

## Tesis de Posgrado

# Sobre el índice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales con especial referencia a los de oliva

Rosovsky, Rosa

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Rosovsky, Rosa. (1944). Sobre el índice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales con especial referencia a los de oliva. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0380\\_Rosovsky.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0380_Rosovsky.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Rosovsky, Rosa. "Sobre el índice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales con especial referencia a los de oliva". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0380\\_Rosovsky.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0380_Rosovsky.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR

ROSA ROSOVSKY

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

*Tesis: 380*

"SOBRE EL INDICE DE IODO DE LOS INSAPONIFICABLES  
DE ACEITES VEGETALES CON ESPECIAL REFERENCIA A  
LOS DE OLIVA"

BUENOS AIRES

1944

# FOFNA

Deseo expresar aquí mi mas sincero agradecimiento al Profesor Dr. Pedro Cattaneo, gracias a cuya valiosa ayuda ha sido posible la ejecución de este trabajo, que he realizado bajo su dirección en los laboratorios de la Oficina Química Municipal.-

\* Hago extensivo mi reconocimiento a las Autoridades de esta Repartición por haber permitido su realización como asimismo a:

Molinos Río de la Plata S.A. (Sección fábrica de aceites vegetales), Gobecia S.A. y Refinerías de Maíz por haber puesto a nuestra disposición numerosas muestras de aceites geminos.

*R. R. Rood*

# I. O. F. N. A.

En el año 1930, Bolton y Williams (1) utilizaron por vez primera la fracción insaponificable de grasas naturales con un fin analítico de control. Después de establecer una técnica de extracción de insaponificables determinaron sobre éstos el índice de yodo, adoptando para ello la técnica de Rosenmund y Kuhnenn (2) De su trabajo llegaron a la conclusión de que las grasas podían clasificarse en cuatro agrupaciones según el índice de iodo de sus insaponificables.

<u>CLASIFICACION</u>  de  <u>BOLTON Y WILLIAMS</u>	<u>Grupo I</u> (IdeI-64-70)	<u>Animales</u>	Manteca Manteca de cerdo
		<u>Vegetales</u>	Grupo del aceite de coco
	<u>Grupo II</u> (IdeI-90-96)	<u>Animales Marinos</u>	Aceite de Bacalao, Arenque - Sardina, Ballena - etc.
		<u>Vegetales</u>	Manteca de Cacao
	<u>Grupo III</u> (IdeI-117-124)	<u>Vegetales</u>	Almendras-Maní-sebo de Borneo-Algodón-Pe- pitas de Uva-Lino- Miz-Palmisto-Colza- Caucho-Sésamo-Tung- Girasol-Semilla de Té-Soja-
	<u>Grupo IV</u> (IdeI-197-206)	<u>Aceites de Oliva</u>	

Sin duda de la observación de esta clasificación surgió la ventaja de este procedimiento en la caracterización del Aceite de Oliva, ya que los valores del índice de Iodo eran en éstos casos muy superiores a los de los demás aceites tabulados y esta fué la principal conclusión a que arribaron los autores.

# FOENONA

Posteriormente, Lowe (3) experimentando en carácter de revisión, obtuvo valores de índice de Iodo comprendidos entre 125 y 168 para los insaponificables de Aceites de Oliva y de igual modo Ricca y Lamónica (4) acusaron valores que van desde 60 hasta 134 para los insaponificables de Aceites de Oliva de Calabria.- Estos últimos autores, en vista del no cumplimiento de las afirmaciones de Bolton y Williams, agotaron los recursos analíticos, controlando todas las operaciones que constituyen el método.- En sus conclusiones afirmaron que era prácticamente imposible la obtención de valores reproducibles del índice de Iodo y contenido en insaponificable por ciento de aceite. Asimismo hicieron la interesante observación de que: los índices de Iodo de los insaponificables son tanto menores cuanto mayor es la cantidad de insaponificable extraído.

Hasta aquí, tan solo hemos citado los trabajos relacionados con el grado de no saturación de los insaponificables de algunas grasas naturales sin que en ellos se hiciera referencia alguna a las sustancias responsables de esa no saturación.-

Fue Tsuji moto (5) en 1906 el primero en mencionar la presencia de escualeno en aceites de hígados de pescados y quien posteriormente (6) y (7) describió sus características físicas y químicas, atribuyéndole la fórmula  $C_{30}H_{50}$ .-Fue también este investigador quien señaló la adición de 6 moléculas de ácido clorhídrico por molécula de hidrocarburo, con formación de un compuesto cristalino de fusión indefinida, con ablandamiento a  $112^{\circ}C$  y fusión completa a  $125^{\circ}C$ .-

Posteriormente, Heilbron, Kamm y Owens (8) en un extenso trabajo, aclararon su estructura, explicando en parte el anormal comportamiento observado en la fusión del producto de adición con ácido clorhídrico ya que aislaron por procesos de cristalización fraccionada en acetona, tres sustancias con igual contenido por ciento de cloro y puntos de fusión 107-108, 113-114 y 114-115°

# FOFBA

de los cuales el primero fué descrito como probablemente formado por más de un isómero.-

Sani (9) en 1930, fué el primero en aislar del insaponificable de aceite de oliva, por destilación fraccionada a presión reducida, un hidrocarburo no saturado al que atribuyó la fórmula  $C_{21}H_{36}$  en base a determinaciones de composición centesimal y peso molecular, no habiéndolo hecho la determinación del índice de iodo.-

Su referencia fué calificada de superficial por Thorbjarnarson y Drummond (10), quienes operando sobre insaponificable de aceite de oliva sometido a un proceso de cristalización fraccionada en metanol, aislaron un residuo líquido soluble en ese disolvente, de índice de iodo 342 (teórico para escualeno 371) que no pudieron purificar en el sentido de librarlo de sustancias oxigenadas.-

Por ese motivo, recurrieron a la cromatografía caracterizando escualenos en el material no absorbido por una columna rellena con óxido de aluminio como material adsorbente habiéndose empleado una mezcla de éter de petróleo - benceno como disolvente del insaponificable de origen.- Este residuo no adsorbido fué purificado por destilación fraccionada en vacío, habiendo aislado escualeno puro, que fué caracterizado por análisis elemental y obtención de los derivados de adición con ácido clorhídrico con las características dadas por Heilbron y colaboradores (8).-

