

Tesis de Posgrado

Aceite de oliva argentino : determinación de la composición química de un aceite de frutos con carozos, cosechados en Mendoza y elaborado en la planta experimental de industrialización de la oliva del Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo

Schiariti, José

1945

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Schiariti, José. (1945). Aceite de oliva argentino : determinación de la composición química de un aceite de frutos con carozos, cosechados en Mendoza y elaborado en la planta experimental de industrialización de la oliva del Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0388_Schiariti.pdf

Cita tipo Chicago:

Schiariti, José. "Aceite de oliva argentino : determinación de la composición química de un aceite de frutos con carozos, cosechados en Mendoza y elaborado en la planta experimental de industrialización de la oliva del Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0388_Schiariti.pdf

TESIS

ACEITE DE OLIVA ARGENTINO

JOSE SCHIARITI

1945

tesis: 388

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

ACEITE DE OLIVA ARGENTINO

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE
UN ACEITE DE FRUTOS CON CAROZOS, COSECHADOS
EN MENDOZA Y ELABORADO EN LA PLANTA EXPERI-
MENTAL DE INDUSTRIALIZACION DE LA OLIVA DEL
INSTITUTO DE OLIVOTECNIA DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

1945

Agradezco íntimamente a mi padrino de tesis, Dr. Pedro Cattáneo, su dirección y colaboración eficacísimas, que me permitieron llevar a buen término este trabajo. Agradezco también al Dr. Venancio Deulofeu (cátedra de Química Orgánica de Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales) la cesión del laboratorio donde se realizaron las destilaciones de los ésteres metílicos y al Dr. Abel Sánchez Díaz (Director de la Oficina Química Municipal) en cuyo laboratorio se hicieron las determinaciones de constantes.

(1)

Este trabajo forma parte de una serie planeada con el objeto de establecer la composición química de aceites de oliva nacionales con especial referencia a la influencia que los factores climáticos y suelos de cosecha puedan tener sobre la misma. Ya anteriormente Grianta (1) estudió la composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en la región de Monte Caseros, Pcia. de Corrientes.

En nuestro caso, hemos estudiado en la misma forma, un aceite obtenido por presión en frío de frutos con carozo, cosechado en olivares mendocinos y elaborado en la Planta Experimental de Industrialización de la Oliva del Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo.

(2)

I

FOFNA

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS - Como primer paso del análisis se hicieron las siguientes determinaciones:

TABLA I

Peso específico (15°/15°)	0,9144
Indice de Refracción Zeiss a 20°C	1,4685
Desviación al óleo-refractómetro (Amagat-Jean) a 22°C.	- 1°a-2°
Indice de Iodo (Hanus)	86,7
Indice de Saponificación (A.O.A.C.)	193,2
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	0,2
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	1,6
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	5,2
Insaponificable %	0,90
Acidez (en oléico)	0,75%
Acidos Grasos Totales %	95,0
Acidos Grasos "Sólidos" (Twitchell)	37,42
Acidos Grasos "Líquidos" (Twitchell)	57,58
Indice de Iodo de Acidos Totales	89,5
Indice de Iodo de "Acidos Sólidos"	63,7
Indice de Iodo de "Acidos Líquidos"	101,3
Peso Molecular Medio de Acidos Totales	272,6
Peso Molecular Medio de "Acidos Sólidos"	269,5
Peso Molecular Medio de "Acidos Líquidos"	274,4
Indice de Saponificación de Acidos totales	205,4
Indice de Saponificación de "Acidos Sólidos"	207,7
Indice de Saponificación de "Acidos Líquidos"	204,0
Indice de Iodo del Insaponificable	163,6
Reacción de Bellier (ac. semillas)	debilmente positiva

////

P. O. R. A.

Debe hacerse notar el elevado contenido en ácidos "sólidos" determinado por el procedimiento Twitchell en macro escala, como asimismo el alto índice de iodo de estos ácidos.

El mismo fenómeno fué observado por Grianta (loc.cit), habiéndose establecido en ambos casos la presencia de ácido linoléico en los ácidos sólidos. Este inconveniente dificultó posteriormente la resolución en ácidos grasos obligando a determinaciones analíticas especiales sobre algunas fracciones de la destilación de "ésteres metílicos sólidos". Las características generales de este aceite pueden considerarse frente a las de productos del exterior, observando el siguiente cuadro, cuyos valores han sido tomados de trabajos de Jamieson (2) y (3), Hilditch y Thompson (4) y Grianta (loc.cit.).

Procedencia	California	Italia (Bitonto)	España (Borjas)	Tunez (Sousse)	Palestina	Arg.Pcia Corrientes	Arg.Pcia Mendoza
Peso Específico (25°/25°)	0,9119	0,9120	0,9116	0,9131	—	0,9127	0,9073
Indice de Refracc.(20°)	1,4690	1,4690	1,4689	1,4700	—	1,4692	1,4685
Acidez (oléico %)	1,50	1,80	1,80	1,90	—	4,80	0,75
Indice de iodo	85,1	84,4	83,7	86,0	84,0	85,6	86,7
Indice de saponif.	190,6	190,6	192,4	193,6	193,8	192,3	193,2
Insaponificable %	1,0	1,1	0,8	0,8	1,10	0,92	0,90

TABLA 2

Se destaca principalmente el valor bajo del peso específico, que por otra parte se aparta de los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (5) (0,916-0,918 a 15°C) (en nuestro caso 0,9114 a esa temperatura). Por otra parte la desviación

(4)

al óleo-refractómetro observada (-1 a- 2°) es también inferior al mínimo establecido en ese Reglamento (0 a 4) y finalmente la reacción de Bellier da resultado ligeramente positivo como fuera también observado por Grianta para un aceite de la Provincia de Corrientes.

