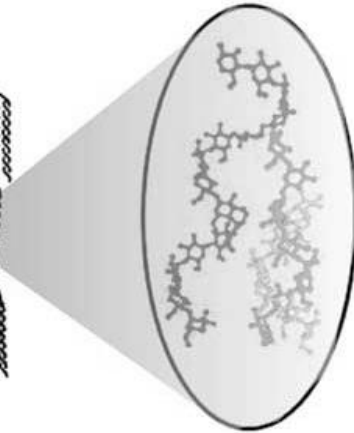
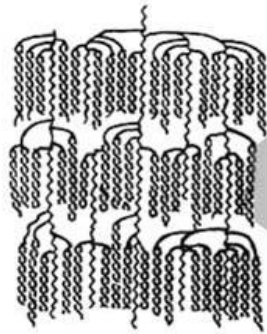
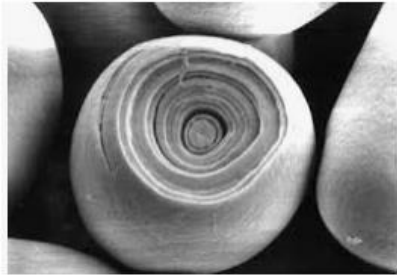


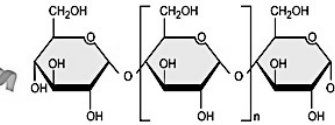
QUIMICA ORGÁNICA II
Laboratorio N°5
Hidratos de Carbono
Lípidos

HIDRATOS DE CARBONO

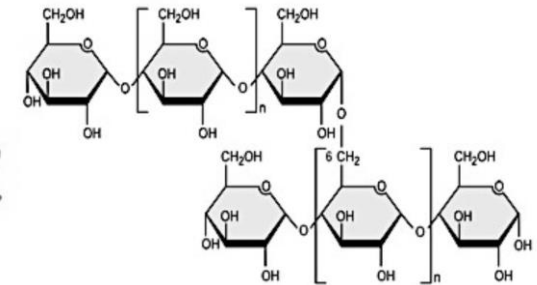
REPASANDO



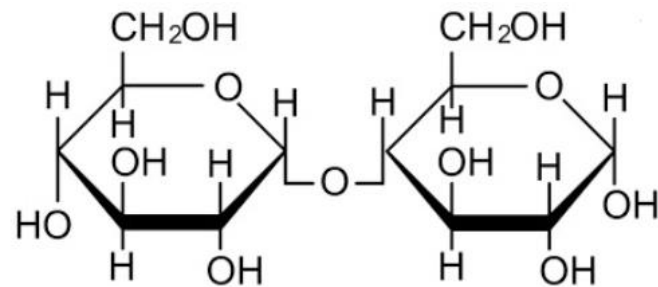
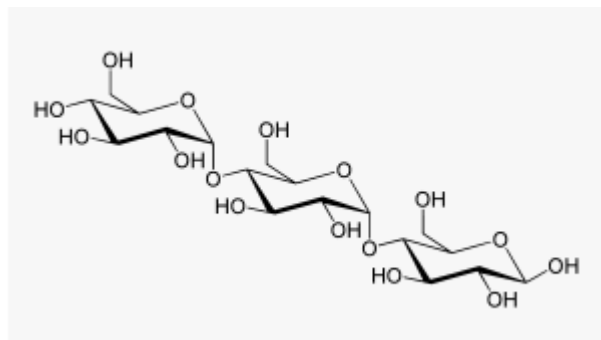
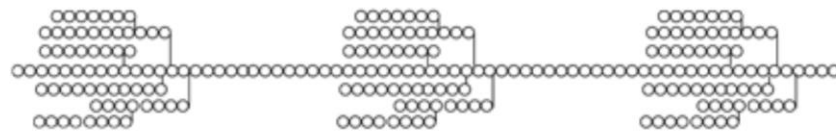
Amilosa



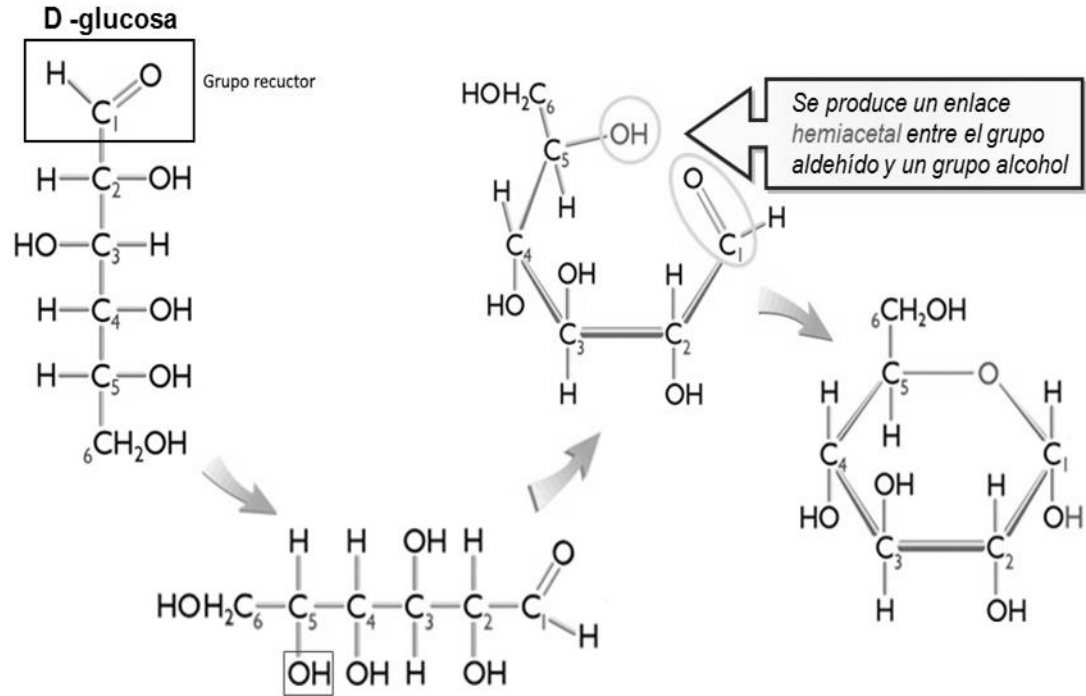
Amilopectina



Amilopectina



GLUCOSA



Hidrolisis del almidón

- ◇ La cantidad de energía requerida es particularmente dependiente del pH. A pH bajo, el almidón hidroliza con una velocidad razonable a temperatura ambiente. Cerca de la neutralidad, la hidrólisis es lenta aún a temperaturas altas.

Se colocan en tres tubos de ensayo 5 ml de suspensión de almidón.

Se agrega 1 ml de ácido clorhídrico diluido y se los coloca a Baño María.

