

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos

Schmidt, Juanita N.

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:

Schmidt, Juanita N.. (1946). Composición química de aceites de oliva argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0435_Schmidt.pdf

Cita tipo Chicago:

Schmidt, Juanita N.. "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0435_Schmidt.pdf

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

"COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE OLIVA
ARGENTINOS"

TESIS PRESENTADA POR JUANITA N. SCHMIDT PARA OPTAR AL
TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

Tesis: 435

-1946-

Al presentar este trabajo agradezco profundamente la ayuda del Dr. Pedro Cattaneo como tambien la de la Dra. Germaine Karman.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Abel Sánchez Díaz por haber permitido realizarlo en los laboratorios de la Oficina Química Municipal.

•

INTRODUCCION

Este trabajo es una nueva contribución al estudio de la composición química de aceites de oliva argentinos. Anteriormente Schiariti (1), Rooney (2), Paladini (3) y Orianta (4) han estudiado la composición de productos procedentes de las regiones de Mendoza, Jujuy, La Rioja, y Corrientes respectivamente.

El estudio hecho por Orianta reveló ciertas anomalías de composición que nos obligaron a efectuar un nuevo análisis sobre un producto elaborado con frutos cosechados en la misma región (Monte Caseros - Provincia de Corrientes), en una cosecha posterior.

Por lo tanto el presente estudio de composición se refiere al de un aceite de oliva extraído por presión en frío de frutos con carozo cosechados en la región citada.

TABLA I - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS

Peso específico a 15°/15° C	0,9140
" " " 25°/25° C	0,9080
Indice de Refracción a 23° C	1,4672
Indice de Iodo (Hanus)	83,3
Indice de Saponificación (A.O.A.C.)	191,4
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	1,2
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	2,8
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	0,8
Insaponificable % de aceite	1,30
Acidez (en oleico) % de aceite	1,16
Acidos grasos totales % de aceite	94,73
Acidos grasos "sólidos" % de aceite (Twitchell)	14,79
Acidos grasos "líquidos" % de aceite (")	79,94
Indice de Iodo ácidos "sólidos"	2,7
" " " " "líquidos"	99,3
" " " " "totales	84,6
Indice de saponificación de ácidos totales	202,1
" " " " " " "sólidos"	214,8
" " " " " " "líquidos"	199,9
Peso molecular de ácidos totales	277,0
" " " " "sólidos"	260,7
" " " " "líquidos"	280
Indice de Iodo del Insaponificable (Rosemund-Kuhrhorn)	170,7
Reacción de Bellier (aceite de semilla)	positiva

TABLA II

Procedencia	Extranjeros							Argentinos				
	California	Italia (Batonco)	España (Borjas)	Tunus	Palestina	Mendoza	Jujuy	La Rioja	Corrientes (a)	Corrientes (b)		
Peso específico 25°/25° C	0,9119	0,9120	0,9116	0,9131	0,9073	0,9084	0,9081	0,9127	0,9080			
Acidez en oleico %	1,50	1,80	1,80	1,90	0,75	3,76	2,32	4,80	1,16			
Indice Iodo	85,1	84,4	83,7	86,0	84,0	82,1	85,9	85,6	83,3			
Indice de Saponificación	190,6	190,6	192,4	193,6	193,8	193,5	191,4	192,3	191,4			
Inaponificable %	1,00	1,10	0,80	0,80	1,10	0,82	1,12	0,92	1,30			
Indice de refrac. a 20° C	1,4690	1,4690	1,4689	1,4700	1,4685	1,4678	1,4681	1,4692	1,4672	23° C		

TABLA II

En la tabla II pueden compararse las características físico-químicas del aceite estudiado con las de los aceites estudiados por Orianta, Schiariti, Rooney y Paladini y también con las de los aceites extranjeros tomados de los trabajos de Jamieson (5) (6) y Hilditch y Thompson (7).

Se deduce que el peso específico de nuestro aceite (b) es bajo comparado con el de los aceites extranjeros y con el del aceite estudiado por Orianta (a), de Corrientes pero concuerda con el peso específico de los aceites de Jujuy, Mendoza y La Rioja.

Además el peso específico a 15° C: 0,9140 está fuera de los límites que establece el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (8) que son 0,916 - 0,918 a la misma temperatura. También es positiva la reacción de Bellier como en los otros aceites argentinos ya estudiados.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Para dicha determinación se ha seguido en líneas generales la obra de Hilditch.

