

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

7-4-49

ESTUDIO DEBE
BIBLIOTECA

ESTUDIO SOBRE
EL
ACEITE DE LINAZA

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUÍMICO PRESENTA

RAUL ALFONSO GUERRERO ZELAYA

MEXICO, D. F.

1949

1713



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A la memoria
de mi madre*

A mi padre

*A mi abuelita
y hermanas*

A mis maestros

*A la señorita
María Elena Suárez del Real*

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio de Materias Primas de la Escuela Nacional de Ciencias Químicas; fué dirigido y revisado por el Ing. Quím. Pablo Hope y Hope.

CAPITULOS

- I. *INTRODUCCION*
 - a. CONSTITUCION DEL ACEITE DE LINAZA
 - b. OBTENCION DE LOS ACIDOS GRASOS DEL ACEITE DE LINAZA
- II. *MATERIALES Y METODOS*
 - a. MATERIA PRIMA
 - b. METODOS DE CONTROL
- III. *PARTE EXPERIMENTAL*
- IV. *RESULTADOS*
- V. *DISCUSION*
- VI. *RESUMEN Y CONCLUSIONES*
- VII. *BIBLIOGRAFIA*

CAPITULO I

INTRODUCCION

- a). CONSTITUCION DEL ACEITE DE LINAZA.
- b). OBTENCION DE LOS ACIDOS GRASOS DEL ACEITE DE LINAZA.

Debido a la creciente importancia industrial que han adquirido los ácidos grasos en estos últimos años y como en México, hasta el presente, no se obtienen industrialmente, ha resultado la necesidad de importarlos en grandes cantidades. El objeto de este trabajo es realizar un estudio del aceite de linaza como materia prima, para la obtención de sus ácidos grasos.

La gran importancia que tienen los ácidos grasos, no se ve limitada a determinada industria, dado que muchos de sus derivados y aun los mismos ácidos en sí, poseen propiedades características, llegan a considerarse como factores principales en la elaboración y acabado de muchos productos, tales como: detergentes, insecticidas, agentes humidificantes y de flotación, en cosméticos, en farmacia, plásticos, como agentes impregnantes y de acabado en las industrias textiles, en curtiduría, como plastificantes y en un sinnúmero de usos más.

Hasta el presente se han llevado a cabo numerosos estudios sobre los ácidos grasos del aceite de linaza, por varios investigadores, entre los cuales se pueden citar a Eibner y Brosel⁴ en 1928; Kaufmann y Keller¹³ en 1929; siguieron Gay⁶; Hilditch y Jones¹¹; Rose y Jamieson¹⁷; y algunos más, contándose entre los más recientes trabajos, los de Gunstone y Hilditch⁷ en 1946.

CONSTITUCION DEL ACEITE DE LINAZA

El químico francés Chevreul¹⁰ en el año de 1823 encontró que las grasas naturales estaban constituídas por ésteres de la glicerina con

los ácidos palmítico, esteárico, oleico y otros más, pero se dió como hecho conocido que se trataba de mezclas de triglicéridos simples, como la tripalmitina, triestearina, trioleína, en diferentes proporciones; sin embargo, en 1860, cuando se conoció la estructura de la glicerina, Berthelot² hizo ver la posibilidad de que las grasas naturales podían contener triglicéridos mixtos. Esto último se vino a corroborar en 1897 cuando Heise⁶ reportó que había encontrado que la "grasa Nkanyi" obtenida de la *Allambakia stuhlmannii*, dió, por simple cristalización en un solvente apropiado, considerables cantidades de oleodiestearina; más tarde Henriques y Künne⁸ consideraron estos datos algo desusados y repitieron el trabajo, confirmando los resultados obtenidos por Heise.⁶

Algunos años después se comprobó que la mayoría de las grasas naturales no contienen ninguna cantidad apreciable de triglicéridos simples.

En el caso particular del aceite de linaza, Eibner⁵ y colaboradores aislaron los derivados bromados de la α -linóleo-di α -linolenina, β linóleo-di- α -linolenina (p. f. 143-144° C) y oleo-dilinenina (p. f. 72-73. 5° C); Suzuki y Yokoyama¹⁶ también reportaron la separación de glicéridos bromados del aceite de linaza, derivados de una dilinóleo-linolenina, 2 linóleo-dilineninas, 2 linóleo-dioleinas, una olea-dilinoleina, oleo-linóleo-estearina y oleo-linolenio-estearina.

OBTENCION DE LOS ACIDOS GRASOS DEL ACEITE DE LINAZA

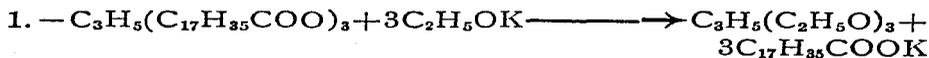
Para llevar a cabo la obtención de los ácidos grasos del aceite de linaza se siguió el método expuesto por Hilditch¹⁰ que consiste en la saponificación del aceite con potasa alcohólica, eliminación de la materia insaponificable por medio de su extracción con un solvente apropiado, liberación de los ácidos grasos con ácido sulfúrico diluido, separación de estos ácidos en ácidos grasos saturados y no saturados por medio de la formación de sus sales de plomo; liberación de los ácidos grasos puros de estas sales de plomo y esterificación de los ácidos grasos puros con alcohol metílico. En seguida se efectuó una destilación fraccionada de estos ésteres en una columna al vacío.

Reacciones que se verifican durante el proceso:

Para simplificar las reacciones que se llevan a cabo en la obtención de los ácidos grasos, se representarán como triglicéridos simples

(hipotéticos) y no como triglicéridos mixtos que son los que en realidad existen en el aceite.

Saponificación:



Separación de los ácidos grasos libres:



Formación de las sales de plomo:



Liberación de los ácidos puros:



Metilación de los ácidos grasos:



CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

a). MATERIA PRIMA

b). METODOS DE CONTROL

MATERIA PRIMA

Importancia del aceite de linaza en la República

Se conoce como aceite de linaza, el cuerpo graso líquido que se obtiene de las semillas de la planta llamada lino *Linum usitatissimum*.

