

Tesis de Posgrado

Estudio de composición química del aceite de pulpa de palta "Persea gratissima" variedad Guatemala (San Pablo, Brasil)

Podestá, Ricardo Julio

1947

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:

Podestá, Ricardo Julio. (1947). Estudio de composición química del aceite de pulpa de palta "Persea gratissima" variedad Guatemala (San Pablo, Brasil). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0474_Podesta.pdf

Cita tipo Chicago:

Podestá, Ricardo Julio. "Estudio de composición química del aceite de pulpa de palta "Persea gratissima" variedad Guatemala (San Pablo, Brasil)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0474_Podesta.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

T E S I S

RICARDO JULIO PODESTÁ

1947

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

ESTUDIO DE COMPOSICION QUIMICA DEL
ACEITE DE PULPA DE PALTA "PERSEA
GRATISSIMA" VARIEDAD GUATEMALA (SAN
PABLO, BRASIL).

Basis 471

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

1947

Agradezco al Dr. Pedro Cattaneo las enseñanzas y consejos -frutos de su valiosa experiencia- con los que me guió durante la realización del presente trabajo.-

A la Dra. Germaine Karman por la ayuda prestada; al Dr. Ruben Castro Ayres do Nascimento, Director del Instituto Nacional de Oleos del Ministerio de Agricultura (Río de Janeiro); al Dr. Ayrí M. Troncoso del mismo instituto por haber proporcionado el aceite objeto del presente estudio y al Sr. Otilio Guernelli por las valiosas gestiones que realizara ante el citado instituto.-

Como se indica más adelante, las paltas (Abacate, Avocado, etc) han sido descritas como útiles en la obtención de aceites de características no secantes y de constantes físicas y químicas muy semejantes a las de los aceites de oliva. En nuestro país las paltas se cultivan en provincias andinas, del Norte Argentino y en la región Mesopotámica. Botánicamente las paltas pertenecen a la familia de las "Lauraceae", conociéndose numerosas variedades. El presente trabajo se refiere a las determinaciones de constantes fisicoquímicas como así también al estudio de composición química en ácidos grasos de un aceite obtenido de las pulpas de frutos cosechados en la región de San Pablo (Brasil), pertenecientes a la especie "Persea Gratissima" variedad Guatemala--

El proceso de extracción consistió en la obtención de las pulpas seguido de extracción exhaustiva con éter etílico, no habiéndose efectuado procesos de refinación. El aceite se presenta de un color verde intenso y con tendencia a precipitar por enfriamiento. El rendimiento observado en la obtención fué del 17 % sobre fruto entero y el peso aproximado de cada fruto de 300 a 400 g.--

.DETERMINACION DE CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS.

El cuadro que sigue informa sobre los valores de las principales llamadas constantes físicas y químicas, incluyéndose también otros valores obtenidos en el curso del análisis de composición, que se adelantan como un complemento necesario de las primeras.-

.CUADRO I.

PESO ESPECIFICO A 25°/20° C.	0,9063
INDICE DE REFRACCION A 25° C.	1,4658
INDICE DE IODO (HANNUS)	80,7
INDICE DE SAPONIFICACION (A.O.A.C.)	193,1
INDICE DE REICHERT-MEISSL (A.O.A.C.)	1,4
INDICE DE POLENSKE (A.O.A.C.)	2,4
INDICE DE ACETILO (A.O.A.C.)	6,1
ACIDEZ (ACIDO OLEICO %)	0,2
INSAPONIFICABLE %	0,97
INDICE DE PEROXIDOS (MILIMOLES DE -O-O- POR Kg)	24,9
ACIDOS GRASOS TOTALES %	94,55
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS TOTALES	206,1
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS TOTALES	272,1
INDICE DE IODO DE ACIDOS TOTALES	84,0
ACIDOS "SOLIDOS" % DE ACEITE (TWITCHELL)	18,69
ACIDOS "LIQUIDOS" % DE ACEITE (TWITCHELL)	75,86
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "SOLIDOS"	218,0
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "SOLIDOS"	257,3
INDICE DE IODO DE ACIDOS "SOLIDOS"	2,3
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "LIQUIDOS"	203,3

PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "LIQUIDOS"	275,9
INDICE DE IODO DE ACIDOS "LIQUIDOS"	103,5
INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE	116,9
REACCION DE KREIS (RANCIDEZ)	Negativa.
REACCION DE BELLIER (ACEITES DE SEMILLAS)	Negativa.
ENSAYO DE BLAREZ (ACIDO ARQUIDICO)	Negativo.
REACCION BROMADA DE HALPHEN	Negativa.

