utilizado en esta acilación (ya mencionados).

Sobre la base del contenido en acilo (64,8%) y el peso molecular medio de los ácidos esterificados (157,8) se establece que el producto obtenido estaría constituido por 12,4% de triéster y 87,6% de diéster. El grado de sustitución es 2,10 radicales acilos, unidad glucosa.

Contenido de acilo para el triéster (calc.): 72,6 %.

" " " " " diéster " : 63,7 "

Grado de sustitución en base a la composición encontrada 85,4 %

Se procede a la acetilación del producto obtenido: 1,059g. de éster polargónico se disuelven en caliente en 9 ml. de piridina (cantidad necesaria para obtener una solución viscosa transparente) agregando luego la cantidad adecuada de anhídrido acético y calentando a 110 - 115°C con agitación y suave corriente de N₂ durante 5 horas. El producto acetilado se aísla de manera similar a la descrita para el caso del isovalerato de amilosa. Se obtienen 1,157 g. de producto acetilado de I.S. 366,0, contenido en acétilo (det.) 11,2%. En base a este último valor y al grado de sustitución del producto de partida

(2,10), se calcula un grado de sustitución en el producto acetilado de 3,41. El I.S. calculado para este último es 375,3 (ligeramente superior al determinado 366,0).

h) Decanoato de amilosa

Se opera sobre 1,983 g. de amilosa obteniendo 4,588 g. de éster, con un tiempo de reacción de 32 horas.

Análisis

I.S. determinado 219,7; corresponde a 60,8% de decanoilo.
220,9; " " 61,1% "

La determinación del radical decanoilo sobre la base de saponificación con KOH - EtOH, según se describe en el caso del octanoato, da los siguientes resultados

1,5091 g. de muestra producen 0,3454 g. de ácido, equivalente a 61,1 % de radical decanoilo.

0,2669 g. de muestra producen 0,1799 g. de ácido, equivalente a 60,7 % de radical decanoilo.

Estos valores son coincidentes con los deducidos por cálculo a partir de las determinaciones de I.S.

Teniendo en cuenta que los contenidos de acilo (calc.) son: triéster 74,54 %; diéster 65,98 % y monoéster 49,10%, se calcula que el producto obtenido estaría constituido por 70,65 % de diéster y 29,35 % de monoéster. El grado de sustitución encontrado es 1,71.

Rendimiento en base a la composición encontrada 88,0 %.

Por acetilación de 1,0382 g. de éster (7,4 ml. de piridina y 7 horas de reacción) se obtiene 1,101 g. de producto acetilado de I.S. 361,5 y contenido de acetilo (det.) 12,1%. Por saponificación con KOH - EtOH de 0,4578 g. de producto acetilado se obtienen 0,3062 g. de ácido decanoico correspondiente a 55,4 % de radical decanoilo. Sobre la base de estos valores se establece un grado de sustitución final de 3,07 radicales acilos por unidad glucosa. El valor de I.S. calculado

para un producto de esta composición es 358,5 (similar al obtenido por determinación directa 361,5).

i) Undecenoato de amilosa

Se opera sobre 4,82 g. de amilosa obteniendo 11,48 g. de éster en un tiempo de reacción de 34 horas.

Análisis

I.S. determinado: 261,4

Acetilo determinado 2,90% (el anhidrido de partida contenía 0,84 % de acetilo).

Por saponificación con KOH -- StOH 0,2525 g. de éster rinden 0,1850 g. de ácido 10-undecenoico, correspondiente a 66,5% de radical undecenoilo. En base a los contenidos de acetilo (2,90%) y de undecenoilo (66,5%) se calcula el I.S. del producto que resulta ser 260,8 (similar al valor determinado 261,4).

De acuerdo a estos resultados el producto obtenido contiene 2,07 radicales undecenoilo y 0,35 radicales acetilo por unidad glucosa (grado de sustitución 2,42).

Rendimiento en base a la composición hallada 74,1 %

Por acetilación de 0,587 g. de éster (3,7 ml. de piridina y 36 horas de reacción) se obtiene 0,5000 g. de producto acetilado de I.S. (det.) 329,9 y contenido de acetilo (det.) 9,36 %. Sobre esta base se calcula un grado de sustitución final de 3,28 radicales acilo por unidad glucosa (2,07 radical undecenoilo y 1,21 radical acetilo). El I.S. calculado para el producto de la composición hallada es 330,4 coincidente con el determinado experimentalmente.

j) Dodecenoato de amilosa

Se opera sobre 3,01 g. de amilosa obteniendo 7,57 g. de éster, en un tiempo de reacción de 20 horas.

análisis

I. S. determinado: 249,9

243,2

Acetilo determinado 3,74 %

Por saponificación con KCl - EtCl de 0,5005 g. de éster se obtienen 0,3466 g. de ácido laurico, correspondiente a 63,37 % de radical laurilo. En otra operación 0,2682 g. de éster rinden 0,1841 g. de ácido láurico, correspondiente a 62,82 % de radical laurilo.

El I.S. calculado para un éster con la composición señalada es 241,9 similar a los determinados. De acuerdo a estos resultados el producto obtenido contendría 1,66 radicales laurilo y 0,41 radicales acetilo por unidad glucosa (grado de sustitución 2,07).

Rendimiento en base a la composición hallada: 85,7 %

Por acetilación de 1,005 g. de éster se obtiene 1,046 g. de producto acetilado de I.S. (det.) 338,2 y contenido de acetilo (det.) 11,56 %. Este producto contendría 1,44 radicales acetilo y 1,66 radicales laurilo por unidad glucosa (grado de sustitución 3,10). El valor de I.S. calculado para este producto es 331,2 (ligeramente inferior al determinado 338,2).

k) Tetradecanoato de amilosa

Se operó sobre 2,8524 g. de amilosa obteniendo 7,2292 g. de éster en un tiempo de reacción de 51 horas.

Debido en cuenta el elevado tiempo de reacción para alcanzar el punto final fijado, el producto se analiza solamente respecto al contenido de radical miristilo. Por saponificación en caliente de 0,2562 g. y 0,2504 g. de éster se obtienen 0,1713 y 0,1690 g. de ácido, respectivamente. Los ácidos aislados, transformados en ésteres metílicos, se examinan por C.G.L. encontrando la siguiente composición (% de ácidos totales): 10:0 0,6; 12:0 6,1; 14:0 91,5; 16:0 1,8.

A esta composición corresponde un peso molecular medio de 226,4 (I.S. 247,8), con cuyo valor se calcula el contenido de radical acilo del producto obtenido (61,84 y 62,42%), en las experiencias de saponificación en caliente señaladas previamente.

La composición indicada para los ácidos separados del éster con amilosa es similar a la encontrada para los ácidos componentes del anhídrido empleado (10:0 0,4; 12:0 4,6; 14:0 92,4; 16:0 2,6 % (ver cromatograma N° 4). De la comparación de estas 2 composiciones ácidas surgiría que los ácidos esterificados a la amilosa son ligeramente más ricos en ácidos de bajo peso molecular (10:0 y 12:0) y ligeramente más pobres en los de mayor peso molecular (14:0 y 16:0).

Sin considerar el probable contenido de acetilo (el anhídrido de partida contiene 1,3%) el éster obtenido contendría alrededor de 1,2 radicales miristilo por unidad glucosa.

1) Hexadecanoato de amilosa

Se opera sobre 2,767 g. de amilosa obteniendo 9,70 g. de éster en un tiempo de reacción de 54 horas. Como en el caso del miristato sólo se determina el contenido del radical acilo por saponificación en caliente con KOH - EtOH. Operando sobre 0,2905 g. y 0,4442 g. de éster se recupera 0,2179 y 0,3325 g. de ácido equivalente a 70,05 y 69,91 % de radical acilo.