La caracterización fué asegurada por la obtención del derivado dodecaborado, reconocido por su punto de fusión y contenido en bromo.- Los autores dieron también una técnica para la separación del hexahidrohexacloroescualeno partiendo directamente del aceite por tratamiento de la solución acetónica del mismo con ácido clorhídrico.- El derivado se separa por filtración y purifica luego por lavado con éter anhi

dro.-

Finalmente describen una técnica simple que permite aislar el insaponificable de aceite de oliva, cromatografiar la solución de éste en benzol-eter de petróleo en una columna de óxido de aluminio, aislar la parte no adsorbida y determinar su índice de iodo.-

De este modo presenten el siguiente cuadro que muestra claramente la concentración lograda en escualeno por ese procedimiento (téngase presente que el índice de iodo del escualeno es 371

Aceite (Procedencia)	I de I del insaponif.	% de Insa ponif.no adsorbido	I.de I.de la frac- ción no ad.
Palestina	255	64	345
Túnez	194	38	360
España	203	31	374
Turquía	263	58	364
Italia	235	--	--

Haciendo siempre uso del análisis cromatográfico, Thorbjernarson, Ruiz y Drummond (11) y (12) han estudiado los insaponificables de aceites de hígado de ballena de Groenlandia y Japón, de hígado de pez-rata (Chi maera Monstrosa) y de hígado de eranque.- En todos ellos la presencia de escualeno fué demostrada en la fracción no adsorbida.-

Ya sobre la base de la presencia de escualeno en aceites de oliva - - Grossfeld y Timm (13), propusieron en 1939 la caracterización del aceite de oliva mediante la determinación del número de escualeno, que en realidad se obtiene determinando el índice de iodo del insaponificable aislado mediante un proceso standardizado y calculando el por ciento de escualeno en aceite en base a esos datos y al valor teórico del ín-

dice de iodo del hidrocarburo (371).- Para aceites de oliva frescos observan números de escualeno comprendidos entre 0,41 y 0,54 mientras que para otros aceites comestibles el valor es de 0,05 a 0,10.- Los mismos autores indican que en aceites de oliva fuertemente rancios el número de escualeno es muy inferior al de los frescos (0,07 a 0,50).-

Finalmente y en un reciente trabajo, J. Pitelson (14) ha propuesto un método de diferenciación del aceite de oliva basado en el mismo principio establecido por Thorbjarnarson, Drummond y Ruiz.-

Aísla el insaponificable, lo disuelve en éter de petróleo y efectúa una percolación a través de una columna con  $Al_2O_3$  como material adsorbente. Por evaporación del líquido de percolación obtiene el residuo no adsorbido sobre el que determina el índice de iodo y teniendo en cuenta este valor, el peso del residuo, la cantidad de aceite tratado y el índice de iodo del escualeno (371) establece los contenidos en ese hidrocarburo de 100 gramos de aceite.-

Sus experiencias han sido extendidas a numerosos aceites comestibles - con la comprobación de que los residuos no adsorbidos del insaponificable de aceite de oliva dan índices de iodo comprendidos entre 336 y 365 mientras que en los demás aceites ensayados el valor va de 35 a 209.-

El siguiente cuadro figura en su trabajo:

Aceite	Mg. Escualeno / g. aceite	Promedio	No. de muestras
Oliva	136 - 708	330	44
Algodón	4 - 12	8	12
Maní	13 - 49	28	11
Maíz	19 - 36	28	9
Soja	7 - 17	11	9
Girasol	8 - 19	13	3
Té	8 - 16	12	3
Sesamo	3	3	1
Nabo	28	28	1

• Desde que fué demostrado que el escualeno era componente normal de los insaponificables de aceite de oliva, el trabajo original de Bolton y Williams ha cobrado fuerza ya que si bien su técnica de diferenciación fué rebatida ha surgido la posibilidad de establecer otras nuevas con mayor probabilidad de éxito. Aunque éstos autores no indicaron la presencia de escualeno, correspondeles el mérito de haber dado a los investigadores que posteriormente lo aislaron, la valiosa indicación del elevado índice de iodo de los insaponificables de aceites de oliva.-

---

## DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL REALIZADA

El presente estudio, que fuera iniciado tratando de ver el comportamiento de los aceites argentinos por aplicación de la técnica de Bolton y Williams, fué derivado, en vista de que el trabajo de J. Fitelson (14) recientemente aparecido tiende a solucionar por aplicación del análisis cromatográfico, las deficiencias del método original de Bolton y Williams. Por este motivo, decidimos estudiar un aspecto no tratado, suficientemente por otros autores; la variación del índice de iodo de los insaponificables en función de la cantidad extraída de los mismos.-

Ya hemos citado que Ricca y Lamónica (4) constataron trabajando con aceites de oliva italianos, que el índice de iodo de los insaponificables era, grosso modo, inversamente proporcional a la cantidad de insaponificable aislado. Nosotros hemos estudiado este comportamiento en 4 aceites de oliva nacionales de distintos orígenes y en numerosas muestras de aceites de semillas, estableciendo las conclusiones que pueden verse más adelante.

Si se tiene en cuenta que el contenido en insaponificable de aceites vegetales raramente pasa del 1 % se comprende que no resulte fácil hacer un estudio tal de primera intención, por las cantidades pequeñas con que se debe trabajar asumiendo condiciones prácticas de trabajo. Esta dificultad se ve aumentada por el hecho de ser una tarea larga y penosa la purificación de insaponificables para despojarlos de las últimas trazas de jabones ácidos y neutros. Por estas causas se comenzó por establecer una técnica de extracción de insaponificable que satisficiera las exigencias analíticas. La técnica de extracción de Bolton y Williams no asegura estos requisitos como ha sido constatado por Ricca y Lamónica. La que nosotros describimos en detalle en la parte experimental nos ha proporcionado siempre productos no ácidos y también libres de jabones -

como pudo establecerse por disolución de los insaponificables en alcohol y titulación con HCl N/10 a la fenolftaleína y por calcinación para caracterizar la presencia de carbonatos, pruebas éstas que resultaron negativas.

Por saponificación de 2 - 2.5 g. de aceites y extracción de insaponificables se llegó a una falsa conclusión en lo que respecta al índice de iodo de los mismos con respecto a la cantidad extraída, en el sentido de que prácticamente aparecía que el índice de iodo era independiente de esa cantidad. De haberse ello comprobado habríase eliminado un importante factor en la determinación de índices de iodo de insaponificables, pues sólo sería necesario hacer una extracción y no un elevado número como se requiere cuando se desea extraer el total.