---oOo---

La observación de estos valores establece una marcada semejanza con los de aceite de oliva; así también la reacción de Bellier considerada de valor en el contralor de aceites de oliva es negativa como ocurre con los aceites de oliva obtenidos exclusivamente con las pulpas de los frutos.- Sin embargo nótase que el índice de iodo del insaponificable es muy bajo en relación a los valores que corresponden a aceites de oliva. El índice de peróxidos fué determinado para establecer el grado de oxidación del aceite y el valor registrado es normal para aceites vegetales en buen estado de conservación. Los índices de Reichert-Meissl y Polenske indican que practicamente el aceite no contiene glicéridos de ácidos volátiles; el ensayo de Blarez muestra la inexistencia de ácidos saturados con más de 18 átomos de carbono y la reacción bromada de Halphen señala que no entran en la composición de este aceite ácidos con más de dos dobles ligaduras.-

---oOo---

ANTECEDENTES SOBRE CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS Y SOBRE ESTUDIOS DE COMPOSICION QUIMICA DE ACEITE DE PALTA

La literatura registra algunos antecedentes sobre los puntos señalados y nos limitaremos a transcribir los valores que han sido publicados para esas determinaciones.-

CUADRO II

Autor	W. Abro	L. Malowan	G. Núñez Valdivia	C. Manotoc P. Valenzuela	Jamieson Baughman y Hann.	Asenjo Goyco	R. Podestá
Variedad Procedencia.	?	Panamá	Perú	Persea Am. Mill. (Filipinas)	Califor.	Puerto Rico	Persea Gratiissima Variedad: Guatemala (Brasil)
Indice de iodo.	85-88	71-77	70-76	95,4	94,4	70,9	80,7
Peso específico	---	0,9120 0,9137	0,9124 ^{15°} 0,9139	0,9181 0,9287	0,9132	0,9159	0,9063
Indice de saponif.	177 178	186-196	185-198	193-194	192,6	197,4	193,1
Indice de Reich-Mei.	3,8 4,0	2,9	1,1-2,8	---	1,7	3,0	1,4
Indice de Polenske	0,0	---	---	---	0,2	0,3	2,4
Indice de acetilo.	11,3	---	---	---	9,2	7,7	6,1
Indice de refracc.	1,4700 15°C	---	1,4654 1,4662	1,468 1,4687 30°C.	1,4700 20°C.	1,4692 20°C.	1,4658 25°C.
Bibliografía.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	aceite del presente estudio.

VALORES DE COMPOSICION REGISTRADOS EN LA LITERATURA

(Resultados expresados en acidos % de aceite)

CUADRO III

Autores	M. Rosano M. Goyelle	F. Asenjo J. Goyco	G. Jamieson F. Baughman R. Hann	R. Podestá
Variedad	Persea Indica.	Puerto Rican	California	Persea Gratissima (Guatemala) Brasil
Acido láurico	---	---	---	0,8
" mirfístico	---	2,02	---	3,7
" palmítico	22,05	24,13	6,9	21,5
" esteárico	9,45	0,55	0,6	0,9
" oleico	43,97	59,85	77,3	45,5
" linoleico	13,25	5,75	10,8	21,4
" eicosenoico	---	---	---	0,7
Bibliografía	(7)	(6)(+)	(5)(-)	Acite del presente estudio

(+) Además trazas de ácido linolénico.

(-) Además trazas de ácido araquídico.

Como puede observarse los pocos estudios de composición que registra la literatura difieren en cifras significativas para los componentes señalados. De los valores citados en el cuadro solo los correspondientes a las tres últimas columnas merecen especial confianza ya que los métodos empleados en su determinación son los que

involucran destilación de ésteres metílicos de ácidos "sólidos" y "líquidos".-

---oOo---

ANTECEDENTES SOBRE RENDIMIENTO GRASO DE LAS PULPAS DE PALTA

La literatura da también algunos valores de rendimiento graso, obtenidos en la casi totalidad de los casos por extracción de las pulpas, desecadas o no, con solventes principalmente éter de petróleo y éter etílico. Así Jamieson (8) indica un rendimiento para paltas americanas de alrededor del 20 %; Pozzi-Ascot (9) para pulpa de "Lanus Persea" 10 %; W. Abro y M. Jaffa (10) para frutos subtropicales 20 %; M. Jaffa y Mac Kay (11) indican en 22 variedades de paltas diferentes variaciones entre el 22 % y el 32 %; J. Stoneback y R. Calvert (12) para la variedad "Colins" de Guatemala un rendimiento de 25 %; N. Valdivia (3) para paltas peruanas 13 a 22 %; F. Asenjo y J. Goyco (6) indican bajos rendimientos para la variedad "Puerto Rican" entre 6 y 10 %; R. Descartes de Paula (13) para paltas brasileñas entre el 10 y 27 %. Una información privada del Instituto Nacional de Oleos del Ministerio de Agricultura de Río de Janeiro da rendimientos del 14 al 20 % y el observado para el aceite cuyo estudio aquí se presenta, fué del 17 %.-

