

Revista de Investigación y Desarrollo Pesquero

Nº 6 - Diciembre 1986

Director: Dr. Antonio Malaret

**EL ACEITE DE PESCADO ARGENTINO
Y SUS POSIBILIDADES
DE UTILIZACION EN PROCESOS INDUSTRIALES**

PARTE II:

**OBTENCION DE DERIVADOS SULFATADOS PARA LA NUTRICION
DE CUEROS**

por

JUAN C. R. CARRIZO y OSVALDO M. CUELLO *

Palabras clave: Aceites de pescado - aceites sulfatados - nutrición de cueros:

Key words: Fish oils - sulfated oils - fat liquoring

SUMMARY

The Argentine fish oils and its possibilities of utilisation in industrial processing. PART II: Preparation of sulfated fish oils in order to use it in fat-liquoring of leather.

Twelve sulfated oils were prepared from Argentine's raw fish oils, and three more from samples previously bleached. The samples were taken monthly during a year at a factory in the Mar del Plata (Argentine) zone.

Each oil and its sulfated derivative was analyzed in its physico-chemical properties. The hydrophilic and hydrophobic fractions were separated, and the fatty acids composition of the latter were determined.

From the results obtained, it is possible to conclude that the Argentine's fish oils sulfated will be able to be used in fat-liquoring of leather.

* Investigadores del INIDEP - Mar del Plata - Argentina

INTRODUCCION

En la nutrición de cueros se efectúa un tratamiento con aceites de origen animal, vegetal o mineral como tales o sometidos previamente a diversas transformaciones químicas cuyo objetivo es conferirles flexibilidad y caída (Pore, 1974).

La particular composición de los aceites de pescado, en los que se encuentran ácidos grasos saturados, insaturados y poliinsaturados en una amplia gama de longitudes de cadena carbonada (Hilditch, 1949) (Stansby, 1967), los hace particularmente apropiados para su uso en este proceso.

Los derivados sulfatados de estos aceites tienen un gran poder nutriente y si bien siempre presentan una cierta oxidabilidad que los desmerece para algunas aplicaciones (Pore, 1974a), su uso está muy difundido. En la Argentina hay algunos productores de estos compuestos, pero se debe recurrir con frecuencia a la importación para satisfacer la demanda local. Siendo nuestro país productor de cueros y teniendo en cuenta su potencialidad como productor de aceites de pescado, se consideró de interés estudiar la posible aptitud de éstos para ser utilizados como materia prima para la obtención de compuestos nutrientes tales como los aceites sulfatados y sulfitados.

Los resultados de experiencias tentativas de sulfatación y aplicación de dos aceites de pescado argentinos en el proceso de nutrición de cueros (Carrizo y otros, 1983) y la comprobación experimental de la constancia de las propiedades y composición en ácidos grasos del aceite de pescado de producción local (Cuello y Carrizo, 1983) han motivado la realización del presente trabajo, cuyo objetivo es verificar el comportamiento de dichos aceites en el proceso de sulfatación y estudiar las propiedades de los derivados sulfatados obtenidos para evaluar la incidencia de la estacionalidad sobre las mismas. A tal fin se han realizado las siguientes experiencias:

- a) Se tomó una muestra de aceite por mes durante un año, se la analizó en sus propiedades fisicoquímicas y en su composición en ácidos grasos y se la sometió a un proceso de sulfatación por acción directa de ácido sulfúrico concentrado.
- b) Se efectuó el análisis de los derivados sulfatados obtenidos y se estudiaron sus propiedades.

- c) Se separaron las fracciones hidrófoba e hidrófila de los aceites sulfatados al efecto de calcular posteriormente la formulación de la solución nutriente.
- d) Se determinó la composición en ácidos grasos de la fracción hidrófoba de los derivados sulfatados para verificar su probable relación con la migración de grasas a la superficie de los cueros nutridos.
- e) Se estudió el efecto que tiene la decoloración del aceite por acción de tierras activadas sobre el proceso de sulfatación y las propiedades de los derivados sulfatados.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron 12 muestras de aceites crudos extraídas de una fábrica de la zona y tres decoloradas, todas las cuales fueron estudiadas en un trabajo anterior (Cuello y Carrizo, 1983).

