

DISPONGO:

Artículo único.—Se prorroga hasta el día treinta y uno de agosto de mil novecientos setenta y siete la vigencia del Real Decreto dos mil ciento catorce/mil novecientos setenta y seis, de dieciséis de julio, por el que se determina el rendimiento de los alcoholes de melazas procedentes de la fabricación de azúcar de remolacha y los precios de estos alcoholes para usos industriales.

Dado en Madrid a once de julio de mil novecientos setenta y siete.

JUAN CARLOS

El Ministro de la Presidencia,
JOSE MANUEL OTERO NOVAS

16116

ORDEN de 31 de enero de 1977 por la que se establecen los Métodos Oficiales de Análisis de Aceites y Grasas, Cereales y Derivados, Productos Lácteos y Productos Derivados de la Uva.

Excelentísimos señores:

El Decreto 2519/1974, de 9 de agosto, sobre entrada en vigor, aplicación y desarrollo del Código Alimentario Español, contempla la necesidad de completar la normativa vigente en productos de consumo humano, para lo que es imprescindible la fijación de límites de componentes en la normalización de los diferentes productos, límites que dependen en la mayoría de los casos de las técnicas analíticas a emplear.

Por otra parte, la actuación de los distintos Ministerios en el ámbito de sus respectivas competencias, requiere el análisis de idénticos componentes de los productos de consumo humano, si bien en diferentes fases de elaboración o comercialización.

Por todo lo anterior, parece lógico unificar criterios y aunar esfuerzos mediante el establecimiento de métodos de análisis oficiales únicos para todos los Ministerios.

Para la redacción de los citados métodos de análisis, hecha conjuntamente por cualificados especialistas de los Ministerios interesados, se ha considerado conveniente adaptarse en lo posible a los aprobados por Organismos Internacionales especializados en la materia, con el fin de aprovechar la experiencia habida en su aplicación y de facilitar la confrontación de los resultados en las relaciones comerciales supranacionales.

En consecuencia, a propuesta de los Ministros del Ejército, Hacienda, Gobernación, Industria, Agricultura y Comercio, esta Presidencia del Gobierno dispone:

Primero.—Se aprueban como oficiales los métodos de análisis de Aceites y Grasas, Cereales y Derivados, Productos Lácteos y Productos Derivados de la Uva que se citan en los anexos 1, 2, 3 y 4.

Segundo.—Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis, y hasta que sean estudiados por el Grupo de Trabajo correspondiente, podrán ser utilizados los adoptados por Organismos nacionales o internacionales de reconocida solvencia.

Tercero.—Quedan derogadas las disposiciones de igual o inferior rango que se opongan a la presente Orden.

Cuarto.—La presente disposición entrará en vigor a los treinta días de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Lo digo a VV. EE. a los procedentes efectos.

Dios guarde a VV. EE.

Madrid, 31 de enero de 1977.

OSORIO

Fuimos, Sres. Ministros del Ejército, Hacienda, Gobernación, Industria, Agricultura y Comercio.

ANEXO I

METODOS DE ANALISIS DE ACEITES Y GRASAS

1. PREPARACION DE LA MUESTRA

1.1. Principio.

Este método establece las condiciones generales de preparación de la muestra; las de carácter particular están indicadas en los métodos correspondientes.

1.2. Procedimiento.

1.2.1. La muestra es fluida y perfectamente limpia.

Para todas las determinaciones, antes de realizar la toma para ensayo, agitar la muestra como medida de precaución.

1.2.2. La muestra es fluida, pero presenta turbidez o materia depositada.

1.2.2.1. Para las determinaciones: Impurezas, agua y materias volátiles, e insaponificable, agitar enérgicamente la muestra para homogeneizarla lo mejor posible antes de la toma para ensayo.

1.2.2.2. Para los demás métodos colocar la muestra en estufa a 50° C. Cuando aquella alcance esta temperatura, agitar enérgicamente. Dejar decantar. Filtrar sobre papel en la estufa mantenida a 50° C. El filtrado debe ser limpio.

1.2.3. La muestra es sólida.

Colocar en estufa mantenida a una temperatura 10° C superior a la de fusión presumible de la muestra. Operar como en 1.2.1 si la muestra fundida es fluida y perfectamente limpia; y como en 1.2.2 si la muestra fundida presenta turbidez o materia depositada.

1.3. Referencia.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1964. H. A. 1.

2. CARACTERES ORGANOLEPTICOS

2.1. Principio.

Caracteres organolépticos son las cualidades de las sustancias grasas perceptibles directamente por los sentidos. Por lo tanto, su determinación es fundamentalmente subjetiva; no permitiendo establecer, en general, métodos concretos y definidos.

2.2. Aspecto.

Se considerará de aspecto correcto cuando sometida la muestra de aceite, durante 24 horas, a una temperatura de 20° C $\pm$ 2° C, se observe homogénea, limpia y transparente.

2.3. Olor y sabor.

Serán los normales según el tipo de aceite, y con los aromas propios y característicos, sin que se advierta en ningún caso síntomas organolépticos de rancidez.

2.4. Color.

Variará del amarillo al verde. Para los aceites de oliva y orujo se medirá por el método «Índice de color A. B. T.». En los demás aceites refinados se medirá en el sistema Lovibond, utilizando cubetas de 5,25 pulgadas.

3. INDICE DE COLOR A. B. T.

3.1. Principio.

Este método tiene por objeto establecer una escala de índices para la denominación del color de los aceites de oliva y de semillas, que no contengan, examinados por la visión humana, tonalidades rojizas, es decir, que sólo representen tonalidades variables del amarillo al verde.

El índice de color A. B. T. indica cuantos ml de una disolución 1/15 M de fosfato disódico de Sorensen deberá contener por litro, una mezcla de dicha disolución con otra 1/15 M de fosfato monopotásico, para que agregando un número suficiente de ml de una disolución al 0,04 por 100 de azul de bromotimol, preparada en la forma que se indica más adelante, se origine una coloración idéntica a la del aceite, examinando por transparencia, con la visión humana, una capa de 25 mm de espesor, de la materia grasa y de la disolución patrón.

3.2. Material y aparatos.

3.2.1. Tubos de vidrio neutro de 25 mm de diámetro interior y 140 mm de longitud.

3.3. Reactivos.

3.3.1. Disolución 1/15 M de fosfato monopotásico. Disolver 9,078 g de KH_2PO_4 en agua destilada y hervida, hasta completar 1 litro.

3.3.2. Disolución 1/15 M de fosfato disódico. Disolver 11,88 gramos de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y hervida, hasta completar 1 litro.

3.3.3. Disolución de azul de bromotimol al 0,04 por 100. Triturar en un mortero de ágata 0,1 g de azul de bromotimol, agregar, poco a poco, y removiendo, 3,5 ml de NaOH 0,05N. Cuando se ha disuelto, observándose sólo la turbidez ligera, llevar íntegramente la disolución a un matraz aforado de 250 ml, utilizando para lavar el mortero agua destilada y hervida. Agregar al matraz agua destilada y hervida hasta completar la cuarta parte de su volumen, y calentar en baño de agua a 80°-90° C, hasta disolución completa. Enfriar hasta la temperatura ambiente, completando con agua destilada y hervida, hasta el enrase.

3.4. Procedimiento.

3.4.1. Preparación de los patrones de color. Poner en cada uno de los nueve tubos de vidrio, los volúmenes de las disoluciones de fosfato monopotásico y disódico que se indican en el cuadro que figura a continuación. Agregar 2 ml de la disolución de azul de bromotimol y agitar los tubos.

Índice A. B. T.	Disolución 1/15 M en ml. KH ₂ PO ₄	Disolución 1/15 M en ml. Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O
0	50,00	0,00
25	48,75	1,25
50	47,50	2,50
75	46,25	3,75
100	45,00	5,00
125	43,75	6,25
150	42,50	7,50
175	41,25	8,75
200	40,00	10,00

En esta escala el índice 0 corresponde al patrón con coloración amarilla y el 200 al de la verde, presentando los intermedios, tonos verdosos ascendentes del 0 al 200.