---oOo---

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Aparte de la determinación de constantes físicas y químicas ya mencionadas, se ha efectuado la determinación de la composición química en ácidos grasos. Con este fin se han aplicado las técnicas descritas por Hilditch (14), consistentes en la saponificación de aproximadamente 200 g. de aceite, seguida del aislamiento de la mayor parte del material insaponificable, y separación de los ácidos totales. Estos últimos fueron separados en los ácidos "sólidos" y "líquidos" para lo cual se aplicó el macro procedimiento de Twitchell (15) modificado por Hilditch (loc.cit) y basado en la mayor solubilidad de las sales de plomo de los ácidos no saturados en etanol de 95°. Estas fracciones fueron separadamente esterificadas con metanol obteniéndose así los ésteres metálicos "sólidos" y "líquidos", llenando como precaución en esta fase del análisis la observación de altos rendimientos de esterificación. Los ésteres metálicos "sólidos" y "líquidos" fueron sometidos a una destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5 mm., en una columna H.E.T.P. cuyas características han sido descritas por Longenecker (16), cuyo poder separador es de aproximadamente 10 platos teóricos, determinado por el método gráfico de Mc Cabe y Thiele. Como puede verse en la parte experimental, sobre la base del peso e índices de iodo y saponificación de cada fracción, fué posible calcular la composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos", con lo cual se obtuvo la composición del aceite en ácidos grasos. El siguiente cuadro resume los valores obtenidos que han sido expresados en ácidos % de aceite, % de ácidos totales, % de ácidos "sólidos" y % de ácidos "líquidos".-

COMPOSICIÓN QUÍMICA EN ÁCIDOS GRASOS

CUADRO IV

Ácidos		% Aceite	% Ácidos totales.	% Ácidos "Sólidos"	% Ácidos "Líquidos"
Saturados.	C ₁₂	0,8	0,8	---	1,02
	C ₁₄	3,7	3,9	3,13	4,11
	C ₁₆	21,5	22,8	38,85	6,46
	C ₁₈	0,9	1,0	5,10	---
No saturados.	Oleico	45,5	48,1	2,92	59,29
	Linoleico	21,4	22,7	---	28,21
	Eicosenoico	0,7	0,7	---	0,91

Como ácido eicosenoico se ha expresado una pequeña cantidad de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono, lo cual no significa que un tal ácido haya sido caracterizado si no que es solo una forma de expresión. No ha sido posible comprobar la presencia de ni siquiera trazas de ácido linolénico pero en cambio pudieron ser caracterizados como derivado bromado el ácido linoleico y como dihidroxiderivado el ácido oleico. En el presente análisis se indica un contenido de 0,8 % de ácido láurico, componente que no ha sido señalado por otros analistas; sin embargo, tenemos la convicción de que su presencia es casi segura aun teniendo en cuenta que en el cálculo de composición de las fracciones donde se acumula el éster metílico de este ácido, puede cometerse un error,

derivado de la no consideración de la presencia del ácido palmitoleico como componente menor de aceites vegetales, como han señalado Hilditch y Jaspersen (18).-

En consecuencia debemos considerar que los componentes ácidos mayores del aceite de pulpa de palta estudiado son el oleico, linoleico y palmítico, ya que figuran en proporciones superiores al 10% de los ácidos totales, cabe señalar que en los análisis de otros aceites de palta registrados en la literatura se anotan contenidos en ácido palmítico inferiores al 10 % (5) como así mismo de linoleico (6).-

-----oOo-----

CONSIDERACIONES REFERENTES A LA DIFERENCIACION CON ACEITES DE OLIVA

Ha sido señalado que las constantes fisicoquímicas y valores de composición de ácidos grasos de los aceites de palta, son muy semejantes a los de los aceites de oliva. Los valores de constantes son en efecto concordantes para estos dos tipos de aceites de pulpas y no es posible una diferenciación en base a esas constantes. En cuanto a los valores de composición en ácidos grasos se observan diferencias apreciables en los contenidos en ácido oleico; el aceite de palta estudiado contiene muy poco ácido oleico y en cambio altos contenidos en ácidos linoleico y palmítico en relación a los contenidos en esos ácidos de aceites de oliva.-