El cultivo de esta planta tiene un doble objeto industrial, uno para aprovechar su fibra que es muy apreciada en la industria textil, y el otro para utilizar sus semillas en la extracción de su aceite, que se emplea principalmente en pinturas, debido a las propiedades secantes que posee.

En México se cultiva el lino en varios Estados de la República, principalmente en la zona del río Yaqui de Sonora, siguiendo en importancia decreciente el Estado de Jalisco y el Territorio Norte de Baja California, según datos basados en las últimas estadísticas publicadas por la Secretaría de Economía; en la tabla Núm. 1 se puede observar la producción de semilla de linaza.

Los datos del año de 1947 comparados con los del año de 1948 son:

Superficie	36.46%	mayor
Rendimiento	9.05	„
Producción	48.82	„

Comparados con el promedio de los cinco años anteriores:

Superficie	44.96%	mayor
Rendimiento	15.89	”
Producción	68.07	”

TABLA 1
PRODUCCION DE SEMILLA DE LINAZA

Año de 1947 Entidades	Superficie Hectáreas	Rendimiento Kgs./Hect.	Producción Kilogramos
Baja California, T. N.	9,000	1,100	9,900,000
Sinaloa	50	720	36,000
Sonora	16,735	803	13,437,394
Pacífico Norte	25,785	922	23,373,394
Chiapas	39	738	28,800
Oaxaca	15	620	9,300
Pacífico Sur	54	706	38,100
Guanajuato	46	500	23,000
Jalisco	9,720	542	5,266,000
México	55	600	33,000
Michoacán	1,877	560	1,051,000
Centro	11,638	548	6,373,000
Promedio:			
Años de 1942-1946	25,850	686	17,721,998
Año de 1946	27,460	729	20,013,100
Año de 1947	37,473	795	29,784,494

Según se deduce de los datos anteriores la producción de la semilla del aceite de linaza ha aumentado bastante en los últimos años y en consecuencia se ha incrementado también la producción del aceite de linaza.

Por lo general en México no se obtiene un aceite de linaza puro, sino más bien, mezclado con aceite de nabo, debido a que esta última

planta crece espontáneamente junto con la planta de lino y, al hacer la recolección de la semilla, se mezclan ambas: esto es de lamentarse, pues si se evitara esta impurificación, se lograrían aceites tan puros y de tan alta calidad como los mejores del extranjero.

El aceite que se empleó para el presente trabajo fué de Arandas, Jal., y se compró en la casa comercial "La Sirena", 16 de Septiembre número 71, México, D. F., pues se encontró, según análisis previos, de buena calidad.

MÉTODOS DE CONTROL

Aceite. La forma en que se analizó el aceite de linaza, fué determinando sus índices y propiedades físicas y químicas; las principales determinaciones que se llevaron a cabo, fueron:

- Gravedad específica
- Índice de refracción
- Índice de yodo (Hanus)
- Índice de sulfocianuro
- Índice de saponificación
- Acidez
- Índice de acetilo
- Materia insaponificable

Y los métodos que se siguieron fueron los del A. O. A. C. ¹

Ácidos grasos. Se controlaron por medio de los índices de yodo y de sulfocianuro. Para estas determinaciones también se utilizaron los métodos del A. O. A. C. ¹

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. *Saponificación*

Se pesaron 100 g. del aceite de linaza original y se hizo la saponificación de este aceite, agregándole una solución de 30 g. de hidróxido de potasio disueltos en 500 g. de alcohol etílico de 95-100% y se llevó a reflujo por tres horas usando como condensador un refrigerante de 30 cm. con corriente de agua; al cabo de ese tiempo se logró prácticamente la saponificación completa del aceite (se escogió esa cantidad de aceite de 100 g. para trabajar con ella porque es una cantidad que no es ni muy grande para que haga difícil su manipulación en las operaciones subsecuentes, ni muy pequeña para no poder hacer una determinación correcta de los ácidos grasos del aceite); después se eliminó la mayor parte del alcohol de la solución por destilación.

2. *Eliminación de la materia insaponificable*

Los jabones obtenidos en el paso anterior contienen cierta cantidad de materias que no se saponificaron, por lo que es necesario eliminarlas, para lo cual se empleó el aparato de la fig. núm. 1, que es un extractor continuo¹⁰ con objeto de evitar la incómoda y no muy eficiente extracción de grandes volúmenes de soluciones de jabón con éter en embudos de separación.

El aparato consta de un matraz de fondo plano *A* de 1 lt. de capacidad, del cual parte un tubo que lo conecta con el refrigerante *C*, y éste a su vez está conectado con otro tubo que se prolonga hasta penetrar muy cerca del fondo del frasco *B* de 2.5 lts. de capacidad, y este frasco está conectado por medio del tubo *D* con el matraz *A*; en el

frasco *B* se instaló también un agitador de vidrio que gira dentro de una camisa también de vidrio, y que atraviesa el tapón del frasco llegando hasta unos 15 cm. por debajo de éste; por la parte superior esta camisa se prolongó arriba del tubo de salida *D* y a continuación se le adaptó una trampa de mercurio con objeto de impedir que se escape el éter con que se carga el frasco; después de la trampa, a unos 5 cm. arriba, se conectó al agitador un motor de 50/60 ciclos y 1,525 revoluciones por minuto y de velocidad graduable.

La extracción de la materia insaponificable se efectuó en un tiempo de 24 horas (que fué suficiente para eliminarla prácticamente toda) y se llevó a cabo en la forma siguiente: los jabones fueron disueltos en una cantidad suficiente de agua hasta ocupar las dos terceras partes del frasco *B*, enseguida se agregaron 200 ml. de alcohol (con objeto de disminuir la emulsión entre el éter y la solución de jabón) y luego se llenó totalmente con éter etílico; en el matraz *A*, se agregaron 500 ml. de éter etílico; este éter se calentó hasta la ebullición, para lo cual fué suficiente el calor proporcionado por un foco de 40 watts; los vapores ascienden por el tubo y llegan al refrigerante *C*, el éter condensado baja por el tubo de entrega, llegando casi hasta el fondo del frasco *B* donde se dispersa con el agitador de vidrio; el éter queda finamente subdividido en la solución de jabón, que ocupa la parte inferior del frasco y atraviesa esta capa, disolviendo a su paso la materia insaponificable y llegando a la capa superior del éter; el éter de esta capa superior, que contiene en solución la materia insaponificable extraída al aceite, es desalojado progresivamente hacia el matraz *A* por medio del tubo de salida *D* y, debido a la presión hidrostática ejercida por la columna de éter que se encuentra en el tubo de bajada del condensador, completándose así el ciclo.

