

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos

Brero, Hércules N. V.

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Brero, Hércules N. V.. (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_0462_Brero.pdf

Cita tipo Chicago:

Brero, Hércules N. V.. "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_0462_Brero.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

"COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES
DE OLIVA ARGENTINOS"

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR
HERCULES N. V. BRERO
PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

- 1946 -

TRABAJO DE TESIS DIRIGIDO

por el

DOCTOR PEDRO CATTANEO

Agradezco sinceramente al Dr. Pedro Cattáneo su valiosa ayuda, que hizo posible la presentación de éste trabajo.

Hago extensivo mi agradecimiento a la Dra. Germaine Karman por su eficaz colaboración, al Dr. Abel Sánchez Díaz director de la Oficina Química Municipal, por permitir la realización de la parte experimental en un laboratorio de esa dependencia y al Ingeniero Agr. Dante Mársico, por haber facilitado el aceite que se estudió en el presente trabajo.

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo es una nueva contribución al estudio que se ha venido realizando, con el fin de determinar la composición de aceites de oliva nacionales de las distintas zonas de producción del país. Anteriormente ya fueron estudiados aceites provenientes de las provincias de Mendoza, Corrientes, Jujuy y La Rioja.-

En éste trabajo se consignan los datos y conclusiones, correspondientes a un aceite de oliva, obtenido por presión en frío de frutos con carozo, cosechados en olivares de Patagones (Provincia de Buenos Aires) en el Vivero Experimental "Carlos Spezzini" de la Dirección General de Agricultura e Industria del Ministerio de Obras Públicas.-

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS: Los valores obtenidos se indican a continuación:

T A B L A I

Peso Específico a 15° 20°C.....	0,9143
" Específico a 25°/20°C.....	0,9071
Indice de Refracción a 20°C.....	1,4675
Indice de Iodo (Hanus)	81,6
Indice de Saponificación (A.O.A.C.).....	190,3
Indice de Reichert-Messl	0,9
Indice de Polenske	0,8
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	3,2
Insaponificable % de Aceite	0,93
Acidez (Oleico % de Aceite)	0,22
Acidos Grasos Totales % Aceite	94,80
Acidos Grasos "Sólidos" % Aceite (Twitchell)	10,11
Acidos Grasos "Líquidos" % " "	84,69
Indice de Iodo de Acidos Totales	84,5
Indice "Iodo "Acidos "Sólidos"	6,4
" " " " " " "Líquidos"	92,7
Indice de Saponificación de Acidos Totales	200,8
" " " " " " "Sólidos"	210,9
" " " " " " "Líquidos"	199,4
Peso Molecular Medio de Acidos Totales	279,3
" " " " " " "Sólidos"	266,0
" " " " " " "Líquidos"	281,0
Indice de Iodo del Insaponificable (Rosenmund-Kuhnhenh)	220,0
Indice de Peróxidos del Aceite (Riemenschneider) (1)	5,5
Reacción de Bellier (Aceite de Semillas)	+
Reacción de Kreis (Rancidez)	negativa

En la tabla comparativa siguiente, figuran las principales constantes físicas e índices de aceites de oliva extranjeros y nacionales. Los valores correspondientes a los primeros han sido tomados de los trabajos, de Hildicht y Thompson (4), Jamienson (5) y los segundos de Schmidt (2), Rooney (3), Schiariti (6), Grianta (7) y Paladini (8).-

T A B L A II

Procedencia	Peso específico (25°/20°C)	Índice de Refracción 20°C	Acidez en oleico %	Índice de Iodo	Índice de saponificación.	Insaponificable %
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	1,10
España (Borjas)	0,9116	1,4689	1,80	83,7	192,4	0,80
Tunez (Sousse)	0,9131	1,4700	1,90	86,0	193,6	0,80
Palestina	- -	- -	-	84,0	193,8	1,10
Mendoza	0,9073	1,4685	0,75	86,7	193,2	0,90
Corrientes (a)	0,9127	1,4692	4,80	85,6	192,3	0,92
Corrientes (b)	0,9080	1,4672 a 23°C	1,16	83,3	191,4	1,30
Jujuy (Ing. Ledesma)	0,9084	1,4678	3,76	82,5	193,5	0,82
La Rioja	0,9081	1,4684	2,32	85,9	191,4	1,12
Bs.Aires (Patagones)	<u>0,9071</u>	<u>1,4675</u>	<u>0,22</u>	<u>81,6</u>	<u>190,3</u>	<u>0,93</u>

Comparando los valores correspondientes al aceite en estudio, con respecto a los demás aceites indicados en la tabla II, se observa que:

a) El peso específico es inferior al de los demás aceites, y no está comprendido dentro de los límites dados por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Bs. Aires (9), que establece los valores 0,916 a 0,918 para la temperatura de 15°C.-

b) La acidez libre es muy baja, lo cual indica una buena elaboración y que el aceite ha sido obtenido de frutos recién cosechados.-

c) El valor del índice de Iodo es el más bajo, con respecto a los demás aceites, aproximándose al aceite estudiado por Rooney (3).-

d) De los aceites nacionales, es el que presenta un valor del índice de saponificación más inferior, estando muy próximo a los aceites de California e Italia, tabulados.-

La reacción de Bellier fué positiva, al igual que en los demás aceites nacionales estudiados anteriormente.-

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

En la parte experimental se detalla la técnica que se siguió en éste trabajo y que fué la indicada por Hilditch (10).-