Tratando de reproducir los valores así hallados, trabajando sobre 25 g. de aceite, se comprobó que el comportamiento hallado era falso y que en realidad en la mayor parte de los aceites ensayados, el índice de iodo de los insaponificables disminuye a medida que aumenta la cantidad extraída. Esta variación resultó sumamente notable en los aceites de oliva, siendo la variación muy constante para las 4 muestras analizadas. La gran mayoría de otros aceites ensayados (de semillas) ofrecen variaciones mucho menores, observándose comportamientos que van hasta la obtención de valores de índice de iodo prácticamente independientes de la cantidad extraída (casos de los aceites de pepita de uva y lino).--

La obtención de insaponificables en estado de pureza exige cuidadosa manipulación para evitar pérdidas y asegurar eliminación total de acompañantes, jabones ácidos y neutros  $[R-COOX$  y  $(R COO)_2 HX]$ . Para lograr estos requisitos fueron considerados los siguientes aspectos en orden de operación:

1) SAPONIFICACION: Corrientemente se hace con soluciones alcohólicas de KOH. Bolton y Williams, emplean 1.4 g. en el método oficial del -

A.O.A.C 2.5 g. de KOH por cada 5 g. de aceite.- En nuestros ensayos se adoptó la cantidad de 16 g. de KOH por cada 2.5 g. de aceite, per haber sido observado que en esas condiciones se facilita la purificación posterior de los extractos que contienen el insaponificable. La cantidad de KOH empleada, corresponde prácticamente a 3.5 veces la calculada teóricamente, sobre la base de un índice de saponificación medio de 190.-

Los ensayos de saponificación fueron siempre hechos por reflujo a baño maría, durante 2 horas, en aparato con unión esmerilada para evitar efecto disolvente del alcohol sobre tapones de corcho o goma.-

2) EXTRACCION DE INSAPONIFICABLE.-Corrientemente se hace por agitación en ampollas de decantación con solventes inmiscibles. Con ese fin, han sido citados y corrientemente se emplean el éter etílico y el éter de petróleo como los más comunes. La extracción va precedida de una dilución con agua de la solución alcohólica obtenida en la saponificación. Si esta dilución se hace excesiva, la formación de emulsiones muy estables al agitar con el solvente de extracción dificulta la operación. Si por el contrario es pequeña, se aumenta notablemente la miscibilidad del solvente de extracción y el coeficiente de partición del insaponificable se modifica de tal modo que se hace necesario un gran número de extracciones para agotar el insaponificable. La dilución más correcta consiste en llevar a 50: la concentración alcohólica. En estas condiciones, la solubilidad del éter etílico es muy grande por lo que se emplea una buena cantidad del mismo en la primera extracción sin efecto útil.

Por esas razones, fué adoptado el éter de petróleo con las características de volatilidad que se detalla en la parte experimental, solvente con el cual se ha trabajado en el curso de estos ensayos. El cloroformo, cuyo empleo no había sido observado en la literatura, fué ensayado y se comprobó que es muy soluble en el líquido a extraer y que disuelve cantidades extraordinarias de jabones, por lo que su empleo fué abandonado.

En general se hicieron 8 extracciones con éter de petróleo, en las condiciones que se detallan en la parte experimental. Los primeros 4 extractos fueron purificados separadamente, mientras que los restantes lo fueron en forma conjunta con el objeto de obtener una cantidad de insaponificable que permitiera la determinación del índice de iodo.

3º) PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS:- Los extractos contienen componentes del insaponificable y cantidades variables de jabones que dependen de la composición en ácidos grasos del aceite de origen. Estos jabones han sido descritos en la literatura como neutros  $R-COOK$  y ácidos  $(R COO)_2 HX$ . Si se pretende eliminarlos por lavado simplemente acuoso, se forman emulsiones estables, que impiden por muchas horas la prosecución del trabajo. La literatura aconseja lavar con soluciones diluidas (N/10) de alcalis pero aún en esas condiciones la formación de emulsiones no siempre se evita. Por ello hemos resuelto este aspecto haciendo un primer lavado por agitación con solución de KOH al 12 o/oo, añadiendo cantidad necesaria (más o menos 10 % de la solución al 12 o/oo) de solución concentrada (50 %) de KOH cuando hay formación de emulsión. En estas condiciones no se presentan inconvenientes. Los sucesivos lavados se hacen con solución al 12 o/oo y finalmente con agua destilada, hasta eliminación total de álcali (ensayo con fenolftaleína).

Una técnica de purificación que se describe en métodos oficiales americanos (15) consiste en la eliminación de jabones por agitación con alcohol al 10 % en volumen, pero este procedimiento no fué seguido en razón de no haber sido citado con especial referencia a la determinación del índice de iodo en insaponificables.

Pensando en la posibilidad de precipitar los jabones al estado insoluble y anular así su acción detergente, se ensayó de transformarlos en jabones cálcicos por agitación inicial del extracto con solución acuosa de  $Cl_2 Ca$ . La operación no ofreció dificultades, pero se obtuvieron valores muy altos de insaponificable, lo que fué debido a la solubilidad de los ja-

bones de Ca. en éter de petróleo, factor con el que no se había contado.

Los extractos en éter de petróleo, desprovistos ya de jabones contienen agua. Es corriente eliminar a ésta con  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  anhidro, pero fué necesario evitar su uso ante la imposibilidad de impedir la presencia de pequeñas cantidades de ese compuesto en los insaponificables, debido posiblemente al pasaje de pequeñas cantidades de solución saturada de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  a través del filtro empleado. Los inconvenientes de su uso son: valores altos de insaponificable y bajos de índice de iodo.

Los extractos, fueron simplemente filtrados y posteriormente se recuperó por destilación al baño maría el disolvente. En esta operación ya se logra una importante eliminación de agua por arrastre.

4) SECADO DE INSAPONIFICABLES. - Esta operación es corrientemente hecha en estufa de aire a  $80 - 100^\circ \text{C}$ . hasta constancia de peso. Pensando que tal procedimiento podría favorecer la oxidación, lo cual redundaría en la disminución del índice de iodo, decidimos secar a  $100^\circ \text{C}$ . en estufa de vacío (10-50 m.m. Hg). Este procedimiento no ha sido empleado por ningún autor, pero los valores por nosotros obtenidos de contenido de insaponificable no difieren mayormente de los consignados en la literatura. - Es muy probable la pérdida de componentes volátiles en esas condiciones, pero de todos modos hemos preferido anular la posibilidad de oxidación. Los resultados hallados se refieren entonces al insaponificable así obtenido. -

La oxidación puede también evitarse por secado en corriente de  $\text{H}_2$  a  $100^\circ \text{C}$ ., pero ese sistema será ensayado en el futuro, ya que permitirá apreciar el contenido en productos volátiles de los insaponificables por comparación con los resultados obtenidos en vacío. Por otra parte los índices de iodo obtenidos por secado en vacío y los obtenidos en corriente de  $\text{H}_2$  permitirán establecer el índice de iodo de los productos volátiles (acerea de lo cual no hay referencias en la literatura). El tiempo de secado fué fijado en dos horas, luego de haber observado que en ese tiempo se obtenía constancia de peso.

