Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

# Composición química del aceite de gérmen de trigo argentino

Guitarte, Estela J.

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:
Guitarte, Estela J.. (1945). Composición química del aceite de gérmen de trigo argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0409_Guitarte.pdf

Cita tipo Chicago:
Guitarte, Estela J.. "Composición química del aceite de gérmen de trigo argentino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0409_Guitarte.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

**Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar

# T E S I S

# C O M P O S I C I O N  Q U I M I C A  D E L  A C E I T E

# D E  G E R M E N  D E  T R I G O  A R G E N T I N O

Estela J.Guitarte

1945

Tesis 119

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTOR EN QUIMICA

# ACEITE DE GERMEN DE TRIGO ARGENTINO

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN ACEITE DE GERMEN DE TRIGO ARGENTINO: ELABORADO EN MENDOZA POR LA COMPAÑIA MOLINOS RIO DE LA PLATA.

---

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.

1945

Mi agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo por su inapreciable ayuda y dedicación que me han permitido llevar a feliz término este trabajo,

Al Dr. R. Antonissen por haberme facilitado el aceite del cual se determinó la composición química; y a los Dres. V.Deulofeu (laboratorio de Química orgánica de las carreras de Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales) y Abel Sánchez Díaz (laboratorio de la Oficina Química Municipal) por las facilidades de trabajo acordadas en sus laboratorios.

## PROCEDENCIA DEL ACEITE ANALIZADO

El aceite de germen de trigo estudiado fué obtenido en Mendoza en los laboratorios de la Cía. Molinos Río de la Plata, utilizando el grano denominado "Rosafé", semi-duro grado 2.

Para separar el germen del grano se utilizó el método llamado "Degerminación por vía seca".

El aceite de germen de trigo se extrajo con prensas hidráulicas Krupp. Los gérmenes previamente se molieron y prensaron a 170 Kgs. por $cm^2$.

El único procedimiento de purificación ha sido la filtración del aceite después de un período de 3 días, durante el cual se decantan y separan las partículas, arrastradas mecánicamente.

Por esta razón se considera el aceite analizado un "aceite crudo".

No se considera el rendimiento del aceite % de gérmen, por que no han sido suministrados los datos necesarios.

////

F.C.F.N.-B.A.

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS.

Se determinaron las siguientes constantes físicas y químicas:

| | |
|---|---|
| PESO ESPECIFICO (25°/25°) | 0,9209 |
| INDICE DE REFRACCION (ABBE) a 25° | 1,4745 |
| " " " " a 20° | 1,4764 |
| INDICE DE IODO (HANUS) | 117,8 |
| INDICE DE SAPONIFICACION | 184 |
| ACIDEZ (en % de ácido oleico) | 4,7 |
| INDICE DE ACETILO (A.O.A.C.) | 11,8 |
| REICHERT-MEISSL (A.O.A.C.) | 0,55 |
| POLENSKE (A.O.A.C.) | 1,4 |
| INSAPONIFICABLE % | 5,7 |
| ACIDOS GRASOS TOTALES % | 88,7 |
| ACIDOS GRASOS "SOLIDOS" (TWITCHELL) % | 15,9 |
| ACIDOS GRASOS "LIQUIDOS" " % | 84,1 |
| INDICE DE IODO ACIDOS GRASOS "TOTALES" | 126,6 |
| " " " " " "SOLIDOS" | 5,1 |
| " " " " " "LIQUIDOS" | 145,4 |
| "2 " " " " INSAPONIFICABLE | 91,0 |

(Rosenmund-Kuhnhenn)

////

| | |
|---|---|
| INDICE DE SAPONIFICACION AC.GRS. "TOTALES" | 202,4 |
| INDICE DE " " " "SOLIDOS" | 216,7 |
| INDICE DE " " " "LIQUIDOS" | 199,8 |
| PESO MOLECULAR MEDIO AC.GRS. "TOTALES" | 277,2 |
| PESO " " " " "SOLIDOS" | 258,9 |
| PESO " " " " "LIQUIDOS" | 280,8 |

Debe notarse que el INDICE DE IODO es inferior a los determinados por autores norte-americanos, en aceites de EE.UU, la densidad también es baja.

El contenido de INSAPONIFICABLE es mayor que los observados en aceites norte-americanos.

Como datos comparativos pueden observarse los que figuran en el siguiente cuadro de valores extractados de trabajos de "Jamieson y Baugham" (1), "Ball" (2), "Bailey y Sullivan" (3), y"Radlove" (4).

////

## CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE DE GERMEN DE TRIGO

| Procedencia | R.A. (1) | EE.UU. (2) | EE.UU. (3) | EE.UU. (4) | EE.UU (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| N 20/D | 1,4764 | 1,4800 | 1,4737 | 1,4762 | 1,4686 |
| Densidad 25°/25 | 0,9209 | 0,9326 | 0,9268 | 0,9268 | 0,9349 |
| I.de Iodo (Hanus) | 117,8 | 125,0 (Rosenmund) | 128,6 (Wijs) | 125,6 (Hanus) | 123,6 (Wijs) |
| Indice de Saponificac. | 184,0 | 184,0 | 184,0 | 186,5 | 184,3 |
| Insaponificable % | 5,7 | 4,0 | 4,04 | 4,7 | 3,59 |
| Ac.no saturados de ac.totales | 85,1 | 84 (Twitchell) | --- | 85 (A) | 84,17 |
| Ac.saturados % de ac.totales | 15,9 | 16 (Twitchell) | 16,1 | 15 (A) | 15,83 (B) |

1) Aceite estudiado.
2) " " por Sullivan y Bailey (extracto alcohólico-etéreo)
3) " " " Radlove (prensado en frío)
4) " " " Jamieson y Baughmann (extracto etéreo)
5) " " " Ball (extracto etéreo)

A) Corregido (sales de Pb-éter
B) Sales de Pb-éter

////

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Se siguió la técnica indicada por Hilditch (5) en su obra.

