

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en Ledesma, Provincia de Jujuy

Rooney, Heriberto A.

1946

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:

Rooney, Heriberto A.. (1946). Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en Ledesma, Provincia de Jujuy. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0413_Rooney.pdf

Cita tipo Chicago:

Rooney, Heriberto A.. "Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en Ledesma, Provincia de Jujuy". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0413_Rooney.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

HERIBERTO A. ROONEY

para optar al grado de Doctor en Química

"COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE
OLIVA ARGENTINA"

**"Composición química de un aceite de oliva elaborado
con frutos cosechados en Ledema, Pcia. de Jujuy"**

**-----
-1946-**

13

**A mi padrino de tesis, Dr. Pedro Cattaneo,
bajo cuya dirección se efectuó este trabajo
y que en todo momento prestó una eficaz
colaboración en su realización, hago llegar
mi más sincero agradecimiento.**

Agradesco al Dr. Abel Sánchez Díaz, director de la Oficina Química Municipal, por haber permitido las determinaciones de constantes físicas y químicas en un laboratorio de esa dependencia.

Hago extensivo mi agradecimiento al Dr. Venancio Deulofeu, por haber consentido que se efectuaran las destilaciones de los ésteres metílicos en el laboratorio de la Cátedra de Química Orgánica (Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales).

H. A. Rooney

Este trabajo forma parte de un estudio que viene realizándose con el objeto de establecer la composición química de aceites de oliva nacionales en relación con los suelos y climas de cosecha. Anteriormente han sido estudiados aceites provenientes de olivares correntinos y mendocinos. En esta oportunidad presentamos el estudio de composición de un aceite obtenido por presión en frío de frutos con carese, cosechados en olivares de la región de Ledesma, Pcia. de Jujuy y elaborado en el Ingenio asuesero Ledesma.

.....

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS. Las determinaciones y los resultados obtenidos se detallan a continuación:

TABLA I

Peso específico 15°/15°	0,9148
" " 25°/25°	0,9084
Indice de Refracción a 20°C	1,4678
" " " a 25°C	1,4662
Indice de Iodo (Hanus)	82,5
Indice de Saponificación (A.O.A.C.)	193,5
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	0,64
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	0,58
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	9,6
Insaponificable %	0,82
Acidos % (en aceite)	3,76
Acidos Grasos Totales % de aceite	95,0
Acidos Grasos Sólidos (Twitchell) % de aceite	17,5
Acidos Grasos Líquidos (Twitchell) % de aceite	77,5
Indice de Iodo de Acidos Totales	84,4
Indice de Iodo de Acidos Sólidos	3,3
Indice de Iodo de Acidos Líquidos	102,2
Peso Molecular Medio de Acidos Totales	275,7
Peso Molecular Medio de Acidos Sólidos	257,2
Peso Molecular Medio de Acidos Líquidos	279,3
Indice de Saponificación de Acidos Totales	203,1
Indice de Saponificación de Acidos Sólidos	217,7
Indice de Saponificación de Acidos Líquidos	200,5
Indice de Iodo del Insaponificable (Rosemund-Kuehner)	165,5
Reacción de Bellier (aceites de semillas)	Positiva

////

Se puede observar que la separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos" fué muy buena pues tanto el porcentaje con que aparecen los primeros como su índice de Iodo son bastante bajos.

Las características del aceite estudiado se comparan con las de productos extranjeros y nacionales en el cuadro siguiente, cuyos valores se han tomado de los trabajos de Hilditch y Thompson (1), Jamieson (2), Schiariti (3) y Orianta (4).

Procedencia	Peso Especifico (25°-25°)	Índice de Refrac (20°)	Ácidos (oleico%)	Índice de Iodo	Índice de Sap.	Insa-pon. %
California	0,9119	1,4690	1,50	85,1	190,6	1,0
Italia (Bitonto)	0,9120	1,4690	1,80	84,4	190,6	1,1
España (Borjas)	0,9116	1,4689	1,80	83,7	192,4	0,8
Túnez (Souss)	0,9131	1,4700	1,90	86,0	193,6	0,8
Palestina	---	---	---	84,0	193,8	1,1
Jujuy (Ing. Ledesma)	<u>0,9084</u>	<u>1,4678</u>	<u>3,76</u>	<u>82,5</u>	<u>193,5</u>	<u>0,82</u>
Mendoza (Univ. Cuyo)	0,9073	1,4685	0,75	86,7	193,2	0,90
Corrientes (M. Caseros)	0,9127	1,4692	4,80	85,6	192,3	0,92

TABLA 2

Se destaca el alto valor obtenido para la acidez, de 3,76% en oleico, aunque no alcanza al resultado encontrado por Orianta en un aceite de oliva de Monte Caseros (4).