El examen por C.G.L. de los ésteres metílicos preparados a partir de los ácidos grasos recuperados de las saponificaciones anteriores da los siguientes resultados: 14:0 0,7; 15:0 0,6; 16:0 88,8; 17:0 0,5 y 18:0 7,5% de ácidos totales (ver cromatograma N°6). Esta composición es muy similar a la de los ácidos integrantes del anhídrido usado en la acilación, notándose un incremento en el contenido de ácido mirístico respecto de este último.

Sin considerar el probable contenido de acetilo (0,2% en el anhídrido utilizado), el éster obtenido contendría alrededor de 1,5 radi-

cales palmitilo por unidad glucosa.

5) Acilación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco.

Desde que en la literatura se menciona la acilación de amilosa con los cloruros de los ácidos totales de aceite de algodón y de algodón hidrogenado, se intenta la acilación de amilosa con los anhídridos de los ácidos totales de un aceite de coco.

a) Preparación del anhídrido.

121,5 g. de aceite de coco (procedencia Paraguay) de I.S. 243,5 e I.I. (Manus) 30,1 se saponifican según Williams y Wilditch (31) obteniendo 114,7 g. de ácidos totales más insaponificable (94,0%) de I.S. 259,0.

Los anhídridos se obtienen por el método ya mencionado y no se someten a purificación por destilación en vacío. El contenido real en anhídridos, determinado por reflujo con MeOH abs. de 0,2498 g. de producto (se obtiene por titulación 0,1478 g. de ácidos liberados) es de 92,9 %. El examen por C.G.L. de los ésteres metílicos obtenidos a partir de los anhídridos (ver cromatograma N° 7) señala la siguiente composición (% de ácidos totales): 8:0 5,6; 10:0 4,7; 12:0 45,0; 14:0 6,5; 16:0 5,3; 16:1 0,1; 18:0 2,1; 18:1 28,8 y 18:2 1,9. El valor de I.S. calculado en base a esta composición es 256,1 (valor encontrado para los ácidos totales de partida 259,0).

No es improbable la presencia de acetilo residual en estos anhídridos pero no se determina dado que los aceites de coco poseen muy pequeñas cantidades de ácidos grasos de bajo peso molecular (31), que interferirían en la determinación de acetilo.

b) Acilación

Se opera sobre 4,64 g. de amilosa obteniendo 10,44 g. de ésteres en un tiempo de reacción de 33 horas.

Análisis

Por saponificación en caliente con KOH - EtOH de 0,2509 g. de producto se recuperan 0,1560 g. de ácidos, cuyo ésteres métilicos se examinan por C.G.L. obteniendo la siguiente composición acídica (% de ácidos totales, ver cromatograma N° 8: 8:0 7,0, 10:0 5,6, 12:0 50,0; 14:0 7,4, 16:0 6,0, 16:1 vestigios; 18:0 1,9; 18:1 20,6 y 18:2 1,5. El I.S. calculado en base a esta composición es 264,5 (peso molecular medio 212,1). En base a estos resultados y al rendimiento en ácidos por saponificación se calcula que el producto de acilación contiene 57,2% de acilo medio. Por las mismas razones mencionadas en la preparación de los anhídridos de ácidos totales de aceite de coco no se determina el contenido en acetilo de los ésteres de amilosa.

Si no consideramos la presencia de radicales acetilo y probables ácidos con menos de 8 átomos de carbono, el contenido de acilo encontrado (57,2%) indicaría un grado de sustitución de 1,15 radicales acilo medio por unidad glucosa (acilo medio calculado para un monoéster 54,7, para un diéster 70,9). El rendimiento respecto del grado de sustitución encontrado es 94,6%.

Por acilación de 0,5487 g. del éster obtenido se obtienen 0,5893 g. del producto acilado. Sin considerar lo probable interferencia de restos acilo de bajo peso molecular, la determinación de acetilo por la técnica usada en este trabajo indica un contenido de 14,6%. En base a este valor y al contenido de acilo en el éster de partida el grado de sustitución en el producto final resulta ser 2,7.

La consideración de las composiciones acídicas de los anhídridos de los ácidos totales de aceite de coco y de los ácidos recuperados del éster de amilosa (mencionados anteriormente) señala que estos últimos son más ricos en los ácidos en C₈ a C₁₆ que los primeros, siendo en cambio más pobres en ácidos en C₁₈. Estos resultados muestran una

mayor tendencia hacia la esterificación de los ácidos de menor peso molecular respecto de los de mayor peso molecular o no saturados. Un comportamiento similar se observa en los casos de ésteres de amilosa con ácidos mirístico y palmítico impuros, ya mencionados.

6) Acilación de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol.

a) Preparación de anhídridos.

Por saponificación de 92,2 g. de un aceite de girasol se obtienen 88,0 g. de ácidos totales más insaponificable (95,4%) que se transforman en anhídridos por el método descrito. Los ésteres metílicos preparados con estos últimos se examinan por C.G.L. (ver cromatograma N° 9) observando la siguiente composición ácida (% de ácidos totales): 14:0 0,2, 16:0 0,7, 16:1 8,4, 16:1 vestigios; 18:0 3,0; 18:1 51,8 y 18:2 35,9.

La concentración en anhídrido del producto obtenido (determinado por reflujo con MeOH abs.) es 98,7 %. El contenido en aceto residual es 2,20 %.

b) Acilación

Operando sobre 4,64 g. de amilosa es evidente que no ocurre reacción, pues al cabo de 60 horas el medio reaccionante no cambia de aspecto es notoria la intensificación de color). Se llega a resultados similares operando en presencia de butil-hidroxi-tolueno como antioxidante (0,015% respecto de la M_0 total en reacción). Por decantación en caliente se separa el insoluble, que tomado por EtOH hirviendo en forma repetida rinde 4,9 g. de un producto que no tiene las propiedades de solubilidad de un verdadero éster de amilosa y reacciona con solución de I_2 en forma similar a ésta. El líquido sobrenadante no produce precipitado por dilución con EtOH abs. Se concluye que no ocurre acilación.

7) Acilación de amilosa con mezcla de anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol y anhídrido del ácido nonanoico.

Visto el resultado anterior, se intenta introducir en la amilosa los ácidos de aceite de girasol previa transformación de aquella en un éster parcial con un ácido de bajo peso molecular. A este fin 1,90 g. de amilosa se esterifican con 3,64 g. de anhídrido nonanoico, cuya composición ácida es (ver cromatograma N° 1): 7:0 vestigios; 8:0 2,3, 9:0 97,0 y 10:0 0,7 % (cantidad teórica para lograr un monoéster). Luego de 12 horas de calentamiento se añaden 23,2 g. de anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol (cantidad calculada para esterificar 2 oxhidrilos por unidad glucosa manteniendo la relación de exceso corriente) y prosigue calentando durante 22 horas, observándose solubilización. Se obtiene 4,01 g. de ésteres aislados en la forma conocida.

Por saponificación en caliente de 0,4820 g. y 0,5021 g. de producto se aislan 0,3032 y 0,3101 g. de ácidos equivalentes a 57,9 y 56,7 % de acilo medio respectivamente. Para el cálculo de estos dos últimos valores se tiene en cuenta el peso molecular medio de los ácidos recuperados en estas saponificaciones (209,6, I.S. 267,7) deducido de la composición ácida hallada por C.G.L. de sus ésteres metílicos: 8:0 0,8; 9:0 42,4, 16:0 5,7; 18:0 1,6, 18:1 28,9 y 18:2 20,6 % de ácidos totales (ver cromatograma N° 10). Si de esta composición se deduce la composición porcentual correspondiente a los ácidos propios del girasol se encuentran los siguientes valores: 16:0 10,0; 18:0 2,8, 18:1 50,9 y 18:2 36,3 (cifras muy similares a las mencionadas para la composición de los ácidos constituyentes de los anhídridos de ácidos de aceite de girasol).

Sin tener en cuenta el probable contenido en acetilo del producto obtenido (el anhídrido de ácido de aceite de girasol contenía 2,20%) el grado de sustitución para el acilo medio con ácido nonanoico es 1,12.