Se saponificaron 200 gs. de aceite, se extrajo el insaponificable con éter de petroleo, en un extractor continuo. Se obtuvieron los ácidos grasos totales y se separaron en "sólidos" y "líquidos" por el macro-método de Twitchell modificado por Hilditch (6) pero introduciendo una modificación, que consiste en agregar 5% aproximadamente de acético glacial en la solución de acetato de Pb, obteniéndose así una buena separación, dado que el Indice de Iodo de los ácidos "sólidos" dió 5,0.

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" se esterificaron con alcohol metílico y $SO_4H_2$ como catalizador y se destilaron fraccionadamente en vacío de 1 a 2 mm de Hg; empleando una columna de destilación cuyas características y manejo son las dadas por Longenecker (7) y Whitmore y Lux (8).

Se empleó como relleno, hélices de una vuelta de 4 mm de diámetro.

Determinando los Indices de Iodo y de Saponificación de cada fracción, se obtuvo por cálculo sus composiciones en esteres metílicos, que a su vez permitieron el cálculo de composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos" en sus ácidos componentes.

Teniendo en cuenta el porcentaje de ácidos grasos "sólidos" y "líquidos" en el aceite, y las composiciones encontradas, se

////

determinó finalmente la composición del mismo en ácidos grasos. El cuadro siguiente resume la composición final hallada, pudiéndose observar los resultados expresados en ácidos % de ácidos "totales", ácidos % de ácidos "sólidos", ácidos % de ácidos "liquidos", y ácidos % de "aceite".

TABLA 3

| Acidos | Acidos % de ácidos "totales" | Acidos % dc ácidos "sólidos" | Acidos % de ácidos "líquidos" | Acidos % de "aceite" |
|---|---|---|---|---|
| Mirístico ($C_{14}$) | 0,57 | 1,05 | 0,47 | 0,50 |
| Palmítico ($C_{16}$) | 17,33 | 79,55 | 5,54 | 15,39 |
| Esteárico ($C_{18}$) | 1,28 | 8,00 | --- | 1,13 |
| Araquídico ($C_{20}$) | 0,94 | 5,96 | --- | 0,84 |
| Oleico | 22,92 | 5,44 | 26,2 | 19,55 |
| Linoleico | 43,85 | --- | 52,18 | 38,93 |
| Linolénico | 9,45 | --- | 11,24 | 8,38 |
| Eicosenoico | 3,65 | ---- | 4,34 | 3,24 |

////

## COMPARACION CON PRODUCTOS EXTRANJEROS

Son relativamente pocos los trabajos realizados sobre determinación de la composición del "aceite de germen de trigo". El siguiente cuadro resume las composiciones en "ácidos % de aceite" encontradas en la literatura y la correspondiente al presente estudio.

TABLA 4

| Procedencia | Miristico | Palmitico | Esteárico | Araquidico | Lignocérico | Oleico | Linoleico | Linolénico | Eicosenoico |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R.ARG. | 0,50 | 15,39 | 1,13 | 0,84 | --- | 19,55 | 38,93 | 8,38 | 3,24 |
| EE.UU (3) | -- | 11,8 | 3,0 | --- | 1-2 | 28,1 | 52,3 | 3-6 | --- |
| EE.UU (1) | -- | 12,15 | 0,84 | --- | 0,3 | 26,6 | 39,1 | 9,6 | --- |

El aceite estudiado contiene 0,5% de ácido "mirístico", que no ha sido señalado en productos de otros orígenes. Destácanse asimismo mayor contenido en ácido "palmítico" y menor en "oleico".

El ácido "araquídico" calculado en nuestro caso no significa que ese ácido haya sido caracterizado, sino que siendo eviden-

////

te la presencia de ácido saturado en más de $C_{18}$, se los ha calculado en $C_{20}$. La pequeña cantidad disponible no fué suficiente para su caracterización. Otros autores, como se vé en el cuadro, afirman la presencia de pequeñas cantidades de ácido "lignocérico" ($C_{24}$).

Así mismo este aceite contiene ácidos no-saturados en más de $C_{18}$, que por la misma razón anterior han sido calculados como ácido "eicosenoico" ($C_{20}$) mono-etilénico, sin que ello signifique que un tal ácido haya sido caracterizado.

La presencia de ácido "linolénico" es indudable por haber sido aislado su derivado de adición con Bromo. La cantidad de 8,4 % encontrada en nuestro caso es intermedia entre las dadas para productos extranjeros por otros autores.

Los siguientes cuadros resumen las destilaciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", como así también las composiciones halladas por cálculo de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" y de los ácidos "sólidos" y líquidos".