Se usaron tapones de corcho para ajustar los diferentes tubos, tanto en el frasco *B* como en el matraz *A* y en el condensador *C*.

La velocidad del motor del agitador se regula de tal manera que se forme la mínima cantidad de emulsión.

Después del período de 24 horas de extracción se interrumpe el funcionamiento del extractor y se reúne el éter que se encuentra en la capa superior del frasco *B* del extractor, con el que está en el matraz *A* del mismo extractor, y se lavan con solución diluída de álcali y luego con agua para quitar cualquier cantidad de jabón que pudiera tener; la solución de álcali y la de agua se reúnen con la solución principal de jabón que se encuentra en el frasco *B*.

EXTRACTOR CONTINUO DE MATERIA INSAPONIFICABLE

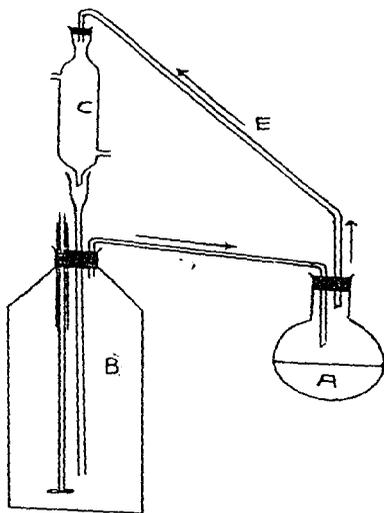


Fig. Núm. 1

3. *Liberación de los ácidos grasos*

A la solución de jabón ya libre de materia insaponificable se le va agregando poco a poco ácido sulfúrico diluido hasta que ya no libere ácidos grasos, lo cual se nota fácilmente al agregar la solución de ácido sulfúrico con cuidado y deslizándolo por las paredes del frasco o matraz en que se esté haciendo la operación; luego se calienta esta solución pero teniendo cuidado de hacerlo en presencia de una corriente de bióxido de carbono para evitar una oxidación de los ácidos grasos con el oxígeno del aire.

Cuando los ácidos se tuvieron en forma libre, se extrajeron con éter sulfúrico y se secaron a baño María al vacío, a una presión aproximada de 25 mm. de mercurio proporcionado por una trompa de agua; los ácidos libres se pesaron dando 95 g.

4. *Separación de ácidos grasos saturados de no saturados por medio de sus sales de plomo*

Los ácidos grasos obtenidos del aceite de linaza están en forma líquida a pesar de ser una mezcla de ácidos grasos saturados y no saturados; esta mezcla se disolvió en 500 ml. de alcohol de 95%; la solución se llevó hasta la ebullición y se mezcló con otra solución también en ebullición que contenía 70 g. de acetato de plomo en 500 ml. de alcohol etílico; el alcohol, en ambos casos, contenía el 1.5% de ácido acético glacial; la solución resultante se dejó reposar a 18° C. durante toda una noche; durante este tiempo se precipitaron las sales de plomo insolubles de los ácidos grasos saturados en el fondo del matraz y a continuación se filtró la solución a través de un embudo Büchner, decantando primero la solución que contiene las sales de plomo de los ácidos grasos no saturados; después se cristalizaron estas sales en un volumen de alcohol con el 1.5% de ácido acético glacial, y se filtró de nuevo en un embudo Büchner decantando la solución; los cristales de sales de plomo obtenidos son los formados por los ácidos grasos saturados y en la solución quedaron las sales de plomo de los ácidos grasos no saturados; de esta solución se evapora el solvente, quedando las sales de plomo solubles de los ácidos grasos no saturados en forma líquida.

5. *Recuperación de los ácidos grasos saturados puros de sus sales de plomo*

La sales de plomo insolubles se trataron con cantidades sucesivas de ácido clorhídrico concentrado y de agua hirviendo en una cápsula grande; se agregó luego ácido clorhídrico al 50% y se calentó hasta que hubo una capa clara de ácidos grasos saturados flotando en la solución acuosa, la que estaba ácida al Congo-Rojo. Se dejó enfriar el contenido de la cápsula y la capa de ácidos grasos saturados sólidos se llevó a un embudo de separación; se decantó la capa acuosa dentro de otro embudo de separación y se separó así el cloruro de plomo sólido, luego se lavó tres veces con éter y a continuación fué despreciada. Estos lavados se reunieron con los ácidos grasos saturados sólidos en el otro embudo de separación y se disolvieron los ácidos grasos saturados en éter; después se lavó esta solución etérea con agua caliente para eliminar el ácido mineral y el cloruro de plomo. En seguida se eliminó el éter de la solución de los ácidos grasos saturados, calentando en baño María al vacío, quedando por último los ácidos grasos saturados puros en forma sólida.

6. *Recuperación de los ácidos grasos no saturados puros de sus sales de plomo*

Las sales solubles de plomo de los ácidos grasos no saturados obtenidas, fueron disueltas en éter y se llevaron a un embudo de separación, donde fueron lavadas tres veces con agua para eliminar el plomo en forma de acetato de plomo; luego se lavó esta solución etérea con ácido clorhídrico diluido y por fin con agua hasta eliminar el ácido mineral completamente. Después se procedió a evaporar el éter a baño de vapor, y las huellas de éter y agua que pudieron quedar se eliminaron calentando en baño de vapor al vacío, quedando al final de la operación los ácidos grasos no saturados puros en forma líquida.