Si es necesario preparar otras series con las mismas mezclas de fosfatos, pero poniendo volúmenes mayores o menores de azul de bromotimol, para obtener intensidades más fuertes o más débiles del tñno normal que se fija en este método. Designar estos nuevos índices colocando entre paréntesis, a continuación de los que se establecen en este método, el número de ml de azul de bromotimol utilizados.

Estos patrones se conservan mucho tiempo en la oscuridad, bastando en general una comprobación cada 6 meses, por comparación con disoluciones recién preparadas.

3.4.2. Determinación del índice de color. El aceite cuyo color se quiere describir debe tener una temperatura aproximada de 20° C y estar completamente transparente, filtrándose si presenta turbidez.

Llenar de aceite hasta las tres cuartas partes uno de los tubos; observar por transparencia, mirando en dirección normal al eje del tubo, con cuál de los colores de la escala de patrones se identifica, colocando detrás de los tubos una hoja de papel blanco.

3.5. Expresión de resultados.

3.5.1. El índice de color se expresará por un número, correspondiente a los ml del patrón con el que se ha identificado la muestra.

3.6. Referencia.

1. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.021.

4. DENSIDAD

4.1. Principio.

Se determina la masa de la unidad de volumen, expresada en gramos por centímetro cúbico, a una temperatura dada. La densidad se representa por d .

La temperatura se ha de controlar exactamente ya que la densidad de las materias grasas varía aproximadamente 0,00068 por grado.

La temperatura de la determinación no diferirá de la de referencia en más de 5° C.

4.2. Material y aparatos.

4.2.1. Picnómetro normal, o con termómetro acoplado de 50 ml aproximadamente.

4.3. Procedimiento.

4.3.1. Aceites y grasas líquidas. Para la determinación de la densidad el picnómetro ha de estar a la temperatura constante del medio ambiente. Llenar el picnómetro hasta el borde

superior del tubo capilar, introducir el termómetro, pesar y anotar la temperatura de la determinación.

4.3.2. Grasas sólidas. Llenar el picnómetro hasta las tres cuartas partes, aproximadamente, de su altura, con la grasa. Dejar 1 hora en estufa, a la temperatura de fusión de la grasa, enfriar, pesar. Añadir agua, a la temperatura de referencia, hasta el borde superior del picnómetro, dejar 1 hora en un baño a la temperatura de referencia, secar el picnómetro y pesar.

4.4. Cálculo.

Calcular la densidad expresada en g/cm³ y referida a una temperatura que generalmente será de 20° C para los aceites y de 40°, 60° C, etc., para las grasas sólidas.

4.4.1. Aceites y grasas líquidas.

$$\text{Densidad} = \frac{P'' - P}{P' - P} D \text{ g/cm}^3$$

4.4.2. Grasas sólidas.

$$\text{Densidad} = \frac{P'' - P}{(P' - P) - (P'' - P)} D \text{ g/cm}^3$$

P = peso en g del picnómetro vacío.

P' = peso en g del picnómetro lleno con agua a la temperatura de referencia.

P'' = peso en g del picnómetro lleno con aceite a la temperatura de referencia.

P''' = peso en g del picnómetro lleno con grasa y agua a la temperatura de referencia.

D = densidad del agua a la temperatura de la determinación (tabla 4.1).

4.4.3. Correcciones.

El valor de la densidad calculado anteriormente puede corregirse del efecto del empuje del aire por la fórmula

$$\text{Densidad corregida} = d + 0,0012 (1 - d)$$

d = densidad sin corregir.

4.5. Observaciones.

La temperatura de la determinación y la temperatura de referencia se relacionan en la siguiente forma:

$$d' = d + (t - t') 0,00068 \text{ si } t > t'$$

$$d' = d - (t' - t) 0,00068 \text{ si } t < t'$$

d = densidad a la temperatura de la determinación t .

d' = densidad a la temperatura de referencia t' .

4.6. Referencias.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1954.
2. Consejo Oleícola Internacional, 1967.

TABLA 4.1

Densidad del agua en función de la temperatura, tomando como unidad la masa de 1 ml de agua a 4° C

0° 0,999868	11° 0,999637	21° 0,999019
1° 0,999927	12° 0,999525	22° 0,997697
2° 0,999988	13° 0,999404	23° 0,997585
3° 0,999992	14° 0,999271	24° 0,997323
4° 1,000000	15° 0,999128	25° 0,997071
5° 0,999992	16° 0,998970	26° 0,996810
6° 0,999968	17° 0,998801	27° 0,996539
7° 0,999929	18° 0,998622	28° 0,996259
8° 0,999876	19° 0,998432	29° 0,995971
9° 0,999808	20° 0,998230	30° 0,995673
10° 0,999728		

Los valores dados son numéricamente iguales a la densidad absoluta en g/ml.

5. PRUEBA DEL FRIO

5.1. Principio.

Este método mide la resistencia de la muestra a la cristalización y se usa corrientemente como un índice de los procesos de desmargarización.

Es aplicable a todos los aceites vegetales y animales refinados y secos.

5.2. Material y aparatos.

5.2.1. Frascos de vidrio de unos 115 ml, limpios y secos.

5.2.2. Baño de agua y hielo troceado. Llenar un recipiente

de 2 ó 3 litros de capacidad con hielo finamente machacado, y añadir agua fría en cantidad suficiente para que quede cubierto el cierre del frasco que contenga la muestra.

5.3. Procedimiento.

Filtrar una cantidad suficiente de muestra (200 a 300 ml) a través de papel de filtro. Calentar el filtrado, agitándolo continuamente hasta que adquiera exactamente una temperatura de 130° C.

Llenar completamente un frasco con el aceite muestra filtrado y tapar suavemente con un tapón de corcho. Llevar a 25° C en un baño de agua y recubrir el tapón con parafina.

Sumergir el frasco en el baño agua-hielo, de forma que quede cubierto el cierre de aquél. Reponer hielo para mantener los 0° C y el nivel primitivo.

Al cabo de cinco horas y media retirar el frasco del baño y examinarlo detenidamente para ver si se han formado cristales o enturbiamiento. No confundir las burbujas de aire finamente dispersadas con los cristales de grasa. La muestra habrá resistido la prueba si se conserva clara, limpia y brillante.

5.4. Expresión de resultados.

Negativa o positiva.

5.5. Observaciones.

El fin del calentamiento inicial es eliminar las trazas de humedad y destruir los núcleos cristalinos que pueden existir. Ambos interferirían la prueba ocasionando enturbiamiento por cristalización prematura.

5.6. Referencias.

1. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods. Cc 11-42.
2. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.042.

6. INDICE DE REFRACCION

6.1. Principio.

El índice de refracción de una sustancia dada es la razón de la velocidad de un rayo de luz en el vacío a la velocidad de luz a través de la sustancia. Por conveniencia práctica se refiere a la relación aire-sustancia.

Es igualmente la relación del seno del ángulo de incidencia al seno del ángulo de refracción.

El índice de refracción de una sustancia dada varía con la longitud de onda del rayo de luz refractado y con la temperatura. Salvo indicación contraria el índice de refracción viene referido a la longitud de onda correspondiente a la línea D 589,3 nm de la luz del sodio. El índice de refracción se indica con la notación n_D^t para t° C y longitud de onda de la línea D del sodio. Para otra radiación de distinta longitud de onda a t° C, la notación será n_{λ}^t .

Con los refractómetros usuales la observación se hace en luz difusa, provistos de un dispositivo de acromatismo de la radiación D de la luz del sodio.

6.2. Material y aparatos.

6.2.1. Refractómetro de precisión, que permita apreciar como mínimo las diezmilésimas, con prismas calentados por circulación de líquido termostático, $\pm 0,1^{\circ}$ C. Puede usarse una luz blanca si el refractómetro utilizado posee un dispositivo de compensación cromática.

6.3. Procedimiento.

El aceite debe estar limpio y exento de agua. Filtrar sobre papel de filtro seco, con la ayuda, si es necesario, de sulfato sódico anhidro. Llenar con la materia grasa el espacio comprendido entre los dos prismas. Hacer la lectura después de 5 minutos, al menos, de contacto. La temperatura de lectura no debe sobrepasar en $\pm 2^{\circ}$ la temperatura de referencia.