El índice de iodo es, como se observa en el cuadro, el más bajo con respecto a los índices de iodo de los demás aceites de oliva tabulados.

Además la determinación del peso específico dió un valor bajo, de 0,9148 a 15° que se aparta de los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (5) (0,916-0,918 a 15°). Es digno de mención que Schiariti (loc.cit.) obtuvo un resultado parecido en un aceite de Mendoza. Del mismo modo, la reacción de Bellier, para aceites de semillas acusó resultado positivo, como fué también observado en los aceites estudiados por Orianta y Schiariti.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

En este trabajo se siguió la técnica que figura en "The Chemical Constitution of Natural Fats", de Hilditch (6), y que se detalla en la parte experimental. De acuerdo a esa técnica se procedió a saponificar unos 200 gramos de aceite, a separar el insaponificable, y obtener los ácidos grasos totales. Se siguió entonces con la separación de estos en "sólidos" y "líquidos" por el mero procedimiento de Twitchell (7), modificado por Hilditch (8) y que se basa en el empleo de alcohol de 96° como solvente de las sales de plomo de los ácidos grasos líquidos. Contrariamente a lo observado por Schiarizi (3) y por Orianta (4) en este caso la separación fue buena encontrándose solo un 3,3% de oleico en los ácidos "sólidos", registrándose para estos un índice de iodo muy bajo, lo que confirma su bajo contenido de ácidos no saturados. Se atribuye este comportamiento al hecho de haber aumentado a 4% el ácido acético glacial empleado en la separación.

La extracción del insaponificable que contiene los llamados "inhibidores naturales" de la oxidación del aceite obligó a mantener los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" en una atmósfera inerte de N_2 , condición que hubo que cumplir también en varias de las operaciones (extracciones, recuperaciones de disolvente, etc.).

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" fueron transformados en sus respectivos ésteres metílicos por esterificación con metanol, utilizando una pequeña cantidad de SO_4H_2 concentrado como catalizador. Estos ésteres fueron sometidos a una destilación fraccionada en vacío (de 1 a 3 mm de Hg), empleando con ese fin una columna que reu-

na 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 unos 4 mm. de diámetro, siendo este tipo de material el más efectivo de los conocidos para columnas de laboratorio Morton (11). Comastri, que utilizó esta columna en su trabajo de tesis (12), determinó su eficiencia mediante el método gráfico de McCabe y Thiele (13) y (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). En este caso hemos visto que se utilizó un relleno de espirales, más eficiente que el formado por anillos de Raschig resultando, por lo tanto, que en las destilaciones realizadas la columna actuó con mayor poder separador.

Las destilaciones practicadas sobre los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" proporcionaron series de fracciones sobre las que se determinaron los fracciones de separación (peso molecular medio) y los índices de todo 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 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.

////

	Acidos	Acidos % de Acidos Totales	Acidos % de Acidos Sólidos	Acidos % de Acidos Líquidos	Acidos % de Aceite
Saturados	Láurico (C ₁₂)	0,33	-	0,40	0,31
	Mirístico (C ₁₄)	2,89	3,52	2,74	2,74
	Palmitico (C ₁₆)	15,91	79,83	1,47	15,11
	Estearico (C ₁₈)	1,83	9,92	-	1,73
	Araquídico (C ₂₀)	0,64	3,43	-	0,60
No Satu- rados	Oleico (C ₁₈)	58,28	3,30	70,71	55,38
	Linoleico (C ₁₈ ⁼)	17,03	-	20,88	16,18
	Linolenico (C ₂₀ ⁼)	3,09	-	3,80	2,95

TABELA 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	Linoleico	Eicosenoico
Ledosa (U.N. de Cuyo)	0,96	2,48	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	-
Monte Caseros (Corrientes)	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
Mujuy (Ing. Ledesma)	0,33	2,89	15,91	1,83	0,64	58,28	17,03	3,09
Italia (Córcega)	-	-	9,4	2,0	0,1	81,5	4,0	-
California	-	-	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	-
México	-	0,1	14,7	2,4	0,3	70,3	12,2	-
Italia (Toscana)	-	1,1	9,7	1,0	0,9	79,8	7,5	-
España	-	0,2	9,5	1,4	0,3	81,6	7,0	-
Palestina	-	0,5	10,0	3,3	0,1	77,5	8,6	-

TABLA 4

De la observación de este cuadro se deduce que al igual que en los demás aceites argentinos estudiados el contenido en ácido oleico es muy inferior a lo registrado para productos extranjeros. Cabe señalar a este respecto que otro aceite elaborado con frutos de la Peis. de La Rioja, actualmente en estudio (Paladini) (15)

contiene 56,9% de ácido oléico, con lo cual el hecho señalado cobra aún más valor. Por otra parte resultan superiores los contenidos en ácido linoléico, razón que explica que los índices de Iodo de aceites argentinos y extranjeros no sean muy diferentes. Al igual que en los otros aceites nacionales que figuran en este cuadro, se nota la presencia de una pequeña cantidad de ácido láurico (C_{12}) no registrado en productos extranjeros.

