

Polimerización térmica de aceite de *Licania arborea*

por

PABLO H. HOPE, SIMÓN DE LEÓN H. y DOLORES TIRADO SEELBACH

Laboratorio de Bioquímica,
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, I.P.N.
México, D. F.

En México tienen ya una gran importancia los aceites secantes como materia prima en la industria de pinturas y barnices y por lo tanto son de mucho interés las semillas oleaginosas que se producen en el país así como los procesos para su mejor aprovechamiento.

Se ha hecho un estudio del aceite de oiticica mexicana o cacahuananche (*Licania arborea* Seem) crudo y polimerizado y se determinaron sus constantes físicas y químicas para precisar las condiciones óptimas de espesamiento, para obtener un aceite de buena calidad para pinturas.

El árbol oiticica (*Licania rigida* Benth, en Brasil, *Licania arborea*, en México y América Central) es una rosácea, que se desarrolla en climas tropicales y subtropicales; en México crece en los estados de Guerrero, Morelos, Michoacán, Oaxaca y Chiapas.

En nuestro país en el año de 1876 Altamirano (1) describió el aceite de "cacahuananci" extraído con bisulfuro de carbono. Salas (18) en 1942 determinó algunas constantes; Gordon y Jamieson (11) en 1943 hacen el primer estudio completo del aceite de cacahuananche. En el mismo año Gardner (10) cristaliza sus ácidos grasos.

El fruto, está constituido por drupas monospermas de forma ovoide, de un color verde oscuro semejante al de la aceituna; en su interior la semilla está formada por una almendra con dos cotiledones grasos de color rosa o rojizo.

El tamaño de los frutos maduros es variable de 0.5 a 2.5 cm de longitud y de 0.5 a 1.4 cm de diámetro, con peso de 1 a 4 g.

Cuando son cosechadas (11) y secadas al aire pesan 0.93 g como promedio. El 45% del fruto seco, es la almendra que contiene 69% de aceite, correspondiente al 31% del fruto total, el cual tiene 3.2% de humedad.

El aceite obtenido de la semilla por presión o extracción por un disolvente, es semisólido, blanco ligeramente amarillento, de bajo punto de fusión (25 a 35°) de aspecto semejante al de la manteca y de olor sui géneris, muy parecido al de la oiticica brasileña y al de Tung; como éstos, se solidifica después de extraerlo y no tiene aplicación como aceite secante en su forma cruda.

Los ácidos grasos del aceite de *Licania arborea* se comparan con los de *Licania rigida* de Brasil y *Aleurites fordii* Hemse, de la madera de China (Tabla I).

TABLA I
CARACTERÍSTICAS DE LOS FRUTOS DE OITICICA EN COMPARACIÓN
CON LOS DE CACAHUANANCHE

Nombre científico Nombre vulgar	" <i>Licania rigida</i> " (10) Oiticica	" <i>Licania arborea</i> " Cacahuananche
Cáscaras	37.6 %	55.9 %
Almendra	62.4 %	44.1 %
Número de semillas en un Kg	294	912
Peso promedio de los frutos pequeños	1.06 g	1.08 a 1.5 g
Peso promedio de los frutos grandes	9.28 g	2.45 g
Peso promedio de los frutos	5.33 g	2.00 g
Dimensiones:		
Longitud	2.5 5.5 cm	1.5 2.0 cm
Diámetro	1.0 2.3 cm	1.0 1.5 cm
Contenido de aceite en la se- milla	64 65 %	60 68 %

El principal componente del aceite de oiticica es el ácido licánico 4-ceto, 9, 11, 13-octa decatrienoico, primer cetoácido aislado por Brown y Farmer en 1935 (7) semejante al ácido eleosteárico 9, 11, 13-octa decatrienoico cuyos tres dobles enlaces etilénicos hacen posible ocho formas isómeras geométricas, de las cuales se conocen dos en la naturaleza, la α y la β .

Predomina la forma α en el aceite de frutos frescos y de reciente extracción, transformándose espontáneamente a la forma de β más estable, cuya transposición es acelerada por la luz, el calor y trazas de yodo o azufre (este cambio es irreversible).

Polimerización térmica de aceites secantes.—Los aceites de "tung" y oiticica, por contener glicéridos de los ácidos eleosteáricos y licánico con dobles enlaces conjugados se polimerizan por medio de una reacción de tipo Diels Alder (4) para formar derivados del ciclohexano en lugar del ciclobutano. Los aceites de linaza y de perilla, al contener glicéridos de los ácidos linoleico y linolénico sin dobles ligaduras conjugadas, requieren un mayor tiempo para su polimerización, la cual se efectúa primero a través de un acomodamiento a

compuestos conjugados, los cuales a su vez se polimerizan en forma usual. Algunos ácidos grasos libres también son formados al mismo tiempo del acomodamiento o rearrreglo.

En el mecanismo de la polimerización a derivados del ciclohexano, el oxígeno o los peróxidos formados por adición a los dobles enlaces, funcionan simplemente como catalizadores de la misma manera que actúan en la polimerización del butadieno.

En los aceites de "tung" y oiticica la polimerización es tan rápida que son espesados a temperaturas inferiores a 232° de 2 a 5 h.

El aceite de oiticica calentado en recipiente abierto necesita un tiempo mayor para alcanzar la misma viscosidad que el aceite de "tung" en condiciones análogas.

Machado (15) explica la gelificación del aceite de oiticica cuando se calienta a 250°; de la pirogenación del ácido licánico resultan cetoácidos, los cuales pierden CO₂ y forman cetonas; por mayor calentamiento pierden agua y son transformados en hidrocarburos no saturados dando productos transparentes, semejantes al hule, insolubles en los disolventes orgánicos comunes.

MATERIAL Y MÉTODOS

Materia prima.

El aceite fue obtenido de semillas de cacahuananche procedentes del estado de Guerrero por extracción con éter etílico (p.eb. 30 a 40°) de los frutos secos, sin cáscara y triturados.

La extracción se efectúa en escala de laboratorio en un soxhlet de 3 l con capacidad para 1.5 Kg de semilla (tiempo de extracción 15 h) el sistema se calentó en baño de agua a una temperatura no mayor de 55°; el disolvente se recupera por destilación y las últimas fracciones se eliminan al vacío a 30° para evitar sobrecalentamiento.