6.4. Cálculo.

Calcular el índice de refracción referido a la temperatura de 20° para las grasas líquidas a esa temperatura, y referido a 40°, 60°, 80° o temperaturas superiores para las materias grasas sólidas.

$$n_D^t = n_D^{t'} + (t - t')F \quad \text{si } t' > t$$

$$n_D^t = n_D^{t'} - (t - t')F \quad \text{si } t' < t$$

n_D^t = índice de refracción a la temperatura de referencia t° .

$n_D^{t'}$ = índice de refracción a la temperatura de lectura t'° .

F = factor de corrección por temperatura.

F = 0,00035 para $t = 20^{\circ}$

F = 0,00036 para $t = 40^{\circ}$ o superior.

6.5. Referencias.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1964. II-B.2.
2. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.015.

7. PUNTO DE FUSION

7.1. Principio.

Las grasas y aceites naturales, como mezclas de glicéridos y otras sustancias no tienen punto de fusión neto y definido. No presentan punto crítico de sólido a líquido; este paso lo realizan gradualmente a través de estados pastosos hasta el completamente líquido.

Por tal razón, el punto de fusión de una grasa viene definido en este método por dos temperaturas: Una, la inicial de ablandamiento deslizante, y otra, final de líquido perfectamente limpio.

7.2. Material y aparatos.

7.2.1. Tubo de vidrio en U de 1,4-1,5 mm de diámetro, con espesor de pared de 0,15-0,20 mm. Una de las ramas de 80 milímetros de largo, y la otra de 60 mm (esta ligeramente abocada en el extremo). Distancia entre las dos ramas, 5 mm aproximadamente.

7.2.2. Baño de agua exenta de aire con dispositivo de calefacción lenta.

7.2.3. Termómetro hasta 70° C, graduado en décimas de grado.

7.3. Procedimiento.

La determinación exacta de las dos temperaturas, inicial y final, depende de las condiciones en que se realice la solidificación de la muestra.

Introducir la rama más larga del tubo en la grasa fundida a una temperatura de 10° C superior al punto de fusión presumible. Deslizar la columna de grasa tomada hasta 1 cm del codo del tubo; la columna de grasa será aproximadamente de 1 cm de largo.

La grasa puede también introducirse al estado sólido en el tubo, con ayuda de un hilo de platino.

Dejar enfriar el tubo con la grasa durante 24 horas a la temperatura ambiente (por lo menos 10° más baja que el punto inicial de ablandamiento).

Acoplar el tubo a lo largo del termómetro mediante un anillo de goma, de forma que su curvatura coincida con el bulbo del termómetro. Introducir termómetro y tubo en el baño de agua; cuidar que el nivel de ésta sea inferior al de la rama más corta.

Calentar lentamente, a razón de 0,1-0,2° C por minuto, observando con una lupa la columna de grasa, bien iluminada sobre fondo oscuro. La temperatura inicial es aquella en que la columna comienza a descender (se descuelga). La temperatura final corresponde a la desaparición de todo enturbiamiento y aspecto limpio.

En caso de duda del punto final se compara el tubo de ensayo con otro con grasa netamente fundida.

7.4. Expresión de los resultados.

Para utilización técnica de resultados puede ser suficiente la indicación de la temperatura del punto inicial.

Pero si se utiliza sólo la expresión: «Punto de fusión», se indicarán las dos temperaturas, inicial y final.

Si la grasa se ha introducido en el tubo al estado sólido se hará constar: «Punto de fusión» (sin fundir previamente la grasa).

7.5. Referencia.

1. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods. Cc 1-25.

8. HUMEDAD

(Método del Xilol)

8.1. Principio.

Este método determina la cantidad total de agua no combinada que se encuentra en la materia grasa.

8.2. Material y aparatos.

8.2.1. Matraz de vidrio de cuello corto, de 300 a 500 ml de capacidad, sobre el cual se adapta el aparato especial representado en la figura 8.1. Consta de un tubo cilíndrico graduado en ml, provisto de llave de descarga en el extremo inferior; en el superior se adapta un refrigerante de reflujo. Entre éste y la terminación de la graduación, lleva el tubo cilíndrico otro tubo comunicante y paralelo a él, a cuyo extremo se adapta el matraz.

8.3. Reactivos.

8.3.1. Xileno.

8.4. Procedimiento.

Eliminar todo vestigio de grasa del tubo graduado y del tubo interior del refrigerante, lavando sucesivamente con mezcla crómica, agua destilada y acetona. Secar.

Pesar de 20 a 50 g de materia grasa, en el matraz seco, con una aproximación de 0,1 g. Agregar de 100 a 300 ml de xileno y algunos trozos de piedra pómez. Calentar progresivamente hasta la ebullición y mantenerla hasta que el xileno destilado resulte limpio y no separe más agua. Dejar en reposo hasta perfecta separación de las capas de xileno y agua. Leer el volumen de agua.

8.5. Cálculo.

Calcular el contenido de agua expresado en porcentaje.

$$\text{Agua} = \frac{100 V}{P} \%$$

P = peso en g de la muestra.

V = volumen en ml de agua.

8.6. Observaciones.

Si las gotas de agua quedan adheridas a la pared del tubo, desprenderlas calentando con precaución con una llama pequeña.

8.7. Referencias.

1. E. W. Dean, D. D. Stark. Ind. Eng. Chem. 1920. 12. 486.
2. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods, Ca. 2a-45.
3. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.001.

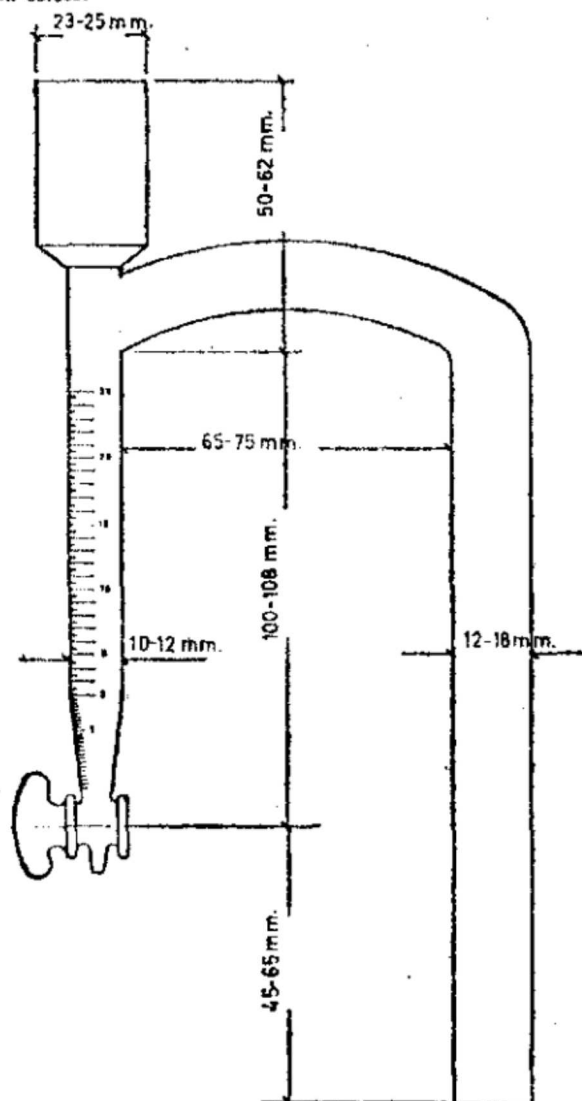


Figura 8.1.

9(a). HUMEDAD Y MATERIAS VOLATILES

(Método de la estufa de aire)

9(a).1. Principio.

Se establecen las condiciones adecuadas para la determinación, en las materias grasas, del agua y de las materias volátiles, operando en las condiciones del ensayo.

Es aplicable a las grasas animales y vegetales, con la excepción de los aceites secantes o semisecantes y los aceites del grupo del coco.

9(a).2. Material y aparatos.