Por acetilación durante 13 horas de 0,505 g. de este producto se obtienen 0,576 g. de producto acetilado con un contenido de acetilo de 19,75 % y 39,85 % de acilo medio (ácidos de aceite de girasol + ácido nonanoico). 0,2432 g. de producto acetilado rinden por saponificación en caliente con KOH-EtOH 0,1055 g. de ácidos. El grado de sustitución final es 2,62.

8) Acetilación de amilosa con mezcla de anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol y anhídrido acético.

1,92 g. de amilosa se hacen reaccionar con 0,7 ml. de anhídrido acético (cantidad teórica para formar un monoéster) y luego de 3 horas de reacción se agregan 21,5 g. de anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol (cantidad calculada para esterificar 2 oxhidrilos por unidad glucosa manteniendo la relación de exceso corriente) y prolonga el calentamiento 30 horas mas, obteniendo 3,277 g. de producto esterificado.

Por saponificación en caliente con KOH-EtOH de 0,5512 g. de producto se obtienen 0,2745 g. de ácidos correspondientes a 46,7% de acilo medio (en base al peso molecular medio de los ácidos integrantes del anhídrido de girasol).

Para el cálculo de este último valor se tiene en cuenta el peso molecular medio de los ácidos recuperados de esta saponificación (279,3 I.S. 200,9) deducida de la composición ácida hallada por C.G.L. de sus ésteres metílicos (ver cromatograma N° 11) 16:0 8,1; 18:0 3,1, 18:1 44,0 y 18:2 44,7.

El contenido de acetilo del producto (determinado) es 12,1 % lo cual conduce a un grado de sustitución final de 1,78.

Si se compara esta última composición ácida con la de los ácidos integrantes del anhídrido empleado (esta última coincidente con la de los ácidos de girasol separados del éster previamente esterificado con ácido nonanoico), se observa que es más rica en ácido linoleico y

más pobre en ácido oleico. Esta diferencia no encuentra explicación a menos que se piense en una influencia del ácido utilizado en la obtención del monoéster inicial (en el primer caso, ácido nonanoico y en el segundo caso ácido acético). Aunque ello merece una confirmación experimental se piensa que un monoéster de amilosa con ácido acético puede diferir de un monoéster de ácido nonanoico en relación a la capacidad complejante. Si ello fuera así podría ocurrir que un monoéster con ácido acético fuese capaz de incluir más fácilmente moléculas de anhídridos de ácidos saturados y monoetilénicos que de ácidos die-tilénicos, en cuyo caso se incrementaría la acilación con anhídrido de ácido linoleico.

9) Acilación de amilosa con anhídrido de ácidos totales de aceite de oliva y anhídrido butírico.

Las experiencias de acilación anteriores con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol y amilosa acilada parcial y previamente con anhídridos nonanoico y acético llevaron a otra experiencia utilizando amilosa parcialmente esterificada con anhídrido butírico para lograr una acilación final con anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva.

1,866 g. de amilosa se hacen reaccionar con 2,1 ml. de anhídrido butírico (cantidad teórica para formar un monoéster) durante 16 horas. Se agregan 35 g. de anhídridos de ácidos totales de aceite de oliva y prosigue la reacción por 42 horas más. Por el método corriente se aíslan 5,11 g. de ésteres finales.

Por saponificación en caliente con KOH-EtOH de 0,2498 g. de producto se obtiene 0,1206 g. de ácidos de aceite de oliva, cuya composición lograda por C.G.L. através de sus ésteres metílicos es: 16:0 11,5, 16:1 3,9; 18:0 1,2; 18:1 68,7 y 18:2 14,7 % de ácidos totales (I.S. calculado 200,4, peso molecular medio 279,9).

El contenido de butirilo determinado por la técnica aplicada para

el acetilo
proporc
que
lugar
sajo

para el caso de butirilo
Estos valores indican
de aceite de oliva tiene
parcialmente con un anhídrido de

ole

ENSAYO DE TRANSESTERIFICACION

Desde que las experiencias anteriores han mostrado la posibilidad de acilar amilosa con anhídridos de ácidos saturados hacia la obtención de prácticamente triésteres hasta con el ácido octanoico y de ésteres parciales con anhídridos de mayor peso molecular, que los tiempos de reacción se incrementan notablemente con el aumento del peso molecular del ácido y que ello, además de no ser práctico, expone a ciertos riesgos de oxidación y/o degradación y que las dificultades son aún mayores cuando se trata de anhídridos de ácidos no saturados y de elevado peso molecular, se pensó en la posibilidad de transesterificar un triacetato con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de catalizadores principalmente alcalinos (metilato de sodio, sodio metálico y aleación sodio-potasio) en piridina, quinolina o dioxano como solventes.

Experiencias similares se describen en la literatura para preparar glicéridos por transesterificación de otros glicéridos con ésteres metílicos. En las transesterificaciones entre glicéridos y ésteres metílicos ocurre que ambos son miscibles. En cambio con acetato de dextrinas o amilosa debe recurrirse a un solvente. El solvente más apropiado, además de serlo para ambos reactivos, debería ser de muy alta temperatura de ebullición, a fin de poder operar en vacío y eliminar así fácilmente el metanol del seno de la reacción. Los solventes que pudieron emplearse no reúnen esas condiciones, pues son bastantes volátiles a la temperatura de reacción (piridina, quinolina o dioxano).

En las experiencias realizadas con triacetatos de dextrinas (9002) la técnica consiste en disolver un gramo de triacetato en una mezcla de 5 ml. de piridina anhidra y 5 ml. de metilato de metilo (estas relaciones proveen una fase homogénea). Se añade 0,05 % de metilato de sodio recientemente preparado (sobre masa total) dispersándolo en el medio reaccionante y calentado a 100°C por períodos de hasta 7 horas en corriente de gas N₂ y con agitación permanente. Al cabo se en-

fría y aísla el producto por agregado de un gran exceso de EtOH abs. seguido de ebullición, filtración del insoluble, repitiendo 2 veces sobre este el tratamiento expuesto y secando finalmente a 100°C en estufa de vacío. El producto final muestra en experiencias repetidas, una disminución pequeña del contenido en acetilo (valores de 34,8 y 36,7 %, contenido original 37,9%). Sometiéndolo el producto aislado a un proceso similar se logra disminuir el contenido de acetilo a 31,0%.

En una experiencia utilizando sodio metálico como catalizador (0,05 % sobre masa total), el producto final contiene 36,9% de radical acetilo.

En un ensayo utilizando metilato de sodio (0,05% sobre masa total) y piridina como solvente y manteniendo la masa en suave reflujo durante 6 horas, el contenido de acetilo del producto final es 33,4%. Una experiencia operando con piridina y metilato de sodio (0,2 % sobre masa total) conduce a un producto final con 36,7% de acetilo.

Ensayos utilizando quinolina como solvente, metilato de sodio (0,05% sobre masa total), hasta 5 veces la cantidad teórica de miristato de metilo y temperatura entre 120 y 150°C (operando en corriente de N₂), no conducen a resultados mejores (productos finales con 37,9% de acetilo). Finalmente se intenta una transesterificación sin solvente utilizando un gran exceso de miristato de metilo para obtener una fina dispersión del acetato de dextrina, empleando 0,05% de metilato de sodio sobre la masa total y un calentamiento gradual de 100 a 150°C en corriente de N₂ durante 12 horas. El producto final contiene 34,9% de acetilo.

Estas experiencias señalan que en las condiciones operadas (consideradas obligadas dada la volatilidad de los solventes y estabilidad de los acetatos), la disminución del contenido de acetilo no puede considerarse significativa.