Luego de 10 minutos se retira uno de los tubos.

Se agrega al mismo dos gotas de yodo.

Se retiran sucesivamente los dos tubos restantes cada 10 minutos y se repite el procedimiento.

Se toma un cuarto tubo sólo con almidón y se le adicionan dos gotas de yodo.

Precaución: antes de adicional el reactivo de Lugol enfriar los tubos.



Preparar 4 tubos, uno es testigo y el resto a baño maría retirar cada 10 minutos

<https://www.youtube.com/watch?v=NlxsxbphsKE&t=58s>

<https://www.youtube.com/watch?v=mEZfkC-KF6w>



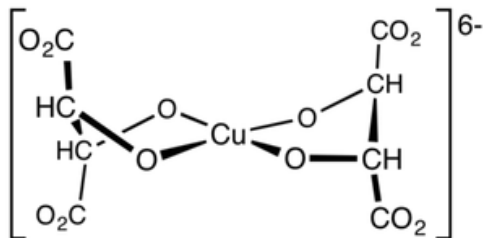
Que muestra es cada tubo?

CUIDADO!!! EL ALMIDÓN DEBE ESTAR GELATINIZADO NO ES SOLUBLE EN AGUA

Reacciones de oxidación

- Este tipo de reacciones se utilizan para diferenciar los azúcares reductores de los no reductores. Se emplean diferentes tipos de reactivos, pero los más usados son el de Tollens y de Fehling.

FEHLING A Y FEHLING B



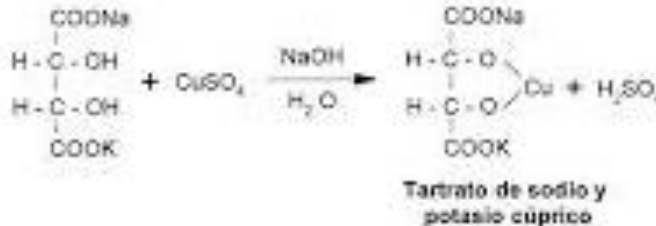
Structure of the main complex in Fehling's solution.

Reactivo de Fehling:

Solución A: Solución de CuSO₄

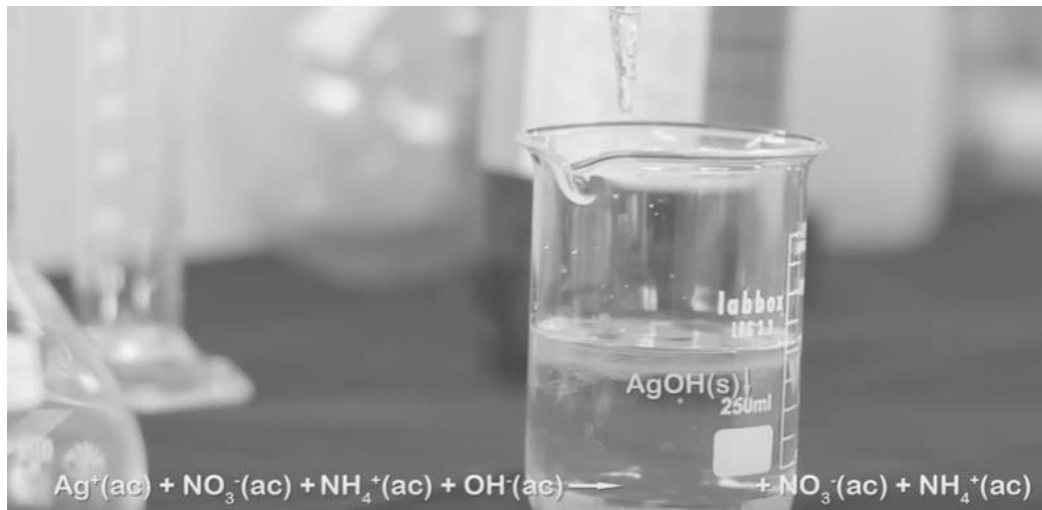
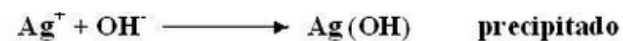
Solución B: Solución de tartrato de sodio y potasio en medio alcalino

Mezcla de color azul

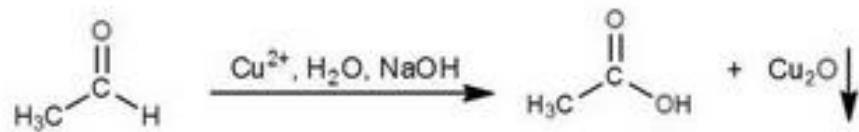


TOLLENS

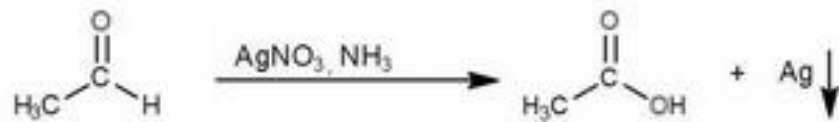
En un tubo de ensayo se colocan 2ml de solución de AgNO_3 al 5%, se agrega una gota de NaOH al 10% y se agita. Luego se adiciona gota a gota una solución de NH_3 diluida con agitación hasta que el precipitado gris marrón del óxido de plata se disuelva