El aceite se guarda en frascos de color ámbar para evitar descomposición por la luz y con vacío para preservarlo de la oxidación.

Métodos para efectuar los espesamientos.

Los espesamientos se hicieron en vasos de 600 ml con muestras de 200 g que se calientan en un baño de arena.

Con el fin de tratar el aceite para la polimerización en recipiente cerrado en escala de laboratorio se utilizó el aparato de la figura 1 que consta de las siguientes partes:

- 1.—Matraz pyrex de 1000 ml de tres bocas.
- 2.—Termómetro de 0 a 350°.
- 3.—Condensador para reflujo de 75 cm de longitud.
- 4.—Tubo de vidrio para salida de las muestras.
- 5.—Matraz para recipiente de muestras.

En las experiencias que se efectúan en recipiente cerrado, el aceite fue tratado de acuerdo con las siguientes condiciones:

- 1.—Atmósfera de anhídrido carbónico y presión reducida de 2 a 5 mm.
- 2.—Vacio, presión reducida de 2 a 5 mm.

Método de análisis.

1. Densidad a 20°/20° (6).—Se usa un picnómetro de 1 ml de capacidad para muestras de poca viscosidad; para las de gran viscosidad un picnómetro de boca ancha de 25 ml. Para las muestras sólidas se utilizó el método de la balanza hidrostática (21).

2. Punto de fusión, método del capilar (21).—Se emplea un baño de vaselina.

3. Índice de refracción.—Se utilizó el refractómetro de Abbé. Las determinaciones se hicieron a 20°.

4. Viscosidad a 25°.—Se usó el viscosímetro de Gardner Holdt (10) consta de dos series de tubos de vidrio de fondo plano de 10 cm de longitud y 1 cm de diámetro, llenos de líquido incoloro de diferentes viscosidades con una cámara de aire de 1 cm de longitud, perfectamente cerrados, lacrados y marcados en su parte inferior con letras correspondientes a diferentes viscosidades de 0.5 a 5.5 poises (20 tubos).

La serie para aceites pesados y polimerizados de U a Z-6, corresponde a viscosidades de 8.2 a 148 poises (12 tubos).

Tiene el viscosímetro tubos iguales a los de la serie, para llenarse con las muestras a las que se les determina la viscosidad por comparación con los de la serie tipo. La viscosidad será igual a la del tipo en que la burbuja de aire formada recorre la longitud del tubo en el mismo tiempo.

5.—Índice de calor de Browne (13) o tiempo de gelificación.—En un vaso de 600 ml con vaselina sólida hasta la mitad, se coloca una tapa perforada para sostener tres tubos de ensayo y un termómetro a una distancia de 1.5 cm del fondo, y un agitador para regular la temperatura del baño.

En cada tubo se colocan 5 ml de aceite y se cierra con tapones perforados para permitir la entrada de un agitador que llegue hasta el fondo y se mueva fácilmente de abajo hacia arriba

Se calienta el baño a 293° y se sumergen los tubos; se regula la temperatura a 282°. Se levanta el agitador de los tubos después de 9 min (3 min para aceites polimerizados), cada 45 seg y se anota el tiempo, en minutos y segundos, necesario para que el aceite pase del estado líquido al sólido, el cual es el índice de Browne.

6.—Índice de acidez (6).—En 25 ml de benceno neutro se disuelven de 2 a 5 g de muestra, se agrega poco a poco y agitando un volumen igual de alcohol neutralizado con NaOH 0.1N a la fenoltaleína hasta un ligero color rosa. Se titula con solución de NaOH 0.1 N, al mismo color rosa que tenía el alcohol neutro. Se denomina índice de acidez a los miligramos de KOH que neutraliza 1 g de muestra. Se expresa también como acidez libre en por ciento de ácido oleico.

7.—Índice de saponificación (6).—Se calienta a reflujo durante 1 h de 1 a 2 g de muestra con 25 ml de solución alcohólica de KOH 0.5 N. Se hace una prueba testigo en las mismas condiciones para cada serie de determinaciones. Al final se titula con solución de HCl 0.5 N usando fenoltaleína como indicador.

8.—Materia insaponificable (22).—Se emplearon 5 g de muestra que se saponifican. Se disuelven los jabones en agua y se agitan en un embudo de separación con éter etílico (p.e.

30-40°). Se separa la solución etérea y se evapora, dejando como residuo la materia insaponificable.

9.—Índice de yodo. Método de Hanus (2).—Se disuelven muestras de 0.15 a 0.20 g de aceite en 20 ml de cloroformo, se añaden 25 ml de solución de IBr 0.2 N y se deja en reposo durante 30 min en la obscuridad a temperatura de laboratorio.

Al cabo de este tiempo se agregan 10 ml de una solución de KI al 10% y se titula con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N.

10.—Índice de yodo. Método de Wijs rápido (3, 17).—Como en el método de Hanus, las muestras se disuelven en la misma cantidad de cloroformo y se añaden 25 ml de una solución de ICl 0.2 N y 10 ml de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 2.5% en ácido acético, como catalizador, que disminuye el tiempo de reacción a 5 min. Se agrega 15 ml de solución de KI al 10% y se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N.

11.—Índice de yodo. Método de Woburn (16).—Se disuelve en un matraz de 0.10 a 0.16 g de muestra en 10 ml de cloroformo. Se pone en un baño de hielo y se agita durante 3 min. Se añaden 25 ml de solución IBr 0.4 N y se deja en reposo durante 3 h a 0° en la obscuridad. Se añaden 20 ml de solución de KI al 15% y se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 N.

En los tres métodos de absorción de yodo se hacen pruebas testigo en las mismas condiciones y se emplea almidón como indicador.

12.—Índice de tiocianógeno (3).—Se disuelven de 0.23 a 0.28 g de muestras perfectamente secas en 25 ml de solución de $(\text{SCN})_2$ 0.2 N, en ácido acético glacial y anhidro, se agita y deja en la obscuridad durante 24 h a temperatura de 18 a 21°.

Se añaden 1.5 g de KI molido y seco, se agita y titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N empleando almidón como indicador.

Esta determinación debe hacerse en completa falta de humedad. El tiocianato de plomo que se emplea para preparar el reactivo debe guardarse en un frasco ámbar tapado con papel filtro, en desecador de vacío sobre pentóxido de fósforo. La sal es de color blanco-amarillento.