En otra serie de experiencias de transesterificación se opera sobre un triacetato de amilosa (contenido de acetilo 43,74 %). 1 g.

de triacetato se solubilizan en 14,8 ml. de piridina anhidra, añade 6 g. de miristato de metilo (ligero exceso sobre la cantidad teórica que es 5,05 g.) y metilato de sodio como catalizador (0,08 M, función éster acetato, o sea 0,0506 g. equivalente a 0,26 % sobre masa total en reacción). Operando en corriente de N_2 y con agitación permanente se calienta durante 30 horas a $100^\circ C$ obteniendo un producto final (aislado por el tratamiento alcohólico ya descrito) con 37,9 % de contenido de acetilo. Una experiencia similar pero reemplazando el metilato de sodio por una cantidad equivalente de sodio dispersado, proporciona un producto final con 30,5 % de acetilo (30 horas de calentamiento a $100^\circ C$).

En un ensayo sin solvente, dispersando el acetato de amilosa en un gran exceso de miristato de metilo (4 veces la cantidad teórica) con 0,5 % de metilato de sodio respecto de la masa total y calentando en atmósfera de N_2 por 40 horas a $120^\circ C$, el producto final contiene 39,6% de radical acetilo. La transesterificación entre miristato de metilo (ligero exceso sobre la cantidad teórica) y triacetato de amilosa más un 10% de amilosa pretratada (activada), piridina como solvente y metilato de sodio como catalizador (0,08 M, función éster acetato), durante 30 horas a $100^\circ C$, conduce a un producto (liberado de la amilosa agregada) con 42,3% de acetilo. Una transesterificación entre triacetato de amilosa y miristato de metilo en las condiciones de esta última experiencia, pero usando dióxano como solvente y aleación sodio-potasio como catalizador (partes iguales de sodio y potasio, cantidad equivalente a 0,08 M de metilato de sodio, función éster acetato), lleva a un producto final con 40,1% de acetilo. Una última experiencia operando siempre entre triacetato de amilosa y miristato de metilo (cantidad ligeramente superior a la teórica), piridina como solvente, aleación sodio-potasio como catalizador (partes iguales de sodio y potasio, cantidad equivalente a 0,08 M de metilato de sodio/función éster acetato),

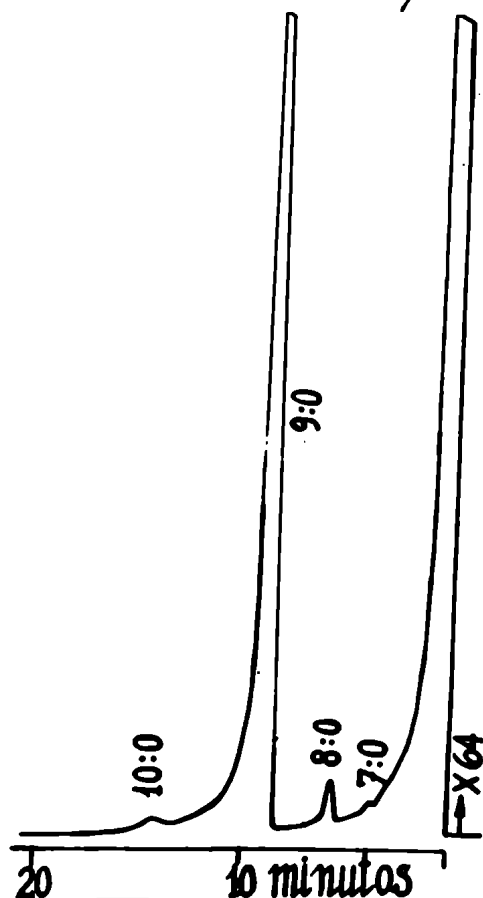
en 30 horas de calentamiento a 110°C da un producto final con 26,4 % de radical acetilo. La determinación del contenido en miristilo de este producto (0,2517 g. de producto rinden por saponificación en caliente con KOH-EtOH 0,0123 g. de ácido mirístico) da un valor de 4,52 %, cifra esta muy inferior a la esperada en base a la disminución del contenido del radical acetilo. Esta anomalía podría explicarse en base a un probable efecto de saponificación durante la transesterificación.

Visto estos resultados, las experiencias de transesterificación son abnuevadas. De haberse logrado éxito se habría dispuesto un procedimiento para preparar ésteres con ácidos grasos principalmente no saturados, desde que la obtención de cloruros o anhídridos de estos últimos es dificultoso y de bajos rendimientos.

C R O M A T O G R A M A S

Todos los cromatogramas han sido obtenidos utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer mod. 154, provisto de detector de ionización de llama, con columna de 2 metros rellena con Chromosorb W lavado ácido 100-120 y adipato de polietilenglicol como fase fija (13% sobre relleno total). Se emplea N_2 3 bandas como fase móvil y se inyectan las mezclas a analizar disueltas en éter etílico o sulfuro de carbono según los casos. En cada cromatograma se aclaran detalles especiales para cada caso.

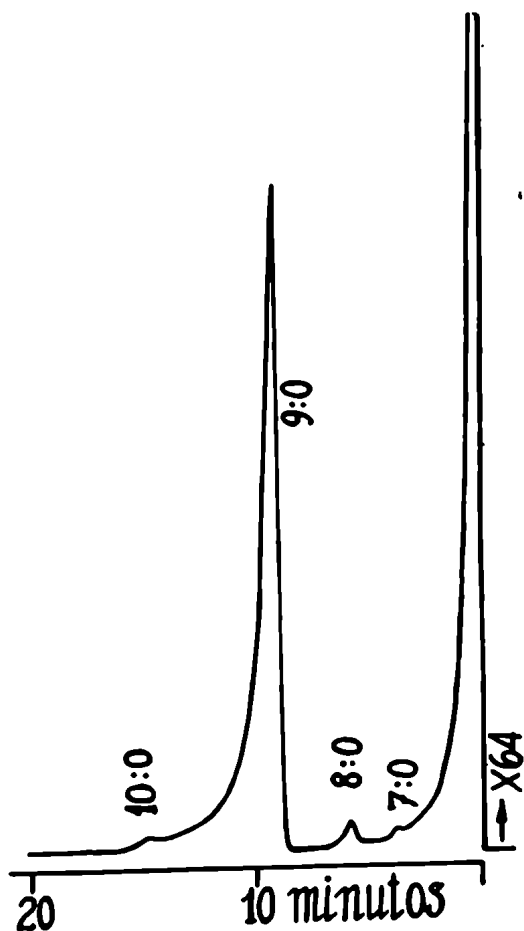
Cromatograma N° 1: Esteres metílicos preparados con el anhídrido de ácido nonanoico. Temperatura 124°C, presión de entrada fase móvil 15 psi, atenuación x 64, cantidad inyectada 1 μ l de solución al 2,5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada: 7:0 vest.; 8:0 2,3; 9:0 97,0; 10:0 0,7 %.