El cuadro señala la presencia de 3,09% de ácido eicosenoico (C_{20} monoetilénico). Aunque Orianta (loc.cit.) obtuvo un mayor contenido en ese ácido, cabe señalar que en este caso existen dudas sobre su existencia ya que fue calculado como componente del residuo de la destilación de los ésteres metílicos líquidos, no habiéndose registrado su presencia en ninguna de las fracciones de destilación. Por consiguiente es segura la existencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de C, que han sido calculados en ácido eicosenoico.

Los cuadros que siguen, muestran el detalle de la destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos".

Frasc nº	Peso de la frasc oión en gramos	Temp. del baño en °C	Temp. del medio de Columna en °C	Temp. de la cabe- sa en °C	Indi- ce de Iodo	Indi- ce de Sapo- nif.	Peso Mole- cular Medio	Esteres de Acidos Saturados				Olea- to d CH ₃
								C 14	C 16	C 18	C 20	
1	1,56	210-220	180-183	127-145	1,0	212,8	263,2	0,41	1,13	-	-	0,02
2	4,16	220-225	183-195	145-147	0,3	207,7	269,6	0,05	4,10	-	-	0,01
3	3,93	225-230	195-197	147-147	0,3	208,8	268,2	0,22	3,70	-	-	0,01
4	3,35	230-236	197-197	147-147	0	208,3	268,9	0,12	3,23	-	-	-
5	5,13	236-248	197-207	147-147	0	208,1	269,2	0,13	5,00	-	-	-
6	5,21	248-258	207-217	147-153	6,3	202,1	277,2	-	3,77	1,06	-	0,38
R	2,86	-	-	-	13,3	183,0	305,9	-	-	1,53	0,89	0,44
Total	26,20							0,93	20,93	2,59	0,89	0,86
Esteres y Esteres "Sólidos"												
Acidos y Acidos "Sólidos"												
Acidos y Aceite												
								3,55	79,89	9,88	3,10	3,28
								3,52	79,83	9,92	3,13	3,30
								0,62	13,97	1,73	0,60	0,58

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

Presión de la fracción en gr.	Temp. del Baño en °C	Temp. del Medio de la Col. en °C	Temp. de la Cabeza de la Col. en °C	Índice de Iodo	Índice de Saponif.	Peso Molecular Medio	Esteres de Acidos Saturados			Esteres de Acidos No Saturados			
							C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	C ₂₀	
1	218-221	190-194	105-140	55,6	214,2	261,4	0,21	0,42	-	0,54	0,16	-	-
2	221-227	194-205	140-148	52,6	208,1	269,2	-	0,91	0,21	0,87	0,26	-	-
3	227-234	205-210	148-160	81,8	194,5	285,2	-	0,11	0,53	1,68	0,50	-	-
4	234-241	210-214	160-162	105,6	190,3	294,3	-	-	-	3,94	1,18	-	-
5	241-243	214-215	162-165	104,8	189,7	295,2	-	-	-	7,41	2,09	-	-
6	243-245	215-215	165-165	105,8	189,4	295,7	-	-	-	7,71	2,33	-	-
7	245-247	215-216	165-165	104,6	189,4	295,7	-	-	-	7,90	2,20	-	-
8	247-260	216-260	165-165	105,4	189,4	295,7	-	-	-	5,41	1,60	-	-
R	3,96			94,2	180,9	309,4	-	-	-	1,31	0,54	1,97	0,14
Total	52,16					(x)	0,21	1,44	0,77	36,77	10,86	1,97	0,14
Esteres y Esteres "Líquidos"							0,40	2,76	1,48	70,49	20,82	3,78	0,27
Acidos y Acidos "Líquidos"							0,40	2,74	1,47	70,71	20,88	3,80	-
Acidos y Aceite							0,31	2,12	1,14	54,80	16,18	2,95	-

(x) Corregido por insaponificable

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

Fraciones 1, 2 y 3. En estas fracciones, que tienen un índice de iodo muy bajo, se calcula la parte no saturada como oleato de metilo utilizando la expresión siguiente:

$$85,7 \cdot x = W \cdot Iw \quad \text{en donde}$$

85,7 = índice de iodo del oleato de metilo

x = oleato de metilo

W = peso de la fracción

Iw = índice de iodo de la fracción

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:

$$\frac{x}{296,2} + \frac{y}{PM_y} = \frac{W}{PM_w} \quad \text{en donde:}$$

x = oleato de metilo (calculado)

296,2 = peso molecular del oleato

y = ésteres metílicos saturados (W - x)

W = peso de la fracción

PM_w = peso molecular medio de la fracción

PM_y = peso molecular medio de los ésteres saturados (valor buscado).