Para deshidratar (5) el ácido, se le agrega a cada litro 50 ml de anhídrido acético, se calienta a reflujo durante 3 h, se destila a una temperatura de 112° y se guarda en frasco seco bien tapado para preparar el reactivo.

13.—Índice de dieno.—Método de Ellis-Jones (8).—Se disuelven muestras de 1 a 3 g en 25 ml de solución 0.5 N de anhídrido maleico (purificado por destilación p. eb. 189°) en tolueno; se calienta a reflujo durante 3 h en baño de aceite a 120°. Los refrigerantes y matraces se lavan varias veces con porciones de agua y éter, las cuales se pasan junto con el contenido de los matraces a embudos de separación. Para extraer todo el ácido maleico formado se titula con solución de NaOH 0.5 N empleando fenoltaleína como indicador. Se hacen dos pruebas testigo para cada serie de determinaciones.

14.—Índice de carbonilo (14).—Se hacen reaccionar durante 24 h, a temperatura de laboratorio, 1 a 3 g de muestra con 25 ml de reactivo de clorhidrato de hidroxilamina en alcohol (9) ajustado a un pH de 4.6 (14, 19). Al final se titula potenciométricamente el HCl liberado del reactivo con solución de NaOH 0.5 N hasta pH de 4.6. En este método no es necesario hacer prueba testigo.

15.—Índice de peróxido (6).—Se disuelven en tubos de ensayo muestras de 0.09 a 0.10 g en 20 ml de una mezcla a partes iguales de ácido acético glacial y cloroformo, se agrega 1 g de yoduro de potasio en polvo y se pasa una corriente de anhídrido carbónico a través del disolvente, con el fin de tener una atmósfera inerte.

Se calienta el contenido del tubo rápidamente a ebullición en baño de vapor durante 30 seg.

se pasa el contenido de los tubos a matraces con 20 ml de solución de KI al 5%, se lava el tubo 2 veces con 25 ml de agua destilada y titula con solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.002 N empleando como indicador almidón. Se hace una prueba testigo que no debe consumir más de 0.1 ml de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tanto el ácido acético como el cloroformo no deben tener materia oxidable.

PARTE EXPERIMENTAL

En la Tabla I se indican los resultados de las características de las semillas de cacahuananche procedentes del estado de Guerrero comparando los datos con los de *Licania rigida*.

Las características del aceite de cacahuananche crudo extraído con éter etílico en un soxhlet están indicadas en la Tabla II.

TABLA II
DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE DE
CACAHUANANCHE CRUDO

Densidad 20°/20°	0.9572
Indice de refracción a 20°	1.5178
Punto de fusión	30 a 35°
Viscosidad a 25°	3 poises
Viscosímetro de Gardner	L
Tiempo de calor de Browne	11 a 12 min
Acidez libre en % de ácido oleico	0.4 a 0.5
Indice de acidez	0.8 a 0.9
Indice de saponificación	186
Materia insaponificable en %	0.5 a 0.8
Indice de yodo Hanus (30 min)	135
Indice de yodo Wijs rápido (5 min)	157
Indice de yodo Woburn (3 h)	203
Indice de tiocianógeno	94
Indice de dieno	58 a 60.1
Indice de carbonilo	85
Indice de peróxido	60 ml o'— 0.960 mg de O_2 /g

Polimerización por medio del calor del aceite de oiticica mexicana (Licania arborea).

Se hizo un estudio de la polimerización del aceite de la oiticica mexicana por la acción del calor o en presencia de catalizadores a temperaturas de 100 a 280° durante tiempo va-

riable en recipientes abiertos o cerrados, en atmósfera de CO_2 y presión baja, o con presión reducida de 2 a 5 mm de mercurio.

El sistema de calentamiento puede ser directo o con baño de aceite, arena o aire.

Cada experiencia se lleva a cabo con 250 g de aceite fundido a 30° para facilitar su manejo y que ocupe un tercio del volumen del recipiente de calentamiento, ya que mayor cantidad puede derramarse por la formación de espuma al principio del calentamiento.

Con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de espesamiento se toman muestras durante el proceso a diferentes tiempos y temperaturas, en las que se determinan sus constantes físicas y químicas: densidad, viscosidad, tiempo de calor de Browne, índices de refracción, yodo, saponificación y en algunas el de dieno.

1.—Polimerización en recipientes abiertos.

Aceite polimerizado en recipiente abierto a temperatura de 260° calentado directamente.

La temperatura óptima en este espesamiento es de 200° y se alcanza en 70 min, con un aumento de tiempo y temperatura (10 min a 260°) el aceite pasa a un gel, de color obscuro, opaco, Tabla III.

En este proceso es indispensable la agitación mecánica para impedir sobrecalentamiento.

En la Tabla IV se indican las constantes del aceite polimerizado en recipiente abierto a la temperatura de 250° calentado con baño de aceite.

El obscurecimiento en este caso es menor que el anterior y la temperatura se puede mantener en el grado de espesamiento deseado, siendo la gelificación menos rápida.

En este espesamiento la formación de espuma abundante y el desprendimiento de gases es notorio.

2.—Polimerización en recipiente cerrado, vacío de 2 a 5 mm y CO_2 .

Los espesamientos del aceite en recipiente cerrado se efectúan en el aparato descrito en la figura 1.

Se pone en el matraz 250 g de aceite y se hace el vacío al sistema (5 cm de Hg) y se empieza a calentar; al cabo de 10 a 20 min la temperatura en el matraz de polimerización es de 100 a 120° , los gases desprendidos empiezan a ser condensados, después se aumenta el vacío a 2 mm de mercurio sin peligro de formación de espuma. Este vacío es mantenido durante todo el proceso. Las llaves *a, b, c, e*, y *e'* se mantienen cerradas durante el calentamiento hasta que las muestras son tomadas; entonces la llave *d* se cierra, *c* se abre, *f* se mantiene abierta, *a* se abre poco a poco y el aceite espeso es recogido en el tubo para muestra 6. Una vez lleno, la llave *a* se cierra y después la *c*, la *d* se abre y *e* también lentamente para que se pierda el vacío en el matraz, se abre *b* para que escurra el aceite del tubo de salida; el tubo de la muestra se saca y tapa perfectamente. Se pone otro tubo para la muestra siguiente, se tapa el matraz, *b, e* y *d* se cierran y *e* se abre para que haga el vacío en todo el sistema; se cierra *e* se abre *d* y se sigue el proceso; esto se repite cada vez que se toma una nueva muestra, anotando los tiempos y temperaturas para cada una de ellas.