II

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Siguiendo las técnicas detalladas en la parte experimental, tomadas de la obra de Hilditch (6), se procedió a la saponificación de aproximadamente 200 g. de aceite, separación del insaponificable, obtención de los ácidos grasos totales, separación de los mismos en "sólidos" y "líquidos" por el macro procedimiento de Twitchell (7), modificado por Hilditch (8) basado en el empleo del alcohol de 96° como solvente de las sales de plomo de los ácidos grasos líquidos. Cabe observar, como ya se ha hecho notar anteriormente, que la aplicación de esta técnica de separación, no ha proporcionado en este caso ni en el de Grianta el resultado esperado, pues se constató abundante contenido de ácido oléico y algo de linoléico en los ácidos "sólidos" obtenidos - como puede apreciarse si se tiene en cuenta el elevado índice de iodo registrado para éstos (63,7) -

El total de las operaciones (extracc. recup., etc.) se realizó siempre en ambiente de N_2 , para evitar los fenómenos de oxidación que pueden sufrir los ácidos grasos y ésteres metílicos, sobre todo por haberse eliminado el insaponificable, entre cuyos componentes figurarán los llamados "inhibidores naturales" de la oxidación.

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" fueron transformados en sus respectivos ésteres metílicos por esterificación con metanol y $SO_4 H_2$ como catalizador y éstos sometidos a destilación fraccionada en vacío (1 a 3 mm de Hg), empleando con ese fin una columna que reúne las características dadas por Longenecker (9) y Whitmore y Lux (10).

Como material de relleno se emplearon hélices de vidrio de una vuelta (single turn glass helices) de aproximadamente 4 mm de diámetro, siendo de este tipo de material el más efectivo de los conocidos para colum-

nas de laboratorio Morton (11). Empleando esta misma columna, Comas-tri (12) determinó su eficiencia por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (13), (14) encontrándola equivalente a 7,2 platos teóricos para un material de relleno formado por anillos de Raschig (anillos de vidrio de 5 x 5 mm). Si se tiene en cuenta que este tipo de material es menos eficiente que las espirales, (ver Morton, loc.cit) se deduce que en las actuales destilaciones la columna actuó con un mayor poder separador.

Las destilaciones practicadas sobre los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" proporcionaron series de fracciones sobre las que se determinaron los índices de saponificación (peso molecular medio) y de iodo y teniendo en cuenta estos valores y el peso de cada fracción se resolvió la composición en ésteres metílicos de cada una (ver "detalle del cálculo de composición de fracciones de destilación"). De este modo, se calculó la composición de los "ésteres metílicos sólidos" y "líquidos" y por simple cálculo el de los "ácidos sólidos" y "líquidos" y finalmente la composición en ácidos grasos del aceite, para lo cual se tuvieron en cuenta las composiciones encontradas y los contenidos del aceite en ácidos "sólidos" y "líquidos".

En el siguiente cuadro, se indica la composición % de ácidos "totales" % de ácidos "sólidos", % de ácidos "líquidos" y % de aceite.

Tipo	Acidos	Acidos % de Acidos Totales	Acidos % de Acidos Sólidos	Acidos % de Ac. Líquidos	Acidos % de Aceite
	Láurico (C ₁₂)	0,96	0,46	1,28	0,91
aturados	Mirístico (C ₁₄)	2,48	3,89	1,56	2,36
	Palmitico (C ₁₆)	18,52	24,50	14,63	17,59
	Estearico (C ₁₈)	0,83	2,10	-----	0,79
	Araquídico (C ₂₀)	1,18	3,00	-----	1,12
o Saturados	Oleico	55,58	60,88	52,13	52,80
	Linoléico	20,45	5,17	30,40	19,43

TABLA 3

Con el objeto de comparar esta composición con la de productos extranjeros y nacionales presentamos el siguiente cuadro de composiciones - % de ácidos totales.

Procedencia	Láurico	Mirístico	Palmitico	Estearico	Araquídico	Oleico	Linoléico	Eicosenoico
endoza (U.N. de Cuyo)	0,96	2,48	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	-----
onte Caseros (Corrientes)	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
alifornia	-----	-----	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	-----
talia(Córcega)	-----	-----	9,4	2,0	0,1	84,5	4,0	-----
únez	-----	0,1	14,7	2,4	0,3	70,3	12,2	-----
talia(Toscana)	-----	1,1	9,7	1,0	0,9	79,8	7,5	-----
spaña	-----	0,2	9,5	1,4	0,3	81,6	7,0	-----
alestina	-----	0,5	10,0	3,3	0,1	77,5	8,6	-----

TABLA 4

Frente al aceite analizado por Grianta (Monte Caseros, Provincia de Corrientes), se observa la ausencia de ácidos monoetilénicos en carbono 20, contenidos prácticamente equivalentes en ácidos araquídico y

oléico, menor contenido en ácido esteárico y mayores en láurico, mirístico y linoléico.