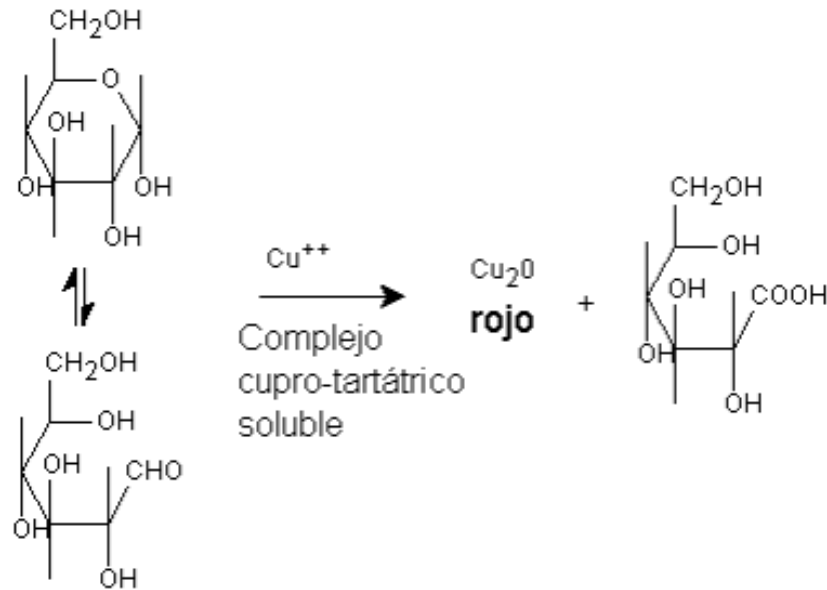
- Fehling



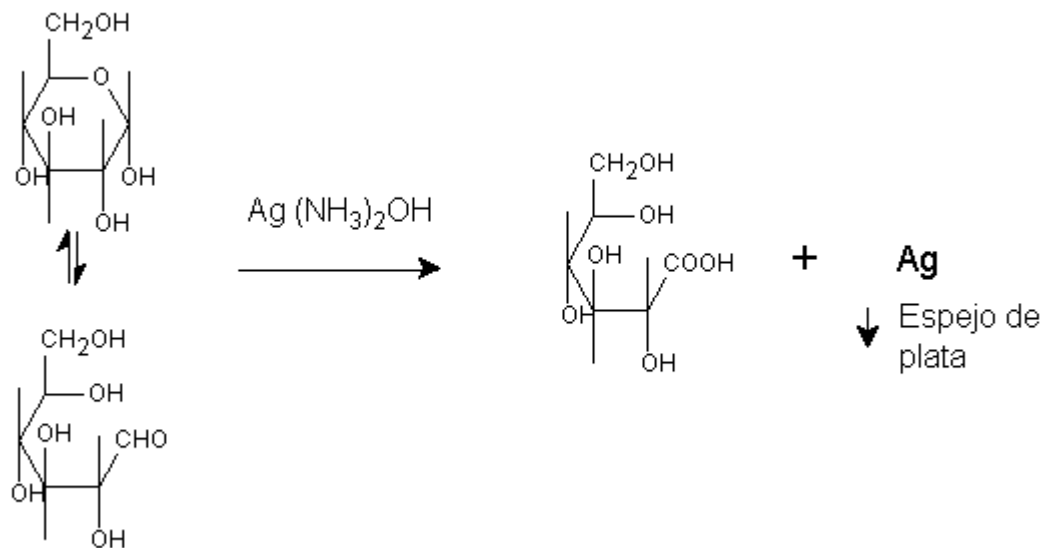
- Tollens



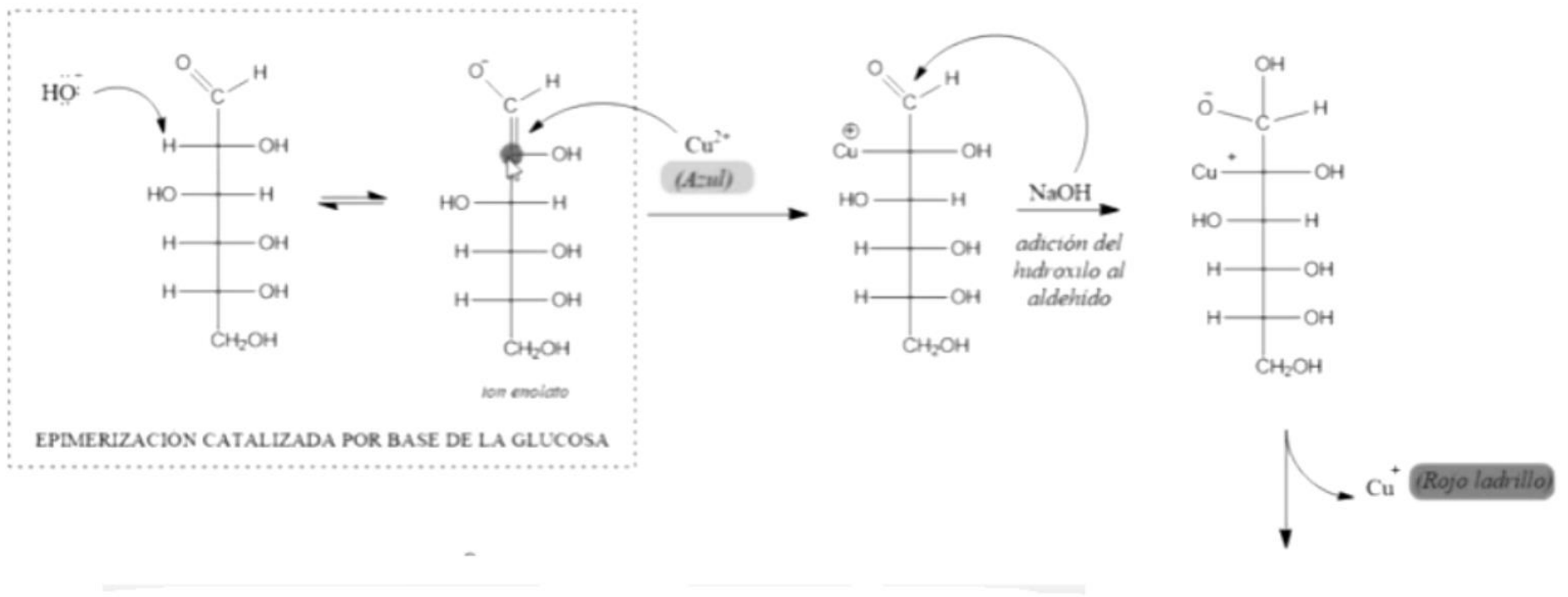
FEHLING

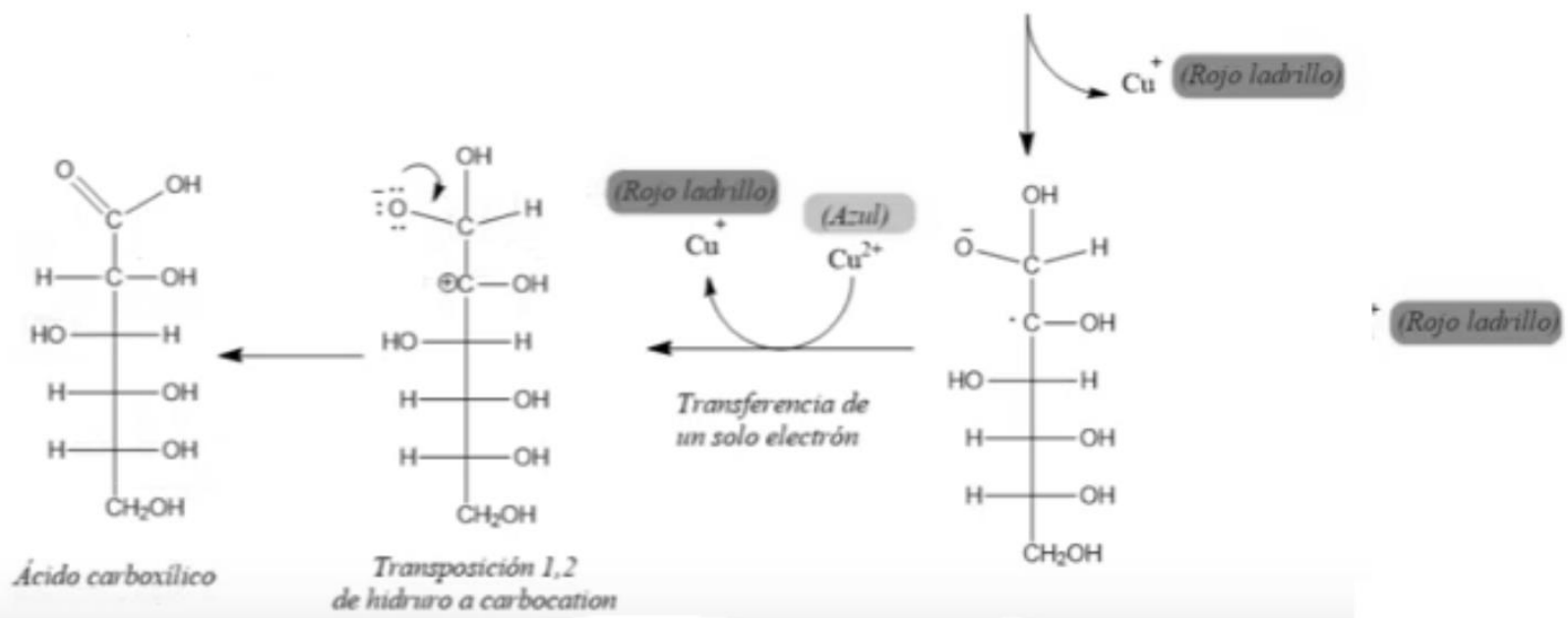


TOLLENS

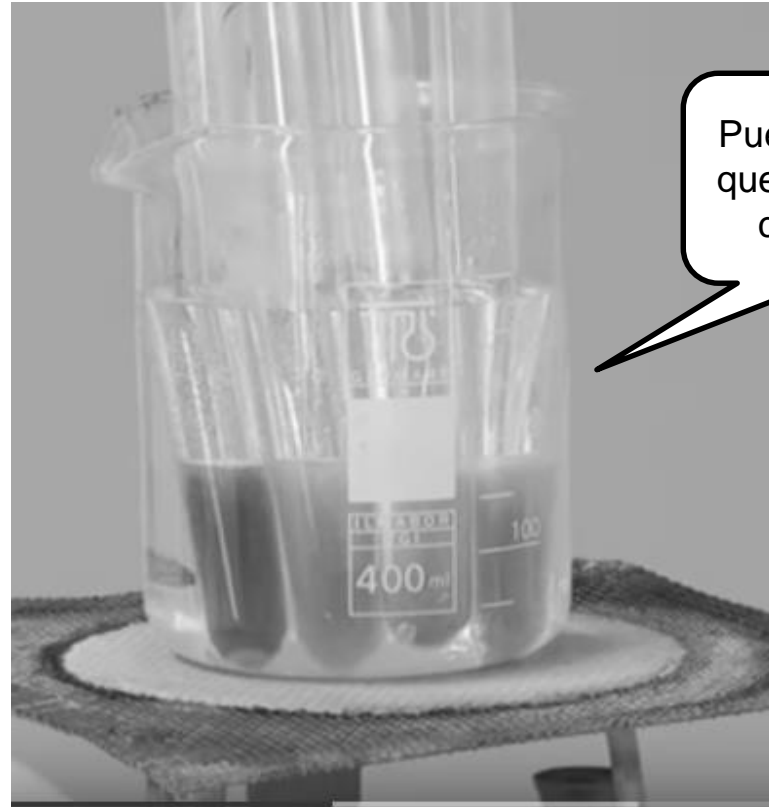


Mecanismo (redox)





Se colocan en cada tubo de ensayo 2 ml de solución de glucosa, sacarosa, lactosa y almidón todas al 1%. Se adicionan 0,5 ml de licor de Fehling A y 0,5 ml de reactivo B. Se calienta a la llama y se observa



Puede predecir que muestra es cada una?