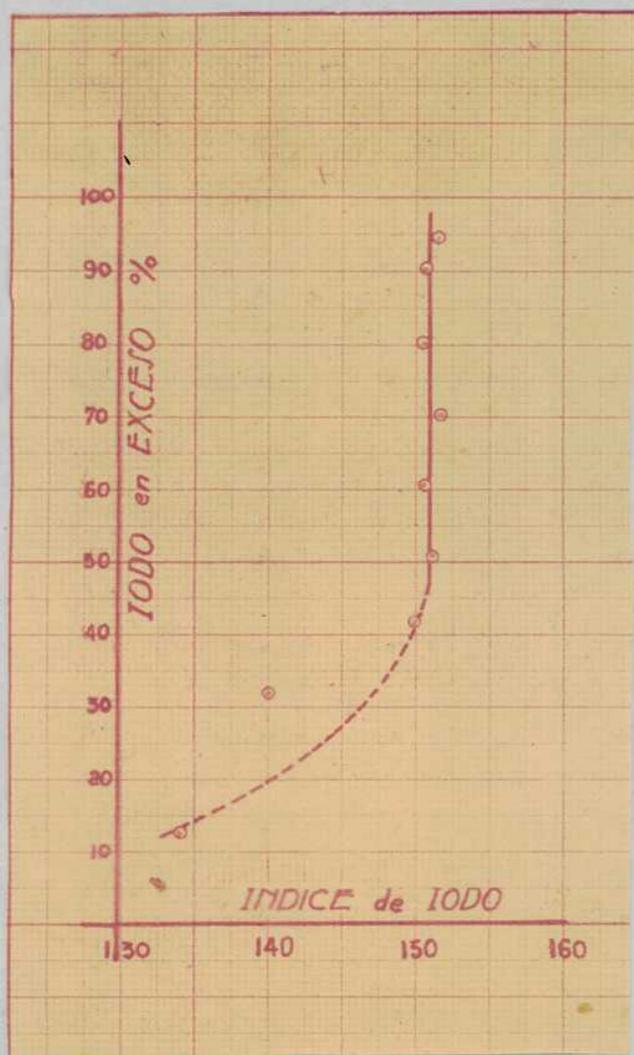
5) DETERMINACION DEL INDICE DE IODO.-De todos los métodos descriptos, el de Rosenmund y Kährhem (2) que emplea sulfato de bronopiridina como agente halogenante ha sido adoptado como el mejor para la determinación del índice de iodo de insaponificables en razón de dar buenos valores para esteroides y otros materiales no grasos. Por otra parte se presta bien a las determinaciones en microescala, circunstancias que son las presentes.

A pesar que ya ha sido establecida la necesidad de que en las determinaciones con este reactivo, reste libre como mínimo el 50% del halógeno para la obtención de valores correctos, se hicieron una serie de ensayos con cantidades crecientes de un mismo insaponificable y una misma cantidad de reactivo, para asegurarnos de que esa precaución es necesaria. La tabla siguiente resume los resultados obtenidos:

Insaponific. en ensayo (Gramos.)	$S_2O_3Na_2$ 0,05N (ml)	Iodo no fijado (Gramos)	Iodo no fijado %	Indice de iodo
0,00411	19,02	0,1207	94,4	151,4
0,00822	18,05	0,1146	90,2	150,6
0,01644	16,10	0,1022	80,4	150,6
0,02466	14,10	0,0895	70,4	151,9
0,03288	12,20	0,0774	60,9	150,6
0,04110	10,20	0,0647	50,9	151,1
0,04932	8,35	0,0530	41,7	149,9
0,06165	6,40	0,0406	32,0	140,0
0,08220	2,55	0,0161	12,7	134,0
Testigo	20,00	0,1270	100,0	—

Los ensayos fueron hechos a partir de una solución de insaponificable en cloroformo que contenía 0,8226 g. en 200 cm<sup>3</sup>. (0,00411 g. por cm<sup>3</sup>) de la que tomando distintos volúmenes exactamente medidos se hicieron los ensayos en esta tabla consignados. Como puede verse cuando queda menos del 50% del halógeno en libertad, los valores de índice de iodo resultan bajos.- En la representación gráfica, este efecto se hace visible rápidamente.-

La influencia del tiempo también se controló; El fijado en 5 minutos por los autores es suficiente, pues ensayos con 10, 20 y 30 minutos dieron análogos resultados.-