Cada una de ellas se sulfató por la técnica recomendada por Carrizo y otros en 1983 que se muestra en la figura 1. Posteriormente en los de-

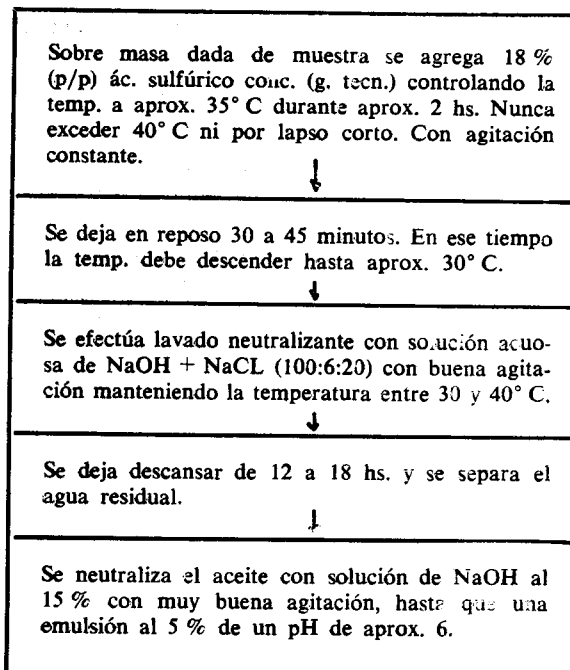


FIG. 1: Técnica seguida en el proceso de sulfatación.

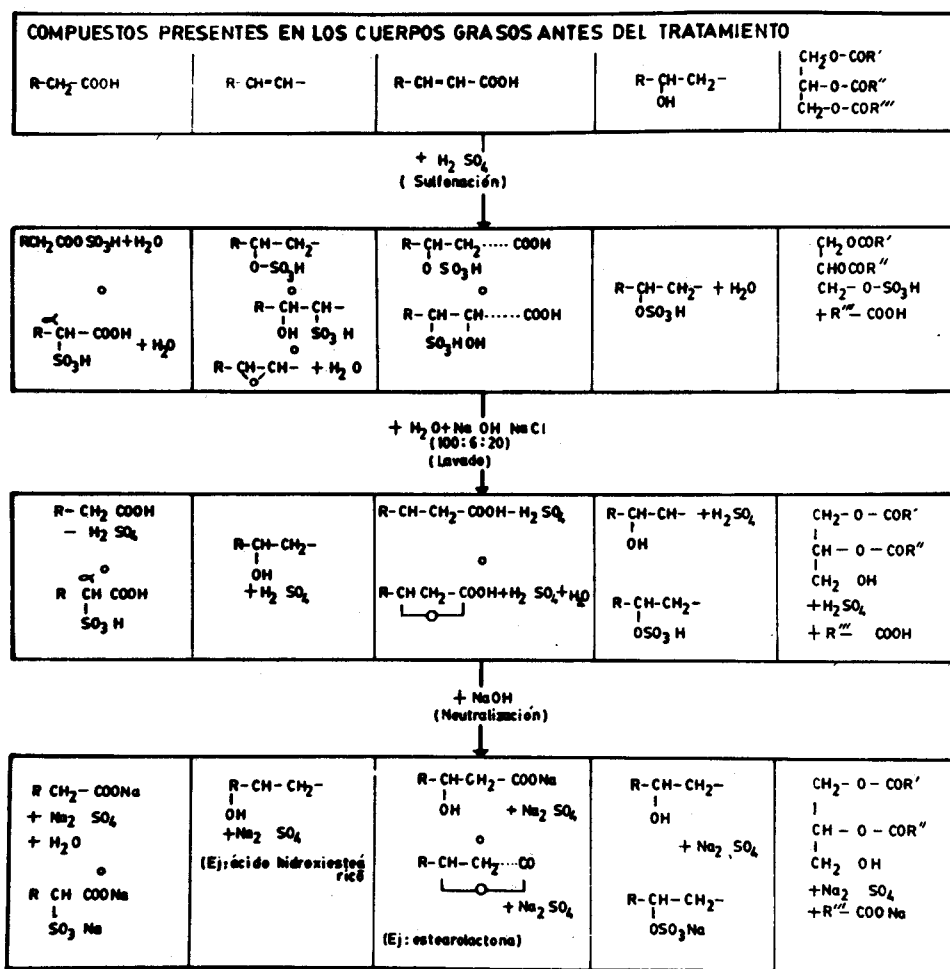


FIG. 2: Reacciones involucradas en el proceso de sulfatación del aceite de pescado (Pore, 1974).