7. *Esterificación de los ácidos grasos no saturados puros*

Los ácidos grasos no saturados se esterificaron agregándoles cuatro veces su peso de alcohol metílico en presencia de 0.5% de ácido sulfúrico concentrado y se calentó hasta la ebullición durante un tiempo de 5 min. haciendo pasar una corriente de bióxido de carbono, luego se llevó la mezcla reaccionante a un recipiente con agua fría y se pro-

cedió cuanto antes a extraer los ésteres del alcohol diluido con éter en un embudo de separación.

Los ácidos grasos no saturados obtenidos anteriormente, deben ser convertidos en sus ésteres metílicos y llevada a cabo su destilación fraccionada en el menor tiempo posible para evitar su oxidación.

8. *Destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos grasos no saturados*

Se prefirió trabajar con los ésteres metílicos y no con los etílicos, debido al mayor número de datos que existen de los primeros y a sus puntos de ebullición bajos en comparación con los puntos de ebullición de los ésteres etílicos, aunque, en realidad, con el vacío obtenido por medio de las bombas de aceite rotatorias, esta última ventaja se elimina, pues es indiferente el trabajar con unos u otros ésteres.

La destilación al vacío de los ésteres metílicos de los ácidos grasos no saturados se efectuó en la columna fraccionadora de Longenecker, ¹⁴ cuyo dibujo se puede ver en la fig. 2 y que a continuación se describe: la columna está hecha totalmente con vidrio Pyrex para poder observar la destilación; es de 90 cms. de altura; el diámetro interior es de 15 mm. y está empacada con hélices de vidrio Pyrex en una longitud de 60 cms.

Para reducir la pérdida de calor y mantener el control en las condiciones de la destilación, la columna es calentada eléctricamente por 4.5 m. de alambre de nicromo No. 22 enrollado en un tubo Pyrex de 25 mm. de diámetro, que sirve de camisa, y de una longitud igual a la parte de la columna que contiene el empaque. Esta camisa está protegida y aislada por otro tubo Pyrex de 45 mm. de diámetro.

Se logró un buen control de la temperatura de la columna por medio de un reóstato de 123 ohms y de los de tipo de tubos paralelos, que fué ajustado a la resistencia de la columna, y controlando además esta temperatura por medio de un termómetro insertado entre la columna y la camisa calentada eléctricamente.

En la parte superior de la columna está la cabeza de destilación que lleva insertado un termómetro con objeto de tomar las temperaturas de los vapores ascendentes, que pasan después al refrigerante de reflujo.

La velocidad de destilación se regula por medio de una llave de 2 mm. de paso que se encuentra después del condensador.

Del refrigerante de reflujo pasa al tubo colector de fracciones una conexión que sirve para mantener las mismas condiciones de baja presión cuando la llave está cerrada.

En seguida se conectó un dispositivo especial para recoger fracciones al vacío, y conocido con el nombre de "puerco", que presenta la ventaja de poder recoger varias fracciones sin tener que romper el vacío; a este aparato se adaptaron unos matraces Erlenmeyers de 50 ml. tarados que sirvieron para recoger las fracciones.

Luego se adaptó una conexión del mismo "puerco" para el manómetro, el que consistió en una simple columna de mercurio con una regla al lado, graduada en cm. y mm. y movable.

Del manómetro se conectó una cámara para condensación de gases y luego una torre de absorción con hidróxido de sodio en lentejas; estos dos últimos aditamentos se emplearon con objeto de proteger la bomba de vacío que a continuación se conectó; se usó una bomba de aceite marca Welch.

Se usaron tapones de corcho entre la camisa calentada y el tubo protector, lo mismo que entre el matraz de la base de la columna y esta última, y tapones de hule en las demás conexiones.

La máxima eficiencia se logra regulando las temperaturas del baño y la columna, de tal manera que nunca se halle una acumulación visible de líquido a lo largo del empaque. La velocidad de destilación se regula con la llave de 2 mm. de paso como antes se indicó; ésta se cierra al principio de la destilación y frecuentemente durante la separación de las fracciones intermedias (que están indicadas por la fluctuación de las temperaturas de los vapores). para permitir el equilibrio entre las fases vapor y líquido.

La cantidad de ésteres que puede ser destilada en la columna cuando se usa un matraz de fondo redondo de 250 ml. en la base de la columna, es desde un mínimo de 15-20 g. hasta un máximo de 150 g.

El matraz se sumerge en un baño de aceite de manera que el nivel del aceite del baño sea más alto que el nivel de la carga de ésteres; la temperatura del baño se controla por medio de un termómetro cuyo bulbo llega hasta casi tocar el fondo del recipiente del baño de aceite. El baño se calentó directamente por medio de un mechero de Bunsen.

Para lograr un buen funcionamiento, la velocidad de destilación deberá estar controlada de tal manera que 50 g. de los ésteres de los ácidos grasos requieran para su destilación de 4-5 horas. La columna se cargó con un promedio de 69 g. en las tres destilaciones efectuadas y las destilaciones duraron de 4:15 horas a 5:00 horas.

COLUMNA DE DESTILACION

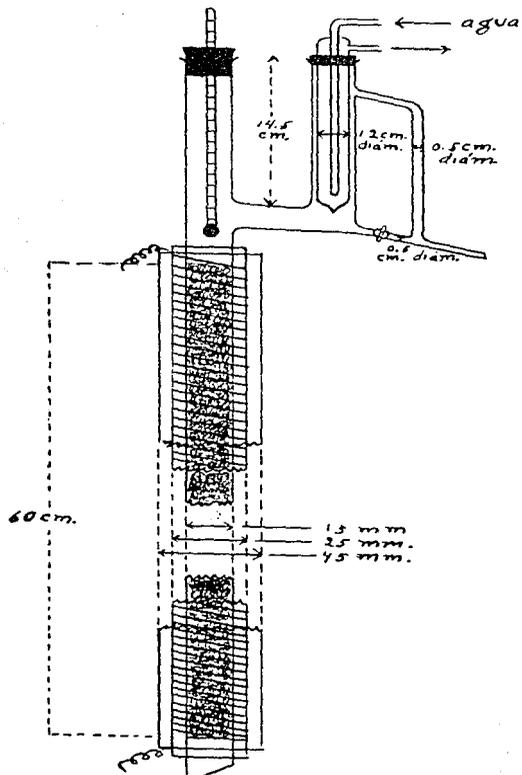


Fig. Núm. 2

CAPITULO IV

RESULTADOS

En primer lugar se procedió a hacer un análisis del aceite de linaza, con objeto de conocer su calidad.