En el caso de que el espesamiento se efectúe en vacío y atmósfera inerte de CO_2 , se conecta en *b* un matraz conteniendo hielo seco, *f* se mantiene cerrada durante el calentamiento, se abre *a* y el paso del CO_2 es regulado por *b*.

Para tomar las muestras se cierra *b, a* y *d*, se abren *c, f* y lentamente *a*, se toma la muestra y se sigue la técnica anotada en el caso anterior.

TABLA III
CONSTANTES DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE ABIERTO
ACEITE CALENTADO A FUEGO DIRECTO

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	20	120	0.9620	1.5168	3	L	12		0.2	200	120	24 h totalmente
2	40	140	0.9660	1.5164	4	P	12		0.2	198	111	24 h
3	60	170	0.9800	1.5149	22.7	Z	9		0.2	200	105	36 h „
4	70	200	0.9828	1.5140	27	Z-1	8		0.3	200	92	90 días parcialmente
5	80	250	0.9860	---	gel.	—	—		—	198	77	48 h gelifica

TABLA IV
ACEITE CALENTADO CON BAÑO DE ACEITE MINERAL

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	25	210	0.9780	1.5162	12.9	X	10	—	0.2	197	125	36 h totalmente
2	55	230	0.9800	1.5149	27	Z-1	9	—	0.4	197	129	48 h ligeramente
3	60	250	0.9850	1.5142	148	Z-6	6	50	0.4	196	121	90 días líquido permanente
4	75	250	0.9854	—	gel.	—	—	—	0.4	170	105	— gelifica después de 10 min

TABLA V
CONSTANTES DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO
CALENTADO EN BAÑO DE ACEITE MINERAL

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez o/° de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	20	140	0.9575	1.5178	3.40	N	12		0.4	186	156	24 h totalmente
2	60	140	0.9578	1.5178	4	P	12		0.4	186	140	24 h
3	70	170	0.9580	1.5176	4.35	Q	12		0.4	186	135	36 h „
4	120	180	0.9688	1.5175	4.7	R	11		0.4	188	122	48 h parcialmente
5	135	180	0.9750	1.5174	7.84	V	10		0.4	188	120	84 h „
6	180	200	0.9850	1.5143	17.6	Y	8	30	0.4	188	116	90 días ligeramente
7	230	230	0.9890	1.5093	148	Z-6	6	20	0.4	188	107	90 días líquido permanente

TABLA VI
ACEITE CALENTADO EN BAÑO DE ARENA

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez o/° de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	30	230	0.9580	1.5128	88	Y	8	20	0.4	194	130	24 h parcialmente
2	70	250	0.9588	1.5120	148	Z-6	7	20	0.4	200	114	30 días líquido permanente
3	75	280	0.9670	—	gel.	—	—	—	—	197	48	— gelifica después de 10 min

TABLA VII
CONSTANTES DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO
ACEITE CALENTADO CON BAÑO DE AIRE

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleido	Saponificación	Yodo Wijs	Indice de dieno	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg					
1	15	150	0.9775	1.5195	3.20	M	15	—	0.3	191	141	70.3	24 h totalmente
2	30	170	0.9776	1.5190	3.40	N	14	45	0.3	191	142	62.14	24 h
3	50	190	0.9787	1.5185	4.00	P	14	40	0.1	191	140	62.17	36 h „
4	55	210	0.9875	1.5180	5.00	S	14	40	0.1	187	134	64.54	48 h parcialmente
5	60	220	0.9880	1.5178	8.84	V	12	30	0.1	191	134	51.44	48 h „
6	75	235	0.9910	1.5160	17.6	Y	10	35	0.1	188	130	52.57	84 h ligeramente
7	90	250	0.9915	1.5130	22.7	Z	9	25	0.1	191	127	42.19	60 días líquido permanente
8	105	250	0.9917	1.5120	36.2	Z-2	9	00	0.1	191	120	33.48	60 días líquido permanente

TABLA VIII
CONSTANTES DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO
ACEITE CALENTADO CON BAÑO DE AIRE

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	10	100	0.9600	1.5189	3	L	11		0.1	183	153	24 h totalmente
2	15	160	0.9616	1.5189	3	L	9		0.2	181	153	24 h parcialmente
3	25	170	0.9753	1.5180	22.7	Z	8		0.2	192	145	48 h
4	30	170	0.9573	1.5175	27	Z-1	7		0.5	182	142	72 h
5	50	170	0.9885	1.5120	46.3	Z-3	6		0.6	182	123	56 h

TABLA IX
CONSTANTE DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO*

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez o/o de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	35	220	0.9780	1.5149	8.2	U	7	3	0.1	188	135	24 h ligeramente
2	40	230	0.9870	1.5146	27	Z-1	6	—	0.1	182	127	48 h liquido permanente
3	70	235	0.9880	1.5141	148	Z-6	5	—	0.1	140	—	— liquido permanente

* Se empleó catalizador 0.05% de óxido de cobalto.

TABLA X*

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez o/o de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	10	160	0.9620	1.5161	3.40	N	12	—	0.2	200	140	24 h totalmente
2	15	170	0.9828	1.5160	12.9	X	11	10	0.5	217	124	24 h parcialmente
3	40	180	0.9881	1.5146	46.3	Z-3	10	—	0.5	214	98	36 h ligeramente
4	65	180	—	—	gel.	—	—	—	—	—	—	— gelifica inmediateamente

* Se empleó 0.5% de óxido de zinc como catalizador.

TABLA XI

No. de muestra	Tiempo en min.	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	45	230	0.9890	1.5149	22.7	Z	9		0.1	195	138	48 h ligeramente
2	60	230	0.9982	1.5144	27	Z-1	7		0.5	194	130	— liquido permanente

TABLA XII

CONSTANTES DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO*

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	40	230	0.9780	1.5139	36.2	Z-2	6	00	0.6	194	119	96 h ligeramente
2	65	230	0.9874	1.5123	148	Z-6	4	15	0.5	189	101	— liquido permanente

* Se utilizó 0.005% de naftenato de níquel agregado al final de la polimerización.