rivados obtenidos se determinó color y olor de acuerdo con escalas subjetivas arbitrarias; la densidad se determinó por el método picnométrico (IRAM 5504, 1976); la humedad por la técnica de Dean Stark (IRAM 5602, 1973) (Moreno y Aizpún, 1969); el pH de la emulsión al 5 % en agua se midió con tiras plásticas para determinación de pH marca Merck. El $-SO_3$ ligado se determinó por el método del bromuro de cetilpiridinio (IRAM 25 579, modificación 1976). La separación de las fracciones hidrófoba e hidrófila de los derivados sulfatados se efectuó por extracción de la primera con éter de petróleo desde una solución hidroalcohólica del aceite sulfatado (Panzer-Nieburger, 1956). Se determinó la composición de ácidos grasos de las fracciones hidrófobas por tratamiento con metanol en medio sulfúrico para obtener los correspondientes ésteres

metílicos (Stoffel, Chu y Ahrens, 1959) que posteriormente se analizaron por cromatografía gaseosa (Burchfield y Storrs, 1970) utilizando un cromatógrafo Varian 3700 con detector de ionización de llama, utilizando nitrógeno como gas portador y columnas de acero inoxidable de 3 mm de diámetro por 1,80 m de longitud rellenas con 15 % de DEGS sobre Diatoport W 60/80 operadas isotérmicamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se exponen los resultados de los análisis efectuados a los aceites crudos sulfatados y en la Tabla 2 los correspondientes a tres mues-

tras obtenidas con aceites previamente decolorados por acción de tierras activadas (Cuello y Carrizo, 1983). En la misma se incluyen a efectos de su comparación, los valores para los derivados obtenidos de los mismos aceites sin decolorar. En ambas tablas puede notarse que el porcentaje de $-\text{SO}_3$ ligado es significativamente variable, oscilando entre los valores extremos de

una relación causal directa entre el contenido en ácidos grasos insaturados del aceite y su capacidad para ligar $-\text{SO}_3$ (Burton y Byrne, 1954) (Nivert y Pore, 1954). Como puede apreciarse en la Tabla 3, y no obstante lo señalado, la cantidad porcentual de $-\text{SO}_3$ ligado resulta en todos los casos del mismo orden de la que es habitual en productos comerciales.