CROMATOGRAMA N° 2

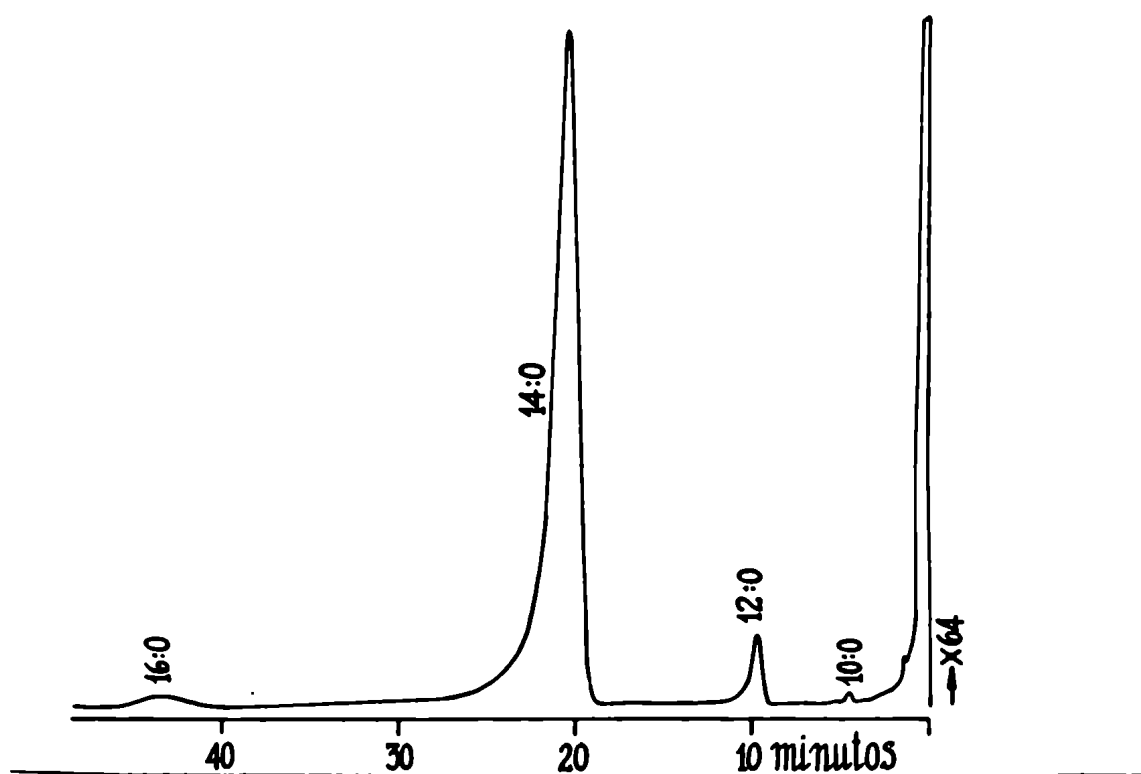
Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación de nonanoato de amilosa. Temperatura 124°C, presión de entrada fase móvil 15 psi, atenuación x 64, cantidad inyectada 1 μ l de solución al 2,5 % en éter etílico.



Composición acídica encontrada: 7:0 0,2; 8:0 2,3; 9:0 96,8, 10:0 0,7 %

CROMATOGRAMA N° 3

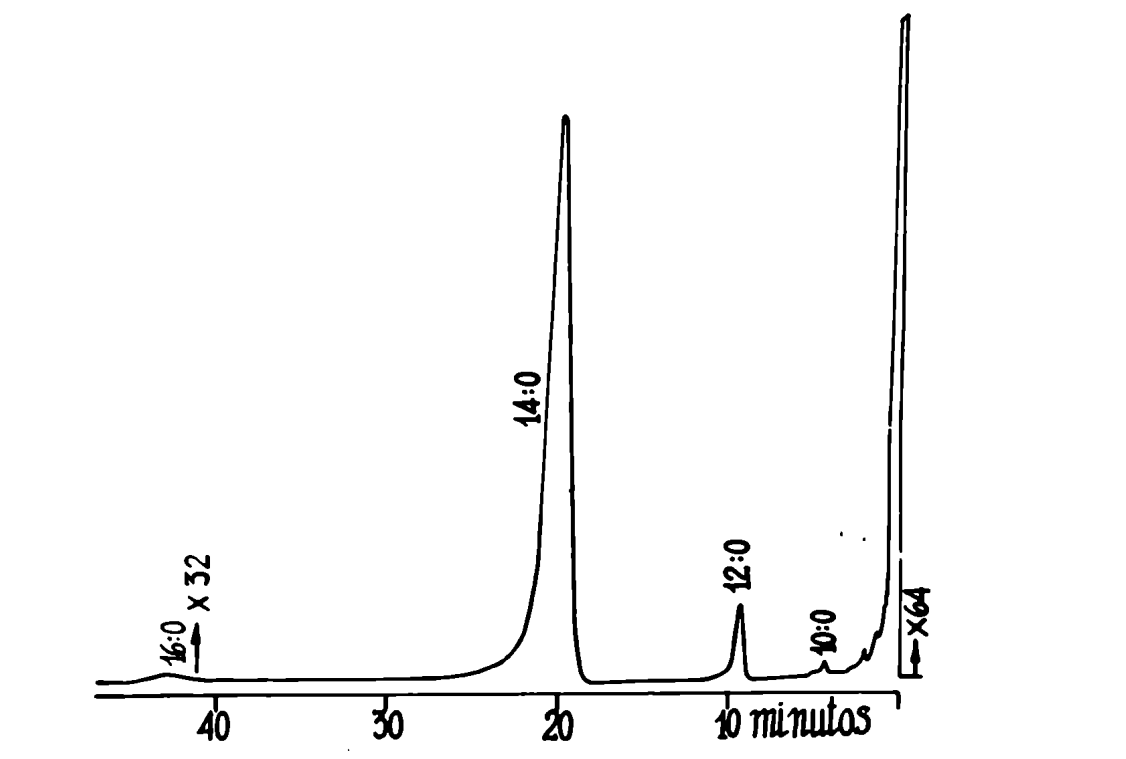
Esteres metílicos preparados con el anhidrido de ácido tetradecanoico.
 Temperatura 160°C, presión de entrada fase móvil 16 psi, atenuación
 x 64, cantidad inyectada 0,8 μ l de solución al 4 % en éter etílico.



Composición acídica encontrada 10:0 0,4; 12:0 4,6; 14:0 92,4; 16:0
 2,6 %.

CROMATOGRAMA N° 4

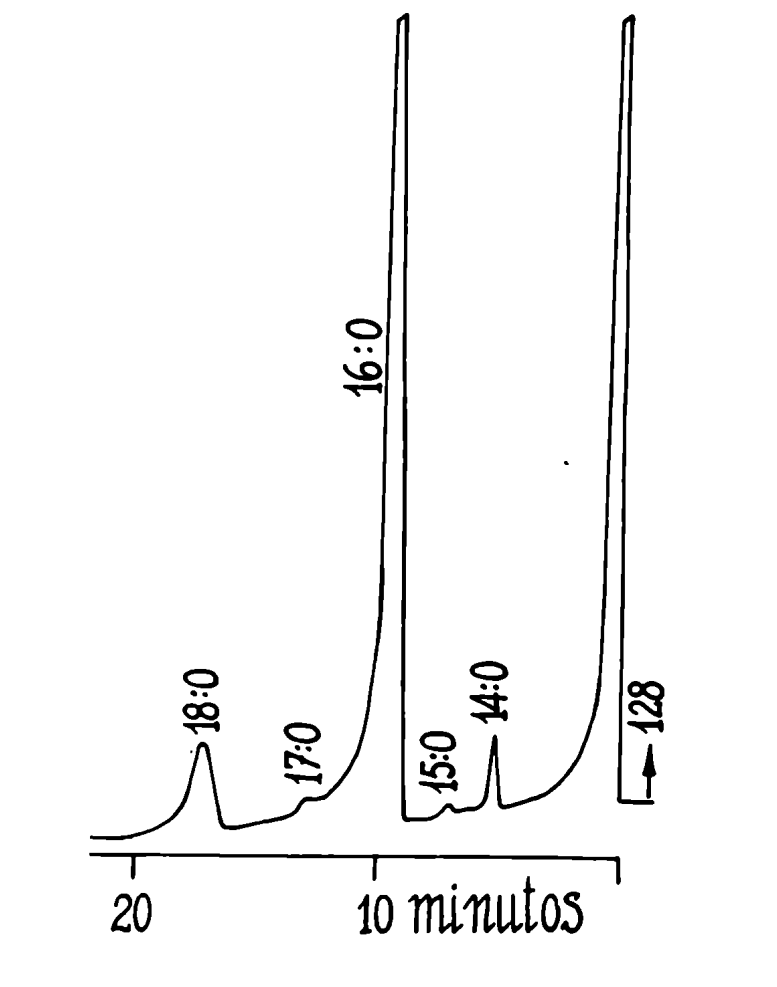
Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación de miristato de anilosa. Temperatura 160°C, presión de entrada fase móvil 16 psi, atenuación $\times 64$, cantidad inyectada 0,8 μ l de solución al 4 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada: 10:0 0,6; 12:0 6,1; 14:0 91,5;
16:0 1,8 %.