En el cuadro siguiente se indican los valores hallados de PM_y para estas fracciones:

////

Y° de la Fracción	Oleato de metilo (g)	Esteres saturados (g)	PM _y
1	0,02	1,54	262,0
2	0,01	4,15	269,6
3	0,01	3,92	268,2

TABLA 7

Los valores de PM_y de las tres primeras fracciones indican la presencia de miristato de metilo (PM = 242) y de palmitato de metilo (PM = 270), predominando el segundo.

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

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

Siguiendo el método detallado se encontraron los valores que figuran en el cuadro de composición de los "ésteres metílicos sólidos" (TABLA 5)

Fracciones 4 y 5. Observando la tabla 5 vemos que estas fracciones tienen índice de Iodo 0, y en consecuencia, el peso molecular medio respectivo corresponderá en su totalidad a los ésteres saturados.

Los PM medios de estas fracciones son intermedios entre el PM del miristato de metilo y el PM del palmitato de metilo y la composición se expresará en los mismos. El cálculo se realizará en la

siguiente forma:

$$\begin{cases} x + y = W \\ \frac{x}{270} + \frac{y}{242} = \frac{W}{PMW} \end{cases} \quad \text{siendo:}$$

x = palmitato de metilo

y = miristato de metilo

W = peso de la fracción

270 = peso molecular del miristato de metilo

242 = " " " palmitato " "

PMW = " " medio de la fracción.

Los resultados hallados pueden verse en la Tabla 5.-

Fracción 6 y Residuo.- Estas fracciones tienen un índice de iodo bajo y, por lo tanto, el cálculo de la composición será idéntico al de las fracciones 1, 2 y 3. La parte no saturada se calcula como oleato de metilo, y de la parte saturada restante se halla el PM medio que para la fracción 6 resultó igual a 275.7, intermedio entre el PM del palmitato de metilo y el PM del estearato. El PM medio de los ácidos saturados del residuo fué de 307.7, valor intermedio entre los PM del estearato y del araquidato de metilo.

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

Resolución de las fracciones - Esteres metílicos líquidos -

Fracciones 1,2 y 3. Para el cálculo se admite que la parte no saturada está formado por oleato y linoleato de metilo, que en ellas han destilado en la misma relación que en las fracciones 4,5,6 y 7 y que muy aproximadamente es de 25% de linoleato de metilo y 77% de oleato de metilo. A esta relación corresponde un Índice de Iodo de 105,6 y un Peso Molecular Medio de 295,4 (I. de Sap. 189,5). Teniendo en cuenta los Índ. de Iodo de las fracciones 1,2 y 3, (Iv), sus respectivos pesos (W) y el Índ. de Iodo de la mezcla oleato-linoleato (105,6) se calcula la cantidad de ésta (x) que ha destilado en cada fracción haciendo uso de la expresión:

$$105,6 \quad x = Iv \cdot W$$

El peso de tal mezcla encontrado en cada fracción se reparte entre el oleato y el linoleato de metilo resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{cases} s + p = x \\ 85,7 \cdot s + 172,6 \cdot p = 105,6 \cdot x \end{cases} \text{ siendo:}$$

s = oleato de metilo

p = linoleato de metilo

85,7 = índice de iodo del oleato de CH_3

172,6 = " " " " linoleato de CH_3

Por diferencia entre el peso total de cada fracción (W) y el de la mezcla linoleato-oleato encontrado (x) se obtiene la cantidad (y) de mezcla de ésteres saturados presentes cuyo peso molecular me-

dio (PM_y) se calcula aprovechando la expresión:

$$\frac{W}{PM_w} = \frac{Y}{PM_y} + \frac{X}{295,4} \quad \text{donde} \quad \begin{array}{l} PM_w = \text{peso mol. medio de} \\ \text{la fracción} \\ PM_y = \text{valor buscado} \end{array}$$

El siguiente cuadro resume los valores así hallados para las fracciones 1, 2 y 3:

Fracción N°	Mescla oleato-linoleato	Esteres saturados	P.M.M. de los ésteres sat.	I. de Sap. de los ésteres saturados
1	0,70 g	0,63 g	231,7	241,6
2	1,13 g	1,15 g	247,4	226,3
3	2,18 g	0,64 g	264,7	211,5

TABLA 8

El cálculo se termina repartiendo y entre los ésteres CH_2 de dos ácidos saturados entre cuyos PM resulte comprendido el valor de PM_y hallado. Así la fracción 1 contiene Laurato y miristato de CH_2 y las 2 y 3 miristato y palmitato.