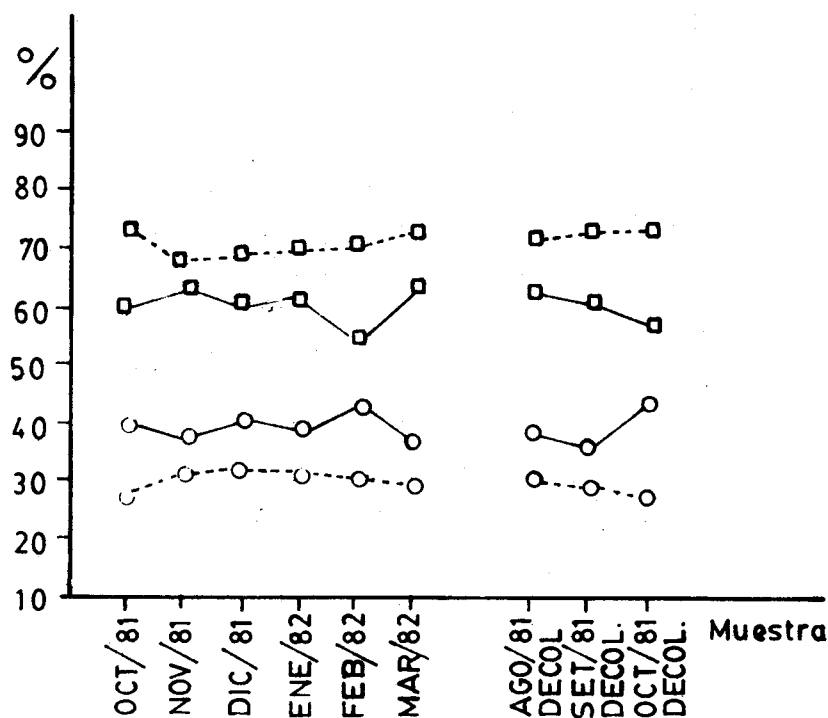


FIG. 3: Composición porcentual de ácidos grasos saturados e insaturados en varios aceites y de las fracciones hidrófobas de los mismos una vez sulfatados.

Aceite: Ácidos insaturados.

Aceite: Ácidos saturados.

Aceite sulfatado: Ácidos insaturados.

Aceite sulfatado: Ácidos saturados.

4,8 y 8,6% con un promedio de 5,9%. Tampoco es regular la fijación de $-\text{SO}_3$ en los aceites decolorados, ya que mientras en una de las muestras (Ago/81) el aceite decolorado fija más $-\text{SO}_3$ que el crudo, en las restantes ocurre lo contrario. La modificación estacional en la composición en ácidos grasos determinada en un trabajo anterior (Cuello y Carrizo, 1983) no permite justificar estas variaciones. Esto ha sido observado por otros autores, quienes han establecido que no hay

En las Tablas 4a y 4b se muestran las composiciones en ácidos grasos de cada uno de los aceites tratados y de las fracciones hidrófobas de los respectivos derivados sulfatados. Puede observarse que, en general, los porcentajes de los ácidos grasos insaturados son menores y los de los saturados son mayores en las fracciones hidrófobas que en los aceites crudos, lo que está de acuerdo con la naturaleza de las reacciones que involucra el proceso de sulfatación (Pore, 1974b) que in-

cluyen la adición al doble enlace de grupos hidróxilo y sulfonato, la saturación de enlaces y la formación de ciclos lactónicos como puede apreciarse en la figura 2. En la figura 3 se exponen gráficamente las mencionadas modificaciones en la composición en ácidos grasos entre los aceites crudos y las fracciones hidrófobas de los correspondientes derivados sulfatados como consecuencia del proceso de sulfatación.

CONCLUSIONES

Las propiedades de los derivados sulfatados obtenidos de todos los aceites estudiados se encuentran dentro de lo que es normal en productos comerciales en uso en la nutrición de cueros.

Las variaciones en el contenido de $-SO_3$ ligado no afectan sus posibilidades de aplicación en razón de la metodología de formulación y uso de las soluciones nutrientes (Carrizo y otros, 1983).

La composición en ácidos grasos de las fracciones hidrófobas de los derivados sulfatados resulta suficientemente regular en todas las muestras analizadas como para esperar un comportamiento uniforme en la nutrición de cueros, no encontrándose en este aspecto la causa de posibles afloramientos grasos en el cuero terminado.

La estabilidad de las emulsiones acuosas es suficiente para su aplicación en el proceso de nutrición de cueros.