Se saponificaron 212,6 g. de aceite, separándose entonces el insaponificable por extracción con éter de petróleo. Se obtuvieron los ácidos grasos totales, extrayéndoles con éter etílico y separándolos luego, por el macro procedimiento de Twitchell (11), modificado por Hilditch (12), que estriba en la solubilidad de las sales de plomo de los ácidos grasos líquidos en alcohol etílico de 96°C.- Como al operar en ausencia del insaponificable no existen ya los "inhibidores naturales de la oxidación" se debió trabajar en atmósfera de nitrógeno; por idéntica razón en varias operaciones (extracciones, recuperación de solventes, etc.) se trabajó en la condición anotada. En los ácidos sólidos se encontró 6,9 % de oleico y el valor del índice de iodo hallado fué 6,4, lo que confirma una buena separación.-

De los ácidos "sólidos" y "líquidos", se obtuvieron los ésteres metílicos correspondientes, esterificándolos con alcohol metílico, y como catalizador se empleó una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado.- Los ésteres se sometieron a una destilación fraccionada en vacío (de 1 a 3 mm de Hg), utilizando la columna de Longenecker (13) y Whitmore y Lux (14), empleando como relleno helicoides de vidrio de una vuelta (single turn glass helicos) de 4 mm de diámetro, siendo su eficiencia superior a la de los anillos Raschig.-

En cada una de las destilaciones, correspondientes a los ésteres metílicos de los ácidos grasos "sólidos" y "líquidos", se recogieron diversas fracciones, que se pesaron separadamente determinán

doles los índices de iodo y saponificación y con el valor encontrado para éste último se calculó el peso molecular medio, y luego la composición en ésteres metílicos de cada fracción. Con los datos así hallados se determinó la composición de los ésteres "sólidos" y "líquidos" y finalmente el porcentaje de los distintos ácidos grasos en el aceite.-

La tabla III, muestra la composición hallada, expresada en ácidos grasos % de aceite, % de ácidos totales, % de ácidos sólidos y % de ácidos líquidos.-

T A B L A III

		% de Aceite	% Acidos Totales	% Acidos Sólidos	% Acidos Líquidos
Saturados	C ₁₂ Láurico	0,56	0,60	-	0,66
	C ₁₄ Mirístico	1,19	1,26	-	1,40
	C ₁₆ Palmítico	8,25	8,70	70,18	1,37
	C ₁₈ Esteárico	1,87	1,97	18,48	-
	C ₂₀ Araquídico	0,45	0,47	4,42	-
No Saturados	C ₁₈ Oleico	73,87	77,92	6,92	86,42
	C ₁₈ Linoléico	6,81	7,18	-	8,04
	C ₂₀ Eicosenóico	1,80	1,90	-	2,11

En el cuadro siguiente se compara la composición del aceite en estudio, con otros nacionales y extranjeros, figurando los valores expresados en ácidos % de ácidos totales.-

T A B L A IV

Procedencia	Láurico	Miris- tico	Palmi- tico	Esteá- rico	Araqui- dico	Olei- co	Lino- leico	Eicose- noico
Mendoza	0,96	2,48	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	-
Corrientes (a)	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
Corrientes (b)	-	1,67	16,19	1,63	0,65	62,27	14,19	3,40
Jujuy(Ing. Ledesma	0,33	2,89	15,91	1,83	0,64	58,28	17,03	3,09
La Rioja	-	1,72	19,77	1,56	0,94	56,90	19,11	-
Bs. Aires (Patagones)	<u>0,60</u>	<u>1,26</u>	<u>8,70</u>	<u>1,97</u>	<u>0,47</u>	<u>77,92</u>	<u>7,18</u>	<u>1,90</u>
California	-	-	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	-
Italia (Córcega)	-	-	9,4	2,0	0,1	84,5	4,0	-
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	-
Túnez	-	0,1	14,7	2,4	0,3	70,3	12,2	-
Palestina	-	0,5	10,0	3,3	0,1	77,5	8,6	-

Como se podrá observar, en nuestro aceite se nota la presencia de ácido láurico, al igual que en otros aceites del país.-

El contenido en ácidos mirístico, palmítico, araquídico y linoleico es inferior al de los demás aceites nacionales. La presencia de ácido eicosenoico, no se puede afirmar, pues no fué caracterizado, ya que se expresan en dicho ácido la existencia en el residuo, de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono. Es interesante notar que el porcentaje de linoléico es muy inferior al de los otros aceites nacionales y se asemeja a algunos de los aceites extranjeros tabulados. Esto explica que el índice de iodo dé un valor bajo.

En cuanto al contenido de ácido oleico, se observa un aumento con respecto a los demás aceites del país, acercándose a los extranjeros, en especial a los de Italia (Toscana) y de Palestina.-

Las tablas V y VI resumen los detalles de las destilaciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"; las composiciones halladas para las distintas fracciones y las correspondientes a los ácidos grasos, "sólidos" y "líquidos".-

Fracción No	Temperatura en °C			Indice de iodación	Indice de saponificación	Peso molecular medio de la fracción	P.M.M. Est. sat. en la fracción (calculos)	Palmi- tato de me- tilo (C16)	Estea- rato de me- tilo (C18)	Araqui- dato de me- tilo (C20)	Oleato de meti- lo (C18)
	Baño	Mitad de la columna	Cabeza de la columna								
1	230-235	177-179	130-152	-	207,1	270,8	-	0,80	0,01	-	-
2	235-237	179-180	152-157	0,1	206,4	271,7	↑	↑	↑	↑	↑
3	237-238	180-181	157-157	0,2	206,6	271,5	271,6	6,58	0,32	-	0,01
4	238-240	181-189	157-158	0,1	206,4	271,8	↓	↓	↓	↓	↓
5	240-247	189-201	158-160	0,1	206,7	271,4	↓	↓	↓	↓	↓
6	247-257	201-220	160-161	1,4	204,9	273,8	273,5	1,66	0,22	-	0,03
7	257-264	220-250	161-164	13,0	200,4	279,9	277,1	1,0	0,36	-	0,25
R	-	-	-	19,6	184,9	303,3	305,5	-	1,73	0,63	0,70
Total								10,08	2,64	0,63	0,99
Esteres % de Esteres "Sólidos"											
								70,30	18,41	4,39	6,90
Acidos % de Acidos "Sólidos"											
								70,18	18,48	4,42	6,92
Acidos % de Aceite											
								7,09	1,87	0,45	0,70