////

TABLA V. Destilación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos "sólidos"

| Fracción | Peso Fracción | Temperatura del Baño C° | Temperatura de Media Columna C° | Temperatura de Cabeza de Columna C° | Indice de Iodo | Indice de Saponificación | Peso Molecular Medio | Esteres de ácidos saturados | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | oleico | $C_{14}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | $C_{20}$ |
| 1 | 1,17 | 218-220 | 173-181 | 90-151 | 0,6 | 210,0 | 267,1 | 0,01 | 0,13 | 1,03 | --- | --- |
| 2 | 2,69 | 220-229 | 181-191 | 151-154 | 0 | 208,1 | 269,6 | --- | 0,07 | 2,62 | --- | --- |
| 3 | 4,22 | 229-234 | 191-196 | 154-156 | 0 | 207,3 | 270,5 | --- | --- | 4,22 | --- | --- |
| 4 | 3,48 | 234-240 | 196-201 | 156-156 | 0 | 205,5 | 273 | --- | --- | 3,11 | 0,37 | --- |
| 5 | 4,27 | 240-260 | 201-260 | 156 | 0,4 | 206,8 | 271,2 | 0,02 | --- | 4,1 | 0,15 | --- |
| R | 3,11 | | | | 27,5 | 182,5 | 307,4 | 1,00 | --- | --- | 0,99 | 1,12 |
| 18,94 Totales | | | | | | | | 1,03 | 0,20 | 15,08 | 1,51 | 1,12 |
| Esteres % de ésteres "sólidos" | | | | | | | | 5,44 | 1,06 | 79,62 | 7,97 | 5,91 |
| Acidos % de ácidos "sólidos" | | | | | | | | 5,44 | 1,05 | 79,55 | 8,00 | 5,96 |
| Acidos % de Aceite | | | | | | | | 0,90 | 0,15 | 11,25 | 1,13 | 0,84 |

TABLA VI. Destilación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos "líquidos"

| Fracción | Peso de la fracción | Temperatura del baño en C° | Media columna °C | Cabeza de columna °C | Indice de Iodo | Indice de Tiocianógeno | Indice de Saponificación | Peso Molecular Medio | Esteres de ácidos saturados | | Esteres de ácidos no saturados | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | $C_{14}$ | $C_{16}$ | Oleico | Linoleico | Linolénico | Eicosenoico |
| 1 | 1,57 | 220-229 | 187-200 | 100-138 | 27,4 | - | 207,7 | 270,1 | 0,24 | 1,06 | 0,08 | 0,15 | 0,04 | - |
| 2 | 3,45 | 229-231 | 200-210 | 138-155 | 109,6 | 66,2 | 198,5 | 282,5 | - | 0,21 | 0,74 | 2,02 | 0,48 | - |
| 3 | 6,82 | 231-234 | 210-212 | 155-160 | 155,8 | 94,2 | 191,5 | 292,9 | - | 0,44 | 1,43 | 3,98 | 0,97 | - |
| 4 | 7,90 | 234-236 | 212-213 | 160-161 | 157,9 | 95,7 | 190,5 | 294,2 | - | 0,09 | 1,92 | 5,13 | 0,76 | - |
| 5 | 10,02 | 236-237 | 213-213 | 161-162 | 155,1 | 96,0 | 191,0 | 293,5 | - | 0,47 | 2,64 | 5,52 | 1,39 | - |
| 6 | 6,39 | 237-242 | 213-217 | 162-162 | 155,9 | 96,4 | 191,2 | 293,3 | - | 0,39 | 1,64 | 3,34 | 1,02 | - |
| 7 | 6,33 | 242-264 | 217-217 | 162- | 155,7 | 98,1 | 190,7 | 294,1 | - | 0,14 | 1,91 | 3,29 | 0,99 | - |
| R | 7,74 | | | | 115,0 | 81,3 | 184,8 | 302,9 (a) | - | - | 2,79 | 2,78 | - | 2,17 |
| Total | 50,22 | | | | | | | | 0,24 | 2,80 | 13,15 | 26,21 | 5,65 | 2,17 |
| Esteres % de ésteres "líquidos" | | | | | | | | | 0,48 | 5,57 | 26,20 | 52,19 | 11,25 | 4,32 |
| Acidos % de ácidos "líquidos" | | | | | | | | | 0,47 | 5,54 | 26,20 | 52,18 | 11,24 | 4,34 |
| Acidos % de Aceite | | | | | | | | | 0,35 | 4,14 | 19,55 | 38,93 | 8,38 | 3,44 |

(a) Corregido del Insaponificable

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

En todas las fracciones de ésteres metílicos "sólidos", se calculó la parte no saturada como "oleato de metilo", dado que los valores de los Indices de Iodo son bajos, y además porque esos mismos índices aseguran que la separación de los ácidos "linoleico" y "linolénico", han sido totales.

### FRACCIONES: 1,2,3,4,5, y RESIDUO

Se calcula la cantidad de "oleato de metilo" con la siguiente expresión:

$$85,7\ X = W.I_w$$

Siendo:

| | |
|---|---|
| 85,7 | Indice de Iodo del "oleato de metilo" |
| X | "oleato de metilo" |
| W | Peso de la fracción. |
| $I_w$ | Indice de Iodo de la fracción. |

Para calcular la parte saturada de la fracción, se halla el PESO MOLECULAR MEDIO de los ésteres metílicos "saturados" presentes en cada fracción, utilizando la expresión:

$$189,3\ X + I.Sap._y\ Y = W.I.Sap._w$$

en la que:

X "oleato de metilo" en fracción.

////

189,3 I. Saponificación del oleato de metilo

Y = W - X Esteres metílicos saturados

W Peso de la fracción

$I.Sap_W$ I. de Saponificación de la fracción

$I.Sap_y$ I. de Saponificación buscado

Luego se calcula el PESO MOLECULAR de los esteres metílicos saturados con la siguiente fórmula:

$$\frac{56,1 \times 1000}{I.Sap._y} = \overline{PM}_y$$

PESO MOLECULAR MEDIO DE LOS ESTERES METILICOS SATURADOS.

