

Apuntes de Materia Farmacéutica

Curso de la Prof. V. A. Magdalena

Examen Químico de los cuerpos gruesos

Tomados por Reynaldo Deambrosis

El examen químico de los cuerpos grasos comprende un conjunto de ensayos relacionados con su constitución íntima. El resultado de cada uno de éstos se expresa por un número que se relaciona a 1 gramo o a 100 gramos de cuerpo graso y se denomina **índice** o **constante**. Los más importantes son: el índice de acidez, el de saponificación, el de yodo y el de Hehner.

Estos mismos índices pueden determinarse sobre los ácidos grasos separados del cuerpo graso, pudiendo referirse a la mezcla de ellos o a los sólidos o líquidos aisladamente.

1.º — Índice de acidez

Se denomina **índice de acidez** el número de miligramos de hidrato potásico necesario para neutralizar los ácidos libres contenidos en un gramo de cuerpo graso. Esta determinación tiene especial importancia en el examen de los aceites comestibles y lubricantes, puesto que ni unos ni otros deben exceder determinado límite.

Este índice es muy variable en las diversas sustancias grasas. Generalmente los cuerpos grasos recientemente preparados no contienen ácidos libres, puesto que son éteres neutros; con el envejecimiento experimentan un proceso de hidrólisis que origina la acidez libre, que se determina en este ensayo y es tanto mayor cuanto más han estado expuestos a la acción simultánea del aire y de la luz. Por eso, no constituye una constante sino en determinado número de casos (ceras), es una variable, que depende de la materia grasa y de las condiciones de conservación.

Técnica de la operación. — En un matracito de Erlenmeyer se pesan exactamente alrededor de 5 gramos del cuerpo graso en estudio, se añaden 50 cm.³ de alcohol a 95º y se calienta al baño-maría, agitando, hasta que

el alcohol comience a hervir. Se deja enfriar. Se agregan 7 u 8 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína, y con una bureta se vierte solución de potasa 0.1 N, agitando hasta la obtención de una coloración rosada que persista al menos dos minutos. Si durante la operación se deposita grasa sólida (cuando se opera con grasas concretas), se lleva el matracito nuevamente al baño-maría hasta que el cuerpo graso se haya fundido.

Cálculos. — En clase se efectuó la determinación de este índice y las restantes que comprende el examen químico de los cuerpos grasos, empleando el aceite de algodón; a éste, por tanto, se refieren los valores numéricos obtenidos.

1 cm.³ de solución de potasa 0.1 N contiene 5.60 miligramos de KOH; por consiguiente, habiéndose gastado 0.5 cm.³ y siendo la toma de ensayo de 4.2904 gr., se tiene que el índice de acidez es:

$$\frac{0.5 \times 5.60}{4.2904} = 0.65$$

Se acostumbra también expresar la acidez de un aceite en ácido oléico por ciento. Ahora bien, siendo el ácido oléico monoleásico y de peso molecular 282, se tiene que cada cm.³ de KOH 0.1 N, equivale a 0.0282 gr. de ácido; por consiguiente, los ácidos libres, en el caso presente, se encuentran dados por esta igualdad:

$$\frac{0.5 \times 0.0282}{4.2904} = 0.33$$

2.º — Índice de saponificación

Se denomina **índice de saponificación** el número miligramos de hidrato potásico necesario para saponificar completamente un gramo de sustancia grasa.

Esta determinación tiene importancia principalmente para la diferenciación de las distintas sustancias grasas y de las ceras, y más aún para el análisis de las mezclas de sustancias grasas con otras no saponificables (aceites minerales, aceites de resina, etc.). Para cada sustancia grasa en particular, el índice de saponificación depende del peso molecular de los ácidos que la forman y de la proporción en que se encuentran.

Las grasas como el aceite de maní, el de algodón, el de oliva, el sebo, que están formadas por los ácidos palmítico, esteárico, oléico y linoléico, ácidos de peso molecular elevado, tienen índices de saponificación que oscilan entre 190 y 200.

En las grasas como la manteca de coco, el aceite de nuez de palma, la manteca común, en que existen ácidos de peso molecular pequeño, como ser ácidos butírico, caprónico, láurico, etc., el índice de saponificación es mayor y puede alcanzar hasta 260.

El aceite de ricino (formado en gran parte por triricinoleína, glicérido del ácido ricinoléico, $C^{18}H^{34}O^3 = 298$), los aceites de crucíferos (como ser el de colza, en el que interviene esterificando la glicerina el ácido brásico, al parecer de fórmula $C^{22}H^{42}O^2 = 338$), y algunos otros, en corto número, tienen índices de saponificación inferior a 190, que oscilan alrededor de 175.