Con respecto a los restantes aceites señalados en el cuadro, debe destacarse en primer término una notable disminución en el contenido en ácidos oléico y esteárico. En cambio hay un sensible aumento en los contenidos en ácidos linoléico, palmítico, mirístico y araquídico. Debe señalarse también la presencia de casi 1% de ácido láurico, (prácticamente el doble de lo encontrado por Grianta), pudiéndose también observar que este ácido no ha sido calculado en aceites extranjeros. Señalamos asimismo que todas las composiciones que figuran en este cuadro han sido determinadas por el método de destilación de ésteres metílicos.

En los cuadros que siguen se presenta el detalle de la destilación de los "ésteres metílicos sólidos" y "líquidos".

(9)

Fracción N°	Peso de Fracción (g)	Temperatura del baño (°C)	Temperatura del Medio Col. (°C)	Temperatura del Cabeza de Col. (°C)	Índice de Saponif.	Peso Molecular Medio	Índice de Iodo	Esteres de Acidos no Sat.		Esteres de Acidos Saturados					
								Oleico	Linol.	C12	C14	C16	C18	C 20	
1	1,13	210-218	171-173	99-135	219,8	254,7	35,8	0,47	----	0,23	0,43	--	--	--	
2	1,90	218-219	173-180	135-143	209,3	267,5	14,2	0,31	----	---	0,39	1,30	--	--	
3	4,47	219-222	180-188	143-143,5	208,8	268,1	3,1	0,16	----	---	0,40	3,91	--	--	
4	4,82	222-225	188-191	143,5-160	207,7	269,6	2,0	0,11	----	---	0,15	4,56	--	--	
5	4,10	225-227	191-205	143,5-160	202,3	276,8	42,0	1,67	0,17	---	0,53	1,73	--	--	
6	7,10	227-235	205-207	160-161	189,6	295,3	89,3	18,62	1,65			0,42	0,49		
7	14,88	235-244	207-230	161-162	188,8	295,6	88,4	5,57	0,07	---	---	0,15	0,47		
8	6,26	244-265	230-265	162-	188,4	295,6	78,3	2,50	0,61	---	---	---	---		
R	4,61	-----	-----	-----	183,7	304,7	69,4	29,41	2,50	0,23	1,90	11,97	1,02	1,44	
Total										48,47					
Est. Sólidos % Est. Sólidos															
Acidos Sól. % Acidos Sólidos															

TABLA 5 - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS SOLIDOS

Fracción Nº	Peso de la Fracción(g)	Tempe- rat. del Baño (°C)	Tempe- ratura del Me- dio Col (°C)	Tempe- rat. de la Cabe- za Col (°C)	Indi- ce de Sapo- nif.	Peso mole- cular Medio	Indi- ce de Iodo	Esteres de ácidos Saturados			Esteres de ácidos No Saturados	
								C12	C14	C16	Óleo de Linoleico	Óleo de Linoleico
1	1,24	216-225	182-187	100-130	228,0	244,5	57,3	0,68	---	---	0,30	0,26
2	2,15	225-228	187-204	130-155	209,5	267,3	50,3	---	0,83	0,46	0,47	0,39
3	5,87	228-230	204-208	155-160	193,5	289,3	97,1	---	---	1,33	2,46	2,08
4	9,14	230-232	206-208	160-160	192,1	291,4	102,8			↑		
5	11,04	232-234	208-214	160-160	192,1	291,5	102,0				5,91	13,20
6	9,10	234-241	214-214	150-162	191,4	291,5	102,8			↓		
7	9,02	241,255	214-255	162-	192,3	291,1	102,1					
R	4,82	-----	-----	-----	180,8	308,7 ⁶	85,7	-----	-----	-----	4,82	-----
Tot. 52,45								0,68	0,83	7,70	27,31	15,93
Esteres Metilicos 3 de Est. Metilicos Líquidos								1,30	1,58	14,68	52,07	30,37
Acidos Grasos % de ácidos Líquidos								1,28	1,56	14,63	52,13	30,40

x Corregido por insaponificable (296,2)

TABLA 6 - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS LIQUIDOS

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE LA
DESTILACION DE LOS ESTERES SOLIDOS

Fracciones 1 - 2 - 3 y 4 - Teniendo en cuenta que los índices de Iodo de las mismas son bajos, se calcula en todas ellas la parte no saturada como oleato de metilo, utilizando la expresión:

$$85,7 x = W \cdot Iw \quad \text{en la que} \quad \left\{ \begin{array}{l} 85,7 = \text{índice de Iodo del oleato de metilo} \\ x = \text{oleato de metilo} \\ W = \text{peso de la fracción} \\ Iw = \text{índice de Iodo de la fracción} \end{array} \right.$$

Para resolver la parte saturada de las mismas, se calcula el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados presentes en cada fracción, haciendo uso de la expresión:

$$\frac{x}{296,2} + \frac{y}{PM_y} = \frac{w}{PM_w} \quad \text{en la que} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \text{oleato de metilo} \\ 296,2 = \text{peso molecular del oleato de metilo} \\ y = \text{ésteres metílicos saturados (w - x)} \\ w = \text{peso de la fracción} \\ PM_w = \text{peso molecular medio de la fracción} \\ PM_y = \text{valor buscado} \end{array} \right.$$

El siguiente cuadro, resume los valores de PM_y , encontrados para estas fracciones.