CROMATOGRAMA N° 5

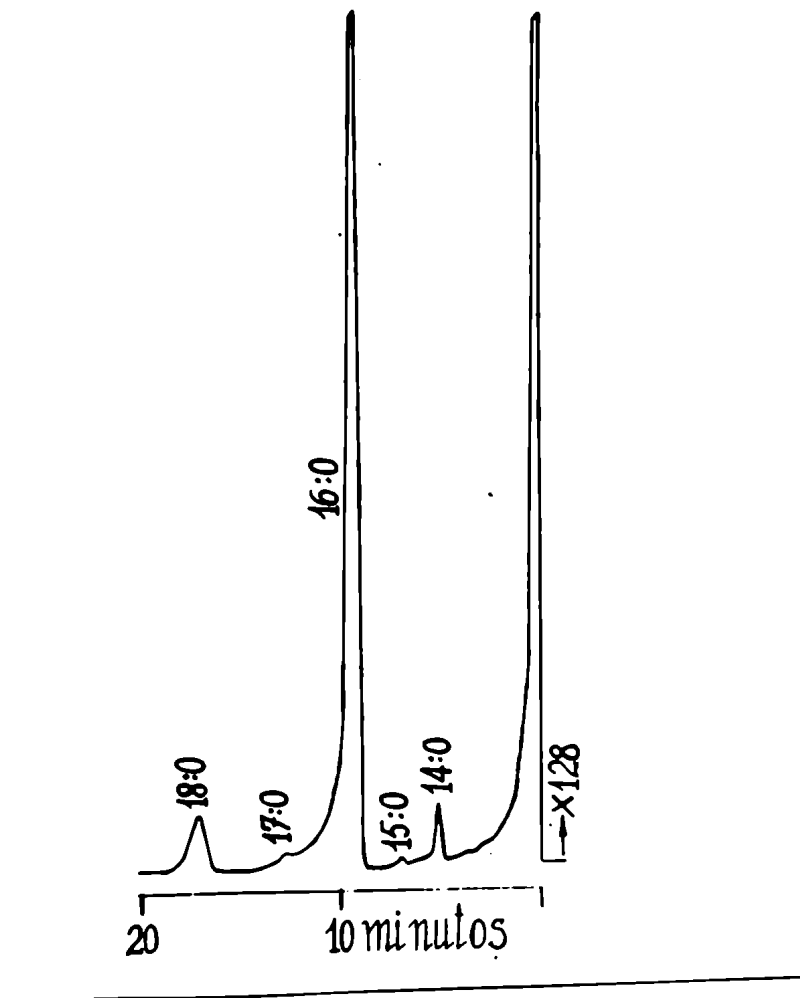
Esteres metílicos preparados con el anhídrido de ácido hexadecanoico.
 Temperatura 200°C, presión de entrada fase móvil 19 psi, atenuación
 x 128, cantidad inyectada 1,5 μ l de solución al 5% en éter etílico.



Composición ácida encontrada : 14:0 1,8; 15:0 0,4; 16:0 89,9;
17:0 0,5; 18:0 7,4 %.

CROMATOGRAMA N° 6

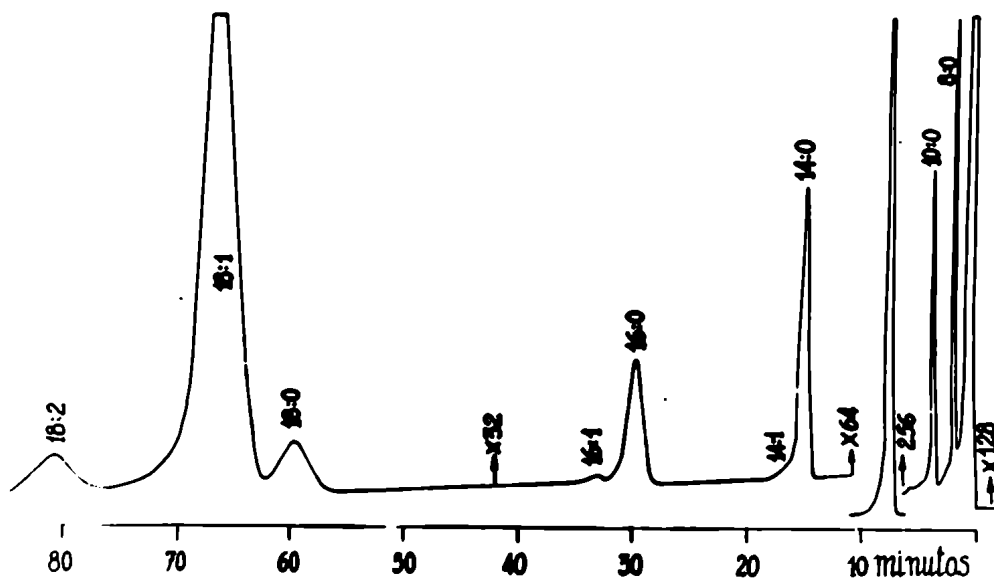
Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación de palmitato de amilosa. Temperatura 200°C, presión de entrada 19 psi, atenuación $\times 128$, cantidad inyectada $1,2 \mu\text{l}$ de solución al 5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada : 14:0 2,7; 15:0 0,6; 16:0 88,8;
17:0 0,5, 18:0 7,5 %.

CROMATOGRAMA N° 7

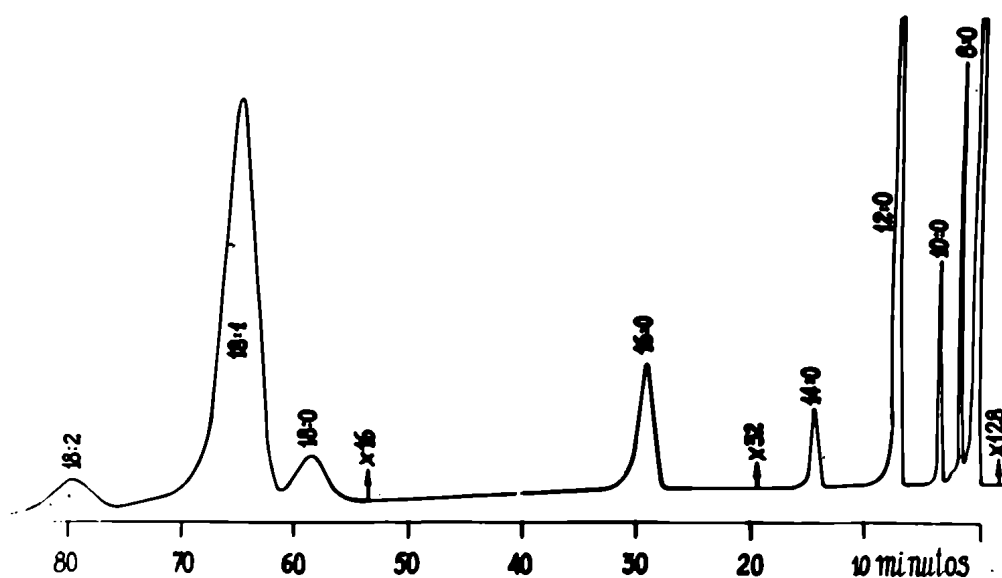
Esteres metílicos preparados con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco. Temperatura 172°C, presión de entrada fase móvil 16 psi, atenuación x 128, 256, 64 y 32. Cantidad inyectada 3,5 μ l de solución al 5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada: 8:0 5,6; 10:0 4,7; 12:0 45,0;
12:1 vest.; 14:0 6,5; 14:1 vest.; 16:0 5,3; 16:1 0,1; 18:0
2,1; 18:1 28,8; 18:2 1,9 %.