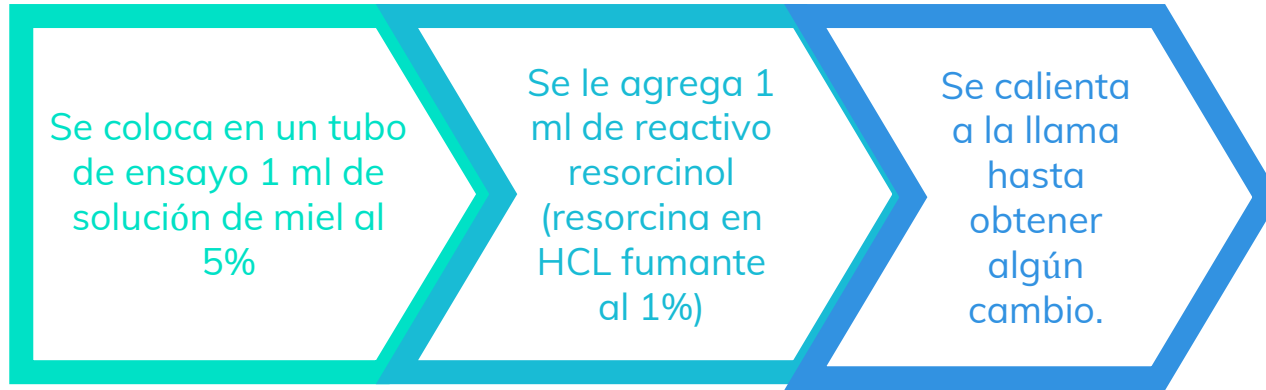
Posibles virajes de color

SACAROSA

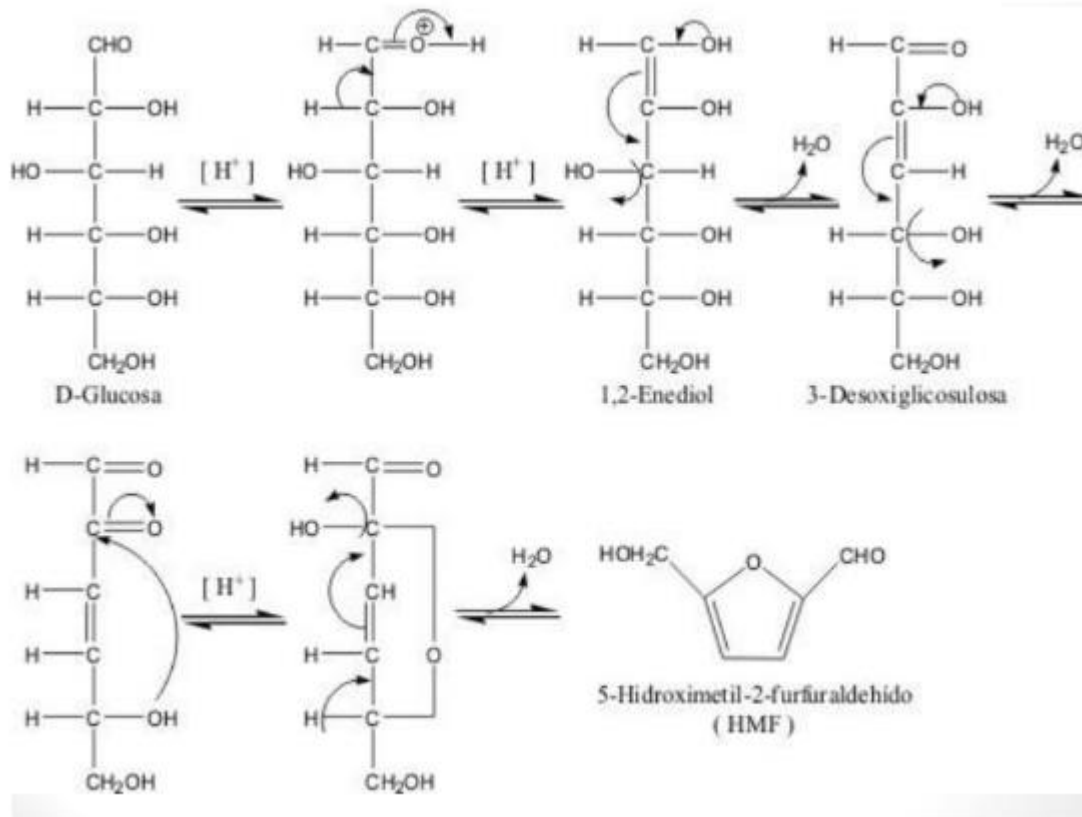


<https://www.youtube.com/watch?v=7FniztK0ygk&t=5s>

Deshidratación de carbohidratos



Deshidratación en medio ácido



- ◇ Turhan et al.(2008) estudiaron el tratamiento térmico a 75°C, 90°C y 100°C durante 15, 30, 45, 60, 75 y 90 min sobre miel de origen floral y miel de mielada. A 75°C ninguna muestra superó los 40mg/kg. A 90°C, la miel floral no los superó mientras que la miel de mielada superó el límite a los 75 min de tratamiento. A 100°C ambas muestras superaron el límite, aunque en tiempos distintos, 15 min para la miel de mielada y 75 min para la miel de origen floral, siendo el valor final de esta última mucho menor que el de la primera. Por tanto, al efecto del tratamiento térmico sobre el contenido de HMF, se le añade el efecto del origen botánico de la miel, ya que la miel floral tiene menor cantidad de HMF que la miel de mielada para un mismo tratamiento térmico.
- ◇ TURHAN, I., TETIK, N., KARHAN, M., GUREL, F. and REYHAN TAVUKCUOGLU, H. (2008). *Quality of honeys influenced by thermal treatment. LWT -Food Science and Technology*, 41(8), pp.1396-1399.

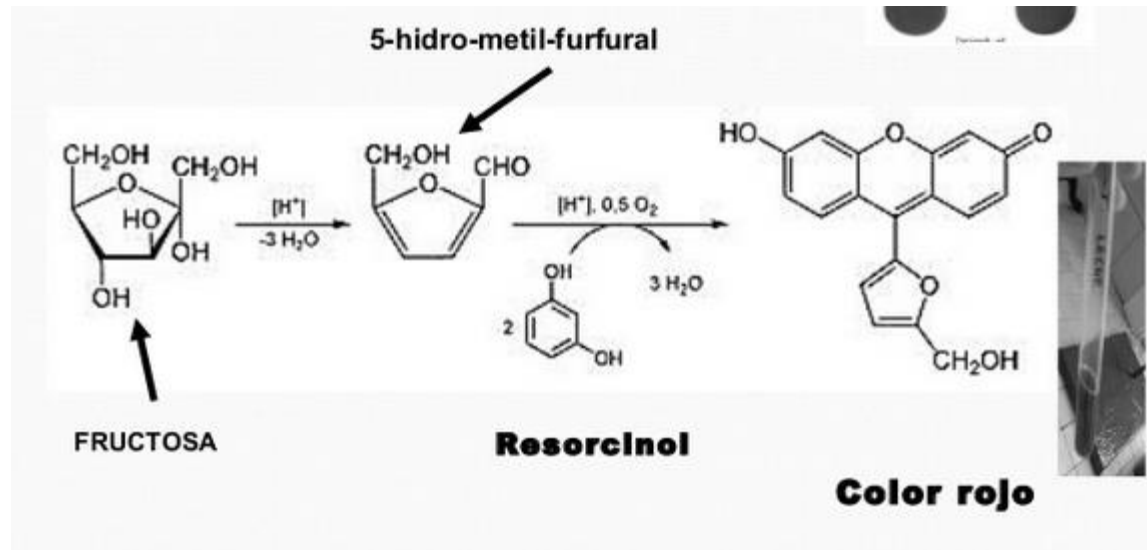
Kowalski and Lukasiewicz(2016)estudiaron el efecto del tratamiento con microondas y convencional sobre la formación de HMF. El resultado del tratamiento convencional a 60°C durante 60 min fue la formación de HMF. Por su parte, el tratamiento con microondas tiene una ventaja, el menor tiempo de exposición a elevadas temperaturas, y un inconveniente, el efecto destructivo sobre las enzimas de la miel.

KOWALSKI, S. AND LUKASIEWICZ, M. (2016). Diastase and Invertase Activity Changes and 5-Hydroxymethyl-2-Furfural Formation in Honeys Under Influence of Microwave Irradiation. Journal of Food Process Engineering, 40(2), p.e12410.

Reacción de furfural con resorcina

REACCIÓN DE SELIWANOFF (condensación)

<https://www.youtube.com/watch?v=kEqsIWNGD9Q>

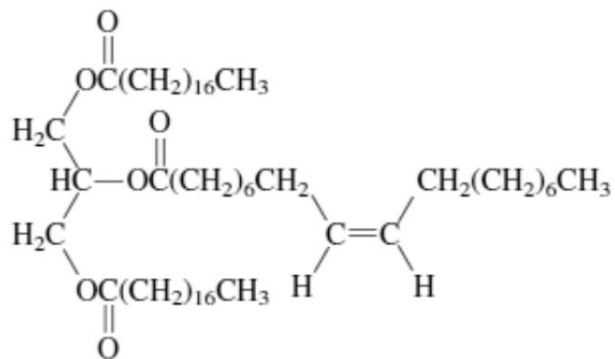


LÍPIDOS

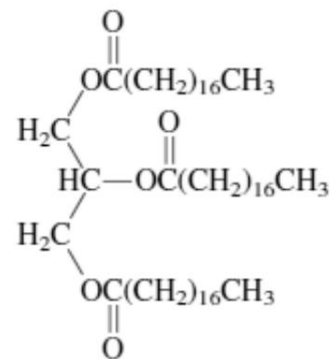
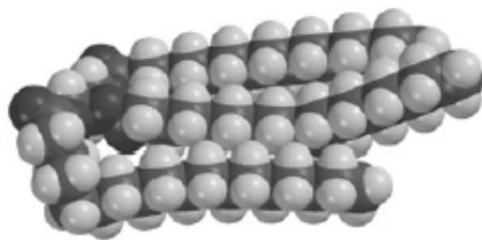
Los alimentos grasos están constituidos por glicéridos (grasas y aceites).