Nº de Fracción	Oleato de metilo (g)	Esteres saturados (g)	PM_y
1	0,47	0,66	231,6
2	0,31	1,59	262,5
3	0,16	4,31	267,1
4	0,11	4,71	269,0

TABLA 7

El valor de PM_y correspondiente a la 1ª fracción indica la presencia de Laurato y miristato de metilo; mientras que en las fracciones 2, 3 y 4 corresponde calcular mirista-

to y palmitato de metilo.

Para terminar el cálculo de estas fracciones, se reparte (y) entre los ésteres metílicos de dos ácidos saturados consecutivos entre cuyos pesos moleculares PM_p y PM_v , resulte comprendido PM_y , resolviendo sistema del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} p + v = y \\ \frac{p}{PM_p} + \frac{v}{PM_v} = \frac{y}{PM_y} \end{array} \right.$$

Los valores así hallados pueden verse en el cuadro de composición de los "ésteres metílicos sólidos" (Tabla 5).

FRACCIÓN 5 - La resolución puede hacerse como en los casos anteriores, pero teniendo en cuenta que la fracción $\frac{1}{2}$ tiene un índice de iodo muy bajo (2,0) y que el índice de iodo de esta fracción es mucho más alto (42,0), resultaría probable la presencia simultánea de oleato y linoleato de metilo. Para demostrar esa posibilidad, se hizo una oxidación con MnO_4K en acetona, aislándose así los ésteres metílicos de los ácidos saturados en forma cuantitativa (2,26 g) en el total de la fracción.

Por un simple cálculo, se determina el índice de iodo de los ésteres metílicos no saturados presentes en la fracción, para lo cual se tuvo en cuenta que el índice de iodo de la fracción es 42,0 y los ésteres metílicos no saturados presentes 1,84 g valor hallado por diferencia entre el peso total de la fracción (4,10 g) y los ésteres metílicos saturados encontrados por oxidación (2,26 g). El valor encontrado resultó ser 93,6, lo cual indica la presencia de linoleato y oleato de metilo.

(13)

Se calcula entonces la composición de la parte no saturada, resolviendo el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 1,84 \\ 85,7x + 172,6y = 1,84 \cdot 93,6 \end{cases} \therefore \begin{cases} x = \text{oleato de metilo} = 1,67 \\ y = \text{linoleato de metilo} = \frac{0,17}{1,84} \end{cases}$$

Para resolver la parte saturada, se determina primero el peso molecular medio de la parte no saturada (mezcla oleato-linoleato de metilo) teniendo en cuenta la relación hallada, resolviendo la ecuación:

$$\frac{1,67}{296,2} + \frac{0,17}{294,2} = \frac{1,84}{x} \quad \therefore x = 296,0$$

Con este valor, el peso molecular medio de la fracción (276,8) y las cantidades de ésteres saturados y no saturados, se calcula el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados, mediante la ecuación:

$$\frac{4,10}{276,8} = \frac{2,26}{x} + \frac{1,84}{296,0} \quad \therefore x = 262,9$$

valor que indica la presencia de miristato y palmitato de metilo. El cálculo de la fracción se completa resolviendo el sistema

$$\begin{cases} x + y = 2,26 \\ \frac{x}{270} + \frac{y}{242} = \frac{2,26}{262,9} \end{cases} \therefore \begin{cases} x = \text{palmitato de metilo} = 1,75 \\ y = \text{miristato de metilo} = \frac{0,53}{2,26} \end{cases}$$

FRACCIONES 6 y 7 - Teniendo en cuenta que los índices de iodo y pesos moleculares medios de estas fracciones son muy próximos 89,3 y 88,4; 295,3 y 295,6, se decidió calcularlas en forma conjunta, tomando los valores medios de índice de iodo y peso molecular medio (88,8 y 295,5) con lo cual no se introduce ningún error apreciable de composición.

Por oxidación con MnO_4K en acetona se encontró la presencia de 0,91 g. de ésteres saturados en el total de ambas fracciones (21,18 g).

////

Por lo tanto hay 21,18 - 0,91 = 20,27 g de ésteres no saturados, cuyo índice de iodo, calculado como en el caso de la fracción 5, resulta ser 92,8.