9(a).2.1. Estufa de desecación, con regulación de temperatura, pudiéndose calentar hasta 150°C como mínimo; la regulación se efectuará entre unos límites de oscilación de $\pm 2^\circ\text{C}$, siendo, además, la temperatura uniforme en todo el espacio interior, tolerándose diferencias que no excedan de 1°C entre posiciones extremas.

9(a).2.2. Cápsulas de fondo plano, con dimensiones aproximadas de 80 mm de ϕ y 20 mm de altura, preferiblemente de acero inoxidable o aluminio o, en su defecto, de porcelana.

9(a).2.3. Desecador, conteniendo como agente desecante sulfato cálcico o gel de sílica de 6-20 mallas, o, en su defecto, ácido sulfúrico monohidratado ($d = 1,84$), aunque para asegurar una desecación efectiva deberá ser renovado con frecuencia.

9(a).3. Procedimiento.

9(a).3.1. Preparación de la muestra.

La muestra debe ser previamente homogeneizada antes de pesar la cantidad con que se vaya a operar. Esto se logra, con las grasas fluidas, agitando fuertemente el frasco que contiene la muestra y vertiendo rápidamente la cantidad aproximada que se vaya a pesar en la cápsula en la que se efectúe la desecación. Si se tratase de grasas sólidas o semisólidas a la temperatura ambiente, calentar suavemente en baño de agua hasta conseguir el grado de fluidez conveniente, cuidando de no llegar a fundir completamente y homogeneizar con un mezclador adecuado o simplemente con una espátula si no se dispusiese de este instrumento.

9(a).3.2. Técnica operatoria.

En una cápsula, desecada previamente en estufa a 105°C y enfriada en un desecador, pasar, con exactitud de 1 miligramo, una cantidad aproximada de 5 a 10 g de muestra, según el contenido de humedad, preparada como se indica en 9(a).3.1.

Colocar en la estufa, previamente regulada a 105°C , manteniéndola allí durante 30 minutos. Sacar y pasar a un desecador donde se deja enfriar; pesando a continuación. Repetir este tratamiento, en operaciones sucesivas, hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no exceda del 0,05 por 100.

9(a).4. Cálculos.

$$\% \text{ humedad y materia volátil} = \frac{P_a - P_f}{P_m} \times 100$$

Siendo:

P_a = peso, en gramos, de la cápsula con la muestra de grasa.
 P_f = peso, en gramos, de la cápsula con la grasa al dar por terminada la desecación.

P_m = peso, en gramos, de la muestra.

9(a).5. Referencias.

1. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.020.
2. International Union of Pure and Applied Chemistry Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1964. II. C.1.1.

9(b). HUMEDAD Y MATERIAS VOLATILES

(Método de la estufa de vacío)

9(b).1. Principio.

Se establecen las condiciones adecuadas para la determinación del agua y las materias volátiles, en las condiciones del ensayo, en materias grasas comerciales.

Es aplicable a todos los aceites y grasas del comercio, incluyendo los aceites secantes y semisecantes. No es aplicable a los aceites del grupo del coco, conteniendo un 1 por 100 o más de ácidos grasos libres, ni a grasas que hayan sido adicionadas de monoglicéridos.

9(b).2. Material y aparatos.

9(b).2.1. Estufa de vacío. Estufa en cuyo interior pueda hacerse el vacío, bien sea con trompa de agua o con bomba

de características adecuadas, pudiéndose mantener el vacío con la estufa desocupada, al límite máximo alcanzable con la trompa de agua o 1 mm de Hg como mínimo, si se opera con bomba de aceite. En las operaciones de desecación es preferible operar con trompa de agua.

Irà provista de dispositivos de calefacción y regulación de temperatura, pudiéndose calentar hasta 110° C como mínimo, regulándose entre unos límites de oscilación de $\pm 2^\circ$ C; la temperatura será, además, uniforme en todo el espacio interior, tolerándose diferencias que no superen 1° C entre posiciones extremas.

La estufa irà provista de termómetro, convenientemente calibrado, dispuesto de la forma conveniente para que el operador pueda comprobar, durante su funcionamiento, la temperatura que existe en el interior.

9(b).2.2. Cápsulas de fondo plano, con dimensiones aproximadas de 80 mm de diámetro, de 20 mm de altura, de acero inoxidable, aluminio o porcelana.

9(b).2.3. Desecador, conteniendo como agente desecante sulfato cálcico o gel de sílice de 6-20 mallas. También puede ser utilizado el ácido sulfúrico monohidrato ($d = 1,84$), aunque para asegurar una desecación efectiva deberá ser renovado con frecuencia.

9(b).3. Procedimiento.

9(b).3.1. Preparación de la muestra.

La muestra debe ser previamente homogeneizada antes de pesar la cantidad con que se vaya a operar. Esto se logra, con las grasas fluidas, agitando fuertemente el frasco que las contiene y vertiendo rápidamente la cantidad aproximada que se vaya a pesar en la cápsula en la que se efectúe la desecación. Si se tratase de grasas sólidas o semisólidas a la temperatura ambiente, calentar suavemente en baño de agua hasta conseguir el grado de fluidez conveniente, cuidando de no llegar a fundir completamente y homogeneizar con un mezclador adecuado o simplemente con una espátula si no se dispusiese de este instrumento.

9(b).3.2. Técnica operatoria.

En una cápsula desecada previamente en estufa a 105° C y enfriada en un desecador, pesar, con exactitud de medio miligramo, una cantidad aproximada de 5 a 10 g de muestra, según el contenido de humedad, preparada como se ha indicado en 9(b).3.1.

Colocar en la estufa y hacer el vacío debiéndose alcanzar una presión interna que no sea superior a 100 mm Hg. Poner en marcha la calefacción, regulándose a la temperatura en relación a la presión interna de la estufa. Las condiciones normales de trabajo deben ser 30 mm Hg y 60° C; para una presión de 100 mm Hg, la temperatura será de 75° C; para valores intermedios, se calculará mediante interpolación entre las cifras indicadas.

Mantener la cápsula en la estufa durante una hora. Secar y pasar a un desecador donde se deja enfriar, pesando a continuación. Repetir este tratamiento en operaciones sucesivas, hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no exceda del 0,05 por 100.

9(b).4. Cálculos.

$$\% \text{ humedad y material volátil} = \frac{P_A - P_F}{P_A - P_O} \times 100$$

P_O = peso, en gramos, de la cápsula vacía y seca.

P_A = peso, en gramos, de la cápsula con la muestra de grasa.

P_F = peso final, en gramos, de la cápsula con la grasa, al dar por terminada la desecación.

9(b).5. Referencia.

1. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.082.

10. ACIDEZ. INDICE DE ACIDEZ

10.1. Principio.

La acidez que figura normalmente en los boletines de análisis es una expresión convencional del contenido en tanto por ciento de los ácidos grasos libres. También se denomina grado de acidez.

Índice de acidez, expresa el peso, en mg, de hidróxido potásico necesario para neutralizar un gramo de materia grasa.

10.2. Reactivos.

10.2.1. Solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N ó 0,1 N.

10.2.2. Solución al 1 por 100 de fenoltaleína en metanol de 95 por 100 v/v.

10.2.3. Mezcla etanol-éter etílico, 1:1, neutralizada exactamente con KOH 0,1 N etanólica, con fenoltaleína como indicador.

10.3. Procedimiento.

Pesar con una aproximación de 0,01 g, 5 a 10 g de grasa, en un erlenmeyer de 250 ml. Disolverla en 50 ml de la mezcla etanol-éter etílico. Valorar, agitando continuamente, con KOH 0,5 N (o con 0,1 N para acidez inferiores a 2), hasta viraje del indicador.

10.4. Cálculo.

Calcular la acidez como grado de acidez expresado en porcentaje de ácido oleico o como índice de acidez expresado en miligramos de KOH.

$$\text{Grado de acidez} = \frac{V M N}{10 p} \% \text{ de ácido oleico}$$

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 V N}{P}$$

V = volumen en ml de solución etanólica de KOH utilizada.

N = normalidad exacta de la solución de KOH utilizada.

M = peso molecular de ácido en que se expresa la acidez.