Se saponificaron 202,4 g de aceite; de acá se separó el insaponificable por extracción con éter de petróleo en un extractor continuo. Luego se extrajo el total de los ácidos con éter etílico y siguiendo el procedimiento de Twitchell (9) modificado por Hilditch, se obtuvieron las sales de plomo de dichos ácidos y se separaron en "sólidos" y "líquidos" basándose en la solubilidad de las sales de plomo correspondientes a los ácidos "no saturados" en alcohol etílico de 96°. Se trabajó en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidaciones, pues debido a la ausencia del insaponificable no existen ya los "inhibidores naturales de la oxidación".

Luego se esterificaron los ácidos con alcohol metílico y sulfúrico como catalizadores y estos ésteres se fraccionaron al vacío: 1-3 mm Hg en la columna de Longenecker (10) Whitmore y Luz (11) rellena con hélices de vidrio una vuelta (single turn glass helices) de 4 mm de diámetro. Se obtuvieron así fracciones en orden creciente de las temperaturas de ebullición. Se determinó el peso de cada fracción y su índice de iodo e índice de saponificación. Con este último se calculó el peso molecular medio y con ellos la composición de cada fracción. Con estos datos se calculó la composición de los ésteres "sólidos" y "líquidos" y con ellos la composición en ácidos grasos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y por último la composición del aceite sabiendo la composición del mismo en ácidos "sólidos" y "líquidos".

TABLA N° III

		% de aceite	% Acidos totales	% Acidos Sólidos	% Acidos Líquidos
SATURADOS	C ₁₄ Mirístico	1,58	1,67	0,49	1,09
	C ₁₆ Palmítico	15,34	11,19	11,69	3,65
	C ₁₈ Estearico	1,54	1,63	1,54	-
	C ₂₀ Araquídico	0,62	0,65	0,62	-
NO SATURADOS	C ₁₈ Oleico	58,99	62,27	0,45	58,54
	C ₁₈ Linoleico	13,44	14,19	-	13,44
	C ₂₀ Eicosenoico	3,22	3,40	-	3,22

TABLA N° IV

Procedencia	Laurico (C ₁₂)	Mirístico (C ₁₄)	Palmítico (C ₁₆)	Estearico (C ₁₈)	Araquídico (C ₂₀)	Oleico (C ₁₈)	Linoleico (C ₁₈)	Eicosenoico (C ₂₀)
Corrientes (b)	-	1,67	16,19	1,63	0,65	62,27	14,19	3,40
Corrientes (a)	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
La Rioja	-	1,72	19,77	1,56	0,94	56,90	19,11	-
Mendoza	0,96	2,48	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	-
Mujuy	0,33	2,89	15,91	1,83	0,64	58,28	17,03	3,09
California	-	-	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	-
... (Córdoba)	-	-	9,4	2,0	0,1	84,5	4,0	-
... (Toscana)	-	1,1	9,7	1,0	0,9	79,8	7,5	-
... (Buenos Aires)	-	0,1	14,7	2,4	0,3	70,3	12,2	-
... (España)	-	0,2	9,5	1,4	0,3	81,6	7,0	-
... (Argentina)	-	0,5	10,0	5,3	0,1	77,5	8,6	-

TABLA N° IV

La tabla N° 4 sirve para comparar la composición de los productos extranjeros y nacionales estudiados ambos por procedimientos de destilación de ésteres metílicos.

En nuestro aceite análogamente al de La Rioja no existe ácido láurico.

Como en el de Jujuy y el de Corrientes anteriormente estudiado se nota la presencia de ácido eicosenoico, pero en cantidad mucho menor a la encontrada por Grianta. Por otra parte este ácido, no caracterizado, solo fué calculado como componente del residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

El contenido en ácido oleico es siempre muy inferior a lo registrado en la literatura para aceites extranjeros, a pesar de que en nuestro caso se verificó el mayor contenido registrado en aceites de oliva nacionales.

En cuanto al ácido linolénico se mantiene el aumento observado en los aceites nacionales respecto a los extranjeros. Esto explica que el Índice de Iodo se mantenga más o menos constante en ambos aceites a pesar de disminuir el ácido oléico. También son mayores los contenidos en ácido palmítico, mirístico y araquídico.