Por lo tanto, se resuelve el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 20,27 \\ 85,7x + 172,6y = 20,27 \times 92,8 \end{cases} \therefore \begin{cases} x - \text{oleato de metilo} = 18,62 \\ y - \text{linoleato de metilo} = \frac{-1,65}{20,27} \end{cases}$$

A esta relación de linoleato-oleato de metilo, corresponde un peso molecular medio de 296,0, determinado con la expresión:

$$\frac{18,62}{296,2} + \frac{1,65}{294,2} = \frac{20,27}{x}$$

Finalmente se determina el peso molecular medio de los ésteres sólidos presentes con la ecuación:

$$\frac{21,18}{295,5} = \frac{20,27}{296,0} + \frac{0,91}{x} \quad \therefore \quad x = 284,7$$

Valor que indica la presencia de palmitato y estearato de metilo, cuyas cantidades se encuentran resolviendo el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 0,91 \\ \frac{x}{298,2} + \frac{y}{270,2} = \frac{0,91}{284,7} \end{cases} \quad \begin{cases} x = \text{estearato de metilo} = 0,49 \\ y = \text{palmitato de metilo} = \frac{0,42}{0,91} \end{cases}$$

Se calcula entonces la cantidad de oleato y linoleato de CH_3 resolviendo el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 0,86 \\ 85,7x + 172,6y = 0,86 \times 125,5 \end{cases} \therefore \begin{cases} x = 0,47 & (\text{C18=}) \\ y = 0,39 & (\text{C18=}) \end{cases}$$

Los demás componentes de la fracción, son ésteres de ácidos saturados, los cuales representan

$$\text{Esteres Saturados} = 2,15 - 0,86 = 1,29 \text{ gramos}$$

El PMM de estos ésteres se calcula teniendo en cuenta el de la fracción y el de la mezcla oleato-linoleato (295,3), resolviendo la ecuación:

$$\frac{1,29}{x} + \frac{0,86}{295,3} = \frac{2,15}{267,3} \therefore x = 251,4$$

que resulta comprendido entre los del palmitato (270) y miristato de CH_3 (242). Se resuelve el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 1,29 \\ \frac{x}{270} + \frac{y}{242} = \frac{1,29}{251,4} \end{cases} \therefore \begin{cases} x = 0,46 & (\text{C16}) \\ y = 0,83 & (\text{C14}) \end{cases}$$

Fracción 1 - Se aplica el mismo razonamiento que para resolver la fracción 2.

$$\text{Mezcla oleato-linoleato} \quad 125,5 x = 1,24 \times 57,3 \therefore x = 0,56$$

$$\begin{array}{l} \text{Oleato} \\ \text{Linoleato} \end{array} \begin{cases} x + y = 0,56 \\ 85,7x + 172,6y = 0,56 \times 125,5 \end{cases} \therefore \begin{cases} x = 0,30 & (\text{C18}) \\ y = 0,26 & (\text{C18}) \end{cases}$$

Peso Molecular Medio de los ésteres Saturados Presentes

$$\frac{1,24}{244,5} = \frac{0,56}{295,3} + \frac{0,68}{x} \therefore x = 214,1$$

Este peso molecular es igual al que corresponde al laurato de metilo (C12). Por lo tanto hay 0,68 g. de este ester.

Fracción 8 - Residuo - Se comienza por corregir el PMM debido a la presencia de insaponificable. Se tiene en cuenta que luego de la saponificación inicial solo se extrajo el 0,664 % de insap, siendo el total 0,90 %. Por lo tanto se calcula que lo no extraído, acumulado en

los ácidos grasos líquidos (57,47%), corresponden a 0,236 % de insap. Se determina la cantidad de insap presente en 52,45 g. de ésteres metílicos líquidos destilados, para lo cual se tiene en cuenta el rendimiento de la esterificación y la cantidad hallada 0,2108 g. es la que se encuentra en el Residuo de la destilación (4,82 g). Se corrige entonces, obteniendo el valor de 296,2 (oleato de metilo (296,3) siendo además coincidente el II de la fracción con el del oleato de CH_3 .

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Para juzgar sobre la corrección de las determinaciones efectuadas en este tipo de análisis, el procedimiento más corriente consiste en determinar los índices de iodo y saponificación sobre los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" antes de la destilación y calcular luego esos mismos índices en base a la composición encontrada por destilación. Si las operaciones han sido bien conducidas los valores de reconstrucción deben coincidir marcadamente con los obtenidos por determinación directa. El siguiente cuadro resume esos valores y también los correspondientes al aceite:

	Índice de Iodo		Índice de Saponificación	
	Determinado	Calculado	Determinado	Calculado
Acidos Sólidos	63,7	64,1	207,7	204,4
Acidos Líquidos	101,3	102,0	204,0	203,7
Esteres Sólidos	59,1	60,8	197,6	195,0
Esteres Líquidos	95,5	97,0	195,3	192,7
Aceite	86,7	84,8	193,2	193,7

TABLA 8

Estos valores pueden considerarse aceptables y las diferencias observadas, dentro de los límites experimentales propios de estas técnicas.