Fracciones 4, 5, 6, 7 y 8. Por sus valores de Índice de Iodo y Peso Molecular Medio sólo pueden estar formadas por ésteres de los ácidos oleico y linoleico. Sus composiciones se encuentran resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + y = W \\ 85,7 x + 172,6 y = I_w \cdot W \end{cases} \quad \text{on donde}$$

- x = oleato de metilo
- y = linoleato de metilo
- W = peso de la fracción
- 85,7 = índice de iodo del oleato
- 172,6 = " " " " linoleato
- Iv = " " " de la fracción

Residuo.- El peso molecular medio determinado fué de 321,3, pero se aisló 0,0448 g de insaponificable partiendo de 1,2093 g. del mismo y efectuada la corrección del peso molecular medio por la presencia de ese insaponificable se obtuvo el valor de 309,4. El residuo tiene un Ind. de Iodo de 94,2 lo cual indica la presencia de ésteres de los ácidos oleico y linoleico, debiéndose admitir la presencia de ésteres de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono ya que el peso molecular medio del residuo es superior a 296,2 (P. Molecular del oleato de metilo). Por lo tanto y no pudiéndose establecer de que ácido se trata se calcula también eicosenoato de metilo, (C₂₀ nonocetilánico) resolviendo el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = W \\ \frac{x}{PM_x} + \frac{y}{PM_y} + \frac{z}{PM_z} = \frac{W}{PM_w} \\ x.Ix + y.Iy + z.Iz = W.Iv \end{array} \right.$$

- donde: x = oleato de metilo
 y = linoleato de metilo
 z = eicosenoato de metilo
 W = peso de la fracción

VALORES DE RECONSTRUCCION

Para juzgar sobre la corrección de las determinaciones efectuadas en un análisis de aceite de este tipo, el procedimiento más usual consiste en determinar los índices de yodo y de 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 aproximadamente con los que se obtuvieron por determinación directa. El siguiente cuadro resume los valores obtenidos directamente y los obtenidos por cálculo de los ácidos, ésteres y del aceite.

	Índice de Yodo		Índice de Saponif.	
	Determinado	Calculado	Determinado	Calculado
Ácidos Sólidos	3.3	3.0	217.7	215.6
Ácidos Líquidos	102.2	104.4	200.5	200.1
Ésteres Sólidos	3.0	2.9	204.6	204.5
Ésteres Líquidos	96.3	97.5	191.9	190.6
Aceite	82.5	82.8	193.5	192.8

TABLA 9

Los errores observados son despreciables pues están dentro de los límites experimentales de este tipo de trabajo que requiere un gran número de operaciones, y se puede, por lo tanto, considerar como aceptables los valores obtenidos.

XII - PARTE EXPERIMENTAL

- 1) **Determinación de constantes.** Se aplicaron los métodos oficiales vigentes en los E.E.U.U. de América, y se obtuvieron los valores que figuran en la tabla I.

- 2) **Saponificación.**- Siguiendo la técnica de Hilditch (6), se saponificaron 200,0 grs de aceite con 120 grs de KOH en 1 litro de alcohol etílico de 96°, dejando hervir a reflujo durante 6 horas.

- 3) **Separación del Insaponificable.** Del aceite saponificado obtenido en la forma indicada, se extrae el insaponificable en forma continua utilizando el aparato descrito por Hilditch en su obra (6). La solución alcohólica proveniente de la saponificación se pasó al frasco de extracción, se agregó alcohol hasta completar 2 litros, añadiendo además 1,5 litros de agua y 1,5 litros de éter de petróleo. En el frasco de producción de vapores de éter de petróleo se colocan 200 ml del mismo que se hace hervir a baño maría. Los vapores etéreos desprendidos de este frasco, condensados en el refrigerante, pasan por un tubo hasta el fondo del frasco extractor y extraen el insaponificable ayudados por la agitación mecánica que emulsiona la mezcla. Se regula la agitación de modo que quede en la parte superior del frasco de extracción una capa de éter sin emulsionar que por presión hidrostática va pasando por un sifón de este frasco al de producción de vapores. Se continuó la extracción durante 15 horas al término de las cuales se pasó el extracto etéreo que contiene el insaponificable a un embudo de decantación, se lavó con una