Fraci- ón Nº	Peso de la frac- ción	Temp. del baño (° C)	Temp. del metilo de la Col.	Temp. de la Cabe- za de Col	Indi- ce de Indo	Indi- ce de Sapon.	Peso molec. medio	Glea- to de metilo	Esteres metilicos de ácidos saturados				
									C	14	18		
1	1,43	222-222	171-176	114-140	0,45	210,8	266,1	0,01					
2	3,27	222-238	176-201	140-146	0,64	210,8	266,1	0,02	0,67	4,00			
3	2,91	238-240	201-206	146-150	0,00	207,4	270,4	-	-	2,91			
4	3,23	240-245	206-216	150-150	0,60	206,7	271,4	0,02	-	3,11	0,10	-	
5	6,14	245-260	216-248	150-	1,70	205,9	272,5	0,12	-	5,76	0,26	-	
R	2,98	-	-	-	12,9	183,7	305,3	0,14	-	-	1,71	0,83	
Total 19,96									0,61	0,67	15,78	2,07	0,83
Esteres metilicos % ésteres metilicos "sólidos"									3,06	3,35	79,06	10,37	4,16
Acidos % de ácidos "sólidos"									3,06	3,32	79,00	10,41	4,21
Acidos % de aceite									0,45	0,49	11,69	1,54	0,62

TABLA N° 5 - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

TABLA N° 6 - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS LIQUIDOS

Frac ción N°	Peso frac ción	Temperatura (° C)			I I	I S	P M M	Esteres saturados				Insapo nifio.	
		Baño	Mitad Columna	Onbeza Columna				C 14	C 16	C 18	C 18		
1	1,89	220-230	182-195	106-128	39,3	207,9	269,8	0,53	0,67	0,51	0,18	-	-
2	2,42	230-233	195-197	128-145	40,2	202,7	276,7	0,17	1,35	0,67	0,23	-	-
3	4,15	233-240	197-212	145-160	100,1	190,8	294,1	-	0,29	2,88	0,98	-	-
4	7,61	240-240	212-215	160-165	102,2	189,9	295,4	-	-	6,15	1,46	-	-
5	9,33	240-242	215-215	165-165	101,1	189,9	295,4	-	-	7,65	1,68	-	-
6	8,85	242-245	215-218	165-165	99,8	189,9	295,3	-	-	7,40	1,45	-	-
7	13,41	245-262	218-260	165-	100,0	189,9	295,5	-	-	11,18	2,23	-	-
R	2,95	-	-	-	88,0	164,4	337,2	-	-	0,48	0,27	2,03	0,17
To- tal								0,70	2,31	36,92	8,48	2,03	0,17
Esteres y ásteres "líquidos"								1,39	4,58	73,20	16,81	4,02	-
Ácidos y ácidos "líquidos"								1,37	4,56	73,23	16,81	4,03	-
Ácidos y aceite								1,09	3,65	58,54	13,44	3,22	-

(z) Corregido por inseparables 316,6

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

Fracción 1 y 2

El cálculo del oleato de metilo se hace mediante la fórmula:

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

siendo I_w el índice de iodo de la fracción; W el peso de la fracción X el valor que se quiere hallar y 85,7 el índice de Iodo del oleato de metilo.

Se halló en esta forma 0,01 de oleato de metilo en la fracción 1 y 0,02 en la fracción 2.

Restando la cantidad de oleato de metilo que hay en las fracciones 1 y 2 de la suma de ellas se tiene la suma de los ésteres metílicos saturados cuyo peso molecular medio se calcula así:

$$W_{1,2} \times IS_w = X \times IS_x + Y \times IS_y$$

donde $W_{1,2}$ es la suma de las fracciones 1 y 2; IS_w es el índice de saponificación de las fracciones 1 y 2 que tienen el mismo índice; X cantidad de oleato de metilo; IS_x índice de saponificación del oleato de metilo; Y cantidad de ésteres saturados; IS_y índice de saponificación de los ésteres saturados.

Luego
$$PM_y = \frac{56,1 \times 1000}{IS_y}$$

siendo PM_y el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados.

Luego, con las ecuaciones que ~~vaca~~ a continuación se reparte $W_{1,2}$ entre los ésteres metílicos saturados entre los cuales está comprendido el PM_y .

////

$$s + p = y$$

$$\frac{s}{PM_s} + \frac{p}{PM_p} = \frac{Y}{PM_y}$$

Los valores hallados están en la tabla N° 7.

Fracciones 4, 5 y residuo

Se calcula primero el oleato de metilo como se ha detallado para las fracciones 1 y 2. Luego se calcula el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados también como se ha descrito para las fracciones 1 y 2 y por último se reparten los ésteres metílicos saturados entre aquellos entre los cuales esté comprendido el peso molecular medio hallado.

En el siguiente cuadro están los pesos moleculares medios hallados para los ésteres metílicos saturados de las diferentes fracciones.