El análisis efectuado dió los siguientes resultados:

Indice de saponificación	191
.. .. yodo	168
.. .. sulfocianuro	113
.. .. acidez	20.7
.. .. acetilo	19.7
.. .. refracción n 25°	1.4795
Gravedad específica 25/25° C.....	0.927
Materia insaponificable	1.25%

El análisis de los ácidos grasos del aceite de linaza, con su separación respectiva y la destilación de los ésteres de los mismos, se hizo por triplicado.

Los resultados obtenidos se expresan a continuación:

1. *Saponificación*

Se partió de 100 g. de aceite de linaza y se saponificó con potasa alcohólica, pasando luego a eliminar la materia insaponificable.

2. *Eliminación de la materia insaponificable*

Al eliminar la materia insaponificable se determinó ésta, dando los datos que aparecen a continuación en la tabla número 2:

TABLA 2
MATERIA INSAPONIFICABLE

Muestra	g. Mat. insaponificable	%
1	1.213	1.21
2	1.248	1.25
3	1.232	1.23

3. Liberación de los ácidos grasos

El siguiente paso consistió en liberar los ácidos grasos en la solución de jabón y luego secarlos a baño María al vacío; se pesaron los ácidos grasos, dando los datos de la tabla número 3:

TABLA 3
PESO DE ACIDOS GRASOS MEZCLADOS

Muestra	g. Acidos grasos	%
1	97.58	97.6
2	93.71	93.7
3	97.63	97.6

4. Separación de ácidos grasos saturados de no saturados por medio de sus sales de plomo

Se procedió a hacer la separación, obteniéndose al final dos grupos de sales de plomo, las cuales se trabajaron por separado en los pasos siguientes.

5. Recuperación de los ácidos grasos saturados puros

De las sales de plomo sólidas se recuperaron los ácidos grasos saturados, obteniéndose como ácidos libres los que se pesaron, dando los datos de la tabla número 4.

TABLA 4
ACIDOS SATURADOS PUROS

Muestra	Acidos saturados	
	g.	%
1	6.97	7.0
2	6.97	7.0
3	6.21	6.2

Se notará que los dos primeros datos son exactamente iguales; esto se debió a que se reunieron las sales de plomo de los ácidos grasos saturados de la primera y segunda muestras y, al recuperarlos, se pesaron y este resultado se promedió entre dos.

6. Recuperación de los ácidos grasos no saturados puros

Los resultados que dieron los ácidos no saturados se exponen a continuación en la tabla número 5:

TABLA 5
ACIDOS GRASOS NO SATURADOS PUROS

Muestra	Acidos no saturados	
	g.	%
1	69.66	69.7
2	68.88	68.9
3	70.22	70.2

7. Esterificación de los ácidos grasos no saturados

Se esterificaron con cuatro veces su peso de alcohol metílico y el 0.5% de ácido sulfúrico concentrado; a continuación aparecen expresados en pesos y moles los ácidos grasos, el ácido sulfúrico y el alcohol metílico en la tabla número 6:

TABLA 6

ACIDOS GRASOS, ACIDO SULFURICO Y ALCOHOL METILICO

Muestra	Acidos grasos		Acido sulfúrico		Alcohol metílico	
	g.	moles	g.	moles	g.	moles
1	69.66	0.2488	0.35	0.0034	278.0	8.643
2	68.88	0.2460	0.34	0.0033	275.6	8.568
3	70.22	0.2508	0.35	0.0034	280.8	9.356

8. Destilación fraccionada de los ésteres metílicos

Obtenidos los ésteres metílicos se procedió a cargar la columna con éstos, para hacer la destilación de los mismos; el peso de cada carga aparece a continuación en la tabla número 7:

TABLA 7

PESO DE LAS CARGAS DE ESTERES METILICOS EN LA COLUMNA

Muestra	Carga, g.
1	69.43
2	68.22
3	69.15

La destilación se efectuó a una presión de 5 mm. de mercurio y se hizo la separación de tres fracciones; los datos de la temperatura de los vapores en la cabeza de la columna de la destilación, del punto inicial y final de cada fracción y para cada una de las tres cargas, aparecen en la tabla número 8:

TABLA 8

TEMPERATURA DE VAPORES, INICIAL Y FINAL

Fracción	Temp. ° C	1ª Carga	2ª Carga	3ª Carga
1	inicial	160	160	160
	final	165	170	170
2	inicial	175	176	178
	final	185	188	185
3	inicial	185	188	190
	final	199	198	198

Después de haber finalizado la destilación se pesó cada fracción y se les determinó los índices de yodo y de sulfocianuro a cada una de ellas; estos datos, junto con el por ciento de cada fracción, se pueden apreciar en las tres tablas siguientes, números 9, 10 y 11, que corresponden a cada una de las cargas de la columna.

TABLA 9

PESO, INDICES Y PORCIENTO DE CADA FRACCION DE LA 1a. CARGA DE 69.43 g.

Fracción	Gramos	%	Indice yodo	Indice sulfoc.
1	13.82	19.9	250	150
2	20.38	29.4	237	141
3	26.72	38.5	170	118
Residuo columna	8.51	12.2	—	—
	<u>69.43 g.</u>	<u>100.0</u>		

TABLA 10

PESO, INDICES Y PORCIENTO DE CADA FRACCION EN LA 2a. CARGA DE 68.22 g.

Fracción	Gramos	%	Indice yodo	Indice sulfoc.
1	14.35	21.0	250	150.5
2	19.22	28.2	237	141
3	27.27	40.0	170	120
Residuo columna	7.38	10.8	—	—
	<u>68.22 g.</u>	<u>100.0</u>		

TABLA 11

PESO, INDICES Y PORCIENTO DE CADA FRACCION EN LA 3a. CARGA DE 69.15 g.