EL SIGUIENTE CUADRO RESUME LOS VALORES HALLADOS:

| No.de fracción | Oleato de Metilo | Esteres saturados | PM y. | I.Sap. y |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0.01 gr. | 1.16 gr. | 266.5. | 210.1. |
| 2. | --- | 2.69 " | 269.6. | 208.1. |
| 3. | --- | 422. " | 270.5. | 207.3. |
| 4. | ---- | 3,48 " | 273. | 205.5. |
| 5. | 0.02 gr. | 4.25 " | 271.2. | 206.8. |
| Residuo | 1 gr. | 2.11 " | 312.9. | 179.3 |

El valor del PESO MOLECULAR de la 1° fracción indica que está formada por: PALMITATO Y MIRISTATO DE METILO.

La 2° fracción por: PALMITATO Y MIRISTATO DE METILO.

La 3° fracción por: PALMITATO DE METILO PURO.

La 4° fracción por: PALMITATO Y ESTEARATO DE METILO.

La 5° fracción por: PALMITATO Y ESTEARATO DE METILO.

El RESIDUO por: ESTEARATO Y ARAQUIDATO DE METILO.

Esto se basa en que el PESO MOLECULAR MEDIO de la fracción está comprendido entre los correspondientes a 2 ácidos saturados consecutivos, que han sido señalados por cada fracción.

El valor de Y hallado, se reparte entre los componentes de cada fracción mediante la solución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$p + v = y$$

$$p.I.Sap._p + v.I.Sap._v = Y.I.Sap._y$$

en donde p y v representan las cantidades de ésteres saturados buscados, y representa la cantidad de esteres saturados totales en la fracción.

Los calores hallados figuran en el cuadro de composición de los ésteres metílicos "sólidos" (TABLA 5)

///

## DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

Del examen de los valores correspondientes a los Indices de Iodo, Tiocianógeno, y PESO MOLECULAR MEDIO de las fracciones se deduce que al menos, en las fracciones 2 a 7 existen ésteres metílicos de 4 ácidos, tres de los cuales son no-saturados en $C_{18}$, (oleico, linoleico, linolénico). Este último se caracterizó por aislamiento de su derivado bromado, (ácido 9-10 - 12- 13- 15- 16 hexabromo esteárico), reconocido por su temperatura de fusión (180°-181°). En estas mismas fracciones el PESO MOLECULAR MEDIO es inferior a 294 o análogo, lo cual indica que en todas ellas debe calcularse "palmitato de metilo", como única solución a su resolución. Las composiciones respectivas de esas fracciones, se calcularon por resolución de sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + y + z + v = W \\ 207{,}5x + 189{,}2y + 190{,}5z + 191{,}8v = W.I.Sap._W \\ 85{,}7y + 172{,}6z + 260{,}4v = W.I._W \\ 85{,}7y + 91{,}7z + 159{,}3v = W.T._W \end{cases}$$

siendo:

////

| | | |
|---|---|---|
| | x | Palmitato de Metilo |
| | y | Oleato de Metilo |
| | z | Linoleato de Metilo |
| | v | Linolenato de Metilo |
| 207,5 | | I.Sap. del Palmitato de Metilo |
| 189,2 | | " " Oleato de Metilo |
| 190,5 | | " " Linoleato de Metilo |
| 191,8 | | " " Linolenato de Metilo |
| 85,7 | | I. de Iodo del Oleato de Metilo. |
| 172,6 | | " " " " Linoleato de Metilo. |
| 260,4 | | " " " " Linolenato de Metilo. |
| 85,7 | | " " Tiocianógeno del Oleato de Metilo. |
| 91,7 | | " " " " Linoleato de Metilo. |
| 159,3 | | " " " " Linolenato de Metilo. |

Los resultados pueden verse en el cuadro VI.

FRACCION 1

Sobre esta fracción no fué posible la determinación del Indice de Tiocianógeno por falta de material. Por esta razón y no siendo improbable la presencia de "linolenato de metilo", se supuso que la parte no-saturada está formada por "esteres metílicos" de los ácidos de $C_{18}$, linoleico y linolénico, que han destilado

////

en la misma relación que en la fracción 7. Esa cantidad de ésteres no-saturados fué calculada según la relación:

$$27,4W = 155,7\ X$$

siendo X = 0,27 (valor buscado), y 155,7 el Indice de Iodo de la mezcla no-saturada (obtenido por cálculo). Por lo tanto en la fracción hay 1,57 - 0,27 1,30 g. de ésteres metílicos" de ácidos "saturados". Para establecer a qué ácidos corresponde se calculó el PESO MOLECULAR MEDIO de los mismos con la relación:

$$207,7\ W = 187,9 \times 0,27 + 1,30 \times I.Sap._X$$

en donde:

207,7 I.Sap. de la fracción

W Peso fracción

187,9 I.Sap. de la mezcla de no-saturados.

Luego: $I.Sap._x = 211,9$

PESO MOLECULAR MEDIO - 264,7

que indica la presencia de Palmitato y Miristato de Metilo. La parte saturada se resuelve entonces con el sistema:

////

$$\begin{cases} v + p = 1{,}30 \\ 207{,}4\ v + 231{,}5\ p = 211{,}9 \times 1{,}30 \end{cases}$$

donde:

$(C_{14})$ $v = 0{,}24$

$(C_{16})$ $p = 1{,}05$

La parte no-saturada se resuelve repartiendo el total (0,27) entre Oleato, Linoleato, y Linolenato de Metilo, en la misma relación que en la fracción 7.

| | | |
|---|---|---|
| Oleato de Metilo | = | 0,08 |
| Linoleato " | = | 0,15 |
| Linolenato " | = | 0,04 |
| Suma | | 0,27 |

RESIDUO

El valor del PESO MOLECULAR MEDIO encontrado por determinación directa fué de 322,3. Este valor es muy elevado pués corresponde al orden de PESO MOLECULAR de "ésteres metílicos" en $C_{20}$.