P = peso en gramos de la muestra utilizada.

Normalmente se expresa referida a tanto por ciento de ácido oleico. Sólo en casos particulares, según la naturaleza de la sustancia grasa, se expresará referida a ácido palmítico, láurico u otros.

10.5. Referencias.

1. Internacional Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1964. I.I.D.I.
2. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.011.
3. Consejo Oleícola Internacional, 1967.

11. INDICE DE SAPONIFICACION

11.1. Principio.

El índice de saponificación expresa el peso en mg de hidróxido potásico necesario para saponificar 1 g de grasa.

Este método es aplicable a aceites y grasas con un contenido de ceras inferior al 5 por 100.

11.2. Material y aparatos.

11.2.1. Matraz de vidrio, inatacable por los ácidos, de 200 ml aproximadamente, adaptable a un refrigerante de reflujo.

11.3. Reactivos.

11.3.1. Solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N.

11.3.2. Solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N.

11.3.3. Solución de fenoltaleína al 1 por 100 en etanol de 95°.

11.4. Procedimiento.

Pesar con una precisión de 1 mg, en el matraz de vidrio, 2 g aproximadamente de grasa. Agregar 25 ml exactamente medidos de solución etanólica de KOH 0,5 N. Adaptar el refrigerante de reflujo, llevar a ebullición, y mantener durante 60 minutos, agitando por rotación de cuando en cuando. Retirar de la fuente de calor. Agregar 4 ó 5 gotas de fenoltaleína, y valorar la solución jabonosa, todavía caliente, con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N.

Realizar en las mismas condiciones un ensayo en blanco.

11.5. Cálculo.

Calcular el índice de saponificación expresado en mg de KOH por g de grasa.

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{56,1 N (V - V')}{P}$$

V = volumen en ml de solución de ClH 0,5 N utilizados en la prueba en blanco.

V' = volumen en ml de solución de ClH 0,5 N utilizados en el ensayo.

N = normalidad exacta de la solución de ácido clorhídrico utilizado.

P = peso en g de la muestra de grasa.

11.6. Observaciones.

Para ciertas materias grasas difíciles de saponificar es necesario calentar durante más de 60 minutos.

11.7. Referencias.

1. Kottstorfer J. Zeitschrift F. Anal. Chemie. 1879. 18, 199.
2. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps 1964. II. D. 2.
3. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una norma española 55.012.
4. Consejo Oleícola Internacional, 1967.

12. INDICE DE HIDROXILO

12.1. Principio.

El índice de hidróxilo es el peso en mg de hidróxido potásico necesario para neutralizar el ácido acético que se combina por acetilación con 1 g de grasa.

12.2. Material y aparatos.

12.2.1. Dos matraces de vidrio de 150 ml con cuello de 55 milímetros de largo y diámetro interior de 20 mm.

12.2.2. Pequeños embudos de vidrio de 45 mm. de diámetro y 50 mm. de vástago.

12.2.3. Placas de cartón, circulares, del diámetro de los matraces con un orificio circular en el centro de diámetro adaptable al cuello de los matraces.

12.2.4. Baño de glicerina, que permita colocar los matraces en posición inclinada, introducidos 1 cm en el baño, protegidos los cuellos por el cartón que apoya en el borde exterior del baño.

12.3. Reactivos.

12.3.1. Anhídrido acético puro.

12.3.2. Piridina pura y seca.

12.3.3. Etanol 95 por 100, neutro a la fenoltaleína.

12.3.4. Solución alcohólica de hidróxido potásico 0,5 N.

12.3.5. Disolución alcohólica de fenoltaleína al 1 por 100.

12.3.6. Reactivo piridina-anhídrido acético. Introducir 25 mililitros de piridina en un matraz aforado de 100 ml, disolverlos en 25 g de anhídrido acético; homogeneizar y enrasar a 100 ml con piridina. Conservar este reactivo al abrigo de la humedad, del anhídrido carbónico o de los vapores ácidos, en frascos de color topacio, bien tapados.

12.4. Procedimiento.

Pesar en el matraz perfectamente seco, con una aproximación de 1 mg, la cantidad de grasa necesaria, según el cuadro siguiente:

Índice previsto	Peso de muestra g.	Vol. de reactivo ml.
10 - 100	2,0	5
100 - 150	1,5	5
150 - 200	1,0	5
200 - 250	0,75	5
250 - 300	0,6	5
	1,2	10
300 - 350	1,0	10
350 - 700	0,75	15
700 - 950	0,50	15
950 - 1.500	0,30	15
1.500 - 2.000	0,20	15

Agregar con una bureta el volumen de reactivo.

Regular el baño de glicerina a 95° - 100° C. Colocar el disco de cartón alrededor del cuello del matraz. Situar perfectamente un embudo pequeño seco en la boca del matraz a modo de refrigerante de reflujo. Colocar el matraz en el baño como se indica en 12.2.4. Al cabo de una hora retirar el matraz del baño y dejar enfriar.

Agregar por el embudo 1 ml de agua destilada. Si la adición del agua produce turbidez, haría desaparecer agregando un poco de piridina. Agitar. La mezcla se calentará por la transformación del anhídrido acético en ácido acético. Con el fin de completar esta reacción y descomponer los anhídridos grasos y mixtos que hubieran podido formarse, colocar de nuevo el matraz en el baño de glicerina durante 10 minutos. Retirar el matraz del baño, y dejar enfriar a la temperatura ambiente.

Agregar, lavando las paredes del embudo y el cuello del matraz, 5 ml de etanol de 95 por 100 v/v, conteniendo 2 ó 3 gotas de solución de fenoltaleína previamente neutralizada. Valorar con solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N.

Realizar simultáneamente un ensayo en blanco, en idénticas condiciones.

Cuando la fuerte coloración del medio haga difícil la observación del viraje de la fenoltaleína, utilizar como indicador una solución de azul alcalino 6B.

12.5. Cálculo.

$$58,1 N (V' - V)$$

$$\text{Índice de hidróxilo} = \frac{P}{P} + \text{Índice de acidez.}$$

V = volumen en ml de solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N de normalidad conocida, utilizados para el ensayo de la muestra.

V' = volumen en ml de solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N de normalidad conocida, utilizados para el ensayo en blanco.

N = normalidad exacta de esta solución.

P = peso en gramos de la muestra de grasa.

El índice de acidez se determina como en 10.

12.6. Referencias.

1. Cook, L. W. J. Am. Chem. Soc. 1922.44.392.
2. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods Cd-4-40.
3. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una norma española 55.014.

13. PREPARACION DE ACIDOS GRASOS INSOLUBLES

13.1. Principio.

Se entiende por ácidos grasos insolubles de una grasa, los obtenidos por saponificación de aquella, descomposición del jabón formado y aislamiento según el procedimiento descrito posteriormente. Este debe ser aplicado rigurosamente por la posible presencia de ácidos grasos más o menos solubles en agua.

13.2. Material y aparatos.

13.2.1. Cápsula de fondo redondo de aproximadamente 1.500 mililitros.

13.3. Reactivos.

13.3.1. Solución etanólica de hidróxido potásico. Disolver 18 g. de KOH en 20 ml de agua destilada, y diluir con 50 ml de etanol de 95°.

13.3.2. Ácido sulfúrico diluido. Diluir un volumen de ácido concentrado (d = 1,84) con cuatro volúmenes de agua destilada.

13.3.3. Solución acuosa de ClNa al 10 por 100 p/v.

13.4. Procedimiento.

Pesar en la cápsula de 1.500 ml aproximadamente 50 g. de grasa previamente homogeneizada. Fundir lenta y progresivamente calentando hasta 115 - 118° C. Agitando y frotando constantemente con una espátula metálica se añade la solución de hidróxido potásico preparada. La relación de grasa a solución etanólica de hidróxido potásico debe ser de 3 : 1.

Se mueve y frota constantemente la masa contenida en la cápsula, que se sigue calentando a fuego lento hasta que el jabón obtenido esté bastante seco para formar fragmentos que no se adhieran a la espátula por simple presión.