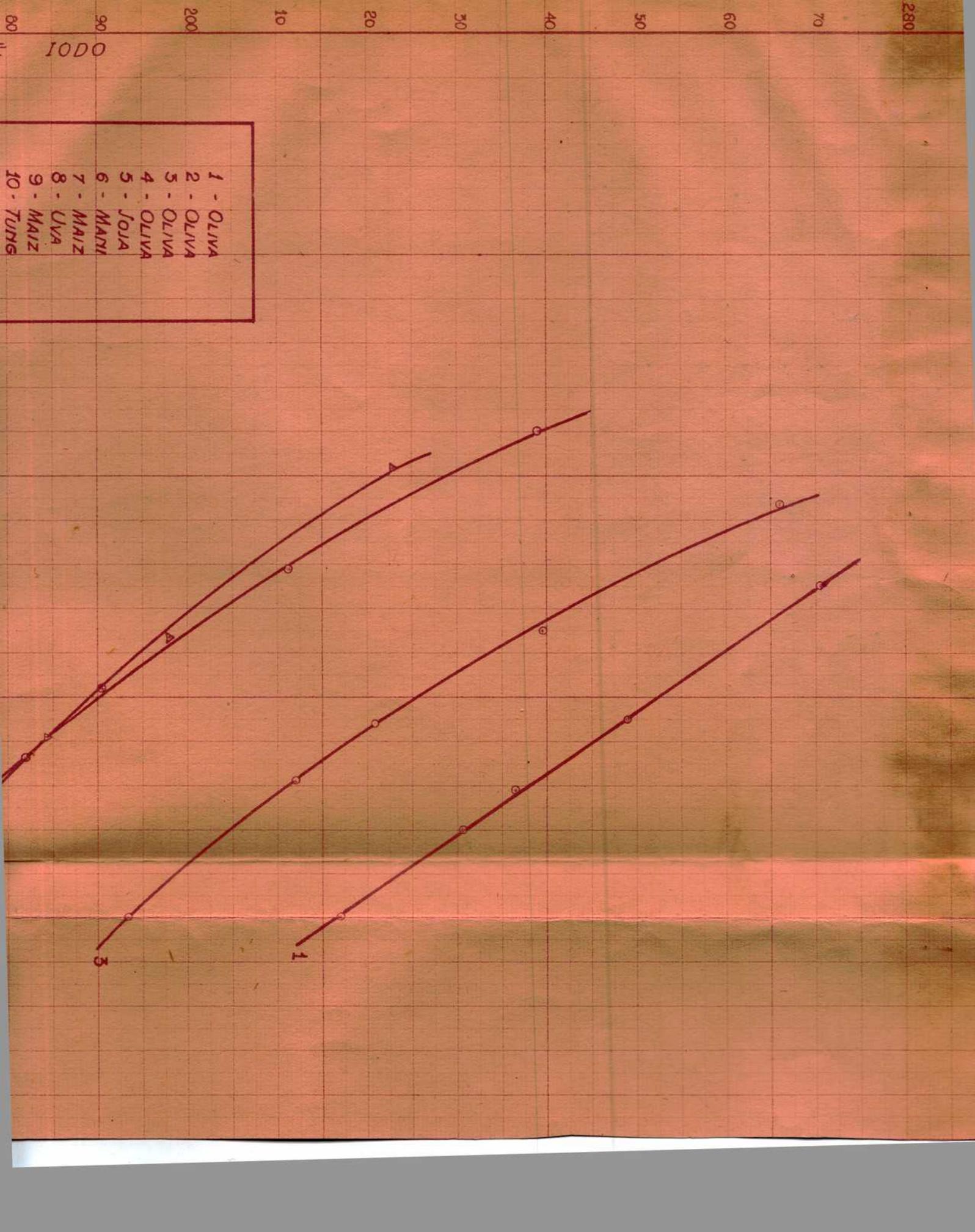
Las determinaciones del índice de iodo en los insaponificables obtenidos, se hicieron sobre las fracciones aisladas en las cuatro primeras extracciones y sobre el total en el extracto de la 5a. a 8a. extracción. En el caso especial de los aceites de oliva, la fracción correspondiente a la primera extracción era muy abundante, por cuya razón se llevó a volumen de 50 ml. con  $C.Cl_3H$ , haciendo la determinación sobre 7 a 10 ml.- En los demás aceites, el producto de la primera extracción se llevó a 25 ml. con  $C.Cl_3H$ , tomándose 10 ml. para la determinación.- Esta misma dilución fue hecha sobre los productos de la 2a. extracción de aceites de oliva. Los restantes fueron totalmente empleados en la determinación.- De este modo, se obtuvieron los rendimientos en insaponificable de cada extracción y el índice de iodo de las mismas. Admitiendo que el total extraído hasta la 8a. extracción corresponde al total de insaponificable presente en el aceite (100 %) y teniendo en cuenta la cantidad extraída en cada extracción se calculó el porcentaje sobre insaponificable total obtenido hasta cada de terminación.-

Por otra parte, y en base a las cantidades de insaponificable obtenidas en cada extracción y a sus índices de iodo, se calcularon los índices de iodo del insaponificable obtenido hasta cada extracción.- Esos da tes, conjuntamente con la cantidad de aceite tratado, las cantidades de insaponificable obtenidas y sus respectivas cantidades por ciento de aci te, están resumidos en los siguientes cuadros:-