solución diluida de HOK pasando la capa acuosa a otro embudo de-
cantador donde se lavó a su vez con éter. Esta capa etérea se
juntó a la primitiva mientras que las aguas de lavado se guardan
para recuperar los jabones. La solución etérea del insaponifica-
ble se lavó repetidamente con agua, hasta reacción negativa a
la fenolftaleína, seccó con SO_4H_2 anhídrido, recuperó el éter y
luego se dejó en estufa de vacío a $100^{\circ}C$ hasta constancia de peso.
El peso del insaponificable resultó ser de 1,44 grs y consideran-
do que el aceite contiene 0,82% de insaponificable (dosaje en
chico) y que se trabajó con 208 grs de muestra, la cantidad ha-
llada corresponde a un 81,4% del insaponificable total. Otra
parte del insaponificable es retenida por los jabones y aparece
en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líqui-
dos".

- 4) Obtención de los ácidos totales..- La solución de jabones de K
resultante de la operación anterior fué tratada con 150 ml de
 SO_4H_2 1:1 y se agitó fuertemente. Los ácidos grasos liberados
se extrajeron con éter etílico en 3 extracciones con 150 ml cada
vez utilizando para ello una ampolla de 2 litros. En otro embudo
de decantación igual se reunieron los extractos etéreos y se efec-
tuaron 5 lavados con agua destilada hasta reacción neutra al ter-
mosol. Las aguas de lavado del insaponificable se trataron con
10 ml de SO_4H_2 1:1, se agitó y se procedió como anteriormente
haciendo 3 extracciones con éter etílico y lavando estos extrac-
tos con agua hasta reacción neutra. Se juntaron con los extractos

anteriores y se secó el total con SO_2 anhídrido, se filtró y se recuperó al éter calentando a baño maría. Se colocó el extracto en estufa de vacío hasta constancia de peso que se alcanzó después de 5 horas. Se obtuvo 196,53 grs de ácidos totales que corresponden al 95,0% del aceite. Se determinaron las siguientes constantes:

Índice de Iodo: 84,4

Peso Molecular Medio: 275,7

Índice de Saponificación: 203,1

5) Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos".- Se disolvió 157,32 grs de ácidos totales en 750 ml de alcohol de 96° calentando a reflujo y se mezcló a ebullición esta solución con otra que contenía 105 grs de acetato de plomo en 750 ml de alcohol de 96° y 30 ml de ácido acético glacial. Se agitó y se dejó 24 horas a temperatura ambiente. Se filtró, separándose las aguas madres del precipitado de sales de plomo de los ácidos "sólidos". Las sales de plomo se recrystalizaron en 2 litros de alcohol y 30 ml de ácido acético glacial, y se mantuvieron 12 horas a temperatura ambiente. Se filtró, separando el residuo recrystalizado que se lavó 3 veces con pequeñas porciones de alcohol a 15°C y se juntaron los lavados con las aguas madres de las filtraciones anteriores, de las que se recuperó el alcohol por destilación con burbujeo de nitrógeno.

El precipitado, formado 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 los jabones. Mientras se calentaba a baño maría se agitó hasta

que sobresnadaron netamente los ácidos grasos fundidos formando una capa sobre la solución acuosa que es ácida al rojo congo. Entonces se dejó enfriar, se separó la capa de ácidos grasos solidificada disolviéndola en 200 ml. de éter sulfúrico en un segundo vaso y se trasladó cuantitativamente a un embudo de decantación de 2 litros. La solución ácida se pasó a otros embudo y se efectuaron 4 extracciones con 300 ml de éter sulfúrico por vez, que se utilizó también para lavar el recipiente de cristalización, vasos, precipitado de cloruro de plomo, varillas y cualquier otro implemento que estuvo en contacto con los jabones. Los extractos etéreos se reunieron a un embudo separador y se lavaron con porciones de 70 ml de agua hasta que el líquido de lavado dió una reacción neutra a la heliantina, lo que se logró con la quinta fracción. Las aguas de lavado se reunieron en un embudo separador de 1 litro y se extrajeron con éter sulfúrico en 3 lavados con 100 ml cada vez. Estas fracciones etéreas se juntaron y se llevaron hasta neutro a la heliantina con 3 porciones de 50 ml de agua. Todos los extractos etéreos de los ácidos "sólidos" se reunieron en una ampolla, se agregó $SO_4 Na_2$ anhidro con el fin de quitar los restos de agua que pudiesen contener, se filtraron, se recuperó el éter por destilación y luego se secaron en estufa de vacío. El peso de los ácidos "sólidos" obtenidos fué de 29,07 grs que corresponde al 17,50% del aceite.