Fracción	Gramos	%	Indice yodo	Indice sulfoc.
1	15.50	22.4	248	149
2	20.93	30.3	236.5	140
3	25.88	37.4	170	120
Residuo columna	6.84	9.9	—	—
	<u>69.15 g.</u>	<u>100.0</u>		

De los datos obtenidos de los índices de yodo y sulfocianuro, se calculó el porcentaje de ácido linolénico, linoleico y oleico de cada fracción, y aplicando las fórmulas del A. O. C. C.¹ para el cálculo de porcentajes de ácidos grasos; los datos aparecen en las tablas siguientes, números 12, 13 y 14, que corresponden a cada una de las cargas de la columna.

TABLA 12
PORCIENTO DE ACIDOS DE CADA FRACCION EN LA 1a. CARGA

Fracción	% Linolén.	% Linoleico	% Oleico
1	76.3	24.2	0.7
2	63.1	35.7	2.2
3	35.7	18.2	47.2

TABLA 13
PORCIENTO DE ACIDOS DE CADA FRACCION EN LA 2a. CARGA

Fracción	% Linolén.	% Linoleico	% Oleico
1	77.3	22.2	1.7
2	63.1	35.7	2.2
3	38.6	11.2	50.5

TABLA 14
PORCIENTO DE ACIDOS DE CADA FRACCION EN LA 3a. CARGA

Fracción	% Linolén.	% Linoleico	% Oleico
1	74.6	25.2	1.2
2	61.6	37.8	0.6
3	38.6	11.2	50.5

Por último, de acuerdo con las cifras que aparecen en las tablas anteriores, se calculó el peso total de los ésteres de los ácidos linolénico, linoleico y oleico en el aceite de linaza y tomando en cuenta el peso de los ácidos saturados de cada muestra para poder así obtener el porcentaje de cada ácido del total de los ácidos del aceite. Por concepto de ácidos saturados en el análisis se consideran el palmítico y el esteárico. Los datos a que se hizo mención se pueden ver en las tablas

siguientes, números 15, 16 y 17, que corresponden a cada una de las cargas de la columna.

La suma de los porcentajes de los ácidos no saturados no corresponde a 100, por haber introducido un pequeño error al no haber determinado los ácidos grasos saturados en cada fracción.

TABLA 15
PESO DE ESTERES Y ACIDOS Y PORCENTAJES EN LA 1a. CARGA

	Esteres, g.	Acidos, g.	%
Linolénico	32.9	31.2	47.6
Linoleico	15.5	14.6	22.3
Oleico	13.2	12.7	19.4
Saturados	7.3	7.0	10.7
	<u>68.9</u>	<u>65.5</u>	

TABLA 16
PESO DE ESTERES Y ACIDOS Y PORCENTAJES EN LA 2a. CARGA

	Esteres, g.	Acidos, g.	%
Linolénico	33.8	32.1	49.2
Linoleico	13.1	12.5	19.1
Oleico	14.4	13.8	21.0
Saturados	7.3	7.0	10.7
	<u>68.6</u>	<u>65.4</u>	

TABLA 17
PESO DE ESTERES Y ACIDOS Y PORCENTAJES EN LA 3a. CARGA

	Esteres, g.	Acidos, g.	%
Linolénico	34.4	32.7	49.8
Linoleico	14.7	14.0	21.3
Oleico	13.4	12.8	19.5
Saturados	6.5	6.2	9.4
	<u>69.0</u>	<u>65.7</u>	

CAPITULO V

DISCUSION

Jamieson ¹² cita las características que se seleccionaron de los resultados obtenidos por muchos investigadores que llevaron a cabo análisis sobre el aceite de linaza.

A continuación se mencionan los índices de los aceites de los principales países productores en un período de varios años:

CARACTERISTICAS DEL ACEITE DE LINAZA

	Mínimo	Máximo
Indice de saponificación	189	196
" " yodo	170	204
" " sulfocianuro	114	124.3
" " Acidez		4
" " acetilo	4	10
" " refracción n 25° C.	1.4786	1.4815
Gravedad específica 25/25° C.	0.927	0.931
Materia insaponificable	0.5%	1.6%

Haciendo una comparación de los datos anteriores con los obtenidos en el análisis del aceite en el presente trabajo, cuyos datos aparecen en el capítulo anterior, se puede apreciar que los índices de yodo y de sulfocianuro resultaron un poco bajos, y los índices de acetilo y de acidez bastante altos; esto probablemente se deba a que el aceite contiene alguna impureza.

La saponificación fué llevada a cabo poniendo a reflujó el aceite con la potasa alcohólica por un tiempo de tres horas para asegurar una saponificación completa de los ácidos grasos del aceite.

En la eliminación de la materia insaponificable es de tomarse en consideración que con el extractor continuo que se usó, no fué posible trabajar con una muestra de aceite de 200 g. porque se emulsionó bas-

tante aceite con éter y se pasó el aceite del frasco al matraz que contenía el éter con la materia insaponificable extraída; por otro lado, fué necesario cambiar el sentido de inclinación de las aspas del agitador, pues en las pruebas preliminares que se hicieron con el extractor, se formó mucha emulsión, aun a la velocidad más baja a que se pudo graduar el motor del agitador; esto se debió a que las aspas en su movimiento atraían el éter que salía del tubo de bajada del condensador y, una vez que llegaba a las mismas, lo emulsionaba, pero se evitó al cambiar la dirección de inclinación de las aspas del agitador, con lo cual se consiguió que el éter no fuese atraído a éstas, sino más bien alejado de ellas; el mismo resultado se pudo haber obtenido si se hubiera cambiado el sentido de rotación del agitador.

En la destilación que se efectuó de prueba para apreciar el funcionamiento de la columna, se rompió ésta debido a que se utilizó asbesto cemento para asegurar la camisa (que lleva la resistencia) y el tubo exterior a la columna, pues al efectuarse el calentamiento de ésta, los tapones de asbesto se calentaron y dilataron, produciendo la ruptura de la columna, la camisa y el tubo exterior, pero esto fué evitado ajustando la camisa y el tubo exterior entre ellos con un tapón de corcho en cada extremo y dejando independiente la columna.