Tabla V.- DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS SOLIDOS

Frac- ción Nº	Peso de la frac. en gr.	Temperatura en °C		Indi- ce de todo	Indice de sa- ponif.	P.M.M. de la frac- ción	Insa- poni- fica- ble.	Olea- to de meti- lo	Lino- leato de me- tilo	Eico- senoa to de metilo	Laura to de meti- lo	Miris- tato de me- tilo	Palmita- to de meti- lo.	
		Baño	Mitad de la co- lumna											Cabeza de la colum- na
1	0,81	220-230	188-191	85-120	36,8	228,7	245,3	-	0,29	0,03	0,38	0,11	-	
2	1,68	230-231	191-196	120-148	35,9	207,5	270,3	-	0,58	0,06	-	0,49	0,55	
3	2,55	231-232	196-199	148-160	77,5	194,2	288,9	-	1,94	0,18	-	0,20	0,23	
4	5,46	232-233	199-201	160-162	93,1	189,3	296,3	-	4,99	0,47	-	-	-	
5	6,64	233-233	201-205	162-162	93,4	189,6	295,8	-	6,04	0,60	-	-	-	
6	8,56	233-238	205-210	162-163	92,8	189,3	296,3	0,047	↑	↑	-	-	-	
7	9,46	238-243	210-214	163-163	92,9	188,7	297,2	0,068	24,36	2,18	-	-	-	
8	8,52	243-244	214-214	163-163	92,7	188,9	297,0	0,049	↓	↓	-	-	-	
9	6,30	244-250	214-221	163-163	93,0	188,9	297,0	0,049	5,76	0,54	-	-	-	
10	4,16	250-265	221-255	163-163	93,6	188,5	297,6	0,019	3,78	0,38	-	-	-	
R	2,71	-	-	-	86,8	174,8	320,8 (x)	0,102	1,29	0,13	1,19	-	-	
Total 56,85									49,03	4,57	1,19	0,38	0,80	0,78
Esteres % de Esteres líquidos									86,40	8,05	2,10	0,67	1,41	1,37
Acidos % de Acidos líquidos									86,42	8,04	2,11	0,66	1,40	1,37
Acidos % de Aceites									73,17	6,81	1,80	0,56	1,19	1,16

(x) Corregido por insaponificable: 308,6

Tabla VI - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS LICUIDOS

DETALLE DEL CALCULO DE LA COMPOSICION EN FRACCIONES
DE LA DESTILACION DE LOS ESTERES "SOLIDOS"

Fracción 1.-

El peso molecular medio está comprendido entre el del estearato y el del palmitato de metilo, por lo tanto la composición se expresa en dichos ésteres.-

En ésta fracción no existen ésteres de ácidos no saturados, como lo indica el índice de iodo, que es nulo.-

a) Cálculo de la composición de los esterres.

Se aplica el siguiente sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = W \\ \frac{x}{PM} + \frac{y}{PM_y} = \frac{W}{PM_w} \end{array} \right. \quad \text{siendo:}$$

PM_x = P.M.M. del éster saturado de mayor peso molecular, en este caso corresponde al estearato de metilo y el valor es, 298,5

PM_y = P.M.M. del éster saturado de menor peso molecular, es decir del palmitato de metilo, cuyo valor es de 270,1

PM_w = P.M.M. de los esterres saturados, 270,8

x = estearato de metilo.

y = palmitato de metilo.

w = peso de la fracción.

En esta forma se determinó la composición de la primera fracción, y los valores respectivos están indicados en la tabla N^o V.-

Fracción 2, 3, 4 y 5.-

Estas fracciones fueron calculadas en conjuntos dado que sus P.M.M., e índices de iodo, son prácticamente iguales.-

El índice de iodo de estas fracciones, acusa la presencia de ésteres "no saturados", que se calculará en oleato de metilo.-

a) Cálculo del oleato de metilo

Para resolver, se aplica la siguiente fórmula:

$$85,7 \cdot X = Iw \cdot W, \text{ siendo:}$$

85,7 = el índice de iodo del oleato de metilo.

Iw = el índice de iodo del conjunto de las fracciones, en cuestión, y cuyo valor correspondiente es igual a 0,15

x = el valor que se busca, es decir, el oleato de metilo.

W = peso del conjunto de las fracciones, que es igual a 6,91 g.

Se determinó en esta forma, que la cantidad de esteres no saturados expresados en oleato de metilo, corresponde a 0,01 g. - Por lo tanto el peso de los esteres "saturados", será igual a: 6,91 - 0,01 = 6,90 g.

b) Cálculo del P.M.M. de los esteres "saturados".

Primero se debe calcular el índice de saponificación de los esteres "saturados", para lo cual se hace uso de la fórmula que se indica:

$$W \cdot ISw = X \cdot ISx + Y \cdot ISy, \text{ donde:}$$

W : es el peso total de las fracciones, en estudio.

ISw : índice de saponificación del conjunto, igual a 206,5

X : es el peso del oleato de metilo, hallado anteriormente.

ISx : índice de saponificación de X, igual a 189,2

Y : peso de los ésteres "saturados".

ISy : índice de saponificación de Y, que es el valor ha determinar.