El filtrado, que contiene en solución concentrada las sales de plomo de los ácidos "líquidos", se trató con 150 ml de HCl 1:1 en caliente y se pasó todo con cuidado a un embudo de decantación de 2 litros, lavando el recipiente anterior con porciones de agua caliente que se

////

pasaron al embudo y se dejó enfriar, verificándose que la solución acuosa era ácida al rojo congo. Anteriormente se extrajeron los ácidos "líquidos" con 4 fracciones de 250 ml y luego de 2 a 100 ml de éter sulfúrico, aplicando la técnica ya descripta para los ácidos "sólidos". Análogamente se lavaron los extractos con agua y se extrajeron las aguas de lavado. Reunidos los extractos se secaron con SO_4H_2 anhidro y se recuperó el éter en atmósfera de N_2 . Los ácidos resultantes se dejaron en estufa de vacío hasta constancia de peso, obteniéndose 128,62 grs de ácidos líquidos que corresponden al 77,50% del aceite. Se resumen los resultados en el cuadro siguiente:

Acidos	% gr aceite	% grs ácidos totales	Indice de Iodo	Peso Molecular Medio	Indice de Sap.
"sólidos"	17,50	18,43	3,5	257,2	217,7
"Líquidos"	77,50	81,57	102,2	279,5	200,5

TABLA 10

6) Esterificación con alcohol metílico.- Separadamente se esterificaron los ácidos "sólidos" y los "líquidos". Para lograr un buen resultado se calentaron los ácidos a reflujo durante 5 horas con 4 veces su peso de alcohol metílico y SO_4H_2 concentrado, en cantidad igual al 1% del peso del alcohol agregado. Luego de recuperar el alcohol excedente por destilación a Baño María se pasaron los ésteros a un embudo de decantación donde se dejaron enfriar y se diluyeron con agua. Se extrajeron con éter sulfúrico

y los extractos etéreos se lavaron con una solución acuosa al 0,5% de CO_3K_2 con el fin de eliminar los ácidos no esterificados; luego se lavó con agua, se secó con SO_4Na_2 anhidro, se filtró y se recuperó el éter etílico. Se dejó unas horas en estufa de vacío y se pesó en frío. Los rendimientos de esterificación y las constantes determinadas de los ésteres "sólidos" y "líquidos" figuran en la tabla siguiente:

Ésteres	Ácidos esterificados g.	Ésteres obtenidos	Rendimiento %	Índice de Iodo	Peso Molecular Medio	Índice de Saponificación
Sólidos	27,42	28,66	98,9	3,0	273,6	204,6
Líquidos	62,72	63,38	98,2	96,3	291,7	191,9

TABLA 11

7) Destilación.- Como ya se indicó en "Determinación de la Composición Química", se empleó la columna de Longenecker (9) y de Whitmore y Lux (10), ya utilizada en los trabajos anteriores pertenecientes a esta serie, habiéndose usado un relleno de helices cilíndricas de una vuelta. Las características y el manejo de la columna están especificados en los trabajos nombrados más arriba.

En las dos destilaciones realizadas se logró mantener el vacío entre 1 y 3 mm de Hg. Los resultados obtenidos en la destilación y las constantes determinadas sobre los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", están resumidos en las tablas 5 y 6.

8) Determinación de pesos moleculares medios. Las determinaciones se

hicieron según la técnica de la A.O.A.C. con fracciones de 1,5-2 grs de éster (se tomó 1 gr aproximadamente en las fracciones menos abundantes) y saponificando con 25 ml de una solución de KOH (40 gr/litre) en alcohol de 96° libre de aldehidos.

La saponificación se realizó en Erlenmeyer de 250 ml con boca esmerilada donde se adapta un refrigerante de aire de 1 metro, que termina en un tubo con sal sodada. Se calentó a baño maría, dejando hervir a reflujó durante 1 hora, después de lo cual se retiró el Erlenmeyer del baño maría, se enjuagó internamente el refrigerante con alcohol neutro, se destapó y enjuagó el tapón esmerilado. La solución alcohólica resultante se tituló por retorno con una solución 0,5 N de CHI utilizando fenolftaleína como indicador. En todos los casos se realizaron determinaciones paralelas dobles y dos en blanco, salvo cuando la escasez de la fracción hizo imposible el duplicado.