TABLA XIII

No. de muestra	Tiempo en min	Temp. en °	Densidad 20°/20°	Refrac. a 20°	Viscosidad		Calor de Browne		Acidez % de oleico	Saponificación	Yodo Wijs	Tiempo de solidificación a su forma original
					Poises	Gardner	min	seg				
1	45	230	0.9772	1.5123	63.4	Z-4	8	30	0.5	192	117	— liquido permanente
2	60	230	0.9800	1.5150	98.5	Z-5	8	20	0.7	189	100	—

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los cambios en las propiedades físicas y químicas del aceite durante la polimerización son notorios, al pasar de un estado semisólido a un líquido permanente.

La semejanza de las constantes de aceite de Cacahuananche con los aceites de oiticica del Brasil y el de madera de China o Tung se pueden ver en la Tabla XIV.

TABLA XIV
COMPARACIÓN DE LAS CONSTANTES DE LOS ACEITES CRUDOS DE TUNG,
OITICICA Y CACAHUANANCHE

Nombre científico Nombre vulgar	"Aleurites fordii" (4) Tung	"Licania rigida" (4) Oiticica	"Licania arborea" (11) Cacahuananche	"Licania arborea" Cacahuananche
Densidad a 20°/20°	0.9400-0.9430	0.9700-0.9780		0.9572-0.9700
Indice de refracción 25°	1.5165-1.5200	1.5000-1.5200	1.5163	1.5178
Indice de acidez máximo	8	---	0.8	0.8
Indice de saponificación	180-190	186-193	187	186-195
Materia insaponificable en % máximo	0.75	1	0.5	0.5
Indice de yodo Wijs min	163	140-180	153 (1 h)	157 (17)
Prueba de calor de Browne, en min, máximo	12	17	15.5	12
Indice de dieno Ellis-Jones (8)	67-17	---	60.9	60.1
Indice de carbonilo	---	---	121 (11)	85 (9)

Al igual que éstos no es aprovechable en su forma cruda, ni en transformación espontánea a la configuración β sólida; es fácilmente oxidable por tener como ellos en su constitución glicéridos del ácido licánico o del ácido eleostearico con tres dobles ligaduras conjugadas.

El aceite durante el espesamiento se transforma rápidamente de una manera semejante, con formación de espuma, a masas gelatinosas transparentes e insolubles.

El tiempo necesario para alcanzar viscosidades satisfactorias es de 1 a 3 h de 230 a 250° a diferencia del requerido para los aceites comunes que se calientan de 10 a 24 h a temperaturas semejantes.

Cambios en las propiedades físicas.

En los aceites calentados su color aumenta ligeramente al polimerizarse al vacío; en los espesados en recipientes abiertos, toman un color ámbar.

Se observó que si el aceite se calienta a temperaturas mayores de 250° en recipiente abierto y 280° en recipiente cerrado, se gelifica.

En general los catalizadores metálicos en forma de óxido obscurecen aún más a los aceites; esto es más marcado en los de plomo y manganeso; los naftenatos metálicos tienen un efecto menor por ser más solubles.

En los espesamientos con vacío y atmósfera de anhídrido carbónico no se vio ningún efecto al pasar el gas inerte para evitar oxidaciones.

La densidad del aceite durante la polimerización aumenta, como se puede observar en las gráficas 1, 2 y 3 siendo mayor a los tiempos y temperaturas cercanos al óptimo de espesamiento, en que el aceite es líquido permanente. En general, los datos de las muestras sólidas no son satisfactorios por la forma irregular y pegajosa de los geles, causando errores en la determinación de la densidad por la balanza hidrostática.

Los espesamientos que se efectuaron usando baño de arena no se consideraron satisfactorios por formarse rápidamente un gel, debido a que el calentamiento no es uniforme y no se puede mantener constante la temperatura.

El aumento de la densidad en el caso de emplear sales secantes durante el espesamiento es semejante al del aceite solo.

El índice de refracción, gráficas 1, 2 y 3 disminuye durante la polimerización debido a una pérdida de dobles ligaduras conjugadas, que son las que por resonancia dan un índice de refracción mayor y disminuye al perderse éstas por la unión de los ácidos grasos del glicérido para formar macromoléculas de mayor peso específico y menor densidad óptica.

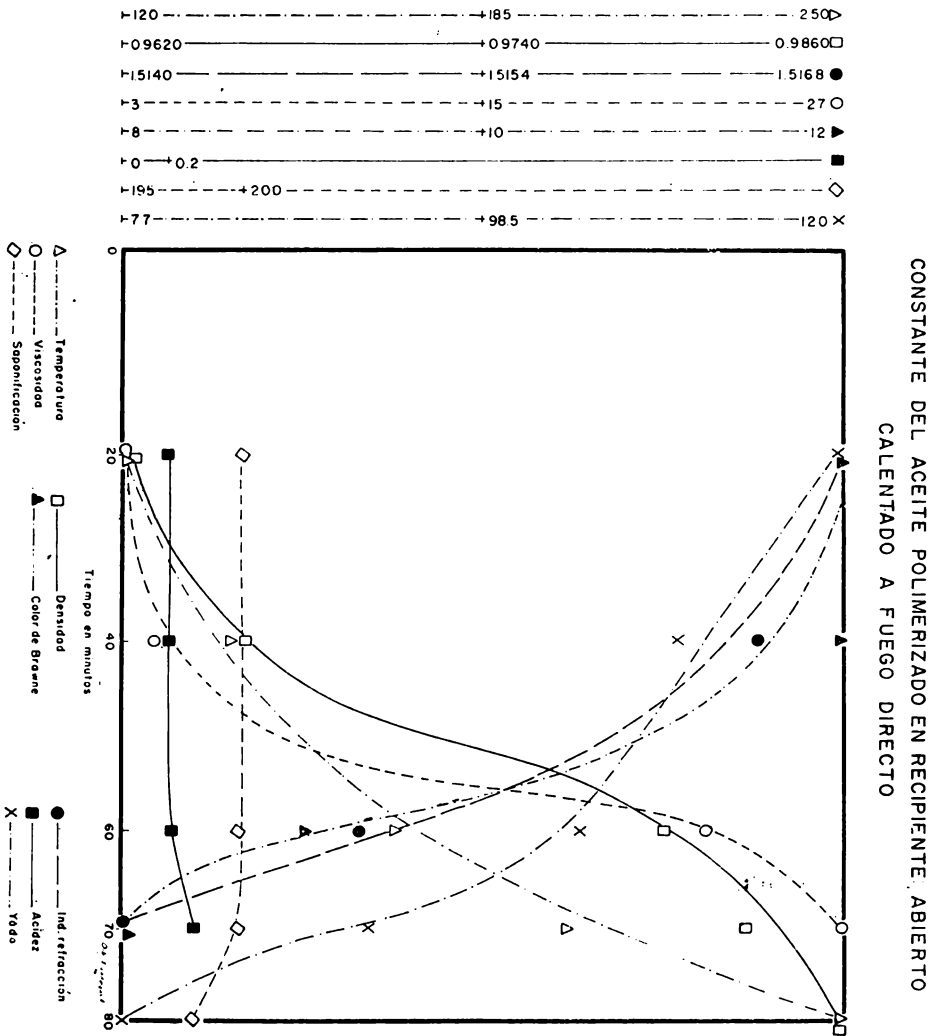
La viscosidad aumenta durante el tratamiento del aceite de 3 poises, "L", hasta 48 poises, "Z-6", gráfica 2a.; el aumento es mayor en la fase cercana a la temperatura óptima de espesamiento, en aceites oxidados o parcialmente polimerizados. En los tratados en recipiente abierto el aumento en la viscosidad es más rápido y menos regulable.