Sobre el producto de la determinación de I.Sap. del Residuo, correspondiente a 2,0962 g. del mismo. se determinó Insaponificable, aislándose 0,1261 g. de éste, lo cual permitió calcular

////

el PESO MOLECULAR MEDIO corregido del Residuo que resultó ser 302,9. Este valor indica la presencia de "esteres metílicos" de ácidos no-saturados con más de 18 átomos de C, que se han calculado en "eicosenato de metilo" ($C_{20}$). Por lo tanto la composición del Residuo se resolvió según el sistema:

$$\begin{cases} x + y + v = 7{,}74 \\ 85{,}7x + 178{,}2y + 78{,}2v = 7{,}74 \times 115{,}0 \\ 189{,}2x + 190{,}5y + 172{,}6v = 7{,}74 \times 184{,}8 \end{cases}$$

en el cual:

| | |
|---|---|
| x | Oleato de Metilo |
| y | Linoleato " |
| v | Eicosenato " |
| 7,74 | Peso del Residuo |
| 78,2 | I.Iodo del Eicosenato de Metilo |
| 172,6 | I. de Tiocianógeno del Eicosenato de Metilo |
| 115,0 | I. Iodo del Residuo |
| 184,8 | I. Sap.del Residuo. (corregido). |

////

## SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Para establecer sobre la buena marcha de las operaciones empleadas en la determinación de la Composición Química, lo más práctico consiste en calcular los valores de Indice de Saponificación e Indice de Iodo de los ácidos, ésteres metílicos, y del aceite, y comparar los resultados obtenidos con los valores hallados por determinación directa.

El siguiente cuadro resume esos cálculos:

| | I.de SCN. | | I.de Iodo | | I.de Sap. | | Peso Molecular Medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Deter. | Calc. | Det. | Calc. | Det. | Calc. | Det. | Calc. |
| Ac.Sólidos | --- | --- | 5 | 4,9 | 216,7 | 214 | 258,9 | 262 |
| Ac.Líquidos | 96,1 | 96,14 | 145,4 | 152 | 199,8 | 200,2 | 280,8 | 280,2 |
| Esteres Sólidos | --- | --- | 4,7 | 4,6 | 204,7 | 203,1 | 274 | 274,9 |
| Esteres Líquidos | 89,7 | 91,4 | 141,0 | 145 | 189,7 | 190,7 | 294,7 | 293,4 |
| Aceite. | 79,7[a] | 71,7 | 117,8 | 119,7 | 184 | 180 | --- | ---- |

a) Tener en cuenta el Insaponificable del aceite, de Indice de Iodo 91; la corrección de I. de SCN. del Insaponificable no se efectuó.

////

En general los valores de reconstrucción son buenos salvo algunos que ofrecen diferencias que sobrepasan a los errores tolerables de los métodos de determinación. Cabe hacer notar sin embargo que la presencia de ácido "linolénico" en éste aceite introduce un componente de fácil alterabilidad en las operaciones de destilación, por lo cual se considera que esas anormalidades no son graves.

Los valores de Reconstrucción de los Indices correspondientes al aceite son así mismo buenos, excepto el del I. de Tiocianógeno, pero debe hacerse notar que no se conoce el I. de Tiocianógeno del Insaponificable, por lo cual el valor de Reconstrucción resulta bajo.

Esta influencia no es despreciable ya que este aceite contiene mucho Insaponificable (5,7 % ).

////

## SOBRE EL INDIDE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE

Anteriormente, Rosovsky (9) estudiando el Indice de Iodo de los Insaponificables de aceite vegetales, pudo demostrar que estos valores son función del grado de extracción del Insaponificable, es decir que dependen de la cantidad del mismo que ha sido extraída.

Demostró que en general los Indices de Iodo de aceites vegetales decrecen con el grado de extracción siendo esa variación muy marcada en los casos de aceite de oliva y también en el de semillas de "Maytenus Disticha" (10). Conteniendo el aceite de "germen de trigo" un elevado tenor en Insaponificable se hicieron las determinaciones de I.de Iodo en función del grado de extracción, comprobándose que ofrecía un comportamiento contrario a lo establecido por Rosovsky; es decir que el I. de Iodo aumenta con el grado de extracción, obteniéndose los valores más altos para el total del Insaponificable.

El siguiente cuadro dá los resultados experimentales obtenidos aplicando estrictamente la técnica de Rosovsky.