9) Índice de Iodo.- Las determinaciones de índice de iodo de las fracciones de destilación se hicieron sobre porciones que oscilaban entre 0,2 y 0,3 gr y se siguió la técnica de Harus, uno de los métodos oficiales de la A.O.A.C.

10) Índice de Iodo del Insaponificable.- Se determinó sobre el mismo siguiendo estrictamente la técnica dada por Rosevsky (16) y de acuerdo al método de Rosenmund-Kühnem (17).

CONCLUSIONES

- 1) Continuando el estudio de composición química de aceites de oliva nacionales, se ha estudiado en este trabajo la que corresponde a un aceite elaborado con frutos maduros cosechados en Ledesma, Pcia. de Jujuy y elaborado por presión en frío en el Ingenio azucarero Ledesma.
- 2) Han sido determinadas las principales constantes físicas y químicas según técnicas oficiales americanas. Se comprobó que el valor del peso específico es bajo 0,9148 a 15°/ 15°C, que coloca a este producto fuera de los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Pcia. de Buenos Aires. De igual modo, la reacción de Bellier para aceites de semillas, resultó positiva, al igual que lo observado ya en otros aceites de oliva argentinos genuinos.
- 3) Por destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición química del aceite en ácidos grasos, con el siguiente resultado expresado en ácidos % de ácidos totales.

Acido láurico (C ₁₂)	0,33
" mirístico (C ₁₄)	2,89
" palmítico (C ₁₆)	15,91
" esteárico (C ₁₈)	1,83
" araquídico (C ₂₀)	0,64
" oléico	58,28
" linoléico	17,03
" oicosenoico	3,09

Por lo tanto, deben ser considerados "componentes ácidos mayores" los ácidos palmítico, oléico y linoléico.

- 4) En la composición señalada se observa 3,09% de un ácido monoetilénico en C_{20} , lo cual no significa que ese ácido realmente exista sino que los ácidos no saturados con más de 18 átomos de C han sido calculados en ácido eicosenoico. La caracterización no pudo ser efectuada por falta de material y por tratarse de una separación muy difícil de realizar.
- 5) Resulta notable el hecho observado hasta ahora de que los aceites argentinos de oliva contienen ácido oléico en mucha menor proporción que los del exterior. Se observa en cambio un mayor contenido en ácido linoléico lo cual explica que los índices de iodo de aceites de oliva argentinos y extranjeros no sean muy diferentes.
- 6) Señálase también que el aceite estudiado contiene ácido láurico, al igual que en otros productos argentinos ya estudiados. Los análisis de productos extranjeros no señalan a este componente en ningún caso.

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

- 1) Hilditch y Thompson - Journal of the Soc.Chem.Ind. 56, 434 T 1937
- 2) Janieson - Oil and Fat Ind.- 2-40(1925); 43 63 y 426 (1927)
- 3) Schiariti - Tesis, Fac. de C.E.F.y Mat. (1945) - "Aceite de oliva argentino. Determinación de la composición química de un aceite de frutos con carosos, cosechados en Mendoza y elaborado en la planta experimental de industrialización de la oliva del Instituto de Olivotecnia de la Universidad Nacional de Cuyo".
- 4) Grianta - Tesis, Fac. C.E.F.y Mat. (1944) - "Aceite de oliva argentino. Composición química de un aceite elaborado con frutos de Monte Caseros, Pcia. de Corrientes".
- 5) Reglamento Bromatológico de la Pcia. de Buenos Aires - 3a. ed. (1944) pág. 26
- 6) Hilditch - The Chemical Constitution of Natural Fats, London (1941), pág. 367 y sig.
- 7) Twitchell - J.Ind.Eng.Chem. -13 -806- (1921)
- 8) Hilditch Obra citada, pág. 371
- 9) Longenecker- Journal Soc.Chem.Ind. 56 -199 T (1937)
- 10) Whitmore y Lark - Journal Amer.Chem.Soc. 54 - 3453 (1932)
- 11) Morton - Laboratory technique in organic chemistry -International Chemical Series (1938), pág. 80-81
- 12) Comastri -Tesis, Fac. C.E.F.y Mat. (1942) "Composición química del aceite de semilla de uva argentina".
- 13) Mac Cabe y Thiele - Ind.Eng.Chem. 17 -605- (1925)
- 14) 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) Paladini - Comunicación privada
- 16) Rosevsky - Tesis, Fac. de C.E.F.y Mat. (1944) "Sobre el índice de iodo de insaponificables de aceites vegetales"
- 17) Rosenmund-Kühnberg - Z. Nahr. u.Gessen. 46 - 154 - (1923)