Los aceites en general se pueden espesar a diferentes viscosidades según el uso a que sean destinados. Esta determinación se utiliza para relacionarla con el grado de polimerización de un aceite haciendo la lectura en poises absolutos a 25° en la escala de Gardner Holdt por ser la más empleada en aceites para pintura.

Cambios en las propiedades químicas durante el espesamiento por calor.— El índice de acidez es de importancia en los aceites secantes pues una acidez

superior a 10 puede producir precipitación de los pigmentos metálicos de las pinturas y formar películas poco durables.

En general en el aceite de cacahuanache, al igual que en los de oiticica y de tung, la acidez no aumenta ni aun en los tratamientos en recipiente abierto; en los espesamientos al vacío y en atmósfera de anhídrido carbónico se mantiene constante y aun puede disminuir.

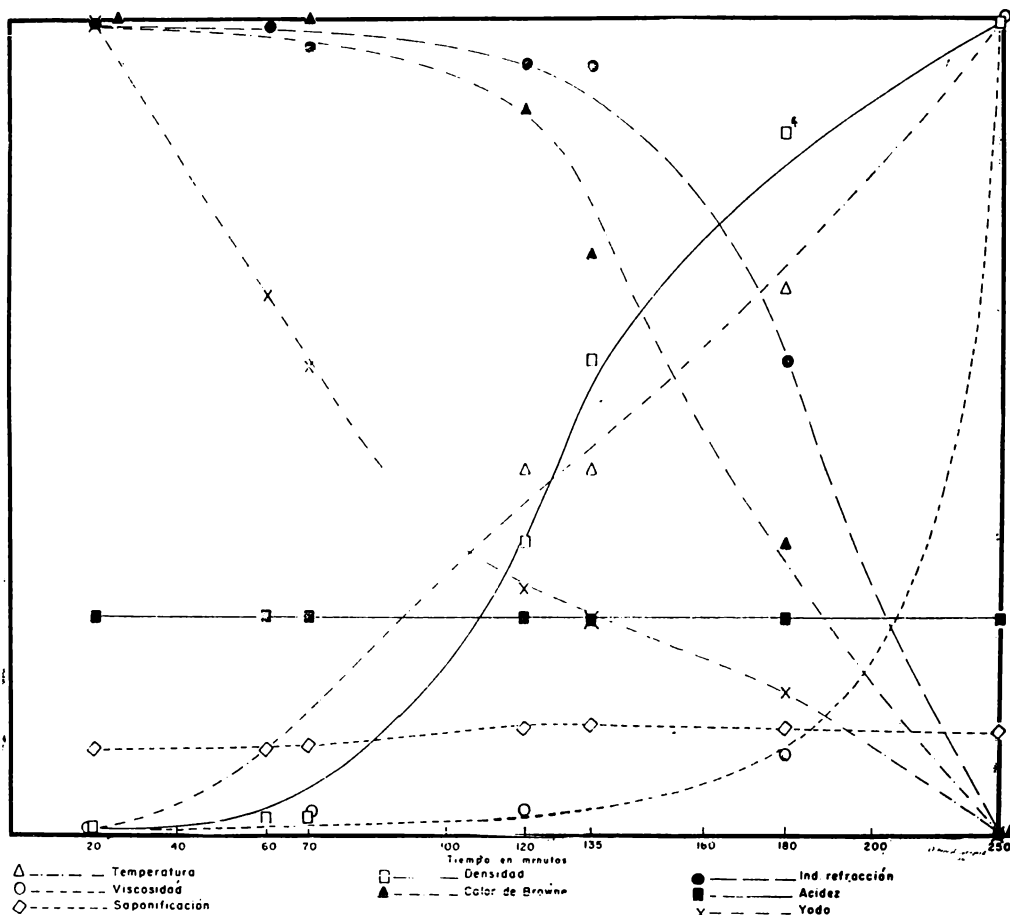


El índice de saponificación en estos aceites no tiene un gran valor significativo, pues en general los datos no varían de acuerdo con las otras constantes y estas variaciones son irregulares. La materia insaponificable aumenta ligeramente en las muestras más polimerizadas.

El índice de yodo, gráficas 1, 2 y 3 disminuye durante la polimerización.

Es preferible hacer un método fácil y breve y la determinación siguiendo el método de Wijs rápido porque éste da los valores más constantes en las

CONSTANTE DE ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO
CALENTADO EN BAÑO DE ACEITE MINERAL.