N° de la fracción	Oleato de metilo	Ésteres saturados	I.S est. saturados	P M M est. saturados
1	0,01	1,42	214,8	261,1
2	0,02	3,25	214,8	261,1
3	-	2,91	207,4	270,4
4	0,02	3,21	206,8	272,2
5	0,12	6,02	206,2	271,5
R	0,44	2,54	182,7	307,0

TABLA N° 7

Acá se ve que en la fracción 4 es necesario repartir los ésteres metílicos saturados entre palmitato y estearato y en la 5

////

lo mismo.

En el residuo se reparten entre estearato y araquidato.

Los valores numéricos encontrados en todos estos cálculos se ven en la tabla N° 5.

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

Fracción 3

Teniendo en cuenta que el Índice de Iodo de la misma es intermedio entre los correspondientes al oleato y linoleato de metilo y que el peso molecular medio (294,1) es inferior al que corresponde al linoleato de metilo (294,3) se resuelve la composición de esta fracción admitiendo la presencia de palmitato de metilo y aplicando el sistema:

$$\begin{aligned}x + y + z &= 4,15 \\207,4x + 189,2y + 190,5z &= 4,15 \times 190,8 \\x + 85,7y + 172,5z &= 4,15 \times 100,1\end{aligned}$$

En el cual 207,4; 189,2 y 190,5 son los Indices de Saponificación del palmitato, oleato y linoleato de metilo respectivamente.

Fraciones 4,5,6 y 7

Teniendo en cuenta que en todas ellas el Índice de Iodo indica la presencia de linoleato y oleato de metilo y que los pesos moleculares medios son intermedios entre los que corresponden a estos dos ésteres, las composiciones de estas fracciones se resuelven en estos componentes aplicando sistemas del tipo

$$\begin{aligned}x + y &= W \\85,7x + 172,6y &= WI_w\end{aligned}$$

En el cual 85,7 y 172,6 son los Indices de Iodo del oleato y linoleato de metilo respectivamente, W el peso de la fracción e I_w

////

el Índice de Iodo de las mismas.

Fracciones 1 y 2

En ellas es probable la existencia de ésteres metílicos de dos ácidos saturados y dos no saturados. Tal complejidad imposibilita la resolución; pero sin introducir un error grande (dado el poco peso de estas fracciones y se los soluciona admitiendo que las partes no saturadas están formadas por oleato y linoleato de metilo que en ellas han destilado en la misma relación que en la fracción 3.

A esta relación le corresponde un Índice de Iodo de 107,7 y un Peso molecular medio de 295,4. Se calcula entonces en cada fracción la cantidad de ésta presente en esta mezcla, haciendo uso de la ecuación:

$$107,7 x = W I_w$$

Encontrándose así 0,69 y 0,90 en las fracciones 1 y 2 respectivamente.

Estas cantidades se reparten en oleato y linoleato de metilo teniendo en cuenta para ello la composición centesimal de la mezcla, deducida de la fracción 3.

Las partes saturadas de estas fracciones se encuentran calculando primero la cantidad de ésteres saturados (y) en cada una de las fracciones ($w - x$) donde x es la cantidad de oleato-linoleato de metilo calculado anteriormente.

Finalmente se calcula el Peso molecular medio de los ésteres saturados (PM_y) aprovechando la expresión:

$$\frac{W}{PM_w} = \frac{x}{295,4} + \frac{y}{PM_y}$$

////

El siguiente cuadro indica los valores así encontrados.

N° de fracción	Mezcla oleato-linol.	Est. sat. w - x = y	PM _y
1	0,69	1,20	256,8
2	0,90	1,52	266,5

Como se vé en ambas fracciones debe calcularse miristato y palmitato de metilo lo cual se hizo resolviendo sistemas del tipo

$$z + p = y$$

$$\frac{z}{PM_z} + \frac{p}{PM_p} = \frac{y}{PM_y}$$

donde z y p representan miristato y palmitato de metilo respectivamente.

Residuo de la destilación (Fracción 8)

El valor del Peso molecular medio del residuo fué de 337,2 obtenido por determinación directa.

Este valor es elevado ya que el residuo contiene una pequeña cantidad de insaponificable que no fué extraído al comienzo del análisis.

Sobre el líquido proveniente de la determinación del Índice de Saponificación del residuo correspondiente a 2,4651 g del mismo se aislaron 0,1471 g de insaponificable por extracción con éter etílico. Teniendo en cuenta este valor se corrige el Peso molecular medio del residuo que se transforma entonces en 316,6.