Con el valor hallado para el índice de saponificación, se calcula el P.M.M. de los ésteres saturados, en la siguiente forma:

$$\text{P.M.M.} = \frac{56,1 \times 1.000}{ISy} = \frac{56,1 \times 1.000}{206,5} = 271,6$$

c) Cálculo de los ésteres metílicos saturados

Por la misma razón que en la fracción N^o 1, se expresan los esterés "saturados" en estearato y palmitato de metilo, aplicando la fórmula utilizada, para resolver aquella fracción.-

Los valores encontrados, se indican en cuadro N^o V, y al igual que en la primera fracción, la mayor cantidad, corresponde al palmitato y ello está de acuerdo con el peso P.M.M., que se acerca más al del palmitato que al del estearato.-

Fracciones 6 y 7

Se resuelven separadamente cada una de ellas; la determinación de la composición de las mismas se efectúa aplicando las ecuaciones utilizadas para las fracciones 2, 3, 4 y 5.-

Los P.M.M. de los ésteres saturados de las fracciones 6 y 7, hallados por cálculo, fueron 273,5 y 277,1 respectivamente, debiéndose calcular en ellas palmitato y estearato de metilo.-

En la tabla N^o V, se encuentran los resultados correspondientes.

Resíduo

La parte "no saturada" se expresa en oleato de metilo y para su cálculo se procede en la forma ya vista.-

En cuanto a los ésteres "saturados", se encontró para ellos un P.M.M. de 305,5, lo que indica la presencia de estearato y araquidato de metilo.-

La resolución se realiza como en las fracciones anteriores y los valores hallados, están indicados en la tabla N^o V.-

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

Fracciones 1, 2 y 3

Se resuelve separadamente, pero de modo similar. Se admite que la parte "no saturada", está formada en todas ellas, por oleato y linoleato de metilo, que han destilado en la misma relación que en la fracción 4 (ver pag.16) es decir 91,4 % de oleato y 8,6 % de linoleato y cuyos índices de iodo y saponificación son 93,1 y 189,3 respectivamente. Como en estas fracciones es probable la existencia de dos esteres de ácidos saturados, su resolución directa es imposible, solo conociendo el peso de las fracciones y los índices de iodo y saponificación. La resolución exacta implicaría determinar en cada una de ellas el contenido en ésteres "saturados" por oxidación con MnO_4K en acetona y la posterior determinación del P.M.M. de los mismos. Esto no fué posible por falta de material. Sin introducir un error apreciable en la resolución, es aceptable admitir lo señalado al principio.-

a) Cálculo de la cantidad de mezcla oleato - linoleato (X)

Se determina por medio de la siguiente fórmula:

$$W \cdot I_w = 93,1 \cdot X \quad \text{siendo}$$

$$W = \text{peso de la fracción}$$

$$I_w = \text{índice de iodo de la fracción}$$

b) Cálculo de la cantidad de esteres saturados (w - x)

Se obtiene por diferencia del peso total de las fracciones menos el valor determinado en (a).-

c) Cálculo de la composición de los ésteres "no saturados"

Se realiza teniendo en cuenta la cantidad hallada en el

cálculo anterior y lo admitido anteriormente es decir que hay 91,4 % de oleato y 8,6 % de linoleato.-

d) Cálculo del P.M.M. de los ésteres "saturados"

Se determina aplicando la fórmula vista antes (pag. 12) para resolver los ésteres "sólidos".-

En la tabla siguiente se encuentran los valores calculados, para las fracciones 1, 2 y 3.-

Nº de la fracción	Mezcla oleato-linoleato(g)	Esteres Saturados (g)	I.S. de los esterés saturados	P.M.M. de los esterés saturados
1	0,32	0,49	254,7	220,2
2	0,64	1,04	218,7	256,5
3	2,12	0,43	218,3	256,9

e) Resolución de la composición de los ésteres "no saturados"

Se efectúa teniendo en cuenta los valores hallados en (c) y por el camino conocido (ver pag. 11).-

La fracción 1 se expresa en miristato y lauratos; la 2 y 3, en palmitato y miristato.- Los P.M.M. de estos ésteres son:

Laurato de metilo: 214,3

Miristato de metilo: 242,4

Palmitato " " : 270,4

Cálculo de las fracciones 4, 5, 6, 7, 8 y 9

Por los valores determinados para sus P.M.M. e índice de iodo, deben expresarse los ésteres de éstas fracciones en linoleato, oleato y ésteres de ácidos "no saturados" con más de 18 átomos de carbono; pero la corrección del índice de saponificación y por ende del P.M.M., debido al insaponificable, anula la existencia de los últimos.

En el siguiente cuadro, se detallan las correcciones realizadas.-

Fracción Nº	Insaponificable	I.S. corregido	P.M.M. corregido
6	0,047	190,4	294,6
7	0,058	190,3	294,7
8	0,049	189,9	295,3
9	0,049	190,3	294,7
10	0,019	189,4	296,1

Tabla VIII

La resolución se hace, aplicando el siguiente sistema.

$$\begin{cases} x + y = W \\ 85,7 x + 172,5 y = WIW \end{cases} \quad \text{donde}$$

x = oleato de metilo
y = linoleato de metilo
W = peso de la fracción
85,7 = índice de iodo del oleato de metilo
172,5 = " " " " linoleato de "

Las fracciones N^o 6, 7 y 8, fueron resueltas en conjunto, mientras que las correspondientes a los N^o 4, 5, 9 y 10 se resolvieron individualmente. Los resultados respectivos están anotados en el cuadro N^o VI.-

Cálculo del Residuo.