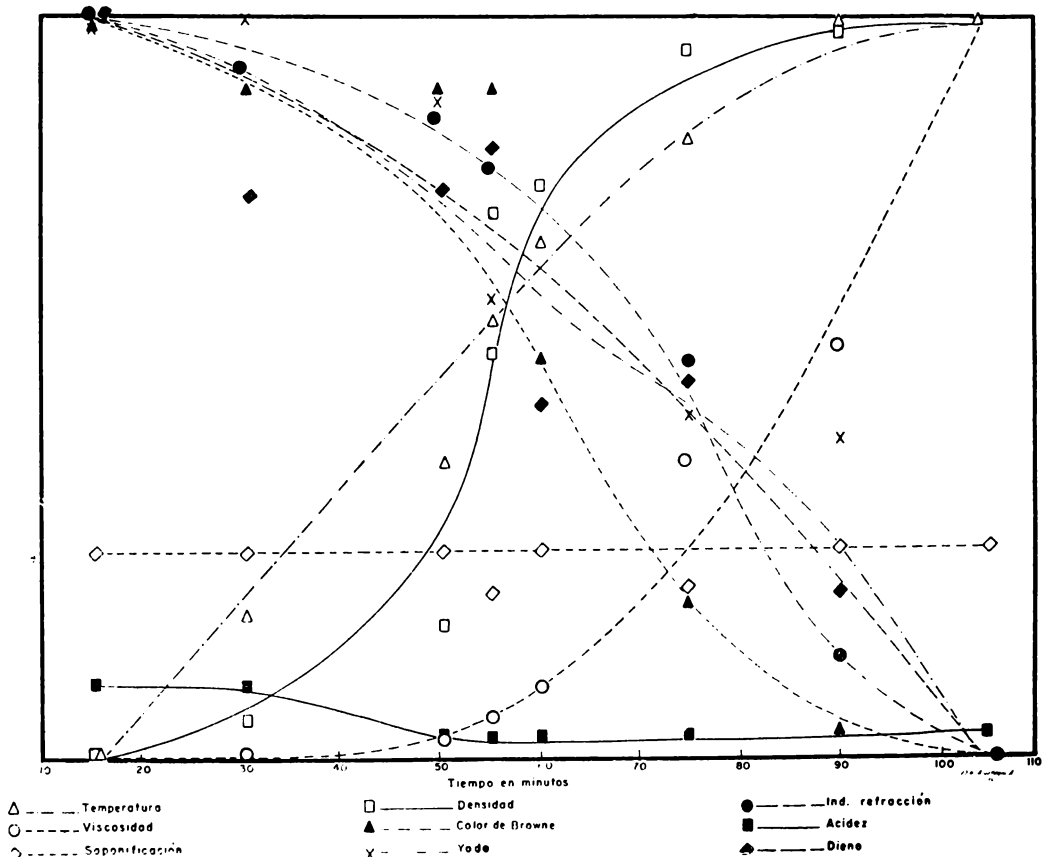


140	185	230
0.9575	0.9732	0.9890
150.93	15135	1.5178
3.4	75.7	148
6.2	9.1	12
0	0.4	
185	188	
107	131.5	15.5

condiciones de tiempo, temperatura y exceso de reactivo, empleando el acetato mercúrico como catalizador. Este método da buenos resultados para determinar índices de yodo parciales en aceites con dobles ligaduras conjugadas (17).

Al espesar el material crudo disminuye su índice de dieno, sin llegar a cero aun en las muestras muy viscosas.

CONSTANTE DEL ACEITE POLIMERIZADO EN RECIPIENTE CERRADO
CALENTADO CON BAÑO DE AIRE.



+150	+200	250 ▷
+0.9757	+0.9837	0.9917 □
+1.5120	+1.5157	1.5195 ●
+3.20	+19.70	-36.20 ○
+9	+12	-15 ▶
+0	+0.3	■
+150	+191	◇
+120	+131	-142 ×
+33.48	+51.89	-70.3 ◆

De los espesamientos efectuados se puede concluir que la temperatura más adecuada es de 235° para el calentamiento del aceite, durante media hora a una

hora y media como máximo, para alcanzar una calidad semejante al aceite de oiticica del Brasil "Ciccil", que es un aceite de tipo comercial (12).

Si el aceite se calienta a temperaturas inferiores de 200° puede también gelificar cuando la duración del calentamiento es de más de 3 horas; las muestras tomadas en el punto cercano a la gelificación después de algún tiempo, son turbias y sedimentan partículas sólidas.

Las películas que forma el aceite al empezar a calentarse son irregulares por depositar partículas sólidas o grumos de aceite crudo; antes de llegar a su temperatura óptima de espesado, son opacas y algo rugosas; por este motivo en los últimos espesamientos únicamente se tomaron muestras cuando el aceite se mantiene siempre líquido.

La adición de catalizadores en forma de óxidos metálicos durante el proceso no se consideró satisfactoria por oscurecer el aceite. En el espesamiento con naftenato de níquel agregado al final del tratamiento el oscurecimiento es menor; por tal motivo es mejor usar los catalizadores en forma de sales solubles de los ácidos oleico, linoleico y nafténicos, y es preferible añadirlos después de haber polimerizado el aceite.

De acuerdo con los resultados indicados en la Tabla XV, se puede considerar la sustancia obtenida por calentamiento del aceite de la oiticica mexicana (*Licania arborea*) como un buen producto para la manufactura de pinturas y barnices comparable al aceite espesado de oiticica del Brasil.

En los aceites calentados las constantes más significativas son la densidad, viscosidad, índice de refracción y tiempo de gelificación o calor de Browne (20).

TABLA XV
COMPARACIÓN DE ACEITES ESPESADOS

Determinación	Aceite de oiticica (12)	Aceite de cacahuananche
Viscosidad a 25° Gardner Holdt	W a Y 12 máx	Z a Z ₆ —
Color (Gardner)		
Tiempo de gelific. en (min)	15 máx	11 máx
Densidad 20°/20°	0.9770-0.9880	0.9842-0.9900
Índice de acidez	6.0 máx	6.0
Índice de saponificación	186-193	191
Insaponificable	1.5 %	1.3 %

La disminución en la reactividad de los ácidos grasos que constituyen los glicéridos del aceite es evidente por la disminución, de los índices de yodo y dieno.