El índice de saponificación de las ceras es bajo, de 80 a 136, lo que permite muchas veces reconocer estas sustancias en las mezclas.

Técnica de la operación. — En una matriz de Erlenmeyer se pesan alrededor de 2 gramos de cuerpo graso, se adicionan 25 cm.³ de solución alcohólica de potasa próximamente seminormal, teniendo la precaución de hacer escurrir de la pipeta después de vaciada, siempre un número igual de gotas para todos los ensayos que se efectúen. Se adapta el matraz a un refrigerante de reflujo y se mantiene la ebullición unos treinta minutos. Simultáneamente con este ensayo se efectúa una prueba en blanco, es decir con 25 cm.³ de potasa alcohólica, pero sin sustancia grasa y operando en idénticas condiciones. Se dosifica después en cada matraz el álcali libre con una solución normal de ácido clor-

hídrico, previa adición de 8-10 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína.

Cálculos. — La diferencia entre el número de centímetros cúbicos de ácido necesario para neutralizar los 25 cm.³ de solución alcalina y el número de los utilizados en el ensayo con el cuerpo graso da la cantidad de ácido equivalente a la de hidrato potásico consumida en el proceso de la saponificación. En la determinación efectuada en clase se obtuvieron los siguientes resultados:

Cantidad de aceite de algodón pesada	1.8834 gr.
Acido clorhídrico 1.0 N empleada para saturar los 25 cm. ³ de potasa alcohólica	11.3 cm. ³
Acido consumido en el ensayo efectuado con el cuerpo graso	4.9 cm. ³

Por consiguiente:

Índice de saponificación

$$\frac{(11.3 - 4.9) \times 56}{1.8834} = 190.30$$

3.º — Índice de yodo

Se denomina **índice de yodo** la cantidad en gramos de yodo que puede ser fijada por 100 gramos de cuerpo graso en determinadas condiciones.

El fundamento de este índice reside en la existencia en muchos cuerpos grasos de ácidos no saturados. Estos ácidos pertenecen a distintas series; las principales son:

1.ª serie oléica, $C^nH^{2n-2}O^2$, del nombre del principal término, el ácido oléico $C^{18}H^{34}O^2$.

2.ª serie linoléica, $C^nH^{2n-4}O^2$, con dobles enlaces, el término más importante es el ácido linoléico $C^{18}H^{32}O^2$.

3.ª Serie linólica $C^nH^{2n-6}O^2$, con tres dobles enlaces, el ácenlaces, el ácido linólico $C^{18}H^{30}O^2$, es entre los de esta serie el que se encuentra más difundido en los cuerpos grasos.

Ahora bien, la función etilénica presenta la propiedad de fijar, transformándose en función saturada, los elementos halógenos. Dependiendo esta facultad en los cuerpos grasos, de la naturaleza de los ácidos no saturados y de la proporción en que éstos se en-

cuentran, se infiere el que pueda deducirse de la determinación del índice del yodo, datos muy precisos para caracterizar muchos cuerpos grasos y para determinar si se trata de cuerpos puros o de mezclas. De todos los halógenos se prefiere el yodo, para esta clase de determinaciones, por las siguientes razones:

1.^a La afinidad de la función etilénica respecto del yodo menos intensa que con relación al cloro y al bromo, hace que la reacción marche más regularmente con aquel halógeno.

3.^a El peso atómico del yodo es mayor que el del bromo y que el del cloro y de aquí resultan mayores diferencias para este índice si se emplea yodo que empleando los otros halógenos.

El índice del yodo oscila entre límites bastante amplios en los diferentes cuerpos grasos. Los aceites secantes (de lino, de cáñamo, de adormideras, etc.) y los peces (de sardina, de anchoa, etc.) tienen índices de yodo muy elevados que generalmente superan 120. Los aceites no secantes (de olivas, de almendras, de maní) poseen índices de yodo inferiores a 100. Finalmente los aceites semi-secantes (maíz, colza, algodón, sésamo) tienen índices de yodo intermedios.

Técnica de la operación. — En un matracito de Erlenmeyer con tapón de esmeril, se pesan 0.1-0.2 gr. de substancia si ésta es un aceite secante, 0.2-0.3 gr. si es un aceite semi-secante, 0.3-0.4 gr. si es no secante, y 0.4-0.8 gr. si se trata de un cuerpo graso sólido, se adicionan 15 cm.³ de cloroformo y se agita hasta disolución. En otro matracito se efectúa una prueba en blanco, es decir sin cuerpo graso y en idénticas condiciones a la anterior.