El P.M.M. determinado es 320,8 pero el residuo contiene 3,76 % de insaponificable. El P.M.M. corregido es entonces 308,6.- Este valor pone de manifiesto la presencia de ésteres "no saturados" con más de 18 átomos de carbono y éstos se expresan en eicosenoato de metilo, pero la presencia del mismo no se afirma, pues no fué caracterizado.-

Se halla la composición, por medio del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} X + Y + Z = W \\ 189,2 X + 190,5 Y + 172,6 Z = 181,7 \cdot W \\ 85,7 X + 172,5 Y + 78,3 Z = 86,8 \cdot W \end{cases} \text{ siendo}$$

X = oleato de metilo
Y = linoleato de metilo
Z = eicosenoato de metilo
W = peso de la fracción

Los valores que figuran en la segunda y tercera ecuación, corresponden a los índices de saponificación e iodo respectivamente, de cada uno de los ésteres que constituyen la fracción.-

Los datos encontrados figuran en la tabla N^o VI.-

VALORES DE RECONSTRUCCION

La validez de los cálculos y consideraciones realizadas anteriormente se comprueba de manera fehaciente, determinando los índices de iodo y saponificación del aceite, de los ácidos y de los ésteres "sólidos" y "líquidos" antes de la destilación, comparándolos con los calculados en base a los valores encontrados al determinar la composición.-

Las discrepancias que se observan, en algunos casos, están dentro de los límites de error, para un trabajo de ésta índole.-

	Indices de iodo		Indices de saponificación	
	Determinado	Calculado	Determinado	Calculado
Acidos sólidos	6,4	6,2	210,9	211,6
Acidos líquidos	92,7	93,9	199,4	199,8
Esteres sólidos	5,9	5,9	200,8	201,0
Esteres líquidos	88,0	89,5	189,9	189,7
Aceite	81,6	82,2	190,3	190,6

Tabla Nº IX

INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE

Es conocida la variación del índice de iodo del insaponificable de aceites vegetales, en función del grado extracción. Rosovsky (15) y Cattáneo, Karman y Rosovsky (16), estudiaron dicha variación.-

Los aceites de oliva son los que poseen insaponificables de mayor índice de iodo y en los cuales las variaciones observadas con respecto al grado de extracción son mayores.-

El índice de iodo disminuye con el aumento del grado de extracción y la pendiente de la curva representativa se diferencia con la de otros aceites, atribuyéndose este hecho (loc.cit.) a que el escualeno presente en mayor cantidad en aceites de oliva, es más fácilmente extraído en las primeras extracciones y por ésta razón el índice de iodo tiene valores tan elevados en las mismas.-

En la tabla que figura a continuación se han reunido los datos correspondientes al aceite que se estudia en el presente trabajo, determinados según la técnica establecida por los autores citados.-

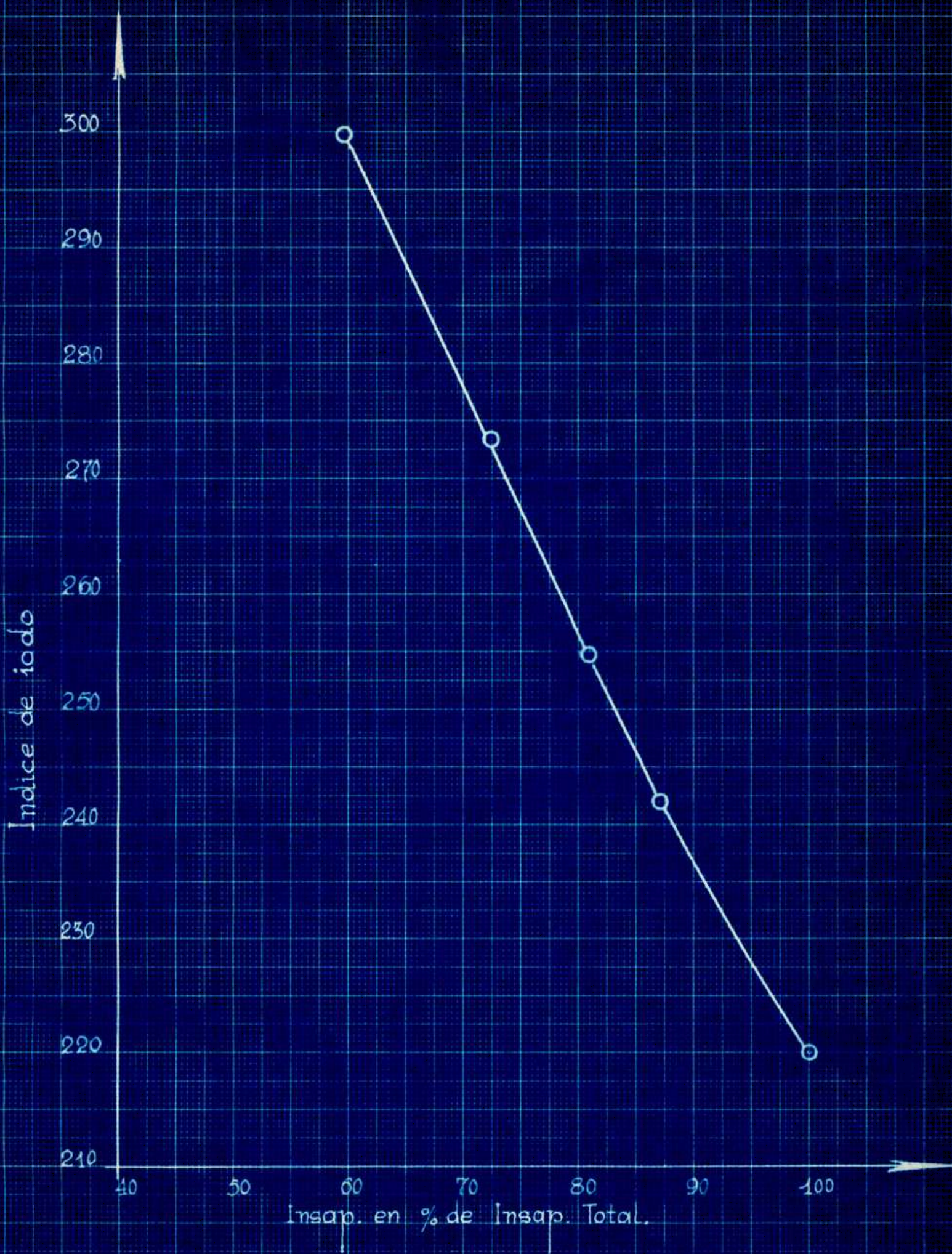
Se emplearon para la saponificación 25,415 g. de aceite.-