Se han hecho numerosas investigaciones sobre la obtención y fraccionamiento de los ácidos grasos del aceite de linaza; entre ellas se pueden citar los trabajos de Eibner y Brosel⁴; Kaufmann y Keller¹³; Gay⁷; Hilditch y Jones¹¹; Mitchell y colaboradores¹⁵; Gunstone y Hilditch⁷; cuyos datos condensados aparecen en la tabla número 18:

TABLA 18
ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE LINAZA

Variiedad de la semilla	Ac. Sat. % peso	Oleico % peso	Linoleico % peso	Linolén. % peso	Observ.
Calcuta	8.9	19	23	49	(4)
La Plata	9.0	16	31	44	(13)
" "	11.3	14	29	45	"
" "	10.8	27	1	61	(6)
" "	10.3	21	15	53	"
" "	10.7	18	18	53	"
" "	9	8	43	40	(11)
" "	8	23	22	47	(15)
" "	6	29	18	47	"
" "	15	13	17	54	(7)

Además de los datos anteriores se han publicado otros análisis de ácidos grasos del aceite de linaza, como los debidos a Woodward¹⁹ en 1939, quien publicó los resultados que obtuvo al estudiar cuatro tipos principales de aceite de linaza, datos que aparecen en la tabla número 19:

TABLA 19
ANALISIS DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE LINAZA

Variedad de la semilla	Ac. Sat. % peso	Oleico % peso	Linoleico % peso	Linolénico % peso
Indígena	11	13	15	61
Báltico	7	20	16	57
Calcuta	9	24	14	53
La Plata	10	26	12	52

En el mismo año, Rose y Jamieson¹⁷ dieron a conocer sus trabajos, realizados sobre el aceite de linaza de tres variedades de semillas cultivadas en diferentes lugares de los E. U. A. y los resultados se exponen a continuación en la tabla número 20:

TABLA 20
ANALISIS DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE LINAZA

Variedad de la semilla	Cultivada en	Índice de yodo	Palmit.	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Bison	Dakota N.	144	6.7	4.7	36	21	30
"	" "	161	6.3	4.2	29	22	38
"	" "	180	6.3	2.5	19	24	47
"	Texas	174	4.6	3.5	25	24	42
Punjab	Texas	168	4.1	5.0	28	20	43
Punjab	Californ.	185	5.2	5.1	22	10	58
Abisinia	Californ.	197	7.2	2.3	16	10	64

Para terminar esta recopilación de datos comparativos se anotan los obtenidos por Painter y Nesbitt¹⁶, quienes efectuaron el estudio de los ácidos grasos de una gran variedad de aceites de linaza de semillas cultivadas en diversos lugares de los E. U. A. y Canadá y cuyos resultados se pueden ver en la tabla número 21:

TABLA 21

ANALISIS DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE LINAZA

Variedad de la semilla	Cultivado en	Indice yodo	Sat.	Oleico	Lino-leico	Lino-lénico
Bison	Nebraska	155	12	32	21	35
"	Minnesota	163	11	30	18	40
"	Dakota N.	165	10	34	12	44
"	Dakota S.	172	10	27	19	44
"	Montana	177	10	25	18	47
"	Oregón	182	9	22	20	49
"	Saskatchewan	187	9	22	15	54
"	Nueva Escocia	196	9	16	16	59
Redwing	Nebraska	172	10	25	22	43
"	Minnesota	182	10	23	15	52
"	Dakota N.	178	9	25	17	49
"	Dakota S.	181	10	23	17	50
"	Montana	188	9	19	20	52
"	Oregon	197	9	17	14	60
"	Saskatchewan	195	8	16	18	57
"	N. Escocia	202	9	12	18	61
Linota	Nebraska	171	9	26	25	40
"	Minnesota	179	9	25	18	48
"	Dakota N.	177	9	26	18	47
"	Dakota S.	182	9	19	27	45
"	Montana	188	8	21	18	53
"	Oregon	190	8	21	16	55
"	Saskatchewan	197	7	18	16	59
"	N. Escocia	203	7	14	17	62
Río	Nebraska	156	14	31	15	40
"	Minnesota	162	14	29	13	44
"	Dakota N.	163	14	28	14	44
"	Dakota S.	173	13	21	21	45
"	Montana	178	12	25	10	53
"	Oregon	187	9	19	20	52
"	Saskatchewan	189	10	16	20	54
"	Nueva Escocia	195	10	14	17	59
No conocida		128	16	41	23	20
"	"	135	16	42	12	30
"	"	146	13	37	19	31
"	"	155	12	31	19	35
"	"	177	12	21	19	48
"	"	200	9	12	19	60

Por los datos anteriores se podrá notar que existe una gran variedad de aceites de linaza con mayores y menores porcentajes de un ácido graso determinado; hay varios factores que intervienen en forma decisiva en la calidad del aceite de linaza; entre éstos se pueden indicar las condiciones climatológicas de la región del cultivo, la calidad del terreno, la variedad y madurez de la semilla que se trate, etc.

El aceite de linaza que fué objeto del presente estudio dió, como resultado del análisis de sus ácidos grasos, un porcentaje predominante de ácido linolénico y porcentajes más o menos parecidos de los ácidos linoleico y oleico; el porcentaje de los ácidos saturados fué el menor de todos, como se puede ver en la tabla número 22, que presenta en forma resumida los datos obtenidos en las tres destilaciones que aparecen en el capítulo anterior.

TABLA 22
PORCENTAJES DE ACIDOS GRASOS EN CADA DESTILACION

Destilación Núm.	Indice yodo	Sat. % peso	Oleico %	Linoleico %	Linolénico %
1a.	168	10.7	19.4	22.3	47.6
2a.	168	10.7	21.0	19.1	49.2
3a.	168	9.4	19.5	21.3	49.8
Promedio	168	10.3	20.0	20.9	48.9

En las fracciones de destilado, obtenidas en el presente trabajo, se lograron altos porcentajes de ácido linolénico en las dos primeras fracciones y un alto porcentaje de ácido oleico en la tercera fracción, como se podrá apreciar en las tablas números 12, 13 y 14 que aparecen en el capítulo anterior.