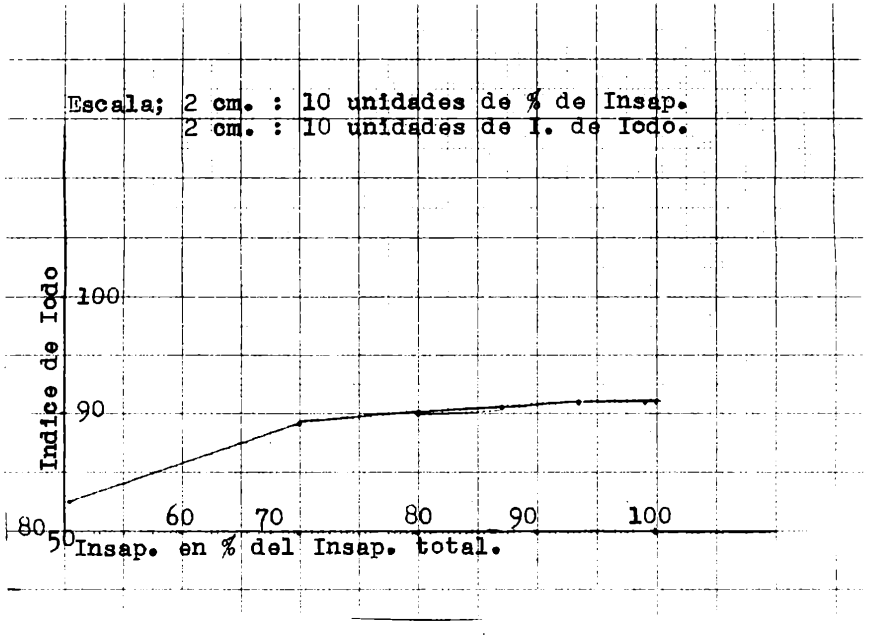
////

| Extracción Nº | Insaponificable extr. en g. | Insap.extr. hasta cada extracción % de aceite | I.de Iodo del Insap. de cada extracción | Insap.hasta cada extracc. en % de Insap. total | I.de Iodo del total hasta cada extracción |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,7224 | 2,86 | 82,4 | 50,3 | 82,4 |
| 2 | 0,2752 | 3,96 | 102,9 | 69,5 | 89,0 |
| 3 | 0,1539 | 4,57 | 100,8 | 80,2 | 89,7 |
| 4 | 0,0929 | 4,94 | 97,7 | 86,7 | 90,3 |
| 5-8 | 0,1346 | 5,47 | 96,8 | 96,0 | 90,9 |
| 9-12 | 0,0392 | 5,63 | 96,3 | 98,8 | 91,1 |
| 13-16 | 0,0175 | 5,69 | 86,9 | 100,0 | 91,0 |

Para observar claramente este comportamiento se han representado graficamente los valores de las dos últimas columnas del cuadro anterior.

////

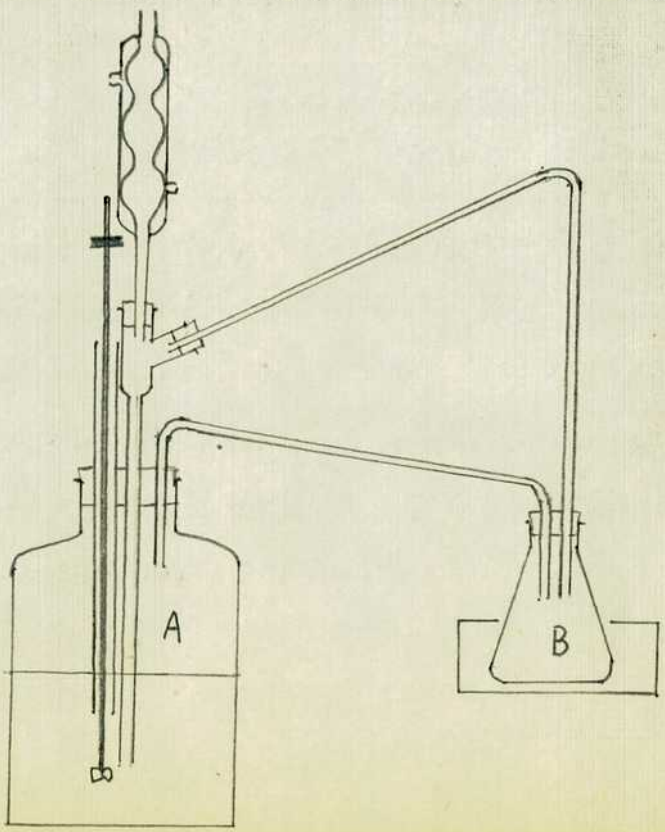
GRAFICO DE LA VARIACION DEL INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE EN FUNCION DEL GRADO DE EXTRACCION.



## PARTE EXPERIMENTAL

1°) Determinación de constantes: en la tabla 1 se encuentran los valores obtenidos aplicando los métodos oficiales americanos.

2°) Saponificación: 200 gs. de aceite se saponificaron, de acuerdo a la técnica de Hilditch con 120 gs. de KOH y 1 lt. de alcohol de 96° y reflujo de 3 horas.
Se diluyó con un lt. de alcohol y 1,5 lt, de a gua y se extrajo el Insaponificable con éter de petroleo empleando un extractor continuo cuyo esquema es el que sigue:




////

En el frasco A de 5 lts. de capacidad se coloca el producto de la saponificación; el alcohol y el agua y se llena hasta arriba con eter de petroleo. Se colocan unos 200 mls. de eter de petroleo en el frasco B, calentando electricamente, y se procede a agitar con el agitador mecánico regulando la velocidad de manera que la emulsión que se forme no llegue hasta la parte superior del frasco A. La extracción se siguió durante 40 horas.

El extracto etereo se lavó con agua hasta que no dió más reacción alcalina al tornasol, se secó con $SO_4Na_2$ anhidro, y luego se destiló el eter y se secó en estufa hasta peso constante.

Se obtuvo así 88,7% del Insaponificable determinado en una extracción en pequeño, en ampolla.

La parte de Insaponificable no extraída, aparecerá luego en la destilación de los "ésteres metílicos líquidos".

## SEPARACION DE LOS ACIDOS GRASOS TOTALES

La solución de jabones de K resultantes de la separación anterior mantenida bajo $N_2$, se trató con $SO_4H_2$ al 40% hasta reacción ácida al tornasol, y se agregó luego un 10% en exceso.

Se extrajeron los ácidos grasos en el extractor continuo con eter etílico, se separó el eter y lavó con agua en ampolla de decantación.