III

PARTE EXPERIMENTAL

- 1° Determinación de constantes. En la tabla I se encuentran los valores, obtenidos aplicando los métodos oficiales americanos.
- 2° Saponificación. 202,05 gr de aceite se saponificaron, de acuerdo a la técnica de Hilditch (6), con 120 g de KOH y 1 litro de alcohol etílico de 96°, y reflujo de 6 horas, en atmósfera de nitrógeno. Se recuperó el alcohol (600 ml) y se dejó enfriar. Luego, cuantitativamente, se pasó a ampolla de decantación de 2 litros, con alcohol y agua caliente, empleando 600 ml de c/u., teniendo en cuenta el alcohol retenido por los jabones.
- 3° Separación del insaponificable . El contenido de la ampolla, se dejó enfriar y se realizaron extracciones con éter de petróleo en atmósfera de nitrógeno, agitando enérgicamente durante 10 minutos en cada extracción y los extractos se reunieron, bajo nitrógeno. Los extractos etéreos reunidos se lavaron con agua y los líquidos de lavado se guardaron bajo nitrógeno para recuperar jabones. Se secaron con $SO_4 Na_2$ anhidro, se recuperó éter, y se secó, a 100 °C, en estufa de vacío. Se enfrió y se pesó.
- Teniendo en cuenta las dificultades de conseguir de esta manera, una extracción total del insaponificable (Grianta, obra cit.) y con el objeto de observar la efectividad con respecto al número de extracciones, se procedió como sigue: los extractos 1 a 10 inclusivos, se trabajaron separadamente y se pesó el insaponificable extraído por ellos: g. 0,98; los extractos 11 a 17 inclusivos, dieron 0,23 g ; los extractos 18 a 24 inclusivos, g 0,13. La tabla 9 resume los resultados.

TABLA 9

Extracciones	1-10	11-17	17-24	Totales
Eter usado en c/extracción	200ml	100ml	100 ml	3,400ml
Insaponificable	g0,98	g0,23	g 0,13	1,34g
Insap. por 100 de aceite	0,485	0,113	0,064	0,662
Insap. extraído por 100 de insap.	53,3	12,2	6,6	72,1

La parte de insaponificable retenida por los jabones, aparecerá luego en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos "líquidos".

4°- Separación de los ácidos totales. La solución de jabones de K resultante de la operación anterior, mantenida bajo nitrógeno, fué tratada con 150 ml de H_2SO_4 1:1 y se agitó enérgicamente, bajo N_2 . Se observó la separación de una capa etérea debida al éter disuelto en la solución hidroalcohólica de jabones. Se dejó enfriar y se separó el extracto. Luego se hicieron 3 extracciones con 200 ml cada vez y 2 más con 100 ml cada una y el total se reunió en una ampolla de 2 litros, bajo N_2 y se hicieron 5 lavados con 100 ml de agua por vez, hasta neutro al tornasol.

Las aguas de estos lavados se reunieron con las del insaponificable, se trataron con 10 ml de H_2SO_4 1:1, se agitó el total y se hicieron 3 extracciones con éter de petróleo; estos extractos se lavaron 3 veces con H_2O (neutro al tornasol) y se reunieron con los anteriores. El total se secó con $SO_4 Na_2$ anhidro, se filtró y después de recuperar el éter, se secó en estufa de vacío y se pesó. Se obtuvieron g 191,95 de ácidos totales, lo que representa el 95,0% de aceite. Sobre ellos se determinaron las constantes siguientes:

Indice de Iodo	89,5
Peso molecular medio	272,6
Indice de saponificación	205,4

5°- Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos". Se preparó solución de g 176,53 de ácidos totales en 1 litro de alcohol de 96° y se mezcló a ebullición, con una solución de 140 gr de acetato de plomo en 1 litro de alcohol de 96° y 15 ml de ácido acético glacial. Se agitó y dejó enfriar, dejándose 12 horas a 15°C. Se filtró, separándose las aguas madres del precipitado de sales de plomo de los ácidos "sólidos". El residuo se recrystalizó a ebullición en 2 litros de alcohol más 30 ml de ácido acético glacial, se dejó enfriar y se mantuvo 12 horas a 15°C. Todas estas operaciones, así como las siguientes, fueron realizadas en atmósfera de N₂. El residuo recrystalizado se filtró, se lavó 3 veces con 300 ml de alcohol a 15° C cada vez y se reunieron los lavados con las aguas madres de las filtraciones anteriores, de las que se recuperó alcohol, con burbujeo de N₂.

El precipitado, constituido por las sales de plomo de los ácidos grasos "sólidos" se pasó cuantitativamente a un vaso de precipitados de 1 litro, con ayuda de agua caliente y HCl 1:1 que descompone a los jabones. Se calentó a bañomaría y agitando, hasta que sobrenadó netamente y límpida, la capa de ácidos grasos fundida, mientras la solución acuosa es ácida al rojo Congo. Se dejó enfriar, se separó la capa de ácidos solidificada y se disolvió con 200 ml de éter sulfúrico en un segundo vaso, de donde se trasvasó cuantitativamente a una ampolla de decantación de 2 litros. La solución acuosa se pasó a otra ampolla y se realizaron 4 extracciones con 300 ml de éter sulfúrico cada vez, el cual se empleó antes para extraer también el recipiente de cristalización, vasos, precipitado de cloruro de plomo, varilla, etc. que estuvieron en contacto con los jabones.

Los extractos etéreos, reunidos en una ampolla, se lavaron con fracciones de 70 ml de agua, hasta neutro a la heliantina, lo que se logró con el 5° lavado. Las aguas de lavado, reunidas en ampolla de 1 litro, se extrajeron con 3 porciones de 100 ml de éter sulfúrico, que se reunieron y se lavaron con 3 fracciones de 50 ml de agua, dando neutro a la heliantina. Todos los extractos etéreos de los ácidos "sólidos" se reunieron en una ampolla, se secaron con $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ anhidro, se filtraron, se recuperó el éter en atmósfera de N_2 y luego de secarlos en estufa de vacío ~~en frío~~, se pesaron obteniéndose g 69,55 que corresponden a 37,42 % de aceite.