Por ello, es de prever que el aceite de pescado comercial argentino sulfatado presentará una composición y un comportamiento suficientemente uniformes en el tiempo para ser utilizado en la formulación de nutrientes para cueros.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Víctor J. Moreno, a la Dra. Julia Aizpún y al personal del Laboratorio de Bioquímica de Organismos Marinos del INIDEP por la realización de los análisis cromatográficos. Al doctor Luis Monticelli por su colaboración en la corrección de los originales. A la firma Proteamar S.A. por la provisión de los aceites estudiados y su permanente colaboración. A la firma Alegre Peirano S.R.L., por la provisión de tierras activadas y ayuda filtros utilizados en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- BURCHFIELD, H. y STORRS, E. E. 1970. Biochemical Applications of Gas Chromatography, Acad. Press, Londres, p. 527.
- BURTON, D. G. y BYRNE, L. F. 1954. The Constitution of sulfated oils, Part IV, J. Soc. Leather Trades Chemists, **38**, p. 10-22.
- CARRIZO, J. C. R., BARRAL, A. O., CUELLO, O. M., LA-COUR, N. y BARANDIARÁN, J. C. 1983. Estudio Preliminar sobre la Obtención de Derivados Sulfatados de Aceite de Pescado y su Aplicación en el Proceso de Nutrición de Cueros, Contribuciones del INIDEP, en Comité Editorial.
- CUELLO, O. M. y CARRIZO, J. C. R. 1983. El Aceite de Pescado Argentino y sus Posibilidades de Utilización en Procesos Industriales, Parte I, Contribuciones del INIDEP, en Comité Editorial.
- HILDITCH, T. P. 1949. The Chemical Constitution of Natural Fats, Chapman Hall, USA, p. 42.
- IRAM, INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACIÓN DE MATERIALES, "Normas", Buenos Aires, República Argentina.
- Norma 5504. 1976. Método de determinación de densidad relativa.
- Norma 5602. 1973. Método de determinación del agua por la técnica de Dean Stark.
- Norma 25.579. 1976. Determinación del contenido de materia activa. Método de bromuro de cetilpiridinio.
- MORENO, V. J. y AIZPÚN, J. 1969. Manual de Métodos de Análisis de Harinas de Pescado. Anteproyecto de Normas para Países de la CARPAS. I Métodos Químicos. CARPAS/OC 12.
- NIVERT, R. y PORE, J. 1954. Oléagineux **9**, N° 3, p. 187-191.
- PANZER, A. y NIEBURGER, W. 1956. Das Leder, p. 277-79.
- PORE, J. 1974. La Nourriture des Cuirs, Soc. des Public. Le Cuir, París, p. 42-72; 92; 108-115 - a) p. 127 - b) p. 111.
- STANSBY, M. E. 1967. Fish Oils: Their Chemistry, Technology, Stability, Nutritional Properties and Uses. The Avi Publ. Co. Inc., Westport, Connecticut, USA, p. 31-40 y 11-13.
- STOFFEL, W., CHU, F. y AHRENS, Z. H. 1959. J. of Anal. Chem., **31**, p. 307.

TABLA 1. Propiedades de los aceites sulfatados.

Propiedad	Muestra											
	Abr/81	May/81	Jun/81	Jul/81	Ago/81	Set/81	Oct/81	Nov/81	Dic/81	Ene/82	Feb/82	Mar/82
Color (1)	PO	PO	P	P	A	PO	A	P	A	A	A	A
Olor (2)	P-SO ₂	P-SO ₂	P-SO ₂	P-SO ₂	PS	PS	PS	PS	PS	PF	PS	PS
Densidad	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,02	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
% Agua (D-S) (3)	14,65	14,49	16,30	17,80	13,70	13,90	13,20	15,52	12,50	12,70	13,30	13,55
pH emulsión al 5 %	5,7/6,0	5,9/6,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3
Estabilidad emuls. 5 % 24 hs. (4)	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB
% Fracción hidrófila	26,60	23,40	23,00	26,00	25,95	36,20	31,84	35,25	27,40	25,73	28,76	29,10
% Fracción hidrófoba	60,50	62,70	60,00	55,35	58,70	49,90	52,22	50,74	61,33	60,92	55,70	54,30
SO ₃ %	5,25	5,44	4,91	4,90	4,78	6,3	8,6	6,8	5,11	5,00	6,30	6,90

Referencias: (1) PO = pardo oscuro; P = pardo; A = ámbar.

(2) P-SO₂ = a pescado y anhídrido sulfuroso; PS = a pescado suave PF = a pescado fuerte.

(3) Determinada por el método de Dean Stark (P/V).

(4) MB = muy buena estabilidad.

TABLA 2. Propiedades de los derivados sulfatados de aceites crudos y decolorados.