////

Luego se secó con $SO_4Na_2$ anhidro, se destiló el eter y se secaron los ácidos grasos en estufa al vacío. Se obtuvieron 177,5 gs de ácidos grasos lo que representa el 88,77 % del aceite.

Sobre ellos se determinaron las siguientes constantes:

| | |
|---|---|
| INDICE DE IODO | 126,6 |
| INDICE DE SAPONIFICACION | 202,4 |
| PESO MOLECULAR MEDIO | 277,2 |

////

SEPARACION DE LOS ACIDOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS"

Se utilizó el macro-método de Twitchell, 144,9 gs. de ácidos totales se disolvieron en 725 cc de alcohol de 96° y se mezcló a ebullición, con una solución de 10 gs. de acetato de Pb en 750 cc de alcohol y 30 cc de acético glacial. Hilditch recomienda utilizar 1,5% de acético respecto del alcohol, pero utilizando en este caso alrededor de 5%, se obtuvieron mejores resultados que en trabajos anteriores efectuado en estos mismos laboratorios.

Se agitó y se dejó enfriar unas 60 hs. Se filtró separando las aguas madres del precipitado de sales de Pb de los ácidos saturados.

Se recristalizaron éstas de 1500 cc de alcohol de 95° conteniendo 5% de ácido acético glacial. Se dejó enfriar y se mantuvo 12 hs. a 15°. Luego se filtró, lavó 3 veces con alcohol y se reunieron los lavados con los líquidos madres de las filtraciones anteriores, de los que se recuperó el alcohol por destilación con burbujeo de $N_2$.

El precipitado constituído por las sales de Pb de los ácidos grasos "sólidos" se pasó cuantitativamente a un vaso de precipitados de 1 lt. con ayuda de agua caliente y ClH 1/1, que descompone los jabones. Se calentó a baño maría, hasta que sobrenadó neta y límpida, la capa de ácidos grasos fundidos. Se

////

dejó enfriar, se separó la capa de ácidos "sólidos" solidificada y se disolvió en 200 mls de éter sulfúrico en un segundo vaso, de donde se trasvasó cuantitativamente a una ampolla de 2 lt.

La solución acuosa se pasó a otra ampolla y se realizaron 4 extracciones con 300 mls de éter sulfúrico cada vez, el cual se empleó antes para lavar también el recipiente de cristalización, vasos, precipitado de $Cl_2Pb$, varilla etc. que estuvieron en contacto con los jabones. Los extractos etereos reunidos en una ampolla de decantación, se lavaron con fracciones de 70 mls de agua, hasta reacción neutra a la heliantina. Las aguas de lavado, se extrajeron en ampolla con éter sulfúrico, el cual se lavó con agua, se reunió con las soluciones de ácidos "sólidos" en éter y el total se secó con $SO_4Na_2$ y recuperó el eter en atmósfera de $N_2$. Se secaron los ácidos en estufa de vacío, obteniéndose 23,14 gs lo que representa 16,96 % de los ácidos totales y 14,16 % del aceite.

El filtrado que contiene disueltas las sales de Pb de los ácidos "líquidos" se concentró por destilación hasta unos 200 mls, se añadió igual volumen de eter y se extrajo con agua, separando la capa eterea y extrayendo 2 veces más con eter etílico.

Se lavaron los extractos etereos con agua, se secaron con $SO_4Na_2$ y concentraron por destilación en atmósfera de $N_2$, luego de secar en estufa al vacío se pesaron, obteniéndose 121,85 gs de ácidos líquidos, lo que representa 84,04 % de los ácidos totales y 74,6 % del aceite.

////

Resumiendo:

| Acidos | % de aceite | % de ácidos totales | I.de Iodo | I.de Saponificación | Peso Molecular Medio |
|---|---|---|---|---|---|
| Sólidos | 14,6 | 23,14 | 5,05 | 216,7 | 258,9 |
| Líquidos | 84,04 | 74,6 | 145,4 | 199,8 | 280,8 |

ESTERIFICACION CON ALCOHOL METILICO

Se procedió a esterificar por separado los ácidos "sólidos" y "líquidos", para lo cual se los calentó a reflujo a baño maría durante 6 hs., con 4 veces su peso de alcohol metílico y 2% de $SO_4H_2$ concentrado. Después de recuperar el exceso de alcohol, se pasó a una ampolla de decantación, se dejó enfriar y se diluyó en agua.

Se extrajo con éter sulfúrico y los extractos etereos se lavaron con agua, luego con solución acuosa al 0,5% de $C\ O_3K_2$, para eliminar los ácidos no esterificados, luego se lavó nuevamente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína, se secó con $SO_4Na_2$, eliminó el éter por destilación y secó en estufa al vacío.

Los rendimientos y constantes figuran a continuación:

////

| Acidos | Acidos esterificados | Esteres obtenidos | Rendimiento% | I.de Iodo | I.de Saponificación | Peso Molecular Medio |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sólidos | 20,45 | 21,08 | 97,7 | 4,7 | 204,7 | 274 |
| Líquidos | 62,51 | 64,25 | 96,3 | 141 | 199,8 | 280,8 |

## DESTILACION

Se empleó la columna de Longenecker (7), y Whitmore y Lux (8) usada por Comastri (12), por Grianta (13), por Schiariti (14), y por Darnés (10); con relleno de hélices cilíndricas de una vuelta de 4 mm de diámetro cuyas características están indicadas en esos trabajos.

Las dos destilaciones se efectuaron en un vacío de 1 a 2 mm de Hg.

Los resultados de la destilación y las constantes de cada fracción figuran en las tablas 4 y 5.

## DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES MEDIOS

Se determinaron sobre alrededor de 1 g. de sustancia, saponificando con 25 mls. de una solución alcohólica de KOH (40 g. de KOH en 1 lt. de alcohol libre de aldehído) en un Erlenmeyer de 250 mls. con boca esmerilada a la que se adapta un refrigerante

////

de aire de 1 m terminado en un tubo con cal sodada, calentando a baño maría durante 30' a 45' y titulando luego por retorno con ClH 0,5 N.

En todos los casos se hicieron 2 ensayos en blanco paralelos a las determinaciones dobles efectuadas sobre cada fracción, salvo en los casos en que lo escaso de la muestra impidió hacer un duplicado.

## INDICE DE IODO

Se efectuaron por duplicado empleando la técnica de Hanus.

## INDICE DE TIOCIANOGENO

Se determinó siguiendo la técnica de Kauffman (15), que es la del "Committee on the Analysis of Commercial Fats and Oils of the American Chemical Society".

## DETERMINACION DEL INSAPONIFICABLE DEL RESIDUO DE LA DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

El producto de la determinación del I. de Saponificación se pasa a una ampolla de decantación y se añaden 85 cc. de agua extrayendo 3 veces con más o menos 50 cc de éter por vez.

Se lava luego con 50 cc de KOH al 12 por mil, por 2 veces y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína.

////

Se filtra previo añadido de $SO_4Na_2$ anhidro, y se seca al vacío. Se determinó sobre 2,0962 g. del residuo de los esteres metílicos "líquidos", obteniéndose 0,2261 g. de Insaponificable, cuyo valor se tuvo en cuenta para corregir el PESO MOLECULAR MEDIO del residuo.

////

## CONCLUSIONES

1°) Prosiguiendo con el estudio de grasas y aceites argentinos, se ha llevado a cabo en esta ocasión la determinación de composición química de un aceite de "germen de trigo", obtenido por presión, en Mendoza, por la Cía. Molinos Rio de la Plata, en sus laboratorios.

2°) Han sido determinadas las principales constantes físico-químicas del aceite, estableciéndose que los valores de I. de Iodo y peso específico son inferiores a los consignados para productos americanos.
El contenido en Insaponificable resultó ser sensiblemente más alto que lo registrado en bibliografía.

3°) Siguiendo los procedimientos establecidos por Hilditch, se determinó la composición química en ácidos grasos, con el siguiente resultado; expresado en ácidos % de ácidos totales:

| | |
|---|---|
| Mirístico ($C_{14}$) | 0,57 |
| Palmítico ($C_{16}$) | 17,33 |
| Esteárico ($C_{18}$) | 1,28 |
| Araquídico ($C_{20}$) | 0,94 |
| Oleico | 22,92 |
| Linoleico | 43,85 |

////

| | |
|---|---|
| Linolénico | 9,45 |
| Eicosenoico | 3,65 |

De acuerdo a esto deben considerarse componentes "ácidos mayores" los ácidos"palmítico", "oleico", y "linoleico".

4° Estos resultados indican la presencia de una pequeña cantidad de ácido "mirístico", no señalado por otros autores.
El contenido en ácido "oleico" es menor que lo señalado en productos de otros orígenes, siendo en cambio mayor el contenido en ácido "palmítico" y menor el de "linoleico".

5° La destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "líquidos" señaló la presencia de una pequeña cantidad de ácidos nosaturados con más de 18 átomos de C, que fueron calculados en ácido "eicosenoico" ($C_{20}$) monoetilénico, sin que ello signifique que tal ácido haya sido caracterizado.

6°)La destilación de los esteres metílicos de los ácidos "sólidos" mostró la presencia de ácidos con más de 18 átomos de C, que fueron calculados en ácido "araquídico". Su presencia no fué caracterizada por escasez de material. Algunos autores han señalado la presencia de ácido "lignocérico".($C_{24}$).

7° El contenido establecido para ácido "linolénico", está compren-

////

dido entre los escasos valores encontrados en la literatura. Este ácido fué caracterizado por transformación en ácido "9-10-12-13-15-16 hexabromo esteárico", reconocido por su P.F. (180-181°).

8° Estudiando la variación de I. de Iodo del Insaponificable en función del grado de extracción del mismo, se pudo probar que ofrece un comportamiento contrario a lo registrado para la mayoría de los aceites vegetales, es dácir que el Indice de Iodo aumenta con el grado de extracción.

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


1) Jamieson-Baughmann "Oil,and Soap" 8.136.(1932)

2) Ball. "Cereal Chemistry" 3.19 (1926)

3) Bailey-Sullivan "J.Am.Chem.Soc. 58.383.(1936)

4) Radlove "Oil and Soap" 22.183.(1945)

5) Hilditch "The Chemical Constitution of Natural Fats" London (1941), pág. 367

6) Twitchell "J.Ind.Eng.Chem." 13-806 (1921) Hilditch, obra citada en 5).

7) Longenecker "J.Soc.Chem.Ind." 56-199 T- (1937)

8) Whitmore- y Lux "J.Amer.Chem.Soc." 54-3453-(1932)

9) Rosovsky -Tesis- Fac.C.E.F.y N. (1944)

10) Darnet.- Tesis - Fac.C.E.F.y N. (1945)

11) Hilditch - Obra citada

12) Comastri - Tesis - Fac.C.E.F.y N. (1942)

13) Grianta- Tesis - Fac.C.E.F.y N. (1944)

14) Schiariti- Tesis - Fac.C.E.F.y N. (1945)

15) Kauffmann "Ind.Eng. Chem.Anal.Ed. 8-233- (1936); Jamieson "Vegetable Fats and Oils" - N.York. (1943) pág.395.