Los lípidos de naturaleza más simple (ésteres de glicerol con ácidos grasos de diverso peso molecular, carbono 4 a carbono 24, saturados o insaturados), que predominan ampliamente sobre los otros lípidos (esteroles, por ejemplo, contenidos en el insaponificable de aquellos; lecitinas asociadas a glicéridos, como componentes menores, etc.); son también vehículos de las vitaminas liposolubles, A, D, E y K y de las provitaminas A y D.

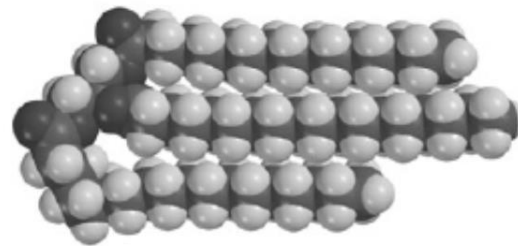
EJEMPLOS



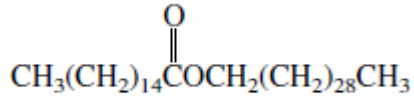
2-Oleyl-1,3-distearylglycerol (mp 43°C)



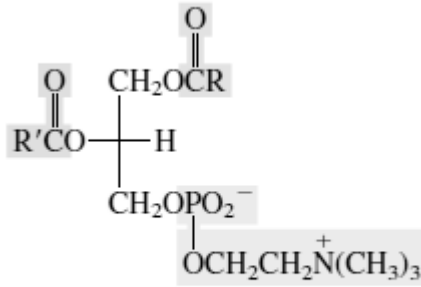
Tristearin (mp 72°C)



CERA

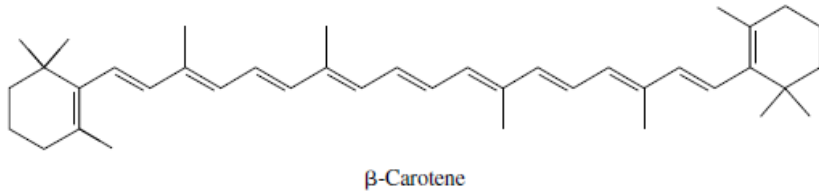
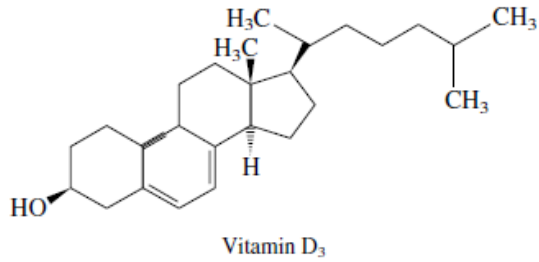


Triacontyl hexadecanoate

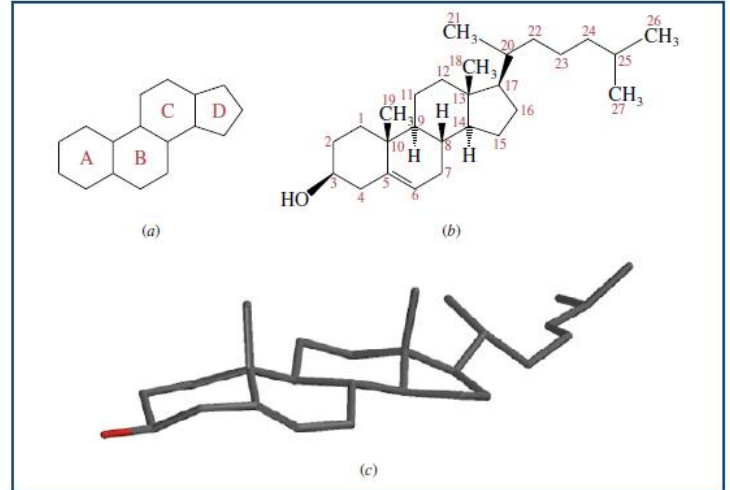


Phosphatidylcholine
(R and R' are usually different)

FOSFOLIPIDO



COLESTEROL

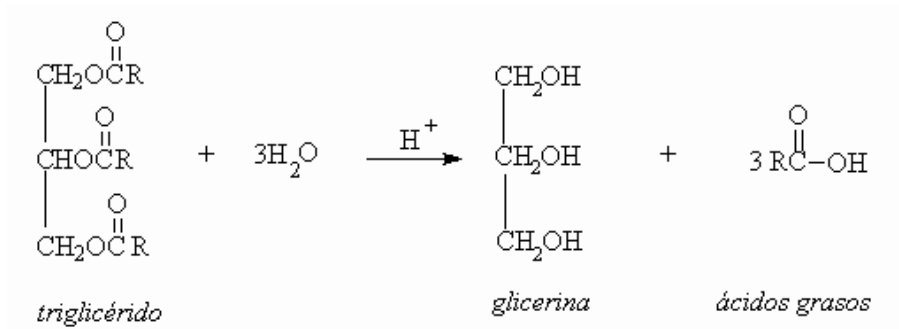


EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

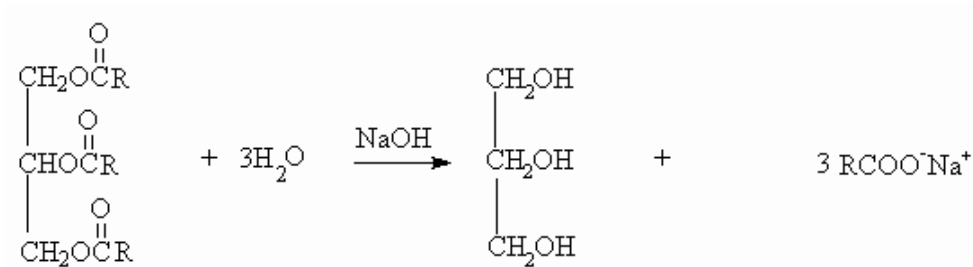
- ✓ Hidrólisis alcalina (saponificación)
- ✓ Sales metálicas de ácidos grasos (intercambio iónico)
- ✓ Precipitación de jabón (reacción ácido-base)
- ✓ Técnicas cuantitativas de importancia tecnológica
 - INDICE DE ACIDEZ
 - INDICE DE IODO

Hidrólisis de triglicéridos

MEDIO ÁCIDO Mecanismo?