Propiedad \ Muestra	Ago/81 decol.	Ago/81 crudo	Set/81 decol.	Set/81 crudo	Oct/81 decol.	Oct/81 crudo
Color (1)	AC	A	P	PO	AC	A
Olor (2)	ML	PS	ML	PS	ML	PS
Densidad	1,01	1,00	1,01	1,02	1,01	1,00
% Agua (D-S) (3)	16,40	13,70	14,15	13,90	13,20	13,20
pH emulsión al 5 %	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3	5,2/5,3
Estabilidad emul. 5 % 24 hs. (4)	MB	MB	MB	MB	MB	MB
% Fracción hidrófila	25,72	25,95	36,20	36,20	37,56	31,84
% Fracción hidrófoba	58,48	58,70	49,90	49,90	49,38	52,22
SO ₂ %	6,47	4,78	5,07	6,3	7,34	8,6

Referencias: (1) A = ámbar; AC = ámbar claro; P = pardo; PO = pardo oscuro.

(2) ML = muy leve, casi inodoro; PS = a pescado suave.

(3) Determinada por el método de Dean Stark (P/V).

(4) MB = muy buena estabilidad.

TABLA 3. Propiedades de dos aceites sulfatados comerciales y de derivados obtenidos en este trabajo.

Propiedad \ Muestra	Aceite Sulf. Comer. (Impor. USA)	Aceite Sulf. Comer. (Ind. Argentina)	Aceites Sulfatados en este Trabajo (1)		
			Bajo	Medio	Alto
Humedad	35,20	20,00	13,70	14,30	13,20
SO ₂ combinado	5,4	2,8	4,8	5,9	8,6
pH emulsión al 5 %	6,2	6,5	5,3	5,4	5,3
Estabilidad emulsión al 5 %	lechosa estable	lechosa estable	lechosa estable	lechosa estable	lechosa estable

Referencias: (1) Se refiere al contenido de -SO₂ ligado.

TABLA 4a). Composición en ácidos grasos de aceites crudos y las correspondientes fracciones hidrófobas de sus derivados sulfatados.

Acido	Muestra	Abr/81			May/81			Jun/81			Jul/81			Ago/81			Set/81		
		MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH
14:0		5,2	7,2	5,6	7,2	4,5	6,0	4,5	6,3	4,5	6,3	4,8	5,7	3,6	5,6				
15:0		0,9	0,9	0,9	1,5	1,0	2,4	1,0	1,4	1,0	1,4	0,7	0,9	0,7	1,7				
16:0		21,6	28,4	21,4	23,1	18,9	26,0	18,0	23,9	18,0	23,9	21,5	25,9	19,6	24,4				
16:1		6,7	6,3	6,3	6,0	6,7	7,5	6,3	7,3	6,3	7,3	7,0	6,9	7,6	7,9				
17:0		0,9	0,8	1,6	2,6	1,3	2,1	1,2	3,3	1,2	3,3	0,6	0,7	1,4	3,6				
16:2		1,0	0,8	1,6	2,4	2,0	2,4	1,6	3,4	1,6	3,4	1,1	0,8	1,3	1,2				
18:0		2,8	3,0	3,0	4,1	2,7	2,4	2,9	4,5	2,9	4,5	2,4	3,3	3,0	3,7				
18:1		21,6	19,5	19,2	18,0	16,6	15,3	19,5	17,7	19,5	17,7	22,3	21,0	21,1	21,2				
18:2		1,6	1,6	1,7	1,7	2,0	2,2	1,8	3,8	1,8	3,8	1,6	0,8	2,1	1,3				
18:3:6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
18:3:3		1,1	0,9	1,1	1,1	1,5	1,2	1,3	0,9	1,3	0,9	1,0	0,9	1,4	0,6				
20:1		6,2	5,3	5,6	5,4	6,7	5,9	7,6	5,6	7,6	5,6	7,9	7,0	6,4	4,9				
20:2		0,4	0,5	0,3	0,5	0,5	0,8	0,3	0,6	0,3	0,6	0,4	0,9	0,8	0,3				
20:3:6		+	+	0,2	+	—	+	+	0,1	+	0,1	—	+	0,3	—				
20:3:3 + 20:4:6		0,8	0,6	0,9	0,6	1,3	1,1	0,9	0,4	0,9	0,4	0,7	0,9	1,1	0,5				
20:5		6,5	4,1	6,5	4,3	10,5	7,0	5,5	3,1	5,5	3,1	6,3	3,8	8,0	4,7				
22:1		3,6	4,6	4,5	4,7	4,2	5,0	6,0	6,2	6,0	6,2	5,1	6,3	3,3	3,8				
22:3 + 22:4		0,6	0,3	0,5	0,3	0,6	—	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	+	0,5	0,3				
22:5		1,0	0,6	1,1	0,8	0,6	—	0,6	0,2	0,6	0,2	0,5	+	1,0	0,9				
22:6		15,9	12,1	16,2	12,8	16,5	11,5	17,9	7,9	17,9	7,9	14,5	9,8	15,5	11,3				
24:1		1,6	2,1	1,9	2,0	1,9	2,2	2,6	2,8	2,6	2,8	1,8	2,7	1,3	1,7				