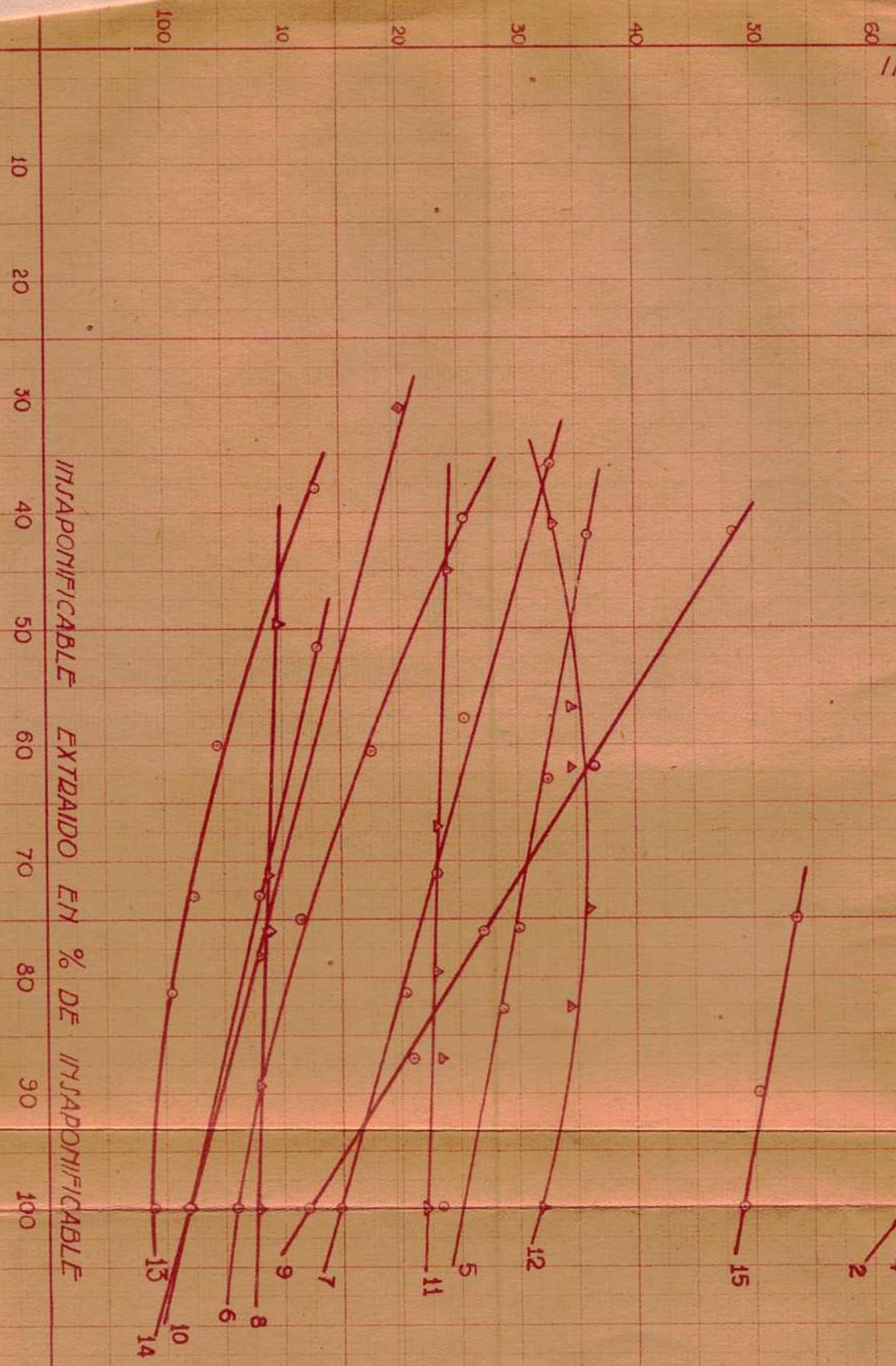
ACEITE	Extracción - N.º -	Incap. Extraído - Gramos -	Incap. Extraído en cada Extrac. - % de Aceite -	Incap. Extraído hasta cada Ext. - % de Aceite -	Índice de Iodo del Inseponif. de cada Extr.	% de Insap. Total hasta cada Extrac.	Índice de Iodo del total Ext. hasta cada Ext.
Aceite de lino (Ref) Mbl. Río de la Plata 25,051 g.	1	0,0090	0,39	0,39	123,5	45,1	123,5
	2	0,0478	0,19	0,58	122,1	66,9	123,0
	3	0,0278	0,11	0,69	125,6	79,6	123,4
	4	0,0156	0,07	0,76	130,2	86,7	124,0
	5 - 8	0,0290	0,12	0,88	109,9	100,0	122,1
GIRASOL (Ref) Mbl. Río de la Plata 25,376 g.	1	0,0094	0,35	0,35	133,2	41,0	133,2
	2	0,0444	0,17	0,52	137,2	61,5	134,5
	3	0,0266	0,11	0,63	145,1	73,9	136,2
	4	0,0184	0,07	0,70	117,3	82,4	134,3
	5 - 8	0,0378	0,15	0,85	120,9	100,0	131,9
ALGODON INVIERNO (Ref) Mbl. Río de la Plata 25,581 g.	1	0,0588	0,23	0,23	113,3	35,1	113,3
	2	0,0340	0,13	0,36	89,6	60,1	104,6
	3	0,0196	0,08	0,44	92,9	72,8	102,5
	4	0,0128	0,05	0,49	84,3	81,2	100,6
	5 - 8	0,0290	0,11	0,60	91,3	100,0	98,9
NABO TEXAS (Ref) Mbl. Río de la Plata 25,138 g.	1	0,0788	0,31	0,31	119,8	31,2	119,8
	2	0,0528	0,21	0,52	104,0	52,2	113,3
	3	0,0340	0,13	0,65	98,9	65,7	110,4
	4	0,0249	0,10	0,75	93,8	75,5	108,6
	5 - 8	0,0615	0,25	1,00	83,5	100,0	102,1
TARTAGO (Ref) Mbl. Río de la Plata 25,153 g.	1	0,0736	0,29	0,29	158,5	75,0	158,5
	2	0,0154	0,06	0,35	125,9	90,0	152,7
	3 - 6	0,2094	0,04	0,39	113,4	100,0	149,0

ACTIVO	Extracción - N.º -	Insep. Extraído - Gramos -	Insep. Extraído en cada Extrac. -% de Aceite-	Insep. Extraído hasta cada Ext. -% de Aceite-	Índice de Iodo del Inasponif. de cada Extr.	% de Insep. Total hasta cada Extracoe.	Índice de Iodo del total Ext. hasta cada Ext.
<u>SOJA (Ref)</u> Cobecia 25,625	1	0,1025	0,40	0,40	136,3	41,9	136,3
	2	0,0510	0,21	0,61	125,7	62,8	132,7
	3	0,0318	0,12	0,73	117,8	75,8	129,7
	4	0,0184	0,08	0,81	119,0	83,3	129,1
	5-8	0,0406	0,16	0,97	93,8	100,0	123,3
<u>MAIZ (Ref)</u> Mol. Río de la Plata 25,7619	1	0,1082	0,42	0,42	133,4	36,2	133,4
	2	0,0638	0,25	0,67	112,5	57,7	125,5
	3	0,0408	0,16	0,83	112,0	71,3	123,0
	4	0,0302	0,11	0,94	102,6	81,5	120,4
	5-8	0,0552	0,21	1,15	88,5	100,0	114,5
<u>MAIZ (Ref)</u> Refinería de Maíz (Baradero) 25,4340	1	0,1348	0,55	0,55	143,3	41,7	148,3
	2	0,0660	0,25	0,78	113,0	62,2	136,6
	3	0,0452	0,18	0,96	84,5	76,2	127,1
	4	0,0346	0,14	1,10	77,0	86,9	120,9
	5-8	0,0420	0,16	1,26	93,4	100,0	112,0
<u>PIPISTA DE UVA</u> (Ref) Mol. Río de la Plata 25,183 g.	1	0,0708	0,28	0,28	109,8	49,4	109,8
	2	0,0312	0,12	0,40	103,0	71,1	109,1
	3	0,0166	0,07	0,47	102,0	77,8	108,1
	4	0,0096	0,04	0,51	105,8	89,5	109,1
	5-8	0,0150	0,07	0,57	105,8	100,0	107,8
Tung (Nacional) (por prensa) 15,4400	1	0,0385	0,25	0,25	113,0	51,4	113,0
	2	0,0164	0,10	0,35	97,5	73,3	108,0
	3-5	0,0200	0,15	0,48	85,7	100,0	102,3