MEDIO BÁSICO Mecanismo?



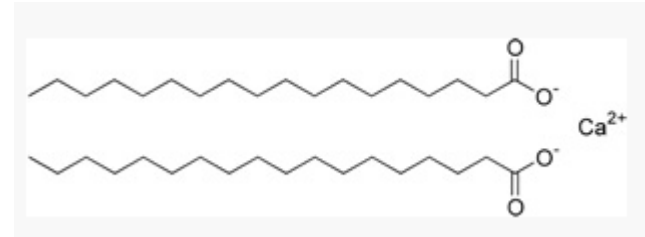
En medio **básico** se
obtiene una **sal**
monovalente de ácido
graso (si se utiliza un
hidr**ó**xido monovalente)



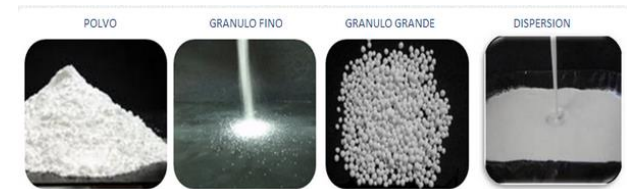
SAL DE CATION DIVALENTE

- El **estearato de calcio** se usa como agente de flujo y acondicionador de superficies en algunos caramelos como rompemandíbulas (E470a).
- Es un agente impermeabilizante para tejidos.
- Lubricante en lápices y crayones.

Solubilidad en agua	0.004 g/100 mL (15 °C)
Solubilidad	soluble en pyridine caliente levemente soluble en aceite insoluble en alcohol, eter



- Desmoldantes para tabletas, agentes antiadherentes y agentes gelificantes.
- Desmoldante en piezas extruídas plásticas.
- El estearato de calcio es un componente de algunos tipos de antiespumantes.
- Agente antiaglutinante.⁵



En una concentración en torno al 2%, el **estearato de zinc** se usa en retardantes de llama.

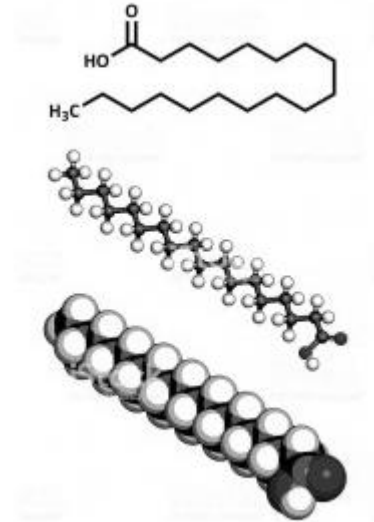
ACIDO ESTEÁRICO

- ◇ Desmoldante en industria del plástico.
- ◇ Cosmética.

Como emulgente en ungüentos y cremas: al 1 – 20 %.

<https://cosmetica-de-corea.com/mascarilla-manos-hand-moisture-pack> PRODUCTO A BASE DE ACIDO ESTEÁRICO

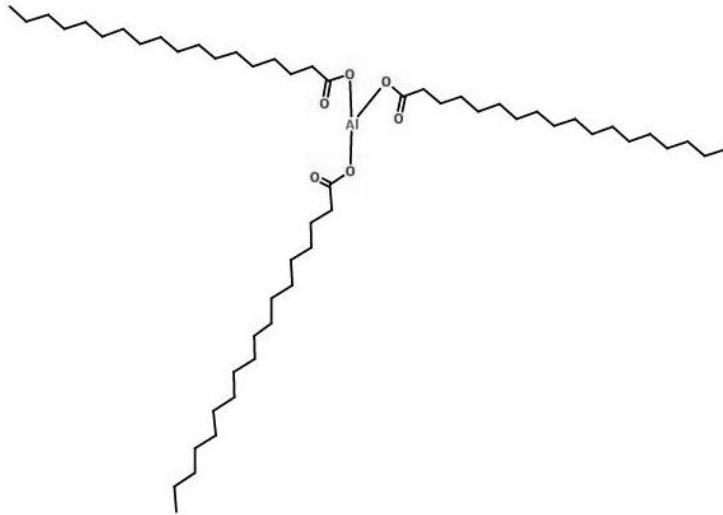
- ◇ Materia prima de productos de limpieza.



Solubilidad en
agua

insoluble en agua;
soluble en compuestos
apolares

Estearato de aluminio



Polvo blanco, soluble en aceites e insoluble en agua y alcohol con un punto de fusión a aproximadamente 115°C. Se usa como lubricante en la producción de poliamidas y plásticos termoestables. Agente espesante en la producción de barnices y lacas; Agente repelente al agua y agente hidrofóbico; Secador de pintura y un agente desespumante.

DETERMINACIONES EN LÍPIDOS

Las determinaciones analíticas generalmente tienen dos objetivos.

Parámetro de genuinidad

Este aceite es de oliva, de girasol, de maní natural, de maní modificado genéticamente.

Parámetro de calidad

Este aceite se realizó con la semilla en madurez óptima, la aceituna sufrió “ATROJADO”, la grasa de este pollo cambió en su composición con el cambio de alimento, este aceite hay que cambiarlo de la freidora.

Algunas determinaciones analíticas

- ◇ INDICE DE ACIDEZ (cantidad de ácidos grasos libres en una muestra grasa)
- ◇ INDICE DE IODO (cantidad de iodo adicionado a una muestra grasa)
- ◇ INDICE DE SAPONIFICACIÓN (cantidad de glicéridos o derivados en una muestra grasa)
- ◇ INDICE DE PERÓXIDOS (cantidad de peróxidos formados en una muestra grasa)

LAS DETERMINACIONES EN EL LABORATORIO

◇ INDICE DE ACIDEZ


REACCION ACIDO-BASE

Titulación acido-base

◇ INDICE DE IODO

REACCION DE ADICION ELECTROFILICA

Titulación redox



OBJETIVOS DE GENUINIDAD (aceite de oliva)
OBJETIVOS DE CALIDAD (contenido inicial, relacionado a madurez, seguimiento de refinación, seguimiento de deterioro)

OBJETIVOS DE GENUINIDAD
OBJETIVOS DE CALIDAD (caracterización de mezclas y productos transesterificados)

TRABAJO PRÁCTICO

Hidrólisis alcalina. Saponificación.



Disolver 2,5g de hidróxido de sodio en 5 ml de agua destilada y 10 ml de etanol al 95 %.