Referencias: — no detectado, + vestigios. MP materia prima. FH fracción hidrófoba.

TABLA 4b). Composición en ácidos grasos de aceites crudos y las correspondientes fracciones hidrófobas de sus derivados sulfatados.

Acido	Muestra		Oct/81		Nov/81		Dic/81		Ene/82		Feb/82		Mar/82	
	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH	MP	FH
14:0	4,0	6,0	4,1	5,8	4,6	6,8	5,9	7,0	5,2	8,0	5,1	5,7		
15:0	1,1	1,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3	1,2	0,9	0,9	0,8		
16:0	17,2	25,1	22,0	25,8	22,9	28,7	20,0	26,8	18,0	23,7	16,7	29,0		
16:1	7,5	6,9	7,6	9,0	8,0	9,1	6,9	9,3	8,9	8,0	8,3	9,4		
17:0	2,5	2,8	1,60	0,8	0,8	—	—	1,3	1,4	+	0,5	0,8		
16:2	2,3	2,4	—	1,1	1,0	—	+	1,3	1,6	+	0,7	1,0		
18:0	2,5	4,4	4,0	4,4	2,4	3,4	2,4	3,8	3,3	2,7	1,8	2,3		
18:1	21,3	21,4	21,5	23,8	20,1	17,1	18,6	21,0	18,7	17,6	17,0	17,9		
18:2	1,9	1,6	1,6	1,5	1,9	1,9	1,9	1,1	1,3	1,3	1,7	1,2		
18:3:6	—	—	—	0,4	+	—	+	—	—	—	0,2	—		
18:3:3	1,4	0,8	0,8	0,5	1,7	1,4	1,3	0,8	1,0	0,8	1,1	0,7		
20:1	6,7	5,0	5,4	5,3	6,2	5,6	7,8	5,6	6,6	5,2	7,5	6,2		
20:2	0,2	0,7	0,4	0,7	0,3	0,6	0,2	0,4	0,3	0,4	0,2	0,5		
20:3:6	—	—	+	+	+	0,1	+	+	+	+	+	+		
20:3:3 + 20:4:6	0,9	0,6	0,9	0,5	0,8	0,7	0,6	0,5	0,8	0,5	0,6	0,4		
20:5	8,7	4,3	8,0	4,3	7,5	5,0	7,6	4,7	7,4	4,1	8,6	5,7		
22:1	3,7	3,9	3,8	3,8	4,9	5,1	6,0	5,6	4,0	5,2	6,4	6,6		
22:3 + 22:4	0,3	—	0,5	0,2	0,6	0,2	0,3	+	0,9	+	0,6	0,3		
22:5	0,5	—	1,4	1,1	0,9	0,8	0,9	(1)	(1)	(1)	2,0	2,3		
22:6	16,4	10,7	14,1	8,7	13,2	9,8	15,1	9,0	16,1	8,5	16,1	10,9		
24:1	0,9	1,9	1,9	1,6	1,7	2,1	1,9	1,8	2,3	1,9	—	—		

Referencias: — no detectado. + vestigios. () suma de 17:0 y 16:2. MP Materia prima. FH Fracción hidrófoba. (1) incluido en 24:1.