CROMATOGRAMA N° 8

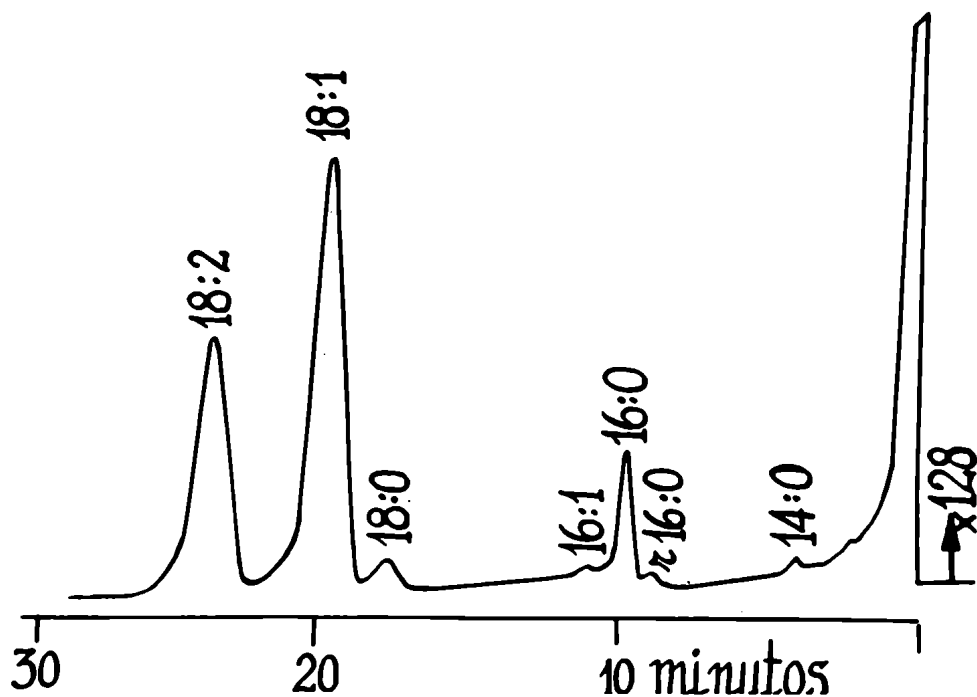
Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación del éster de amilosa con anhídridos de ácidos totales de aceite de coco. Temperatura 172°C, presión de entrada fase móvil 16 psi, atenuación x 128, 32 y 16. Cantidad inyectada 2 μ l de solución al 5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada: 8:0 7,0; 10:0 5,6; 12:0 50,0;
14:0 7,4, 16:0 6,0; 18:0 1,9; 18:1 20,6; 18:2 1,5 %.

CRONTOGRAMA N° 9

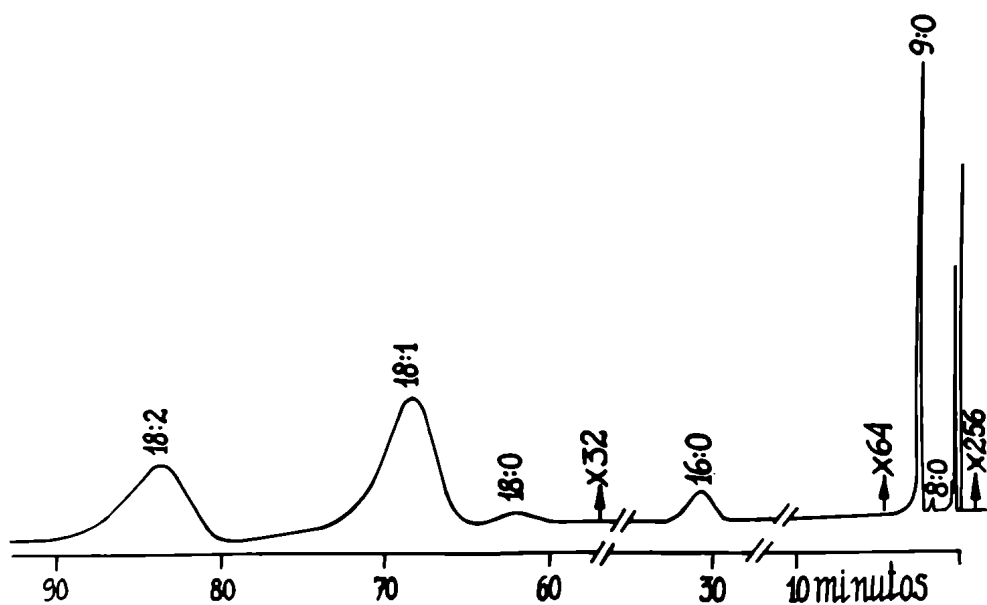
Esteres metílicos preparados con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Temperatura 200°C, presión de entrada fase móvil 19 psi, atenuación x 128, cantidad inyectada 1,2 μ l de solución al 5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada · 14:0 0,2; 16:0 0,7; 16:0 8,4;
16:1 vest.; 18:0 3,0; 18:1 51,8; 18:2 35,9 %.

CROMATOGRAMA N° 10

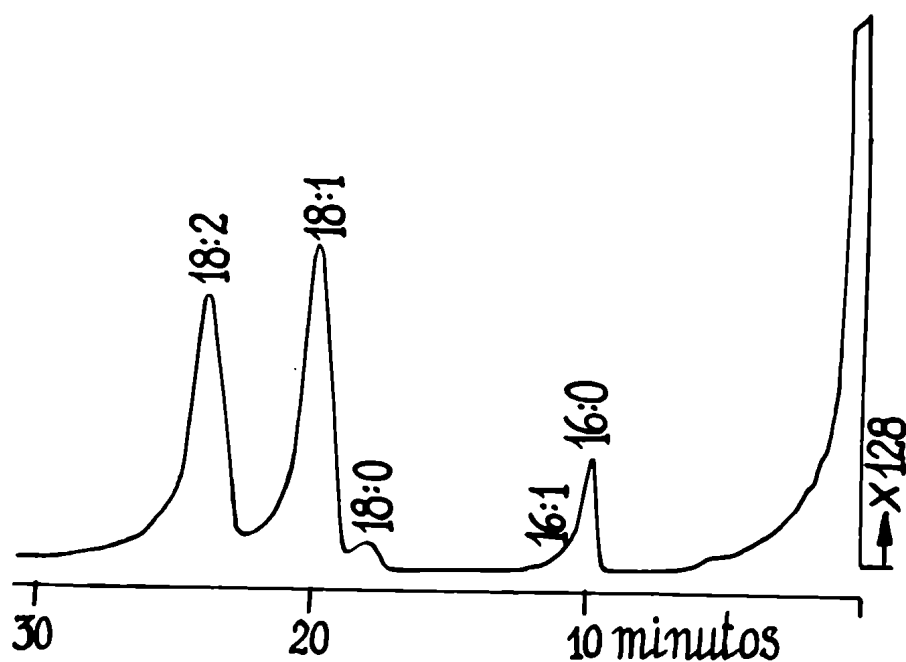
Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación del éster de amilosa con anhídrido de ácido nonanoico y anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Temperatura 172°C, presión de entrada fase móvil 16 psi, atenuación \times 256, 64 y 32. Cantidad inyectada 1,6 μ l de solución al 5 % en sulfuro de carbono.



Composición ácida encontrada: 8:0 0,8; 9:0 42,4; 16:0 5,7; 18:0 1,6; 18:1 28,9; 18:2 20,6 %.

CROMATOGRAMA N° 11

Esteres metílicos preparados con los ácidos separados por saponificación del éster de amilosa con anhídrido acético y con anhídridos de ácidos totales de aceite de girasol. Temperatura 200°C, presión de entrada fase móvil 19 psi, atenuación x 128, cantidad inyectada 1,5 μ l de solución al 5 % en éter etílico.



Composición ácida encontrada: 16:0 8,2; 16:1 vest.; 18:0 3,1;
18:1 44,0; 18:2 44,7 %.