Es preciso tener preparadas con anterioridad estas dos soluciones:

- | | |
|---------------------------------------|----------------------|
| 1. ^a Yodo | 5 gr. |
| Alcohol a 95° | 100 cm. ³ |
| 2. ^a Bicloruro de mercurio | 6 gr. |
| Alcohol a 95° | 100 cm. ³ |

De cada una de ellas se toman 50 cm.³ que se mezclan en el momento de efectuar la determinación. De esta mezcla se adicionan 25 cm.³, se agita bien el matraz y se deja en

reposo, en lugar fresco y al abrigo de la luz, durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se adiciona 3 gr. de yoduro de potasio y 50 cm.³ de agua destilada. Se valora el exceso de yodo empleando una solución normal-décima de hiposulfito de sodio, con las precauciones siguientes: 1.^a agitar frecuentemente el matracito, 2.^a adicionar cuando la coloración del líquido se torna amarillo claro unos centímetros cúbicos de engrudo de almidón y terminar la adición de hiposulfito cuando desaparece la coloración azul del líquido.

Cálculos. — En la prueba en blanco se gastaron 47.9 cm.³ de hiposulfito y en el ensayo con el cuerpo graso 27.3 cm.³. Por consiguiente la cantidad de yodo que ha sido fijada por la materia grasa es $(47.9 - 27.3) \times 0.0127 = 0.2616$ gr.

Ahora bien, siendo la toma de ensayo 0.2486 gr., se tiene:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{0.2616 \times 100}{0.2486} = 105.23$$

4.^o — Índice de Hehner

Se denomina **índice de Hehner** la cantidad en gramos de ácidos grasos insolubles en el agua y fijos contenidos en 100 gramos de un cuerpo graso.

Para la determinación de este índice se hace una saponificación, operación que tiene por objeto desdoblar un cuerpo graso en sus componentes: ácidos y glicerina (ó alcoholes superiores, si se trata de ceras).

Técnica de la operación. — En un matraz de Erlenmeyer se pesan alrededor de 20 gramos de substancia grasa, se adicionan 15 cm.³ de solución acuosa de potasa al 50% y se agita, después con 30-40 cm.³ de alcohol a 95°. Se adapta ahora el matraz a un refrigerante de reflujo y se calienta por espacio de unos treinta minutos. La operación se da por terminada cuando el líquido adquiere un aspecto límpido y homogéneo, lo que indica que la saponificación ya se ha efectuado. Se pasa ahora el contenido del matraz a una bola de decantación, teniendo la precaución de lavar el matraz dos o tres veces con agua destilada.

Verificada la saponificación, para separar los ácidos grasos, se agrega, agitando repeti-

damente, un exceso de ácido clorhídrico, que desdobra los jabones formados en la primera fase de la operación. Los ácidos grasos, insolubles en medio acuoso, se separan, formando una capa que es sólida si predominan los ácidos palmítico y esteárico, y es líquida si está formada en gran proporción por ácido oléico.

Se agregan luego 20-30 cm.³ de éter sulfúrico que disuelve los ácidos grasos, obteniéndose así dos capas: la superior, etérea, que contiene el exceso de ácido clorhídrico, el cloruro de potasio formado y la glicerina. Se decanta la capa acuosa y se lava varias veces la solución etérea, hasta no obtener más reacción de ión cloro en los líquidos de loción. Se obtienen, así, aislados, disueltos en éter, los ácidos grasos de la materia ensayada.

Se recibe la solución etérea en un cristallizador tarado. Se elimina en primer término el éter, por corporación al baño-maría y después el agua, en una estufa a 100°, hasta que dos pesadas sucesivas no den diferencia de peso.

Tarando nuevamente el cristallizador, se obtiene, por diferencia, la cantidad de ácidos grasos contenidos en la toma de ensayo; de este dato se pasa al índice de Hehner por una simple proporción.

Para una toma de ensayo de 17.5040 gr. de materia grasa, se extrajeron 16.6452 gr. de ácidos grasos; por consiguiente:

$$\text{Índice de Hehner} = \frac{16.6452 \times 100}{17.5040} = 95.09$$

Este índice varía poco con los diferentes cuerpos grasos. En general para los aceites están comprendidos entre 95 y 96, y para las grasas entre 94.5 y 97. En las ceras es algo más bajo. En cambio, la determinación de las constantes físicas y químicas de los ácidos grasos así separados es de gran importancia para la identificación de una grasa y determinación de su pureza.

(Continuará).

¿Quiere Ud. Vender su Farmacia?

Publique un aviso en "**Ph**"

y la venderá enseguida. No olvide

un aviso en "Ph"