Verter sobre el jabón un litro de agua destilada hirviendo. Mantener la ebullición de la solución jabonosa durante 45 minutos de manera que se elimine el alcohol y se obtenga una solución clara. Suprimir el calentamiento. Reemplazar el agua evaporada con agua fría. Verter con precaución 70 ml de ácido sulfúrico diluido. Evitar que trazas de jabón no descompuesto se adhieran a las paredes o al borde de la cápsula.

Llevar a ebullición y mantenerla hasta que los ácidos grasos liberados floten en forma de capa límpida (en el caso particular en que la materia grasa contenga glicéridos del ácido láurico, esta operación se hará sobre baño de agua hirviendo y no con ebullición de la capa acuosa).

Lavar los ácidos dos veces con 500 ml de solución de ClNa hirviendo. Después de cada lavado eliminar tan completamente como sea posible la capa acuosa. Pasar los ácidos grasos a una cápsula, adicionar sulfato sódico anhidro y filtrar sobre filtro seco.

13.5. Observaciones.

Si la preparación de los ácidos grasos tiene por objeto la determinación del peso molecular medio, asegurarse que la última capa acuosa eliminada es neutra al naranja de metilo.

Si la preparación de los ácidos grasos tiene por objeto la determinación del título, dejar los ácidos grasos cristalizar en un desecador a la temperatura del laboratorio durante 24 horas antes de la determinación.

13.6. Referencia.

1. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una norma española 55.006.

14. TÍTULO (Método de Dalcant)

14.1. Principio.

El título es el punto de solidificación de los ácidos grasos insolubles, preparados según 13.

14.2. Material y aparatos.

14.2.1. Tubo de ensayo de vidrio de aproximadamente 27,5 milímetros de diámetro interior y 123 mm de longitud, introducido en una arandela de goma que le soporta y actúa de cierre de un frasco de boca ancha de 100 mm de diámetro exterior y 130 mm de altura. El tubo introducido en el frasco debe sobresalir su parte superior 30 mm. sobre la arandela.

14.2.2. Termómetro de precisión, graduado en 1/10 °C de grado, hasta 70° C, aproximadamente. El depósito del termómetro tiene 20 mm de largo y 6 mm de diámetro.

14.2.3. Soporte para suspender verticalmente el termómetro en el eje del tubo de ensayo.

14.3. Procedimiento.

Situar el frasco o recipiente exterior a una temperatura de 20° ó 25° C inferior al título presumible, sumergiéndolo exteriormente en un baño de agua caliente o fría.

Fundir los ácidos grasos llevándolos a una temperatura 10° C aproximadamente superior al título presumible.

Verterlos en el tubo de ensayo hasta una altura de 55 milímetros, aproximadamente.

Colocar el termómetro suspendido con la mayor exactitud posible en el eje del tubo de ensayo y su extremidad inferior a 1 cm del fondo del tubo. Observar la columna de mercurio; en principio baja rápidamente y después cada vez más lentamente. Simultáneamente, se observa una cristalización de los ácidos grasos que parte del fondo del tubo y va recubriendo poco a poco, la parte inferior del depósito del termómetro. Cuando la columna de mercurio parece pararse, después de cuatro observaciones, con cinco segundos de intervalo, inmediatamente se imprime al termómetro un movimiento circular, tres veces a la derecha y tres veces a la izquierda, teniendo cuidado de romper bien los cristales que se forman en el tubo.

Volver a colocar rápidamente el termómetro en el eje del tubo y observar de nuevo.

La columna de mercurio, después de haber bajado bruscamente durante la agitación, vuelve a subir, alcanzando un máximo, para descender de nuevo.

Este máximo se toma como punto de solidificación de los ácidos grasos o títulos.

Se realizan determinaciones hasta obtener valores concordantes, que no difieran en más de 0,2° C.

14.4. Expresión de resultados.

En grados centígrados, indicando el método seguido.

14.5. Referencias.

1. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods. Cc, 12-41.
2. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una norma española 30.308.

15. INDICE DE ACIDOS VOLATILES SOLUBLES E INSOLUBLES

15.1. Principio.

Se entiende por índice de ácidos volátiles solubles (o índice de Reichert-Meißl-Wollny) al número de ml de solución alcalina 0,1 N necesarios para la neutralización de los ácidos grasos volátiles solubles en agua obtenidos en las condiciones del método a partir de 5 g de grasa.

Se entiende por índice de ácidos volátiles insolubles (o índice de Polonske) al número de ml de solución alcalina 0,1 N necesarios para la neutralización de los ácidos grasos insolubles en agua, obtenidos en las condiciones del método, a partir de 5 g de materia rasa.

El método tiene carácter convencional, por tanto, exige observar rigurosamente las condiciones prescritas, a fin de obtener resultados reproducibles.

15.2. Material y aparatos.

15.2.1. Aparato de vidrio, según la figura 15.1, compuesto esencialmente de las partes siguientes:

15.2.1.1. Matraz de fondo plano, de aproximadamente 300 mililitros (A).

15.2.1.2. Tubo de doble codo, adaptable a matraz y refrigerante (B).

15.2.1.3. Refrigerante (C).

15.2.1.4. Matraz de fondo plano, con tapón esmerilado, marcados en su cuello los enrase de 100 y 110 ml, tarado (D).

15.2.1.5. Placa de amianto o similar, para proteger la periferia del matraz del contacto directo de la llama (E). Dimensiones: Diámetro 120 mm. (+ 5 mm). Espesor, 8 mm. Orificio central circular de 45 mm de diámetro, que soporta el matraz durante el calentamiento.

15.2.2. Fuente de calor, que permite efectuar sin modificación de régimen la destilación en el tiempo prescrito.

15.3. Reactivos.

15.3.1. Glicerina ($d = 1,20$), correspondiente a 98 por 100, p/p, de glicerol neutro a la fenoltaleína.

15.3.2. Solución acuosa de hidróxido sódico, 44 por 100 p/p. Eventualmente dejar calentar o filtrar al abrigo del CO₂. La solución empleada debe estar perfectamente limpia y clara.

15.3.3. Agua destilada, exenta de CO₂ por reciente ebullición.

15.3.4. Solución de ácido sulfúrico N.

15.3.5. Solución acuosa de hidróxido sódico o potásico, 0,1 N, de normalidad conocida exactamente.

15.3.6. Piedra pómez en granos. Tamaño de grano, entre 1,5 y 2 mm.

15.4. Procedimiento.

15.4.1. Ácidos volátiles solubles. Pesar exactamente en el matraz tarado 5 g de materia grasa; a la 0,01 de gramo. Agregar 20 g (aproximadamente 18 ml) de glicerol. Agregar 2 ml de la solución de hidróxido sódico al 44 por 100 p/p, utilizando una bureta protegida contra el CO₂, descartando las primeras gotas. Calentar el matraz sobre una llama libre, agitando continuamente hasta que la grasa sea completamente saponificada, en este punto el líquido no formará más espuma, y su aspecto será limpio. Se evitará todo sobrecalentamiento durante la saponificación.

Dejar enfriar hasta aproximadamente 60° C. Agregar 93 ml de agua destilada caliente. Homogeneizar por agitación; el líquido estará limpio. Agregar de 0,6 a 0,7 g de piedra pómez en granos, después 50 ml de la solución acuosa de ácido sulfúrico N. Montar el matraz en el aparato. Calentar muy moderadamente hasta que los ácidos grasos liberados se reúnan en la superficie, formando una capa limpia. Establecer el régimen de calefacción de forma que en 19 a 21 minutos se recojan 110 ml de destilado. El destilado se recoge en el matraz aforado. La temperatura del agua a la salida del refrigerante debe estar comprendida entre 15° C y 20° C. La destilación comienza cuando se forma la primera gota en la extremidad del tubo acodado unida al refrigerante.

Interrumpir la calefacción cuando el destilado alcance, exactamente, el enrase de 110 ml en el matraz. Retirar rápidamente éste y colocar una probeta pequeña en su lugar.

Colocar el matraz en un termostato regulado a 15° C, durante 10 minutos; el enrase de 110 debe estar un centímetro por debajo del nivel del líquido termostático.