////

Este valor indica la presencia de ésteres metílicos de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono y si se tiene en cuenta que el valor del Índice de Iodo de la fracción, 88,8, es intermedio entre los del oleato y linoleato presentes en todas las fracciones anteriores resolvemos la composición de esta fracción en oleato, linoleato y eicosenato de metilo. (C 20 monoetilénico), aplicando el sistema

$$\begin{aligned}x + y + z &= 2,78 \\189,2x + 190,5y + 172,6z &= 2,78 \times 177,2 \\85,7x + 172,5y + 78,3z &= 88,8 \times 2,78\end{aligned}$$

En el cual 189,2; 190,5 y 172,6 son los Índices de saponificación del oleato, linoleato y eicosenato de metilo respectivamente y 85,7; 172,5 y 78,3 los respectivos Índices de Iodo.

El hecho de calcular eicosenato de metilo no significa que este éster haya sido caracterizado sino que los ésteres de ácidos con más de 18 átomos de carbono han sido calculados como tal.

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Partiendo de la composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos" encontrada se calculan los índices de iodo y de saponificación de dichos ácidos de sus ésteres y del aceite y se comparan con los valores hallados experimentalmente.

Observando el cuadro siguiente se ve que hay concordancia entre ambos valores.

	I I		I S	
	Determ.	Calc.	Determ.	Calc.
Acidos "sólidos"	2,7	2,7	214,8	215,1
Acidos "líquidos"	99,3	99,5	199,9	199,7
Esteres "sólidos"	2,8	2,7	204,1	204,1
Esteres "líquidos"	94,6	94,7	190,8	189,8
Aceite	83,3	83,6	191,4	191,4

TABLA N° 8

SOBRE EL INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE

Rosovsky (12) estudió la variación del Índice de Iodo de insaponificables de aceites vegetales en función del grado de extracción de los mismos demostrando que en general los valores del primero disminuyen a medida que aumenta el 2°.

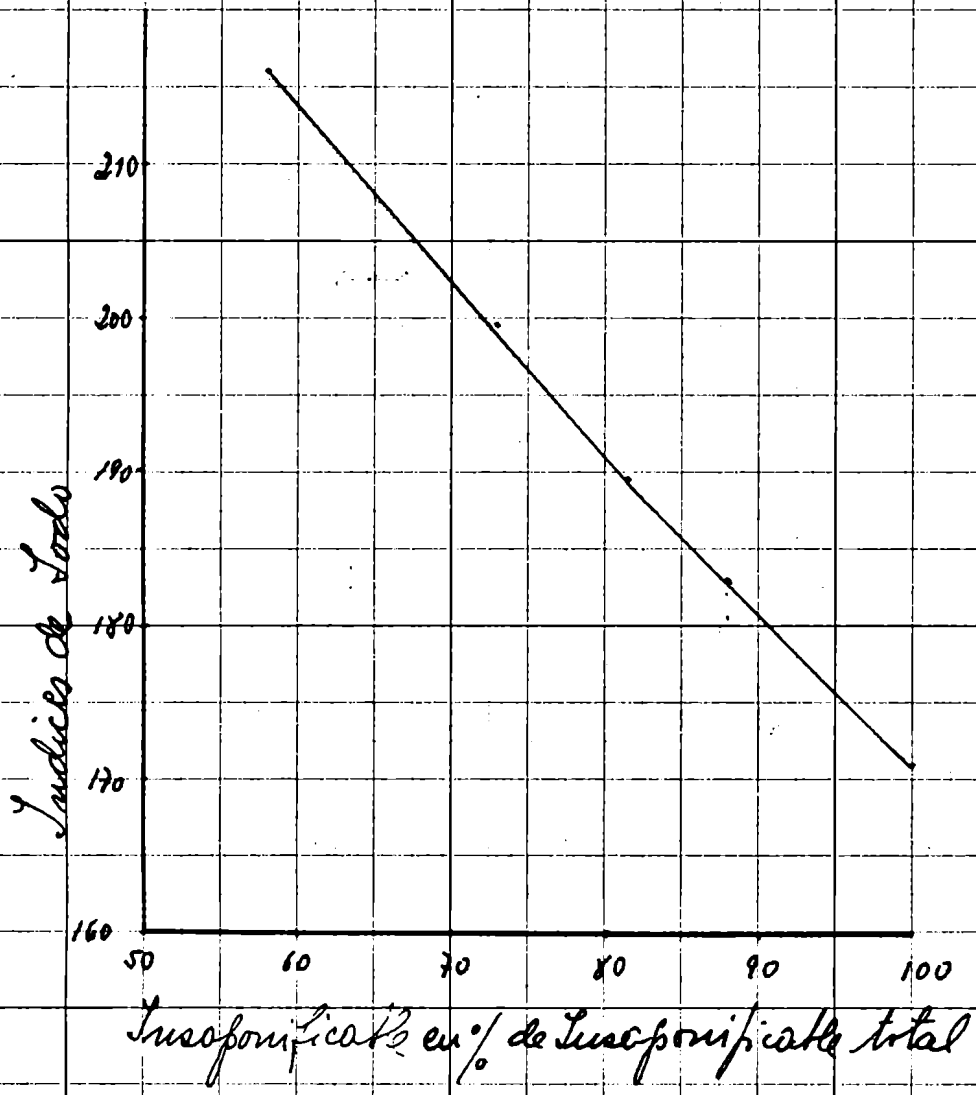
Para los aceites de oliva este comportamiento resultó sumamente marcado siendo estos aceites los que producen insaponificables de más alto índice de iodo y para los cuales la variación de este valor depende en mayor grado de la cantidad extraída.