Al filtrado, que contiene disueltas las sales de plomo de los ácidos grasos "líquidos", se agregaron 170 ml de H Cl 1:1, se calentó y cuantitativamente se pasó a ampolla de 2 litros, con ayuda de agua caliente. Se dejó enfriar (bajo N_2), verificándose que la solución acuosa era ácida al rojo Congo. Se procedió a extraer los ácidos líquidos, con 4 porciones de 250 ml y luego 2 de 100 ml de éter sulfúrico, con la misma técnica señalada para el caso anterior. Análogamente se procedió a lavar con agua a los extractos y se extrajeron las aguas de lavado.

Se reunieron todos los extractos, se secaron con $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ anhidro, se recuperó el éter y los ácidos, después de secados en la estufa de vacío, se pesaron en frío, obteniéndose g 106,98 que corresponden al 57,58% de aceite.

////

Resumiendo resulta:

Acidos	% g aceite	% g.ácidos totales	Indice de iodo	Peso Molecular medio	Indice de saponific.
"Sólidos"	37,42	39,39	63,7	269,5	207,7
"Líquidos"	57,58	60,60	101,3	274,4	204,0

TABLA 10

6° Esterificación con alcohol metílico. Por separado, se procedió a esterificar los ácidos "sólidos" y los "líquidos", para lo cual se los calentó a reflujo (Baño María) durante 3 horas, con 4 veces su peso de alcohol metílico y 2% de H_2SO_4 (C); después de recuperar el alcohol excedente, se pasó a ampolla de decantación, dejandro enfriar y diluyendo con agua. Se extrajo con éter sulfúrico y los extractos etéreos se lavaron con solución acuosa al 0,05 % de $CO_3 K_2$, para eliminar los ácidos no esterificados; luego se lavó con agua, se secó con $SO_4 Na_2$ anhidro, se filtró y se recuperó el éter. Se secó en estufa de vacío y se pesó en frío. Los rendimientos y constantes determinadas en cada fracción figuran en la tabla siguiente:

TABLA 11

	Acidos esterificados g.	Esteres obtenidos g	Rend.%	Indice de iodo	Peso molecular medio	Indice de saponificación
Sólidos	57,80	58,95	97,0	59,1	283,4	197,6
Líquidos	61,70	62,85	97,4	95,5	286,7	195,3

7° Destilación. Como se indica en "Determinación de la Composición Química", se empleó la columna de Longenecker (9) y Whitmore y Lux (10), usada por Comastri (12) y por Grianta (1) con relleno de helicoides cilíndricos de una vuelta y cuyas características y manejo están especificadas en esos trabajos.

Las 2 destilaciones se realizaron manteniendo el vacío durante todo el tiempo entre 1 a 3 mm de Hg. Los resultados obtenidos en la destilación y las constantes determinadas sobre los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", se resumen en las tablas 5 y 6

8° Oxidación de las fracciones 5, 6, y 7, 8 y residuo de la destilación de los ésteres metílicos sólidos.

Se realizaron las 4 con la técnica señalada por Hildithh (18), por lo cual una porción de peso conocido se disolvió en 20 veces su volumen de acetona y se hirvió a reflujo sobre baño maría durante 7 horas, agregando por porciones, 10 veces su peso de $MnO_4 K$ en polvo. Se eliminó la acetona a baño maría y se agregó H_2SO_4 al 20% y $SO_3 H Na$ sólido, en cantidad suficiente para disolver los óxidos de Mn formados, ayudando con calentamiento sobre el mismo baño. Los líquidos fríos se extrajeron 4 veces con éter etílico y los extractos se lavaron 4 veces con agua. Luego, por agitación de los extractos con solución hidroalcohólica de KOH 0,5 N (alcohol al 20%) se eliminaron los productos ácidos de la oxidación, lo que se logró después de 4-5 lavados. Los extractos se lavaron bien con agua, se secaron con $SO_4 Na_2$ anhidro, se filtraron, se recuperó éter, se secó en estufa y después de frío se pesó. Sobre cada total obtenido se calculó el peso molecular medio de los ésteres sólidos resultantes.

La tabla siguiente resume el resultado de las oxidaciones y el peso molecular medio calculado.

TABLA 12

Fracción N°	Cantidad sometida a oxidación gr.	Esteres saturados gr	Total ésteres saturados en cada fracción	Peso moleculares medios de los ésteres sólidos aislados (calculados)
5	1,5051	0,8324	2,26	262,9
6-7	3,9210	0,1690	0,91	284,7
8	2,9888	0,2980	0,62	291,1
9 (Residuo)	2,6270	0,8552	1,50	324,9

9° Determinación de pesos moleculares medios. Se determinaron sobre 0,3 - 04 gr de cada fracción, mediante saponificación con 25 ml de solución 0,1 N (aproximada) de Na O H en alcohol de 96°, preparada por acción del sodio metálico sobre alcohol de 96° C libre de aldehidos. En los casos de las fracciones más abundantes, las determinaciones se hicieron siguiendo la técnica oficial del A.O.A.C., es decir, con KO H (40 gr/ litro) en alcohol libre de aldehidos y trabajando sobre 1,5-2 gr de éster.