RESUMEN

El aceite de cacahuananche, grasa semisólida obtenida de las semillas de *Licania arborea* Seem, tiene índice de yodo muy elevado, 203 por el método de Woburn, y constituye uno de los mejores aceites secantes. Para utilizarlo en la industria es necesario polimerizarlo, ya que dejado al aire se solidifica espontáneamente, pasando a formar la configuración β sólida que no tiene aplicación industrial. Es también fácilmente oxidable por tener en su constitución glicéridos del ácido licánico con 3 dobles ligaduras conjugadas.

Para polimerizar el aceite se trataron diversas porciones suyas en recipientes abiertos con calentamiento a fuego directo o con baño de aceite mineral, y en recipiente cerrado al vacío con calentamiento en baño de arena, de aire y de aceite.

El aceite calentado en forma satisfactoria se transforma en una masa líquida viscosa transparente. Si el calentamiento no es adecuado pasa el aceite, con formación de espuma, a una masa gelatinosa transparente.

Las mejores condiciones para polimerizar el aceite consisten en calentarlo a 230° de 1 a 3 h en baño de aceite, a una presión reducida de 2 a 5 mm.

Calentado a temperatura de 250° en recipiente abierto y de 280° en recipiente cerrado, al vacío, se gelifica.

El color que toma el aceite calentado en recipientes abiertos es ámbar y en recipiente cerrado amarillo claro.

Si se agregan catalizadores metálicos en forma de óxidos, oscurecen a los aceites especialmente los de plomo y manganeso. Los naftenatos metálicos tienen un efecto menor por ser más solubles.

La viscosidad aumenta considerablemente desde 3 hasta 148 poises y el índice de Yodo, Wijs, disminuye de 157 a 105.

SUMMARY

Cacahuananche oil is a semisolid grease obtained from the seeds of the tree *Licania arborea* Seem. Its extremely high iodine number (203, determined by Woburn's method) indicates that it is an excellent drying oil. As such, it could be utilized industrially provided that it is first polymerized, but when it is allowed to solidify spontaneously in air it changes to the solid beta configuration that does not find industrial application. This oil is easily oxidizable because it is composed to a great extent of glycerides of licanic acid which contains three conjugated double bonds.

Samples of Cacahuananche oil were polymerized by one of the following methods: 1) heating in open vessels either directly or in a mineral oil bath;

2) heating in closed containers in a sand, oil or air bath. When the proper heating procedure is used, the oil is transformed into a transparent, viscous mass. Inadequate heating gives rise to a transparent, gelatinous mass with foam formation. The best results were obtained by heating 1-3 hours on an oil bath at 230-250° C and 2-5 mm pressure. Heating at temperatures higher than 250° in open vessels or 280° in closed systems produces gelation of the oil.

The oil acquires an amber color when heated in open containers and a light yellow color when heated in closed systems. Metallic catalysts especially lead and manganese oxides, produce a darkening of the oil. Naphthenates of these metals have a less marked effect than the oxides due to their greater solubility.

On polymerization the viscosity of the oil increased remarkably from 3 to 148 poises and the iodine number (Wijs) diminished from 157 to 105.

BIBLIOGRAFÍA

1. ALTAMIRANO, F., Colección de Productos Naturales Indigenas. La Naturaleza. *Cat. Sec. Méx. de Hist. Nat.*, 3: 382, 1876.
2. A.O.A.C., Methods of Analysis Association of Official Agricultural Chemists. Washington, D. C., 1950.
3. A.O.C.S., Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society. Chicago, Ill., 1947.
4. BAILEY, A. E., Industrial Oil and Fat Products. Intersc. Publ. Inc. Nueva York, 1945.
5. BOOT H. S., Inorganic Synthesis. McGraw Hill Book, Co. Inc. Nueva York. 1: 84, 1939.
6. British Standard Methods of Analysis of Oil and Fats. British Standards Institution. 32, Londres, 1950.
7. BROWN, W. B. y E. H. FARMER, LXXV.—Unsaturated Acids of Natural Oils, 1. Highly Unsaturated Acids from Oiticica Oil (*Licania rigida*). *Biochem. J.*, 29: 631-9, 1935.
8. ELLIS, B. A. y R. A. JONES, Condensation of maleic anhydride with Tung oil: a new "Constant" for oils. *Analyst.*, 61: 812-16, 1936.
9. GARCÍA, A. H., Esencias Naturales. Aguilar, S. A. de Ediciones Madrid p. 120, 1953.
10. GARDNER, H. A. Mexican Oiticica Oil, "Cacahuananche" (*Licania arborea*) Rosaceae Seed Oil. *Nat. Paint. Varnish and Lacquer Assoc. Sci. Sect. Cir. No. 654*: 28-34, 1943.
11. GORDON, W. R. y G. S. JAMIESON, *Licania arborea* (Cacahuananche) Seed Oil. *Oil and Soap*, 20: 227-31, 1943.
12. HOLDT, CH., Laboratory- Controlled Uniform Quality Raw Liquid Oiticica Oil. *Amer. Paint J.*, 23: 50-8, 1939.
13. JAMIESON, G. S., Vegetables Fats and Oils. Reinholdt Publishing Corp. Nueva York, 322, 1943.
14. JUCKENACK, A., E. BAMES, B. BLEYER y J. GROSSFELD, Handbuch der Lebensmittel Chemie. IV. Fette und Ole. Julius Springer. Berlin. 1939.

15. MACHADO, A. *Rev. Soc. Brasil. Quim.*, 7: 7-81, 1938. C. A. Oiticica Oil. 32:8803, 1938.
16. MIKUCHI, J. D. (von) y C. FRAIZER, Woburn Iodine Absorption Method. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13:782-89, 1941.
17. NORRIS, F. A. y J. R. BUSWEL, Rapid Iodine Number Determination. *Ind. Eng. Chem. Anal.* 15:258, 1943.
18. SALAS, C., Manufactura de Pinturas y Colores en México. Aceite de Cacahuananche. *Rev. Quim. Mex.*, 5: 226-30, 1942.
19. SIDGWICK, N. V., The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford and the Clarendon Press. Londres. Págs. 169-74, 1937.
20. SORENSON, S. O. Oiticica and Tung Oils, Changes in Physical and Chemical Properties during Heat Bodyng. *Ind. Eng. Chem.*, 30:211-15, 1938.
21. VELARDE DONDÉ, A., Técnica Física. México, 1947.
22. VILLAVECCHIA, V., Tratado de Química Analítica Aplicada. Gustavo Gili, Barcelona, 2, 1944.