Cerrar el matraz con el tapón esmerilado y homogeneizar el destilado invirtiendo 4 ó 5 veces, con suavidad, para evitar la formación de espuma. Filtrar el líquido sobre filtro sin pliegues (diámetro 8 cm). El filtrado ha de ser totalmente limpio. Medir 100 ml. Agregar 5 gotas de solución de fenoltaleína y valorar con solución alcalina 0,1 N.

Simultáneamente realizar un ensayo en blanco sin materia grasa, sustituyendo la saponificación sobre llama libre, por un calentamiento en baño de agua hirviendo durante 15 minutos.

15.4.2. Ácidos volátiles insolubles. Después de la valoración de los ácidos volátiles solubles, lavar el refrigerante, el matraz aforado y la probeta pequeña, tres veces sucesivas, empleando cada vez 15 ml de agua destilada, exenta de carbónico y fría (15° C). Las tres porciones de 15 ml se emplean para lavar, a continuación, tres veces el filtro, llenando éste hasta el borde. El último lavado recogido aparte debe ser neutralizado por una gota de solución alcalina 0,1 N.

Lavar el refrigerante, matraz aforado, probeta y filtro, tres veces sucesivas, empleando en cada operación 15 ml de etanol neutralizado. Se reúnen los líquidos alcohólicos de lavado (unos 45 ml), y se valoran con solución alcalina 0,1 N, utilizando una gota de disolución alcohólica de fenoltaleína.

15.5. Cálculo.

Índice de ácidos volátiles solubles o de Reichert-Meissl.

$$\text{Índice AVS} = \frac{55 N (V - V')}{P}$$

Índice de ácidos volátiles insolubles, o índice Polenska.

$$\text{Índice AVI} = \frac{50 N V''}{P}$$

V = volumen en ml de solución alcalina 0,1 N, utilizados para el ensayo con la materia grasa.

V' = volumen en ml de solución alcalina 0,1 N, utilizados para el ensayo en blanco.

V'' = volumen en ml de solución alcalina 0,1 N, utilizados para valorar los líquidos alcohólicos de lavado.

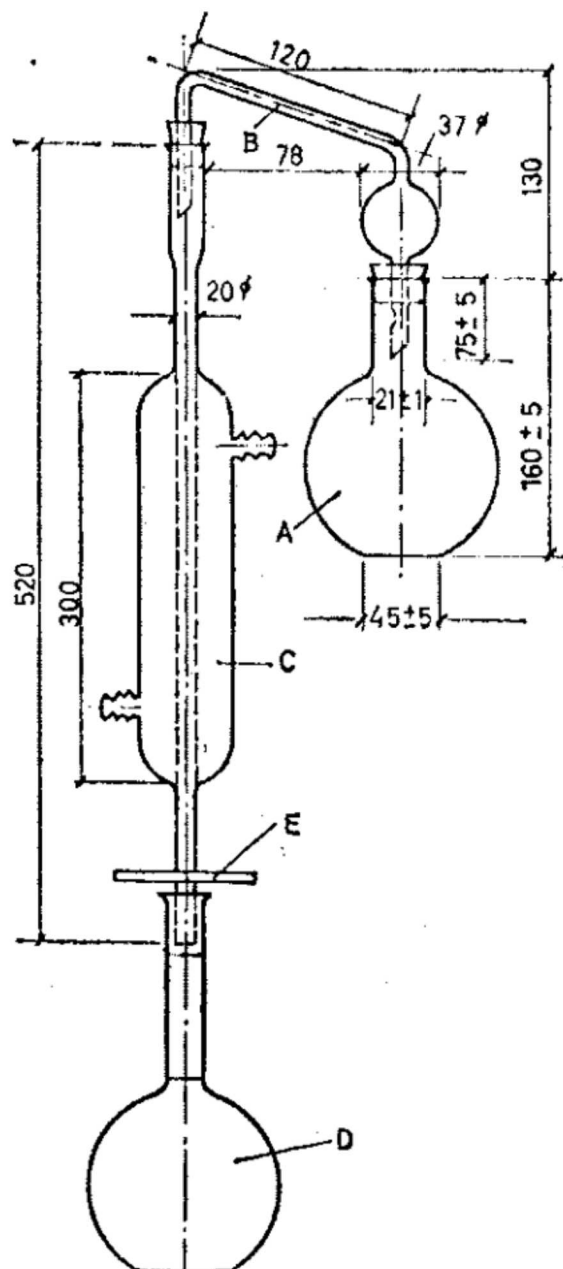


Figura 15.1.

P = peso en g de la muestra ensayada.

N = normalidad exacta de la solución alcalina 0,1 N.

15.8. Observaciones.

Si la cantidad de muestra de que se dispone no permite pesar 5 g, se puede realizar el análisis con una cantidad menor,

siempre que se mantenga por encima de 2,5 g. En estos casos se completarán los 5 g con un aceite que tenga índices de ácidos volátiles solubles e insolubles inferior a 0,5. Se efectuará en los cálculos las correspondientes correcciones.

15.7. Referencias.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps. 1964. II. D.9.
2. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods Cd. 5-40.

16(a). ÍNDICE DE IODO
(Método de Wijs)

16(a).1. Principio.

El índice de iodo de un cuerpo graso es función de su grado de insaturación. Se determina añadiendo a la muestra un exceso de reactivo halogenado, valorando el reactivo que no reacciona. Se expresa convencionalmente por el peso de iodo absorbido por cien partes en peso de la materia grasa.

16(a).2. Material y aparatos.

16(a).2.1. Navecillas de vidrio de 2 a 3 ml de capacidad.

16(a).2.2. Matrazes erlenmeyer de vidrio, de boca ancha, con tapón esmerilado, de aproximadamente 300 ml.

Todo el material debe estar perfectamente limpio y seco.

16(a).3. Reactivos.

16(a).3.1. Solución acuosa de yoduro potásico al 10 por 100 p/v. Esta solución debe estar exenta de iodo y de iodato potásico.

16(a).3.2. Solución acuosa de tiosulfato sódico, 0,1 N.

16(a).3.3. Tetracloruro de carbono puro. Comprobar que está exento de materias oxidables. Agitando 10 ml con 1 ml de solución acuosa saturada de dicromato potásico y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, no debe aparecer coloración verde.

16(a).3.4. Engrudo de almidón.

16(a).3.5. Reactivo de Wijs.

16(a).3.5.1. Con tricloruro de iodo.

Pesar 9 g de tricloruro de iodo ICl_3 en un matraz de vidrio topacio de 1.500 ml; disolver en un litro de una mezcla compuesta de 700 ml de ácido acético y 300 ml de tetracloruro de carbono.

Determinar el contenido en halógeno de la forma siguiente: Tomar 5 ml y agregar 5 ml de la solución acuosa de yoduro potásico y 30 ml de agua. Valorar con solución de tiosulfato sódico, 0,1 N en presencia de engrudo de almidón como indicador.

Agregar al reactivo 10 g de iodo pulverizado, y disolver agitando.

Determinar el contenido en halógeno como anteriormente; debe ser igual a vez y media de la primera determinación. Agregar todavía una pequeña cantidad de iodo, de forma que sobrepase ligeramente el límite de vez y media, por ser necesario que no quede ninguna traza de tricloruro de iodo, cuya presencia provocaría reacciones secundarias.

Dejar decantar después de verter el líquido claro en un matraz o frasco de color topacio. La solución, bien conservada al abrigo de la luz, puede ser utilizada durante varios meses.

16(a).3.5.2. Con monoclóruo de iodo.

Disolver 19 g de monoclóruo de iodo en 1 litro de una mezcla de 700 ml de ácido acético y 300 ml de tetracloruro de carbono. Después de agregar una pequeña cantidad de iodo puro (algunos miligramos), determinar el contenido en halógeno, como se realizó anteriormente, y diluir si es necesario con la mezcla de disolventes hasta que 5 ml de reactivo correspondan aproximadamente a 10 ml de solución de tiosulfato sódico 0,1 N.

16(a).4. Procedimiento.