PARTE IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Desde que los ésteres de amilosa con ácidos grasos saturados superiores se han descrito como poseyendo propiedades que los hacen aptos para recubrir productos alimenticios con una fina película de los mismos; teniendo en cuenta los estudios biológicos que muestran su condición de inocuos y que se han elaborado procedimientos de síntesis en escala de laboratorio, se presenta un estudio sobre acilación de dextrinas, almidón y amilosa empleando anhídridos de ácido. Se pudo establecer que:

- 1) La acetilación de uno de los tipos de dextrinas con cloruro de acetilo ocurre sin dificultad operando directamente sobre las dextrinas. Se obtienen productos cercanos a triacetatos.
- 2) La acetilación de dextrinas con anhídrido acético no tiene lugar en forma significativa operando directamente sobre las dextrinas. Si se trabaja sobre dextrinas previamente "gelatinizadas", este tipo de acetilación conduce fácilmente a productos de grados de sustitución similares a los obtenidos con cloruro de acetilo (2,3 a 2,6).
- 3) La acetilación de almidón de maíz (maizena), realizada en forma directa con anhídrido acético ocurre muy lentamente. El proceso se acelera por gelatinización previa hacia la obtención de acetatos cercanos a los triésteres.
- 4) La acilación de diversos tipos de dextrinas con cloruros de los ácidos láurico a esteárico, operando sin gelatinización previa, conduce a la obtención de triésteres. La acilación de estas dextrinas, previa gelatinización, con los anhídridos mirístico y palmítico no tiene lugar.
- 5) Operando sobre amilosa de almidón de papa se prueba que la acetilación directa con anhídrido acético no tiene lu

gar. En cambio ocurre sin dificultad hacia la formación de prácticamente triacetatos si se opera sobre amilosa previamente activada (tratamiento con piridina acuosa).

- 6) Operando sobre amilosa de almidón de papa previamente activada se obtienen productos de acilación con los anhídridos de los ácidos propiónico, butírico, heptanoico y caprílico que corresponden a los respectivos triésteres. La acilación con anhídrido del ácido isovalérico condujo a un éster parcial (grado de sustitución 2,19), lo que indicaría una menor reactividad.
- 7) Operando con los anhídridos de los ácidos nonanoico, caprico, undecilénico, láurico, mirístico y palmítico se obtienen ésteres parciales en los tiempos de acilación empleados, susceptibles de acetilación posterior con anhídrido acético.
- 8) La acilación de amilosa activada con anhídrido de los ácidos totales de aceite de coco conduce, en el tiempo operado, a un éster que comprende todos los ácidos del aceite de coco. La composición acídica de los ácidos separados de estos ésteres difiere de la composición acídica del aceite original, siendo evidente la tendencia a una mayor esterificación por parte de los componentes ácidos de menor peso molecular.
- 9) Los intentos realizados para acilar amilosa activada con anhídridos de ácidos totales de semilla de girasol y de oliva no conducen a la obtención de ésteres. La introducción previa en la amilosa de funciones ésteres parciales con ácidos de bajo peso molecular (acético, butírico y nonanoico) permite la posterior introducción de los ácidos

de los aceites señalados.

- 10) Diversas formas de transesterificación entre acetatos de amilosa y de dextrinas y miristato de metilo en presencia de catalizadores alcalinos, no evidencian transesterificación significativa.

Asimismo se describen los métodos analíticos empleados para determinar composiciones y grados de sustitución de los productos obtenidos. Fundamentalmente se aplican las técnicas de índice de saponificación en frío, saponificación en caliente y recuperación del ácido graso, determinación del contenido de acilo y análisis por C.G.L. de los ésteres metílicos obtenidos por saponificación de los ésteres de amilosa, como así también de los ésteres metílicos obtenidos a partir de los anhídridos utilizados. También se desarrolla una técnica para la evaluación del contenido real en anhídrido de los anhídridos de ácido preparados en laboratorio.

En vista de los resultados obtenidos en los ensayos de esterificación y los antecedentes que sobre los mismos se encuentran en el trabajo de Wolff, Olds y Gilbert (6) cabe esperar que con tiempos de reacción mayores aumenten los grados de sustitución en aquellos casos en que se obtienen ésteres parciales. Tratándose de tiempos excesivamente prolongados se considera que la acilación con anhídridos de ácido no es práctica y además propensa a riesgos de degradación y/o oxidación.

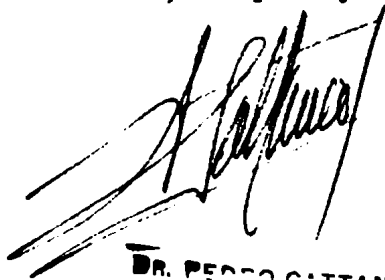
PART V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.L. Whistler, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1, 279 (1945)
- (2) J.W. Mullen II y E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem*, 34, 807 (1942)
- (3) J.W. Mullen II y E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem*, 34, 1209 (1942)
- (4) R.L. Whistler y G.E. Hilbert, *Ind. Eng. Chem*, 36, 796 (1944)
- (5) A.T. Gros y R.O. Feuge, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39, 19 (1962)
- (6) I.A. Wolff, D.N. Olds y G.E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 346 (1951)
- (7) A.N. Booth, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40, 551 (1963)
- (8) M.W. Rutenberg, W. Jarowenko y L.J. Ross, *Brit. 871 634; CA*, 57, 1139
(1962)
- (9) National Starch and Chemical Corp., *Brit 969 711; CA*, 62, 4203 (1965)
- (10) J. Tanchyna, D. Petrikova y A. Brunovska, *Czech. 119*, 148; *CA*, 67
109 876 (1967)
- (11) J.M. Wallace y J.G. Copenhaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 699 (1941)
- (12) C.T. Greenwood, *Food Tech.*, 18, 138 (1964)
- (13) J.V. Ziemba, *Food Eng.*, 37, 71 (1965)
- (14) Corn Starch, *Corn Industries Research Foundation, Inc. 3ra. Ed.*
- (15) F. Banks, C.T. Greenwood y J. Thomson, *Chem. and Ind.*, 928 (1959)
- (16) F. Banks y C.T. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, 3436 (1959)
- (17) F. Germino y R.J. Moshy, *US 3 184 335, CA*, 63, 4502 (1965)
- (18) R.J. Moshy, F. Germino y H.T.P. Panzer, *US 3 188 237, CA*, 63,
5834 (1965)
- (19) W. Gerrard y A.M. Thrush, *J. Chem. Soc.*, 741 (1952)
- (20) R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1769 (1947)
- (21) I. Matei y M. Grigoras, *Bul. Inst. Politch. 10*, 145 (1964); *CA* 63,
16 595 (1965)
- (22) K.S. Markley, *Fatty Acids*, *Interscience Publishers, Inc., New York*,
pág.306 (1947)
- (23) H.K. Howley y C.W. Holman, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 33, 29 (1956)
- (24) J.C. Konan, E.T. Clocker y R.P. Cox, *Oil and Soaps* 22, 57 (1945)

- (25) H.O.V. Sonntag, J.R. Trowbridge y I.J. Kroms, J. Am. Oil. Chem.Soc.,
31, 151 (1954)
- (26) H.E. Longenecker, J. Soc. Chem. Ind., 56, 199 T (1939)
- (27) H.R. Simonds y C. Ellis, Handbook of Plastics, Van Nostrand Co.
Ing. N.Y., pág. 454 (1943)
- (28) L.B. Genung y R.C. Mallat, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 369 (1941)
- (29) J.R. Matchett y J. Levine, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 98 (1941)
- (30) A.O.C.S. - Official and Tent tive Methods of the American Oil
Chemit's Society, Official Method Cd 4-40 (1946)
- (31) T.P. Hilditch y P.N. Williams, The Chemical Constitution of Fatural
Bats, Chapman y Hall, London, pág. 339, 679 y 688 (1964)



DR. PEDRO CATTANEO
PROF. DR. P. CATTANEO