Agregar la solución alcalina a 5g de la muestra grasa contenida en un beaker de 100 ml.



Tapar el mismo con un vidrio de reloj y calentar la mezcla en el baño de agua. Agitar constantemente para prevenir salpicaduras y mantener constante el volumen de la solución mediante el agregado de pequeñas cantidades de alcohol puro. (precaución: el agregado de alcohol se debe hacer alejado de la llama del mechero.)



<https://www.youtube.com/watch?v=TBDR0HSOJQU>

PARECE MEZCLA CASTELLAN-ASTURIANO

https://www.youtube.com/watch?v=38pBuZB_uzg
COMO QUEDARA???



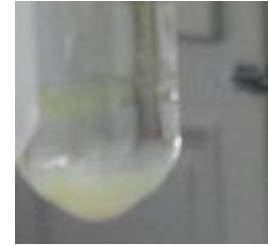
La reacción se completa cuando el aceite o la grasa fundida está disuelta, dando una solución clara y homogénea (tarda alrededor de 1 hora). Extraer una alícuota del producto de hidrólisis y colocar en un tubo de ensayo con agua. Agitar.

TRABAJO PRÁCTICO

**Sales metálicas
de los ácidos
grasos.**



A una porción de 10 ml de una solución jabonosa se agrega 1 ml de solución diluida de cloruro de calcio. Agitar vigorosamente y observar.



**Precipitación
del jabón.**



A 10 ml de una solución jabonosa agregue ácido clorhídrico diluido hasta que la solución sea ácida al papel de tornasol. Observe la turbidez formada.



INDICE DE ACIDEZ

Cuantifica la cantidad de ácidos grasos libres en una determinada cantidad de muestra

INDICE DE ACIDO: miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de muestra

INDICE DE ACIDEZ: cantidad (% p/p) de ácido graso libre que predomina en una muestra.

En tecnología se utiliza regularmente el índice de Acidez

Determinar por titulación con un álcali estándar usando como disolvente etanol o isopropanol neutros, y como indicador usual fenolftaleína (timolftaleína y azul de timol para productos oscuros).

Procedimiento: se disuelve una cantidad pesada de grasa o aceite, normalmente 1 ó 2 g, en alcohol neutralizado a la fenolftaleína y se valora la acidez con solución de HOK ó HONa 0,1N. La acidez puede expresarse como ácido oleico por ciento o como índice de ácido:

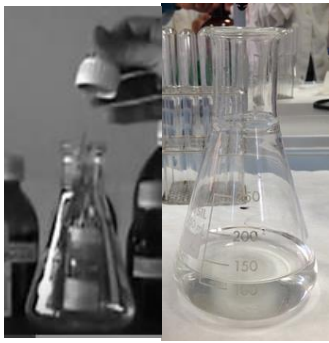
$$\text{Índice de ácido} = \frac{\text{ml de álcali} \times \text{N} \times 56}{\text{peso de la muestra en g}}$$

Los factores de los ácidos para 0,01 N de base son:

Ácido láurico	0,00200
Ácido palmítico	0,00256
Ácido oléico	0,00282



<https://www.youtube.com/watch?v=3Qc3iJ6tRGI>



Se disuelve una cantidad pesada de muestra (4 a 6 gotas) de aceite en 5 mL de cloroformo.



Se añaden 10 mL de la solución de Wijs y se mezcla bien.



Se tapa con tapón de algodón humedecido con solución al 10% de KI. Se deja en reposo en la oscuridad durante 30 minutos



Se añaden 10 mL de disolución de KI al 10 % y 50 mL de agua destilada.



Se agita y se valora enseguida con tiosulfato 0,1N



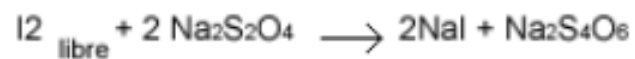
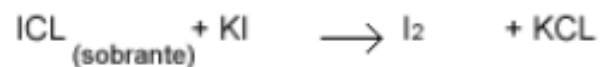
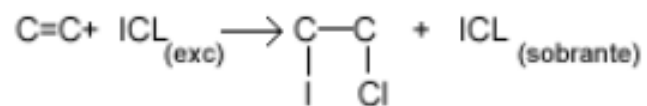
Cerca del punto final



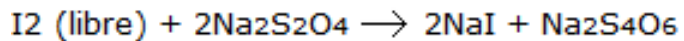
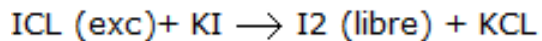
Punto final

Conducir un blanco paralelo

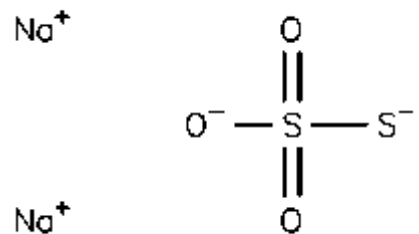
Muestra



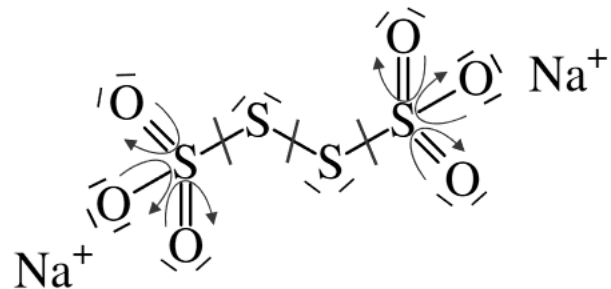
Blanco



tiosulfato



tetracionato



$$\text{Índice de iodo} = \frac{(\text{mL blanco} - \text{mL muestra}) \times 0,01269 \times 100}{\text{Masa de muestra}}$$

QUE MUESTRA GASTARÁ MAS TIOSULFATO ??? EL BLANCO? EL LÍPIDO?

Cálculos:

I.Y. = g Yodo absorbidos /100 g de muestra

Esta reacción es del tipo redox, presenta cambio de 2 electrones.

PM I₂ = 254 1 eq-g = 254/2 = 127 g 1 meq-g = 0.127 g

$I.Y = (V_B - V_M) \times N(\text{TIOSULFATO}) \times 0.127\text{g/meq} \times 100$
Peso muestra en gramos

Solución de Wijs: Se disuelven 8 g de tricloruro de iodo en 200 mL de ácido acético glacial y se mezclan con una disolución de 9 g de iodo en 300 mL de tetracloruro de carbono. La mezcla se diluye a 1 L con ácido acético glacial.

<https://www.youtube.com/watch?v=mZTgsEZpBQk>

Hay un error en la técnica

<https://www.youtube.com/watch?v=QGtb9kOP0Wc>

Indice de iodo con reactivo de Hanus (iodo/bromo)equimolar en acético

HASTA LA
PROXIMA
CLASE!!!