Extracción Nº	Insaponificable Extraído g.	Insaponificable Extraído hasta c/Extrac. % de Aceite	Índice de Iodo del Insaponificable de c/Extrac.	Insaponificable hasta c/Extrac. en % del Insap. Total	Índice de Iodo del Total hasta cada Extracción
1	0,1456	0,57	299,8	59,5	299,8
2	0,0523	0,70	154,5	72,7	273,4
3	0,0204	0,78	97,0	81,0	254,7
4	0,0150	0,84	69,0	87,2	241,7
5 - 8	0,0514	0,96	73,0	100,0	220,0

Tabla X

Con los valores de las dos columnas últimas, se representó gráficamente, la variación mencionada.-

En la página siguiente se puede ver el gráfico correspondiente.®



III - PARTE EXPERIMENTAL

1.- Determinación de constantes.-

Se adoptaron las técnicas indicadas en la tabla I.-

2.- Saponificación.-

Se saponificaron 212,6 g. de aceite, con 120 g. de HOK en 1 litro de alcohol etílico de 96°, hirviendo a reflujo durante 6 horas. Se siguió el método de Hilditch (12).-

3.- Obtención del insaponificable.-

Después de la saponificación se añade a la solución alcohólica de jabones 1,5 litros de alcohol etílico de 96° y 1 litro de agua, extrayendo con éter de petróleo en forma continua, utilizando el extractor descrito por Hildicht (loc. cit.).- La extracción dura 25 horas; se concentra la solución etérea del insaponificable y luego se pasa a un embudo de decantación, donde se efectúan los lavados con solución acuosa de HOK al 12 %.- De los líquidos acuosos se recuperan los jabones, añadiéndolos a la solución de los mismos. La capa etérea se lava varias veces con agua hasta reacción negativa a la fenolftaleína, se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra, se concentra y finalmente se seca en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso.-

Se obtuvieron 1,9791 g. de insaponificable, que corresponden a 0,95 % de aceite.-

4.- Obtención de los ácidos totales.-

La solución de jabones libre de insaponificable, se concentró calentando a baño maría en corriente de nitrógeno. Se añadieron lentamente 150 ml. de solución fría de SO_4H_2 1:1, y se agitó vigorosamente. Los ácidos grasos así liberados se extrajeron en 4

extracciones con 500 ml. de éter etílico cada vez, utilizando para tal fin un embudo de decantación. El conjunto etéreo se lavó con agua varias veces, hasta reacción neutra al tornasol. Finalmente se secó con sulfato de sodio anhidro, filtrando luego la solución y concentrándola a baño maría en corriente de nitrógeno. El secado final se hizo en estufa de vacío a 100° hasta peso constante.-

Se encontraron 201,56 g. de ácidos grasos totales, equivalentes a 94,80 % de aceite. Sobre los mismos se determinaron los siguientes valores:

Indice de iodo..... 84,5

Indice de saponificación..... 200,8

Peso molecular medio..... 279,3

5.- Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos".-

Se operó sobre 152,16 g. de ácidos totales, que se disolvieron en 750 ml. de alcohol etílico de 96°.- Se preparó una solución con 105 g. de acetato neutro de plomo solubilizados en 750 ml. de alcohol etílico de 96° y 55 ml. de ácido acético glacial. Ambas soluciones calentadas a ebullición, se mezclaron agitando el conjunto; luego se dejaron en reposo 24 horas a temperatura ambiente.-

El precipitado obtenido se filtró, recristalizando en 1.500 ml. de alcohol etílico de 96° con 10 ml. de ácido acético glacial. Se filtró, lavando el precipitado con pequeñas porciones de alcohol a 15° C. Todos los líquidos de las distintas operaciones se reunieron constituyendo este conjunto, por lo tanto, una solución alcohólica de los jabones de plomo, de los ácidos "líquidos".

El precipitado, que está formado por las sales de plomo de los ácidos "sólidos", se pasó con HCl diluido (1:1) en exceso y agua caliente a un vaso de precipitados. Se calentó a baño

maría, agitando, hasta que sobrenadaron los ácidos grasos fundidos, que por enfriamiento solidificaron. Esta capa se separó y disolvió con 200 ml. de éter etílico, pasándola, entonces, a un embudo de decantación. En todas estas operaciones se trabajó en forma cuantitativa. La solución ácida se extrajo 4 veces en otro embudo separador con 100 ml. de éter etílico, por vez; este éter etílico se había utilizado anteriormente para lavar el vaso de precipitados, el precipitado de cloruro de plomo, varillas y todo lo que había estado en contacto con los jabones. Las soluciones etéreas de lavado se juntaron, se lavaron con agua hasta reacción al tornasol; se agregó sulfato de sodio anhidro, filtrando después, recuperando el éter por destilación y secando a 100° C en estufa de vacío hasta constancia de peso.-