ACEITE	Extracción N°	Insep. Extraído - Gramos -	Insep. Extraído en cada Extrac. - % de Aceite -	Insep. Extraído hasta cada Extr. - % de Aceite -	Indice de Iodo del Insepnif. de cada Extr.	% de Insep. Total hasta cada Extrac.	Indice de Iodo del total Ext.
<u>OLIVA (Ref)</u> Mbl. Río de la Pla- ta Codoy Cruz (Mza) 25,200 g.	1	0,1564	0,62	0,62	270,3	62,6	270,3
	2	0,0372	0,15	0,77	159,5	77,5	249,0
	3	0,0198	0,08	0,85	114,4	85,5	236,5
	4	0,0110	0,04	0,89	113,3	89,8	230,4
	5-8	0,0252	0,10	0,99	96,1	100,0	216,9
<u>OLIVA (Ref)</u> Univers. Nac. de Cuyo <u>Mendoza</u> 25,182 g.	1	0,1024	0,41	0,41	239,3	44,8	239,3
	2	0,0354	0,14	0,55	130,4	60,3	211,3
	3	0,0216	0,12	0,67	100,4	74,1	190,6
	4	0,0174	0,07	0,74	100,3	81,8	162,2
	5-8	0,0416	0,16	0,90	80,1	100,0	163,6
<u>OLIVA (Ref)</u> Bodegas Giel <u>Mendoza</u> 25,430 g.	1	0,1468	0,56	0,56	266,3	53,3	266,3
	2	0,0390	0,15	0,71	139,1	67,6	239,6
	3	0,0274	0,11	0,82	104,2	78,0	221,1
	4	0,0179	0,07	0,89	94,0	84,7	212,2
	5-8	0,0400	0,16	0,95	83,3	100,0	193,2
<u>OLIVA (Ref)</u> Ingenio Ledesma <u>Jujuy</u> 25,270 g.	1	0,1025	0,41	0,41	223,0	49,3	223,0
	2	0,0394	0,15	0,56	132,3	63,2	197,7
	3	0,0232	0,09	0,65	103,8	79,4	184,5
	4	0,0150	0,06	0,71	102,4	86,5	177,7
	5-8	0,0279	0,11	0,82	86,7	100,0	165,5
Muni Refinado Mbl. Río de la Pla- ta 26,229 g.	1	0,0590	0,22	0,22	125,6	40,6	125,6
	2	0,0283	0,11	0,33	101,4	60,4	117,6
	3	0,0214	0,08	0,41	86,0	76,0	111,4
	4-6	0,0360	0,14	0,55	80,9	100,0	106,1



INDICE



Con el objeto de establecer si los valores del índice de iodo y porcentaje de insaponificable extraído bajo mismas condiciones son reproducibles, se hicieron los índices de iodo sobre los insaponificables obtenidos a partir de una extracción sobre cuatro saponificaciones de un mismo aceite de oliva.- Los resultados pueden apreciarse en el cuadro siguiente:

Aceite (Gramos)	Insaponificable obtenido. (Gramos)	Insaponificable % de aceite.	Índice de iodo de insaponificable.
25,428	0,1468	0,57	266,3
25,257	0,1382	0,54	263,0
25,300	0,1414	0,56	265,2
25,505	0,1434	0,56	259,7

Estos valores pueden considerarse satisfactorios y son consecuencia de la rigurosa "standardización" adoptada para las distintas operaciones realizadas.

---

- PARTE EXPERIMENTAL -

Todas las determinaciones cuyos valores han sido presentados en los cuadros anteriores, fueron efectuadas con los métodos "standardizados" cuyo detalle figura a continuación.

1) SAPONIFICACIÓN. Pesar aproximadamente unos 25 g. de aceite en un Erlenmeyer, de 250 mililitros provisto de un tubo refrigerante de aire de 1 m. de largo, adaptado al Erlenmeyer por unión esmerilada; ajustar la pesada al miligramo, añadir 16 g. de K.OH en lentejas y 140 ml de alcohol, etílico de 96° y saponificar por calentamiento a baño maría durante 2 horas.

2) EXTRACCION DEL INSAPONIFICABLE.

REACTIVOS NECESARIOS

- a) Solución acuosa de K.O H al 12 o/oo
- b) Solución concentrada de K.O H - Se prepara disolviendo K.O H en igual cantidad de agua destilada.
- c) Eter de Petróleo - Libre de residuo por evaporación y con las siguientes características.

Peso específico  $\frac{20^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C}}$  — 0,6512

1a. Gota — 35°C

Ultima Gota - 69°C.

Destilación (Engler)	Hasta 40°C	—	10
	" 45°C	—	35
	" 50°C	—	55
	" 55°C	—	70
	" 60°C	—	75
	" 65°C	—	85
	" 69°C	—	100

Transferir el líquido de saponificación a una ampolla de decanta-

ción de 1 litro de capacidad con tapón y llave de esmerilado perfecto, de modo que pueda trabajarse sin lubricación alguna.

Lavar el Erlenmeyer con 140 ml. de agua destilada tibia, añadiendo este líquido al contenido de la ampolla. Enfriarla y añadir 300 ml de éter de petróleo, agitando enérgicamente durante 10 minutos. Dejar decantar el tiempo necesario y pasar la capa inferior a otra ampolla semejante. Lavar el tubo de la ampolla con 5 ml. de alcohol al 50% y agregar este líquido a la solución jabonosa.

### 3) PURIFICACIÓN DEL EXTRACTO Y AISLACIÓN DEL INSAPONIFICABLE.

Añadir 150 ml. de solución (a), agitar, y si la separación no fuese neta agregar 15 ml. de solución (b); volver a agitar y dejar decantar. Separar la capa inferior, hacer un nuevo tratamiento con 150 ml. de solución (a) y luego varios con agua destilada (el número de lavado varía de 6 a 10 según el tipo de aceite) hasta obtener reacción de  $O H^-$  negativa a la fenolftaleína. Filtrar la solución etérea por un pequeño filtro de papel previamente mojado con éter de petróleo y recoger el filtrado en un Erlenmeyer de 500 ml. recuperando luego el disolvente por destilación a baño maría.

Transferir cuantitativamente con pequeñas porciones de éter de petróleo el residuo a un Erlenmeyer de 100 ml. de paredes delgadas, previamente secado en estufa y tarado, evaporar el éter a baño maría y secar en estufa de vacío a  $100^{\circ}C$  durante 2 horas a 10-50 mm. de Hg. Dejar enfriar en desecador de vacío, con  $SO_4H_2$  y pesar.

Con este proceso de extracción y purificación se hacen 3 extracciones más, que se trabajan aisladamente.- Finalmente se hacen del mismo modo otras cuatro extracciones, que se juntan, purificando el extracto en una ampolla de 2 l. de capacidad, prosiguiendo luego la recuperación del solvente y secado en la forma ya descripta.

En el caso de aceites cuyo contenido en insaponificable es muy inferior al 1 % se hacen 2 extracciones que se trabajan aisladamente y

luego cuatro más que se purifican en conjunto.