Sobre nuestro aceite se determinó el índice de Iodo en función del grado de extracción obteniéndose los resultados que figuran en el siguiente cuadro.

Extracción N°	Insaponificable extraído en gr.	Insap.extraído hasta cada extracción % de aceite	Ind.de Iodo del Insapon. de cada extracción	Insap.hasta e/extrac. en % del Insap.total	I.de Iodo del total hasta e/extrac.
1	0,1679	0,66	216,0	57,8	216,0
2	0,0450	0,83	137,5	73,3	199,4
3	0,0242	0,93	100,7	81,7	189,3
4	0,0182	1,00	100,0	87,9	183,0
5-8	0,0350	1,14	81,1	100,0	170,7

Cantidad de aceite empleada en la saponificación 25,419 gr.

Los valores de las dos últimas columnas han sido representados gráficamente observándose así la gran variación del Índice de Iodo en función del grado de extracción.



PARTE EXPERIMENTAL

1° - Determinación de constantes

Se hizo según las técnicas que se especifican en la tabla N° 1.

2° - Saponificación

Se trabajó sobre 202,4 gr de aceite con 120 gr de OHK y 1 litro de alcohol etílico de 96°, calentando 6 horas a reflujo a baño maría.

Se siguió la técnica de Hilditch (13).

3° - Separación del Insaponificable

La solución alcohólica de jabones proveniente de la saponificación se adicionó de 1,5 litros de alcohol y 1 litro de agua y se extrajo durante 30 horas con éter de petróleo en un extractor continuo. Este extractor puede verse en la obra citada de Hilditch y se emplea preferentemente pues la extracción en ampollas es larga y no es completa. Se obtuvo una solución etérea que se concentró a baño maría con recuperación del disolvente y se pasó a una ampolla de decantación agitándola 2 veces con solución al 12% de OHK. La parte acuosa se añadió a la solución de jabones y la capa etérea después de lavar la hasta reacción negativa a la fenolftaleína se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y concentró nuevamente a baño maría. Luego se secó en estufa a 100° C y se pesó.

Se obtuvieron 2,6498 gr de insaponificable equivalentes a 1,30 % de aceite.

4° - Separación de los ácidos totales

Se concentró la solución hidroalcohólica libre de insaponificables hasta 2 litros por calentamiento a baño maría en corriente de nitrógeno. Una vez concentrada se le agregó lentamente una solución fría de 70 ml de SO_4H_2 ($d = 1,82$) en 70 ml de agua y luego se agitó fuertemente. Luego se obtuvieron los ácidos liberados por extracción con éter etílico 4 veces consecutivas, con 300 ml cada vez. El total de las 4 extracciones se lavó con agua varias veces, secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y recuperó el éter destilando al baño maría en corriente de nitrógeno. Se secó en estufa de vacío a 100° y se pesó. Se obtuvieron 191,74 gr de ácidos totales o sea 94,73% de aceite.

Se hicieron las determinaciones siguientes:

Indice de Iodo	84,6
Indice de Saponificación	202,1
Peso molecular medio	277,0

5° - Separación de los ácidos totales en "sólidos" y "líquidos"

Se disolvieron 152,6 gr de ácidos totales en 750 ml de alcohol de 96° . Aparte se disolvió 105 g de acetato neutro de plomo en 750 ml de alcohol de 96° y 35 ml de ácido acético glacial.

Se mezclaron las dos soluciones a ebullición y después de agitar se dejó 12 horas a $15-20^\circ \text{C}$.