Se obtuvieron 16,224 g. de ácidos grasos "sólidos"

La solución alcohólica concentrada se pasó a una ampolla de decantación, se lavó repetidamente con agua, hasta eliminar todo el alcohol, exceso de acetato de plomo y ácido acético; luego se agitó con 100 ml. de HCl (1:1), para cerciorarse de que todos los jabones de plomo se han descompuesto. Finalmente se lavó nuevamente con agua, hasta eliminación de la acidez clorhídrica, se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se recuperó el disolvente por destilación a baño maría con corriente de nitrógeno y se secó en estufa de vacío a 100° C.-

Se obtuvieron 155,94 g. de ácidos líquidos.-

Los porcentajes y constantes de ambas fracciones figuran a continuación:

Acidos	% de aceite	% de ácidos totales	Indice de Iodo	Indice de saponificación	Peso molecular medio
"Sólidos"	10,11	10,66	6,4	210,9	266,0
"Líquidos"	84,69	89,34	92,7	199,4	281,0

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

Cada fracción se esterificó separadamente, calentando a reflujo en baño maría, durante 5 horas, con 4 veces su peso de alcohol metílico puro y 2 % de SO_4H_2 concentrado, con respecto al alcohol.

Los ésteres "líquidos" se obtuvieron en atmósfera de nitrógeno. La solución metílica se concentró, se le agregó agua y se extrajo con 100 ml. de éter etílico, 3 veces consecutivas. Los extractos etéreos reunidos se lavaron con agua, eliminando los ácidos no esterificados con solución acuosa de CO_3K_2 al 0,5 %. Nuevamente se lavó con agua y se terminó la operación, secando con sulfato de sodio anhidro, filtrando, recuperando el éter y secando hasta constancia de peso en estufa de vacío a $100^\circ\text{C}.$ -

La cantidad de ácidos grasos esterificados, los rendimientos y las constantes determinadas en las dos fracciones se indican en la tabla XII.

Esteres	Acidos esterificados (g.)	Esteres obtenidos (g)	Rendimiento esterif. %	Indice de Iodo	Ind. de Saponificación	Peso molecular medio.
"Sólidos"	14,55	15,07	98,0	5,9	200,8	279,5
"Líquidos"	74,70	75,01	97,0	88,0	189,9	295,8

Tabla XII

7.- Destilación de los ésteres metílicos.-

Se hicieron dos destilaciones, una correspondiente a los ésteres metílicos "sólidos" y otra de los "líquidos". En cada una de ella se recogieron diversas fracciones, que se resolvieron de acuerdo a las constantes determinadas en las mismas. En las tablas V y VI, están indicados los valores encontrados.

Se utilizó como ya se mencionó, la columna de Longenecker (13) y de Whitmore y Lux (14), con relleno de heliooides cilíndricos de una vuelta de $\frac{1}{4}$ mm. de diámetro. Se trabajó con vacío de 1 - 5 mm. de Hg.

8.- Determinación de los pesos moleculares medios.-

Se procedió de acuerdo a la técnica de la A.O.A.C., trabajando con fracciones entre 1 y 2 g. de éster, saponificando con 25 ml. de solución de HOK(40g./litro) en alcohol etílico de 96° libre de aldehidos. La saponificación se efectuó en un Erlenmeyer de 250 ml. con boca esmerilada, en la que se adapta un refrigerante de aire de 1 metro de largo, en cuyo extremo superior, se coloca un tubo con cal sodada. Se saponificó durante 1 hora, dejando hervir a reflujo sobre baño maría. Se lavó con alcohol neutro el tubo del refrigerante, se lo separó del Erlenmeyer, lavando el cuello del mismo y la parte esmerilada de aquel.

La titulación se hace con HCl 0,5N y como indicador se usa fenolftaleína. En todos los casos se hicieron ensayos en blanco y cuando la cantidad de la fracción lo permitió, las determinaciones se realizaron por duplicado.-

Una vez conocido el índice de saponificación, la fórmula que se aplicó para hallar el P.M.M., fué la siguiente:

$$P.M.M = \frac{56,1 \times 1.000}{Ind. Sap.}$$

9.- Indice de iodo.-

La determinación en las fracciones destiladas se hizo siguiendo la técnica de Hanus.-

10.- Indice de iodo del insaponificable.-

Se adoptó la técnica dada por Rosovsky (15) y conforme al método de Rosenmund - Kuhnhenh (17), que emplea sulfato de bro

mopiridina como agente halogenante.-

11.- Determinación del insaponificable en el residuo de los ésteres metílicos líquidos y algunas fracciones líquidas.-

La solución resultante de la determinación del índice de saponificación se transfirió en forma cuantitativa a un embudo separador de 500 ml. lavado con 40 ml. de etanol. Se diluyó con 70 ml. de agua y se añadieron 5 ml. de HONa al 50 % en solución acuosa. Se hicieron 4 extracciones con 50 ml. de éter etílico por vez. Las soluciones etéreas se reunieron, se lavaron con agua, se filtraron, se eliminó el éter y se secó a 100°C en estufa de vacío.-

Los valores encontrados figuran en la tabla VI.

C O N C L U S I O N E S

1.- Siguiendo el estudio de la composición química de aceites de oliva nacionales, en el presente trabajo se ha determinado la composición de un aceite obtenido por presión en frío de frutos con carozos, cosechados en olivares de Patagones, (Provincia de Buenos Aires) en el Vivero Experimental "Carlos Spegazzini" de la Dirección General de Agricultura e Industria del Ministerio de Obras Públicas.