CAPITULO VI

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. Se ha hecho un estudio de un aceite de linaza obtenido en el comercio y se encontraron los índices de acuerdo con las especificaciones generales, con excepción de los índices de yodo y sulfocianuro que están un poco bajos y de los índices de acidez y acetilo que están bastante altos, debido probablemente a que la muestra está impurificada.

2. Se siguió el método de Hilditch para la separación de los ácidos grasos saturados de no saturados, habiendo saponificado la muestra, extraído la materia insaponificable, liberado los ácidos grasos por acidificación, obtenido las sales de plomo de los ácidos correspondientes para su separación en saturados y no saturados y recuperado los ácidos grasos libres.

3. Con el fin de separar las fracciones de los distintos ácidos grasos se esterificaron y se destilaron al vacío de 5 mm. de presión interior y se obtuvieron 3 fracciones definidas, las cuales correspondieron a los siguientes porcentajes y temperaturas:

Hasta 168.4	destiló	21.1%
„ 186.0	„	29.3%
„ 198.4	„	38.6%

El 11.0% restante no destiló y quedó como residuo en la columna.

4. Se aplicaron las fórmulas del A. O. A. C.¹ para determinar el porcentaje relativo de ácidos grasos no saturados y se obtuvieron los siguientes resultados:

Acidos Saturados	10.3%
Acido Oleico	20.0%
Acido Linoleico	20.9%
Acido Linolénico	48.9

5. Los datos obtenidos se compararon con los datos encontrados en E. U. A., encontrándose que coincide más o menos con los datos promedios de esos aceites.

6. En vista de que con la separación de los ácidos grasos se ha mejorado el por ciento de los índices de yodo y de sulfocianuro y el tratamiento es relativamente sencillo, se considera provechoso hacer este estudio en planta piloto para obtenerse resultados en escala semi-industrial y preparar una serie de productos de importancia industrial, de índices de yodo y de sulfocianuro superiores a los del aceite original.

7. Con respecto a los distintos ácidos grasos no saturados que componen el aceite de linaza mexicano, se encontró que predomina el ácido linolénico, siguiendo en importancia decreciente el linoleico y oleico y por último los ácidos saturados de acuerdo con los siguientes datos:

Acido Linolénico	48.9%
Acido Linoleico	20.9%
Acido Oleico	20.0%
Acidos Saturados	10.3%

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

1. Ass. Off. Agr. Chem., Official Methods of Analysis, A. O. A. C., Washington, D. C., 932 pp., (1945).
2. BERTHELOT, M.: "Chimie organique fondée sur la synthèse", 2, 31, (1860).
3. Dirección General de Estadística.—Boletín Mensual.—Secretaría de la Economía Nacional, Boletín número 271, (1947).
4. EIBNER A. y F. BROSEL: Chem. Umschau 35, 157, (1928); [Chem. Abstracts "*Variations in the World's Linseed Oils.—Quant. Analysis and an Investigation of a Calcuta Oil, as to its Fitness in Paints*", 22, 4852, (1928)]
5. EIBNER A., L. WIDENMEYER y E. SCHILD: Chem. Umschau, 34, 312, (1927), [Chem. Abstracts "*Significance of Isomerism in the Higher Unsaturated Aliphatic Acids and Glycerides*", 22, 1487, (1928)].
6. GAY, P. J.: "*The Analysis of Linseed Oil*", J. Soc. Chem. Ind., 51, 126T, (1932).
7. GUNSTONE, F. D. y T. P. HILDITCH: "*The Use of Low Temperature Crystallization in the Determination of the Components Acids of Liquids Fats.—Fats Which Contain Linolenic as Well as Linoleic and Oleic Acids*". J. Soc. Chem. Ind., 65, 8, (1946).
8. HEISE, R., TROPENPFLANZER, I. 10 (1897); 3, 203, (1899), [Hilditch, T. P. "*The Chemical Constitution of Natural Fats*, Chapman and Hall Ltd. London, (1947)]
9. HENRIQUES, R. y H. KÜNNE, Ber., 32, 387, (1899). [Hilditch, T. P. "*The Chemical Constitution of Natural Fats*, Chapman and Hall, Ltd. London, (1947)]
10. HILDITCH, T. P.: "*The Chemical Constitution of Natural Fats*", Chapman and Hall, Ltd., London, (1947).

11. HILDITCH, T. P. Y E. C. JONES: "*Regularities in the Glicerides Structure of Some Technically Important Vegetable Fatty Oils*", J. Soc. Chem. Ind., 13-21T, (1934).
12. JAMIESON, G. S.: "*Vegetable Fats and Oils*". Reinhold Publishing Corporation, (1943).
13. KAUFMANN, H. P. Y M. KELLER: Z. Angew. Chem., 42, 76 (1929); [Chem. Abstracts "*The Thiocyanate Method for Fats Containing Linolenic Acid; Analysis of Linseed Oil*", 23, 2051, (1929)].
14. LONGENECKER, H. E.: "*An Efficient Fractionation Equipment for the Qualitative and Quantitative Examination of Natural Fats*". J. Soc. Chem. Ind., 56, 199T, (1937).
15. MITCHEL, J. H., JR., H. R. KRAYBILL Y F. P. ZSCHEILE: "*Quantitative Spectral Analysis of Fats*". Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 1, (1943).
16. PAINTER, E. P. Y L. L. NESBITT: "*Thiocyanogen Absorption of Linseed Oils*", Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 123, (1943).
17. ROSE W. G. Y G. S. JAMIESON: "*The Composition of Seven American Linseed Oils*", Chem. Abstracts, 35, 6817, (1941).
18. SUZUKI, B. Y Y. YOKOYAMA: Proc. Imp. Acad., Tokyo, 3, 526, 529, (1927). [Chem. Abstracts, "*Separation of Glicerides in Linseed Oil*", 22, 1327, (1928)].
19. WOODWARD, F. N.: *Analyst*, 64, 265, (1939); [Chem. Abstracts "*Analysis of Lindseed Oisl of Various Origins*", 33, 4802, (1939)].