La saponificación se realizó en erlenmeyer de 250 ml con boca esmerilada, donde se adapta un refrigerante de aire de 1 metro, terminado en un tubo con cal sodada, calentando a baño maría durante 5 horas, después de lo cual se enjuagó internamente el refrigerante con alcohol neutro, se destapó y enjuagó el tapón esmerilado. La titulación por retorno se realizó con solución N/20 de H Cl. En todos los casos se realizaron determinaciones dobles paralelas y dos en blanco, con la única excepción de la fracción cuya escasez impidió el duplicado.

10° - Indices de Iodo.

Las determinaciones de índices de iodo en las fracciones de destilación se hicieron por duplicado según el método de Hantz.

CONCLUSIONES

- 1) Siguiendo el estudio de composición química de aceites de oliva de producción nacional, se ha estudiado en esta oportunidad la que corresponde a uno elaborado con frutos enteros procedentes de Mendoza en el Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo.

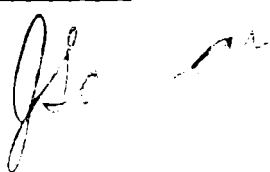
- 2) Se determinaron las principales constantes físicas y químicas. Se constata un valor bajo del peso específico 0,9144 a 15°/ 15° que coloca a este producto fuera de los límites establecidos por el Reglamento bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (0,916 a 0,918 a 15°/ 15°).
 Del mismo modo, el aceite acusa una desviación al óleo-refractómetro de Amagat-Jean de - 1 a -2° a 22°C que resulta baja frente a los valores de 0 a 4 establecidos en el citado reglamento. Por otra parte, la reacción de Bellier es positiva, hecho éste también observado por Grianta para un aceite elaborado con frutos de la Provincia de Corrientes.

- 3) Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se estableció la composición química del aceite con el siguiente resultado, expresado en ácidos % de ácidos totales:

Acido láurico	0,96
Acido mirístico	2,48
Acido palmítico	18,52
Acido esteárico	0,83
Acido araquídico	1,18
Acido oléico	55,58
Acido linoléico	20,45

Deben por lo tanto considerarse como componentes ácidos mayores a los ácidos palmítico, oléico y linoléico.

- 4) Por comparación con el aceite estudiado por Grianta (Provincia de Corrientes) se destaca la ausencia de ácidos monoetilénicos en C₂₀, calculados en aquel caso. Asimismo se comprueba un notable aumento en el contenido en ácidos palmítico, linoléico, láurico y mirístico.
- 5) Comparando con respecto a aceites de otros países estudiados por los mismo métodos de destilación, se destacan los bajos contenidos en ácidos oléico y esteárico. Por el contrario los ácidos láurico, mirístico, palmítico, linoléico y araquídico figuran en este aceite en mayores cantidades.
- 6) Señálase también la presencia de casi 1% de ácido láurico, (Grianta estableció en su caso 0,49) hechos estos recalables dado que en productos extranjeros no se menciona la presencia de ese ácido.



B I B L I O G R A F I A

- (1) Grianta - "Aceite de Oliva argentino". Composición química de un aceite elaborado con frutos de Monte Caseros, Provincia de Corrientes - Tesis. Facultad de C.E.F.y Nat. (1944)
- (2) Jamieson-Baughman - Oil and Fat. Ind. 2 - 40 - (1925)
- (3) Jamieson-Baughman - Oil and Fat. Ind. 4 - 63 y 426 (1927)
- (4) Hilditch-Thompson - Journal of the Soc. Chem.Ind. - 56 -434 T. (1957)
- (5) Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires - 3a.Ed. (1944), pág. 26
- (6) Hilditch - The Chemical Constitution of Natural Fats, London- (1941), pág. 367 y siguientes.
- (7) Twitchell - J. Ind. Eng. Chem. - 13 - 806 - (1921)
- (8) Hilditch - Obra citada, pág. 371
- (9) Longenecker - J. Soc. Chem. Ind.- 56 - 199 T. (1937)
- (10) Whitmore y Lux - J. Amer. Chem. Soc. - 54 - 3453 (1932)
- (11) Morton - Laboratory technique in organic chemistry - International Chemical Series (1938), pág. 80-81
- (12) Comastri - "Composición química del aceite de semilla de uva argentina". Tesis - F.de C.E.F.y Nat. (1942)
- (13) Mac Cabe y Thiele - ,Ind. Eng. Chem. - 17-605-(1925)
- (14) C.C. Ward - Technical paper 600.U.S.Dept. of the Interior. Washington 1939. Review of the literature on the construction, testing and operation of laboratory fractionating columns.
- (15) Jamieson-Baughman - Oil and Fat.Ind. - 2 - 110 - (1925)
- (16) Jamieson - Oil and Fat.Ind. - 4 - 12 - 426- (1927)
- (17) Hilditch-Jones - J. Chem. Soc. 805 - (1932)
- (18) Hilditch - Obra citada en (6) pág. 399