

METODO SEMI-MICRO PARA LA DETERMINACION DEL INDICE DE YODO EN LA MATERIA PRIMA, PASTAS DE ESTEARINERIA Y ACIDO ESTEARICO COMERCIAL

Q. I. JOSE M. BRIGNONI

Laboratorio de Investigaciones de la Compañía Bao

Resumen.

La industria de la estearinería, tiene como finalidad principal, separar los ácidos grasos sólidos de los ácidos grasos líquidos (ácido oleico) de la manera más completa posible.

La determinación del Título o punto de solidificación de los ácidos grasos, no es adecuada para deducir la proporción de ácidos sólidos y líquidos, pues depende de la relación palmítico - esteárico presente en la sustancia que se examina.

En cambio es posible, con suficiente exactitud, averiguar la proporción de ácido oleico presente, independientemente del valor de la relación palmítico - esteárico, determinando el índice de yodo de la muestra.

En el presente trabajo, se expone un método semimicro para determinar el índice de yodo, con suficiente exactitud a los efectos de la aplicación de este método, en los Laboratorios de Control de Estearinería.

ORÍGENES DEL PROBLEMA

La industria de la estearinería, tiene por finalidad principal, separar los ácidos grasos sólidos (palmítico y esteárico), de los ácidos líquidos (oleico). Siendo el ácido oleico, comúnmente denominado oleína, un constituyente normal de las materias primas empleadas en la elaboración del ácido esteárico comercial, es de interés fundamental el exacto conocimiento de la proporción existente, a fin de justipreciar la mercadería y dictar las normas más adecuadas, para la elaboración de cada materia prima en particular.

Establecido ya, que en Estearinería interesa separar de manera lo más completa posible los ácidos sólidos de la oleína, se comprende la importancia que adquiere la determinación del índice de yodo, en el control analítico del proceso de elaboración. Constituye uno de los medios de que dispone el Químico de Planta, para formarse una idea de la marcha de la fabricación o para introducir las modificaciones más convenientes.

Se afirma corrientemente, que la elaboración del ácido esteá-

rico comercial, puede ser controlada eficazmente, por la determinación del "título", o punto de solidificación, determinado en condiciones standard, de los ácidos grasos en mezcla. Indudablemente que de ser cierta la anterior aseveración, estaríamos en presencia de un método con ventajas inigualables, por su economía y rápida ejecución. Con la tabla de Dalican, (1) sería posible calcular en función del título, la proporción de los ácidos grasos sólidos y líquidos en la mezcla examinada.

Pero siendo tan diferentes, entre sí, los puntos de solidificación de los ácidos esteárico y palmítico (69° y 62° respectivamente), y dependiendo la relación palmítico - esteárico de la materia prima que llega a la fábrica, es fácil comprender que la determinación del título sólo tendrá valor, cuando la materia prima fuera uniforme y cuando durante todo el desarrollo del proceso industrial de elaboración, la relación palmítico - esteárico se mantuviera incambiada, cosa que de ninguna manera es cierta. Por otra parte, la existencia en el sebo desdoblado y pastas de estearinería, de una proporción variable de grasa neutra que acompaña a los ácidos grasos, contribuye a falsear aún más, la determinación del "título". En cambio, siempre es posible, con relativa exactitud, averiguar la proporción del ácido oleico presente, independientemente de la relación palmítico - esteárico (ácidos que prácticamente se consideran con índice de yodo cero, por ser saturados), ya sea en la materia prima, o en el proceso de manufactura. El ácido oleico, ácido no saturado en C₁₈, con un doble enlace, posee un índice de yodo 90 (gramos de yodo adicionados por 100 gramos de sustancia grasa). En consecuencia, aplicando la siguiente fórmula:

$$\frac{I.Yo \times 100}{90}$$

donde I.Yo representa el índice de yodo de la sustancia grasa en examen, es posible calcular con suficiente aproximación el porcentaje de ácido oleico, y por diferencia a 100, la proporción de ácidos sólidos que lo acompañan.

LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO POR LOS MÉTODOS CORRIENTES

Demostrada la importancia de la determinación del índice de yodo en la industria de la Estearinería, pasaremos a considerar cuáles fueron las causas que nos indujeron a idear un método para determinar el índice de yodo con rapidez, economía y suficiente exactitud a los efectos de su aplicación, que sustituya al método de Ha-

nus, que hasta el momento es, entre todos los métodos propuestos para la determinación del índice de yodo, el más sencillo y rápido (2).

El método de Hannus. Este método, consiste en poner en contacto durante cierto tiempo, la substancia grasa en examen, con una solución de bromuro de yodo, y luego dosificar el exceso de halógeno, con solución valorada de tiosulfato de sodio. Al mismo tiempo, se conducen de manera similar, dos ensayos en blanco. De la diferencia de centímetros cúbicos de tiosulfato consumidos en uno y otro caso, se calcula "el número de gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de substancia grasa".