El precipitado se filtró y se recristalizó en 1500 ml de

etanol de 96° que contenía 10 ml de ácido acético glacial. Y después de filtrar se lavó el precipitado con alcohol. Los líquidos de lavado se reunieron al filtrado y este al filtrado de la primera precipitación. Este líquido constituye la solución alcohólica de las sales de plomo de los "ácidos líquidos". El precipitado se trató con ácido clorhídrico diluido (1:1) en exceso y se calentó a baño maría hasta separación de los ácidos en una capa sobrenadante que al enfriar solidificó. Esta capa fué separada y disuelta en 200 ml de éter etílico y pasada a una ampolla de decantación de 1 lt. Todas estas operaciones son cuantitativas. Por otra parte la solución clorhídrica se extrae en otra ampolla con 4 porciones de 100 ml de éter etílico que se ha usado antes para lavar el vaso de precipitados, el precipitado de cloruro de plomo y todo lo que estuvo en contacto con los jabones.

Luego se lavó con agua la solución etérea hasta reacción neutra al tornasol, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y recuperó el éter por destilación a baño maría y se secó en estufa de vacío a 100° C. El peso obtenido de ácidos "sólidos" fué 23,82 g

Las sales de plomo de los ácidos "líquidos" disueltas en alcohol se concentraron a baño maría en corriente de nitrógeno hasta 300 ml, se agregó agua para diluir y 100 ml de ácido clorhídrico diluido (1:1). Luego se hicieron 3 extracciones con 200 ml de éter etílico cada vez.

El total del éter se lavó con agua hasta reacción neutra al tornasol del líquido de lavado, se secó con sulfato de sodio anhidro y después de filtrar, se recuperó el éter a baño maría en corriente de nitrógeno, se secó en estufa de vacío a 100° C. Los áci-

dos "líquidos" obtenidos fueron 128,78 gr.

En la tabla N° 9 se dan las constantes obtenidas para los ácidos "sólidos" y "líquidos".

Acidos	% de aceite	% de ác. totales	Ind. de Iodo	Indice de Saponif.	Peso mol. medio
"Sólidos"	14,79	15,60	2,7	214,8	260,7
"Líquidos"	79,94	84,40	99,3	199,9	280

TABLA N° 9

6° - Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Se esterificaron los ácidos "sólidos" y los "líquidos" calentando a reflujo en baño maría con 4 veces su peso de alcohol metílico puro y 2% de ácido sulfúrico con respecto al metílico.

Esta operación se prolongó durante 5 horas y los ésteres líquidos fueron obtenidos en atmósfera de nitrógeno. Luego se concentró la solución metílica, se diluyó con agua y se hicieron 3 extracciones con 100 ml de éter etílico cada vez. Las soluciones etéreas reunidas se lavaron con agua y los ácidos no esterificados se eliminaron por lavados con solución de CO_2 al 0,5%. Luego se lavó otra vez con agua. Se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y después de recuperar el éter, se secó en estufa de vacío a 100° hasta constancia de peso.

En la tabla N° 9 vemos los rendimientos de la esterificación y las constantes de los ésteres.

Acidos	Acidos esterif. (gr)	Esteres obtenidos (gr)	Rendimien- to esterif. %	Ind.de Iodo	Ind.de Saponi- fic.	P M medio
"Sólidos"	21,35	22,01	97,9	2,8	204,1	274,8
"Líquidos"	60,4	62,65	98,8	94,6	190,8	294,0

Tabla N° 9

7° - Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Se fraccionan los ésteres mediante la columna de Longenecker (10) Whitmore y Lux (11) con relleno de helicoides de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro y usando un vacío de 1-3 mm Hg. Ver tablas 5 y 6.

8° - Determinación de los pesos moleculares medios

Para su determinación se hace uso de la fórmula:

$$PMM = \frac{56,1 \times 1000}{IS}$$

Y la determinación del índice de saponificación se hizo sobre 1 a 2,5 gr del producto, más 25 ml de solución OHK al 40% en alcohol de 96° libre de aldehidos. Se trabajó con un Erlenmeyer de 250 ml de capacidad a cuyo cuello esmerilado va unido un refrigerante de 1 metro de largo que lleva en su extremo libre un tubo de cal sedada.

Se saponificó en baño maría durante 1 hora. Al terminar se

lavó el cuello del balón y el extremo esmerilado del tubo con 10 ml de alcohol neutro y se tituló con solución de HCl 0,5 N en presencia de fenolftaleína. Se hicieron también ensayos en blanco.