Según el índice de iodo previsto, la toma de muestra variará de la forma siguiente:

Índice de iodo previsto	Toma de muestra g.
< 5	3,00
5 a 20	1,00
21 a 50	0,80
51 a 100	0,30
101 a 150	0,20
151 a 200	0,15

En una pequeña navicilla de vidrio, pesar exactamente la cantidad necesaria con una aproximación de 1 mg. Introducir la navicilla y su contenido en un erlenmeyer con tapón esmerilado de aproximadamente 300 ml. Agregar 15 ml de tetracloruro de carbono y disolver. Agregar exactamente 25 ml del reactivo. Tapar el matraz, agitar ligeramente y protegerlo de la luz.

Dejar estar 1 hora para grasas cuyo índice sea inferior a 150 y 2 horas para las de índice superior a 150 y los aceites polimerizados u oxidados.

Agregar 20 ml de la solución de yoduro potásico y 150 ml de agua.

Valorar con solución de tiosulfato sódico 0,1 N, con engrudo de almidón como indicador, hasta desaparición justa del color azul después de agitación intensa.

Hacer un ensayo en blanco sin materia grasa en las mismas condiciones.

16(a).5. Cálculo.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 N (V - V')}{P}$$

P = peso en g de la muestra.

V = volumen en ml de la solución de tiosulfato sódico 0,1 N utilizados para el ensayo en blanco.

V' = volumen en ml de solución de tiosulfato sódico 0,1 N utilizados para la materia grasa.

N = normalidad de la solución de tiosulfato sódico utilizada.

16(a).6. Referencias.

1. Z. angew. Chem. 1898. 11, 281.
2. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.013.

16(b). INDICE DE IODO (Método de Hanus)

16(b).1. Principio.

Como 16(a).1.

16(b).2. Material y aparatos.

16(b).2.1. Frasco de boca ancha, de 200 a 220 ml de capacidad, con tapón esmerilado.

16(b).2.2. Buretas graduadas de 0,1 de ml, comprobadas y contrastadas.

16(b).2.3. Buretas o pipetas de 25 ml de salida rápida.

16(b).3. Reactivos.

16(b).3.1. Tetracloruro de carbono, inerte a la solución de Hanus.

16(b).3.2. Solución de yoduro potásico al 10 por 100, exenta de iodo y de iodatos.

16(b).3.3. Solución de tiosulfato sódico 0,1 N.

16(b).3.4. Engrudo de almidón.

16(b).3.5. Reactivo de Hanus: Disolver en un frasco de color amarillo, con tapón esmerilado, 10 g de monobromuro de iodo en 500 ml. de ácido acético cristalizante (98 — 100 por 100), exento de etanol.

16(b).4. Procedimiento.

Trabajar en luz difusa.

En el frasco limpio y seco, pesar de 0,25 a 0,30 g de materia grasa limpia y filtrada sobre papel (tomar una cantidad de grasa tal que, una vez finalizada la reacción, deberá quedar sin absorber una cantidad de iodo igual, por lo menos, al 70 por 100 de la cantidad total de iodo añadida).

Disolver la materia grasa en 10 ml de tetracloruro de carbono. Añadir, mediante bureta o pipeta de salida rápida, 25 mililitros exactos del reactivo de Hanus.

Tapar el frasco, mezclar por agitación suave. Dejar reposar al abrigo de la luz durante una hora, a una temperatura de $20^\circ \pm 5^\circ \text{C}$.

Añadir 20 ml de solución de yoduro potásico, y 100 ml de agua destilada. Mezclar.

Valorar con la solución de tiosulfato sódico 0,1 N (utilizando engrudo de almidón como indicador), agitando constantemente. Añadir el engrudo de almidón poco antes de finalizar la valoración.

Realizar una prueba en blanco en idénticas condiciones.

16(b).5. Cálculo.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{V - V'}{P} \cdot 1,269$$

V = volumen en ml de solución de tiosulfato sódico 0,1 N utilizados en la prueba en blanco.

V' = volumen en ml de solución de tiosulfato sódico 0,1 N utilizados en el ensayo con la muestra.

P = peso en g de la muestra utilizados en la determinación.

16(b).6. Referencias.

1. Ztschr. Untersuch. Nahr. und Genussm. 1901. 4, 913, 20.
2. Consejo Oleícola Internacional, 1967.
3. Instituto de Racionalización del Trabajo. Una Norma Española 55.013.

17. INDICE DE TIOCIANOGENO

17.1. Principio.

El índice de tiocianógeno de una materia grasa es función de su grado de insaturación. En la práctica se determina por la fijación de tiocianógeno, y convencionalmente se expresa por el peso de iodo equivalente al tiocianógeno absorbido por 100 partes en peso de la grasa.

El tiocianógeno (SCN_2) se fija sobre los dobles enlaces como los halógenos. Es menos reactivo que los halógenos y su fijación solo es cuantitativa con el ácido oleico.

Se considera que aproximadamente el (SCN_2) se fija sobre un doble enlace del ácido linoleico y sobre dos dobles enlaces del ácido linolénico.

17.2. Material y aparatos.

17.2.1. Navicillas de vidrio de 2 a 3 ml.

17.2.2. Matrazes de vidrio de boca esmerilada.

17.2.3. Embudo Büchner.

Todo el material debe estar perfectamente lavado y seco.

17.3. Reactivos.

17.3.1. Ácido acético glacial puro. Antes de su empleo calentarlo a ebullición con refrigerante de reflujo, durante 3 horas, con 10 por 100 v/v de anhídrido acético. Destilar sobre anhídrido fosfórico.

17.3.2. Tiocianato de plomo. Disolver 250 g de acetato de plomo, químicamente puro (CH_3COO)₂ Pb. 3 H₂O en 500 ml de agua destilada; disolver 250 g de tiocianato potásico en 500 mililitros de agua destilada, mezclar las dos soluciones, filtrar el tiocianato de plomo precipitado sobre embudo Büchner. Lavar con agua destilada, después con etanol de 95 por 100 v/v, y por último con éter de etilo. Secar el precipitado tan completamente como sea posible, mediante aspiración por vacío; recoger el precipitado en una cápsula de porcelana, y colocar ésta en un desecador con anhídrido fosfórico, durante ocho o diez días. El tiocianato de plomo así obtenido debe presentar color débilmente amarillo blanquecino o verdusco. Si se presenta coloración más intensa, volver a someterlo al mismo tratamiento. Guardando en frasco amarillo-pardo, al abrigo de la luz, puede conservarse hasta dos meses. Si se ha coloreado intensamente no utilizarlo.

17.3.3. Bromo puro, previamente desecado.

17.3.4. Tetracloruro de carbono; agitar dos veces el tetracloruro de carbono empleando cada vez el 5 por 100 v/v de ácido sulfúrico concentrado. Separar el tetracloruro de carbono. Lavar con agua destilada, después con 5 por 100 v/v de una solución acuosa de hidróxido potásico al 50 por 100 p/v. Agitar con hidróxido potásico en pastillas. Destilar sobre anhídrido fosfórico.

17.3.5. Yoduro potásico exento de iodo y iodato.

17.3.6. Solución acuosa de tiosulfato sódico 0,1 N de normalidad conocida.

17.3.7. Solución de tiocianógeno aproximadamente 0,2 N. Poner en suspensión 50 g. de tiocianato de plomo en 500 ml de ácido acético. Disolver, por separado, 5,1 ml de bromo en 100 ml de ácido acético. Verter por pequeñas porciones la solución de bromo en la solución de tiocianato de plomo, agitando vigorosamente después de cada adición hasta decoloración completa. Dejar decantar. Filtrar tan rápidamente como sea posible por embudo Büchner, previamente secado, recogiendo el filtrado en un matraz seco.

Colocar el embudo Büchner sobre un segundo matraz y filtrar de nuevo; el filtrado debe ser limpio e incoloro. Conservarlo en un frasco de vidrio de color amarillo o pardo, de tapón esmerilado, perfectamente seco, y en lugar fresco (temperatura inferior a 20°C). De no observar estas condiciones se altera rápidamente. Antes de su utilización, comprobar que permanece incoloro.

(Continuará.)