Estudio de los factores que afectan el resultado de la determinación

1.º) *La concentración de la solución de halógeno*

En el método de Hannus, se emplea una solución de bromuro de yodo de una concentración aproximadamente 0.2 N, de modo que 25 c.c. de la misma requieren aproximadamente 53 c.c. de tiosulfato de sodio 0.1 N. Cuando los reactivos empleados en la preparación de la solución, responden a la pureza recomendada, la concentración permanece prácticamente incambiada. De modo pues, que sobre este punto no existe problema alguno.

2.º) *La cantidad de solución de yodo empleada*

Se sabe que un gran exceso de halógeno, favorece la formación de productos de sustitución. Se establece normalmente que el exceso de solución de halógeno, ha de ser por lo menos, 150 - 250 % de la cantidad consumida.

3.º) *Tiempo de contacto.*

A este respecto, deben observarse estrictamente las indicaciones del método standard.

Reactivos utilizados.

Solución de Hannus. Disolver calentando al bañomaría, 13.2 Grs. de yodo en 1 lt. de ácido acético glacial; enfriar y agregar 3 c.c. de bromo.

Acido acético glacial. Pureza contrastada 99.5 %. No debe reducir al dicromato de potasio y ácido sulfúrico.

Yodo. Puro, resublimado.

Bromo. Puro, de pureza certificada.

Cloroformo. Puro para análisis.

Todos los productos antes nombrados han de pasar los ensayos de la "A. C. S. Analytical Reagents Specifications" (3).

Técnica de la determinación.

Se pesan con suficiente exactitud 0.12 — 0.15 de un aceite secante, 0.2 — 0.3 de un aceite no secante o 0.6 — 0.7 de una grasa sólida, en un matraz seco de 200 c.c. con tapón esmerilado. Se disuelve el aceite en 10 c.c. de cloroformo y a continuación se añaden 30 c.c. de solución de yodo (mejor de una bureta), y se deja en contacto, con agitación ocasional, por 30 minutos exactamente. Con aceites y grasas de índice de yodo menor de 100 (no secantes) es suficiente con 10 minutos de contacto. Se agregan a continuación, 10 c.c. de solución de yoduro de potasio al 10 %. Agitar y lavar con 100 c.c. de agua destilada, lavando perfectamente el tapón. Valorar el exceso de yodo con solución de tiosulfato de sodio N 1/10, añadiéndola lentamente, con constante agitación, hasta que casi ha desaparecido el color amarillo del yodo. Agregar unas gotas de solución de almidón; agitar perfectamente para extraer todo el yodo disuelto en el cloroformo, y seguir valorando hasta desaparición del color azul. Este color reviene al cabo de unos minutos, pero el punto final corresponde a la primera desaparición de color.

Al mismo tiempo que se opera con la sustancia grasa, se llevan paralelamente dos ensayos en blanco, es decir, se añaden idénticas cantidades de reactivos pero no la sustancia grasa.

En función de los centímetros cúbicos de tiosulfato de sodio N 1/10 gastados, y aplicando la fórmula siguiente, se calcula el índice yodo.

$$I. \text{ Yodo} = \frac{(\text{N}^\circ \text{ c.c. S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ N } 1/10 \text{ E. Bco.} - \text{N}^\circ \text{ c.c. S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ N } 1/10 \text{ T. Ens.}) \times 0.0127 \times 100}{\text{Peso de T. Ensayo en Grs.}}$$

Las ventajas e inconvenientes del método de Hannus.

Este método, que fué empleado intensamente en el control de fabricación de Estearinería durante varios meses, demostraba poseer excelentes cualidades, en lo que a exactitud se refiere. Pero el excesivo costo de los reactivos puros necesarios para su realización, hacían de él, un procedimiento costoso. Esto, unido al aumento considerable del precio de los reactivos por la situación anormal que pasamos (incluso llegaron a duplicarse) y la notable escasez de los mismos, nos llevó a idear un método semi-micro que, teniendo en cuenta los factores que afectan la determinación del índice de yodo, y empleando los reactivos de pureza requerida, fuera más *económico y de más fácil ejecución que el Método de Hannus.*

MÉTODO SEMI-MICRO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO EN SEBOS, PASTAS DE ESTEARINERÍA Y ÁCIDO ESTEÁRICO COMERCIAL

Base del método.

El método consiste en efectuar las mismas operaciones que en el método de Hannus, pero empleando naturalmente, cantidades menores de los diversos reactivos (la décima parte), y sustituyendo la pesada y la medida de la solución de Hannus, por procedimientos más sencillos, que nos llevan a ahorrar tiempo, sin que se modifique fundamentalmente la exactitud del método, a los efectos de su aplicación, en el control de fabricación de Estearinería.

Técnica de la determinación.