9° - Indice de iodo del insaponificable

Se ha empleado el método de Rosemund-Kurhahn (14) que usa sulfato de bromopiridina como agente halogenante y se ha seguido la misma técnica de Rosovsky (12).

10° - Determinación del Insaponificable en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos" .

El líquido resultante de la determinación del PMM de los ésteres metílicos líquidos se pasó cuantitativamente a una ampolla de decantación de 500 ml lavando con 40 ml de alcohol etílico.

Después de diluir con 70 ml de agua y alcalinizar con 5 ml de solución acuosa de OHNa al 50%, se extrajo con 4 porciones de 50 ml de éter etílico.

El total de la solución etérea se lavó con agua, filtró, recuperó el éter por destilación a baño maría y secó a 100° en estufa de vacío.

Insaponificable obtenido: 0,1471 correspondiente a 2.4651 g de residuo. Se hace esta determinación con el fin de calcular el PMM de los ésteres metílicos que constituyen el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

CONCLUSIONES

- 1° - Se ha proseguido con el estudio de la composición química de aceites de oliva argentinos, estudiándose en esta oportunidad la que corresponde a un producto obtenido por presión en frío de frutos maduros con carozo, procedentes de olivares formados por diversas variedades de la región de Monte Caseros (Pcia. de Corrientes).
- 2° - Se han determinado las principales constantes físicas y químicas verificándose como en casos anteriores que el peso específico a 15° C de 0,9140 resulta bajo en relación a los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico para la Provincia de Buenos Aires. De igual modo el aceite estudiado produce reacción de Bellier positiva (aceite de semilla) como ha sido observado en otros aceites nacionales puros de oliva.
- 3° - Por destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición química en ácidos grasos con el siguiente resultado expresado en ácidos % de ácidos totales.

Acido mirístico (C ₁₄)	1,67
Acido palmítico (C ₁₆)	16,19
Acido esteárico (C ₁₈)	1,63
Acido araquídico (C ₂₀)	0,65
Acido oleico	62,27
Acido linoleico	14,19
Acido eicosenoico	3,40

Correspondiendo considerar como componentes ácidos mayores a los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

- 4°- La composición hallada para este producto difiere notablemente de la encontrada por Orianta para un aceite de oliva de la misma procedencia ya que no se observa presencia de ácido láurico (C_{12}) y el ácido eicoenoico (C_{20} monoetilénico) ha sido calculado solo como componente del residuo de la destilación de los ésteres "líquidos" mientras que Orianta observó su presencia en éste y en las últimas fracciones de la destilación de los ésteres "líquidos" y "sólidos".
- 5°- De los aceites de oliva hasta ahora estudiados, el presente es el que contiene mayor cantidad de ácido oleico (62,27 %), pero a pesar de ello este valor es bajo frente a lo observado en la literatura para productos extranjeros (superiores al 70%). Se observa también con respecto a estos últimos un aumento del contenido en ácido linoleico, mirístico y palmítico.
- 6° -Se ha observado en este producto que el índice de Iodo del Insaponificable depende fundamentalmente del grado de extracción del mismo como ya ha sido señalado para otros aceites de oliva nacionales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - SCHIARITI - Tesis P. de C.E.F.y N. "Composición química de aceites de oliva argentinos" 1945
- (2) - ROONEY - Comunicación privada
- (3) - PALADINI - Tesis P. de C.E.F.y N. "Composición química de aceites de oliva argentinos" 1946
- (4) - GRIANTA - Tesis P. de C.E.F.y N. "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1944)
- (5) - JAMIESON-BAUGHMAN - Oil and Fat Ind. 2 - 40- (1925)
- (6) - JAMIESON-BAUGHMAN - Oil and Fat Ind. 4 - 63- 426 (1927)
- (7) - HILDITCH Y THOMPSON - J. of the Soc. Chem. Ind. 56 - 434 T (1937)
- (8) - REGLAMENTO BROMATOLOGICO DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES
3a. Ed. (1944) pág. 26
- (9) - TWITCHELL - Ind. Eng. Chem. 13 - 806- (1921)
- (10) - LONENECKER - J. Soc. Chem. Ind. 56 199 T (1937)
- (11) - WHITMORE Y LUX - J. Amer. Chem. Soc. 54 - 3453 (1932)
- (12) - ROSOVSKY - Tesis P. de C.E.F.y N. "Sobre el Índice de Iodo de los insaponificables de aceites vegetales" 1944
- (13) - HILDITCH - Obra citada pág. 369
- (14) - ROSENKUND-KUHNHEIN - Z. Nahr. und Genuss. 46 - 154 - (1923)

Schmidt