2.- Se determinaron las principales constantes físicas y químicas. Como en casos anteriores el peso específico encontrado es bajo con respecto a los valores establecidos, por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires.-

La Reacción de Bollier, para aceites de semillas, fué positiva al igual que lo ya observado en los demás aceites de oliva nacionales estudiados anteriormente.-

3.- La composición química del aceite en ácidos grasos se determinó, por destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos".- Los valores obtenidos, expresados en ácidos % de ácidos totales fueron los siguientes:

Acido láurico	0,60
" mirístico	1,26
" palmítico	8,70
" esteárico	1,97
" araquídico	0,47
" oleico	77,92
" linoleico	7,18
" cicosenoico	1,90

Se considera por lo tanto como componente "ácido mayor" al ácido oleico, ya que los ácidos palmítico y linoleico están en un por

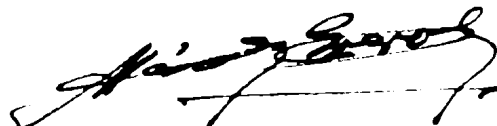
centaje inferior al 10 %.-

4.- En el aceite estudiado, el contenido en ácido oleico es superior al de los demás aceites nacionales conocidos (ver tabla IV) y se acerca a los valores dados para algunos aceites extranjeros. Se observa con respecto a los ácidos mirístico, araquídico y linoleico, que se encuentran presentes en menores cantidades que en los demás aceites de oliva del país.-

5.- La presencia de ácido eicosenoico (C₂₀), no se pudo establecer; como tal se expresaron los ácidos monoetilénicos con más de 18 átomos de carbono.-

6.- Como en otros aceites nacionales se ha encontrado ácido laúrico componente que no figura en los aceites extranjeros. La presencia de este ácido se establece por cálculo, y así ha sido señalado en otros aceites de oliva nacionales. Sin embargo antes de asegurar su presencia será necesario verificar el contenido en ácido palmitoléico (C₁₆ mono etilénico ya caracterizado por Hilditch) y de cuya cantidad depende en el cálculo la correspondiente al ácido laurico.-

7.- Se demostró en este aceite que el índice de iodo del insaponificable, varía notablemente con el grado de extracción del mismo, estando de acuerdo esta variación, con lo observado para otros aceites de oliva del país.-



F. O. T. N. A.

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

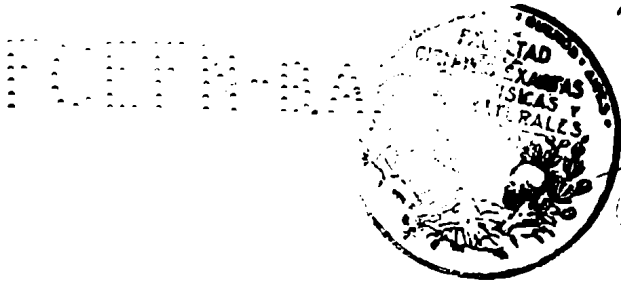
- (1) - W. Riemenschneider J. Turer, and R. M. Spech. - Oil and Soap, 20,
159 (1943)
- (2) - Schmidt. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Composición química de
aceites de oliva argentinos elaborado con frutos de
Monte Caseros, Pcia. de Corrientes" (1945)
- (3) - Rooney. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Composición química de
aceites de oliva argentinos. Aceite obtenido de fru-
tos cosechados en Ledesma, Pcia. de Jujuy" (1946)
- (4) - Hilditch y Thompson. - Journal of the Soc. Chem. Ind. 56, 434 T
(1957)
- (5) - Jamieson. - Oil and Fat Ind. 2, 40 (1925); 4, 63 y 426 (1927)
- (6) - Schiariti. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Composición química de
aceites de oliva argentinos, Aceite elaborado con
frutos cosechados en Mendoza" (1945)
- (7) - Grianta. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Composición química de
aceites de oliva argentinos. Aceite proveniente de
frutos cosechados en Monte Caseros, Pcia. de Co-
rrientes" (1944)
- (8) - Paladini. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Composición química de
aceites de oliva nacionales. Aceite obtenido de fru-
tos cosechados en La Rioja" (1946)
- (9) - Reglamento Bromatológico de la Pcia. de Bs. Aires - 3a. ed. 26,
(1944)
- (10) - Hilditch. - The Chemical Constitution of Natural Fats, London
(1941) pag. 367 y sig.
- (11) - Twitchell. - J. Ind. Eng. Chem. 13, 806, (1921)
- (12) - Hilditch. - Obra citada, pag. 371

F. O. R. A.

- (13) - Longenecker. - Journal Soc. Chem. Ind. 56, 199 T (1937)
- (14) - Whitmore y Lux. - Journal Amer. Chem. Soc. 54, 3453 (1932)
- (15) - Rosovsky. - Tesis Fac. de C. E. F. y N. "Sobre el Indice de Iodo de los insaponificables de aceites vegetales" (1944)
- (16) - Cattáneo, Karman y Rosovsky. - An. Asoc. Quim. Arg. 172, 85 (1945)
- (17) - Rosenmund - Kuhhenn. - Z. Nahr, Und Genuss. 46, 154 (1923)
-

Bs. Aires, 25 Noviembre 1946. -

Presentado en la fecha. Cuentas



Juan M. Parra
JUAN M. PARRA
PROSECRETARIO

Bs. Aires, 25 Noviembre 1946. -

Para la Comisión exami-
nadora del Grupo XXIII, para que
se sirva considerar la presente
tesis del expediente de Exterado
en Quincina, según Resoluciones
A. V. Proxo. -

Cesús 462



Julio V. Otaola
Arg. **JULIO V. OTAOLA**
Delegado Interventor
Jorge S. Scotto
Ing. JORGE S. SCOTTO
SECRETARIO

Trive