En un frasco de boca ancha y de tapón esmerilado y de 200 c.c. de capacidad, se dejan caer de una pipeta de 1 c.c. (mantenida caliente en un calentador eléctrico de pipetas de uso corriente en la industria de las grasas), 6 gotas de la sustancia grasa en examen, fundida. A continuación se añade en cada frasco (generalmente se efectúan 6-8 determinaciones al mismo tiempo) 1 c.c. de cloroformo, y se disuelve la sustancia grasa, agitando ocasionalmente. Luego se añaden 2.5 c.c. de solución de Hannus, de una pipeta de 5 c.c. graduada en décimas, y una vez vacía, una gota más (de este modo, se asegura que la medida sea siempre igual en las diversas tomas o ensayos en blanco). Se tapa el frasco y se mantiene con agitación ocasional, por 15 minutos. Se mide 1 c.c. de solución de yoduro potásico al 15 %, el cual se vierte inmediatamente al destapar el frasco, y se agita completamente. Se lava el tapón y el frasco, con unos 50 c.c. de agua, los cuales se vierten de una pisceta, comenzando luego, la valoración del exceso de halógeno, con solución de tiosulfato sódico N 1/100. Se repite el mismo tratamiento con el ensayo en blanco.

Cálculos.

El valor promedio de varias pesadas, indica que el peso de 6 gotas de una mezcla de ácidos grasos comerciales (de índice de yodo menor de 50) para una misma pipeta aforada de 1 c.c., es de 0.0809 Gr. Esta toma de ensayo, equivaldría a otro de 0.8 Gr. en el método de Hannus normal.

La fórmula para el cálculo será:

$$I. \text{ Yodo} = \frac{(N - N') \times F \times 0.00127 \times 100}{0.0809}$$

N = cent. cubics. de $S_2O_3Na_2$ N 1/100 del Ensayo en blanco.

N' = " " " " de la toma de ensayo.

Permaneciendo invariable el factor del tiosulfato mientras dura la solución, el cociente que a continuación se expone es una constante:

$$\frac{\text{Factor } S_2O_3Na_2 \text{ N } 1/100 \times 0.00127 \times 100}{0.0809} = C. \text{ (constante)}$$

con lo cual la fórmula para el cálculo diario se simplifica notablemente, pues

$$I. \text{ Yodo} = \text{Diferencia c.c. de } S_2O_3Na_2 \text{ N } 1/100 \times C$$

VERIFICACIÓN DE LA EXACTITUD DEL MÉTODO SEMI-MICRO

Se determina el índice de yodo, (empleando la misma solución de Hannus) por el Método de Hannus normal y el Método Semi-micro, en diversas mezclas de ácidos grasos, de índice de yodo menor de 50. Los resultados obtenidos por ambos métodos, están tabulados a continuación:

SUBST. GRASA	METODO HANNUS NORMAL		METODO SEMI- MICRO		METODO SEMI- MICRO (Labor. de Fábrica)	
	1. ^a Det.	2. ^a Det.	1. ^a Det.	2. ^a Det.	1. ^a Det.	2. ^a Det.
Sebo desdoblado	44.3	44.2	45.6	45.6	44.5	44.8
Pasta intermedia	16.5	16.4	16.9	16.8	15.4	15.6
Aceites de simple	37.5	37.8	38.9	38.9	36.3	36.6
Sólido de Prensa fría	17.2	17.2	18.3	18.2	16.6	16.8
Estearina de simple	5.9	5.9	6.2	6.1	6.3	6.4

Como puede apreciarse, los resultados de las operaciones por duplicado en el método semi-micro dan igual resultado o como máximo, una diferencia de 3 décimas en pocos casos.

CONCLUSIONES FINALES

El método semi-micro, es un procedimiento conveniente para el control del índice de yodo, y en consecuencia de la proporción de ácidos líquidos presentes, en cada etapa del proceso de elaboración.

QUIMICA INDUSTRIAL

de ácido esteárico comercial. El método propuesto permite obtener resultados similares a los hallados por el método de Hannus, al mismo tiempo que se efectúa una economía considerable de reactivos.

Con la cantidad de reactivo empleada en una sola determinación por el método de Hannus normal, se efectúan 10 determinaciones por el método semi-micro.

Además, requiriendo menos material y menos costo, y pudiendo ser llevado a cabo por un idóneo, reúne las condiciones esenciales de todo método de control de elaboración.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Villavecchia. Química Analítica Aplicada. Tomo I.
- (2). Scott's Standards Methods of Chemical Analysis. Tomo II.
- (3). A.C.S. Analytical Reagents Specifications of the American Chemical Society.

SUMMARY

When stearin is manufactured, solid fatty acids should be separated as completely as possible from liquid fatty acids.

The determination of the titer is not an appropriate measurement to follow the proportions of liquid and solid acids, since it depends also on the ratio palmitic acid/stearic acid present in the material under examination.

However, it is possible to determine the proportion of oleic acid present, independently of the value of the ratio palmitic acid/stearic acid by means of the determination of the iodine number.

In this paper is described a semi-micro method to determine the iodine number with sufficient accuracy for its application in the control of the stearin manufacture.