4) DETERMINACION DEL INDICE DE IODO (Según el método de Rosenmund y Kuhnenn.)

REACTIVOS-

a) Cloroformo - Redestilado-

b) Solución Halogenante- Separadamente disolver, 8 g. de piridina y 10 g. de ácido sulfúrico concentrado en 20 ml. de ácido acético glacial. Mezclar cuidadosamente ambas soluciones, enfriar y añadir 8 g. de bromo previamente disueltos en 20 ml. de ácido acético glacial y completar a 1 litro con ácido acético glacial.

c) Solución de  $S_2O_3Na_2$  0,05 N-

d) Solución de I K en  $H_2O$  destilada al 10%

e) Agua destilada- Recientemente hervida y enfriada.

f) Indicador - Solución acuosa de almidón soluble al 4 o/oo recientemente preparada.

TECNICA-

Los insaponificables aislados en la 1a. extracción de los aceites de oliva se disuelven en cloroforme y completa a volumen de 50 ml. con ese disolvente.- La determinación del Índice de Iodo se hace sobre 7 a 10 ml. de la solución así obtenida. Los insaponificables correspondientes a la 2a. extracción de los mismos aceites se disuelven en cloroforme y completa a 25 ml. con este disolvente, haciéndose la determinación sobre 10 ml. En los demás aceites cuyos contenidos en insaponificable es próximo al 1% el producto de la primera extracción se disuelve en cloroforme y completa a 25 ml. haciéndose la determinación sobre 10 ml. En los demás casos la determinación se hace sobre el total obtenido, disuelto en 10 ml. de cloroforme.-

Para las determinaciones se emplean frascos de 200 ml. de capacidad con tapa esmerilada en los que se coloca la solución clorofórmica y

10 ml. de solución halogenante (b). Se tapa, agita cuidadosamente y deja en la obscuridad por 5 minutos, después de lo cual se añade 5 ml. de solución de I K (d), lavando con ella el tapón y cuello del frasco, seguidos de 40 ml. de agua destilada (e).

Se agita y titula con solución de tiosulfato (c), empleando 20 gotas de indicador (f) hacia el final de la valoración. En la misma forma se hacen 2 testigos.

En los casos en que se trabaja con 50 o 25 ml. de solución clorofórmica las determinaciones se han hecho por duplicado.

5) CÁLCULOS- Teniendo en cuenta la pesada de aceite, el insaponificable extraído en cada caso, los índices de iodo hallados y el Número de extracciones se calculan los valores que figuran en los cuadros anteriores.

---

- CONCLUSIONES -

FOFNA

- 1) Se ha hecho una revisión bibliográfica con respecto al grado de no saturación de los insaponificables de grasas naturales con especial referencia a grasas vegetales.
- 2) Se detalla una técnica "standard" para la obtención de insaponificables libres de materiales impurificantes, especialmente jabones, que permita la obtención de valores reproducibles.
- 3) Por vez primera se ha estudiado la variación del índice de iodo de los insaponificables de algunas grasas vegetales con el grado de extracción de los mismos.-

En general se comprueba:

- a) Que en la gran mayoría de los casos (aceites de oliva, mani, soja, maíz, tung, lino, girasol, algodón, nabo, tártago), el índice de iodo disminuye a medida que es mayor la cantidad extraída. En los de lino y uva el índice de iodo es prácticamente independiente de la cantidad extraída.
  - b) Que los aceites de oliva ofrecen un comportamiento diferencial neta respecto de todos los demás aceites ensayados, por el elevado índice de iodo de sus insaponificables y por la constancia observada en la variación del índice de iodo con el grado de extracción en distintas muestras (pendientes de curvas muy semejantes).
  - c) Que en general el Índice de iodo de los insaponificables es función aproximadamente lineal del porcentaje extraído.-
- 4) Que la comprobación hecha vendría a explicar en parte el hecho ya observado por otros analistas, con respecto a la no reproducibilidad de los valores del índice de iodo, puesto que para que ello sea posible es

absolutamente necesario efectuar las determinaciones sobre mismos porcentajes de insaponificable extraídos.

- 5) Que la misma comprobación es de utilidad en el estudio de composición en ácidos grasos de grasas en general ya que en los procesos para ello seguidos es necesario tener en cuenta el índice de iodo del insaponificable que queda en el residuo de la destilación de los "ésteres metilicos de los ácidos grasos líquidos" y que nunca es el total presente en la grasa de origen sino el remanente de la extracción inicial del mismo.-
- 6) Que los estudios sobre composición y determinación de constantes de los insaponificables de grasas naturales, ofrese posibilidades en el campo del análisis de control bromatológico.- En ese sentido sería de interés determinar otros valores como ser: índices de: refracción, tensión de vapor, acetilo y anhídrido maleico.- Por otra parte, puede ser ampliado el estudio de la influencia de la rancidez oxidativa sobre el grado de saturación de los insaponificables.-
-

- (1) E. R. Bolton y K.A. Williams - Analyst -55 - 5 - (1930)
- (2) Rosenmund y Kuhnenn - Z.Nahr -u.Genussm.- 46 - 154 - (1923)
- (3) G.Lowe - Olii minesali, Olii Grassi, Vernici 11 - Nro 3,9 -10 (1931)
- (4) B.Ricca y R.Lamonica - Olii Winerali ,Olii Grassi, Colori, Vernici,  
12 - 73 - (1932)
- (5) Tsujimoto - J.Chem.Ind. Tokio 9 - 953 - (1906)
- (6) Tsujimoto - J.Ind. Eng.Chem 8 - 889 - (1916)
- (7) Tsujimoto - J.Ind. Eng.Chem 12 - 63 - (1920)
- (8) I.M.Reilbron, E.Kamm y W.Owens - J.Chem.Soc 1630-(1926)
- (9) G.Sani - Atti. Accad. Lincei 12 - 238 - (1930)
- (10) T.Thorbjarnarson y J.C.Drummond - Analyst -60- 23 -(1935)
- (11)(12) T.Thorbjarnarson, J.Drummond y A.Ruiz - Analyst 60 - 382 -(1935)  
Anal.Fis.y Quim.33 - 680  
(1935)
- (13) J.Grossfeld y H.Timm - Z.fur Unters.der Lebensm.77 - 249 -(1939)
- (14) J.Pitelson - J.Assoc.Offie. Agric. Chem.
- (15) J.Assoc.Offie.Ag. Chem. 8-85 (1924) - 8 - 484 - (1925)  
9 - 45 - (1926)