Cattaneo, Kerman y Rosovsky (19) y (20) han estudiado los valores de índices de iodo de los insaponificables de aceites vegetales y grasas animales y demostraron que los aceites de oliva eran los que producían insaponificable de más alto índice de iodo y que también eran solo estos tipos de aceites los que producían una

mayor variación del índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción. El aceite de palta, de constantes físicas y químicas muy semejantes a las de los aceites de oliva contiene insaponificable de bajo índice de iodo siendo éste prácticamente independiente del grado de extracción, lo cual establece una marcada diferencia en relación a los aceites de oliva (ver parte experimental.).-

---oOo---

.PARTE EXPERIMENTAL.

1º.-Determinación de constantes físicas y químicas. Fueron determinadas siguiendo las técnicas de A.O.A.C. y de A.O.C.S. (21). Los valores obtenidos pueden verse en el cuadro I.-

2º.-Saponificación: 201,9 g. de aceite, 120 g. de HOK y 1 litro de etanol de 96º se hierven a reflujo sobre baño María durante 4 hs.-

3º.-Obtención del insaponificable. Con este objeto se hace uso de un extractor continuo cuyas características pueden verse en la obra de Milditch (loc.cit). La solución alcohólica de jabones e insaponificable obtenida en la operación anterior, se transfiere cuantitativamente al frasco extractor de 5 litros mediante 1 litro de etanol y 1,5 litros de agua; y se procede a la extracción del insaponificable con éter de petróleo (P.E.60-80º C). La operación se da por concluida después de 30 horas de extracción.-

Los líquidos etéreos reunidos, se lavan con solución de HOK al 10 % con el fin de librarlos de los jabones en solución y posteriormente con agua hasta que los líquidos de lavado sean neutros a la fenolftaleína. La solución etérea así depurada se trata con SO_4Na_2 , filtra, recupera el disolvente por destilación al baño María y seca hasta constancia de peso en estufa de vacío a 100º C. Se obtienen 1,9786 g. de insaponificable, lo que representa el 0,97 % del aceite.-

4º.-Obtención de los ácidos totales. La solución hidroalcohólica libre de insaponificable reunida con los líquidos acuosos alcalinos ricos en jabones, provenientes de la purificación del insapo-

nificable se concentra por destilación sobre baño María y en corriente de nitrógeno, hasta reducir su volumen a unos 2 litros. Los ácidos totales se libran añadiendo 200 ml. de SO_4H_2 (1:1) y posteriormente se extraen con éter etílico hasta agotamiento. Los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos de lavado; tratan con SO_4Na_2 , filtra, recupera el disolvente por destilación a baño María y seca en estufa de vacío a 100°C . hasta constancia de peso. Se obtuvieron 190,94 g. lo que representa el 94,55 % del aceite. A continuación pueden verse algunas características químicas de los ácidos totales:

Indice de iodo:	84,0
Peso molecular medio:	272,1
Indice de saponificación:	206,1

5°.-Separación de ácidos totales en "sólidos" y "líquidos". Con este fin se aplica la técnica de Twitchell (15) modificada por Milleditch (loc.cit), fundada en la mayor solubilidad de las sales de plomo de los ácidos no saturados en etanol de 96° .-

154,55 g. de ácidos totales se disuelven en 750 ml. de etanol de 96° ; por otra parte 105 g. de acetato neutro de plomo se disuelven en igual cantidad de etanol adicionado de 30 ml. de ácido acético glacial. Ambas soluciones se llevan a ebullición y la de acetato se vierte sobre la de ácidos grasos abandonando el conjunto durante 24 horas a temperatura ambiente. El líquido sobrenadante se separa del precipitado por decantación y éste se recristaliza en 1 litro de etanol adicionado de 10 ml. de ácido acético glacial, abandonando nuevamente la solución por 24 horas a temperatura normal, se filtra y lava el precipitado con pequeñas porciones de alcohol.-

Los líquidos alcohólicos reunidos que contienen a los ácidos no saturados se concentran por destilación al baño María y en corriente de nitrógeno hasta eliminación de la mayor parte del etanol; el residuo se toma por éter etílico y la solución obtenida se lava repetidamente con agua hasta eliminación total del etanol, sales de plomo y ácido acético. Es sabido que el ácido acético empleado en esta separación es suficiente de por sí para descomponer las sales de plomo de los ácidos no saturados, los que entonces están ya en libertad. La solución etérea de ácidos "líquidos" así obtenida se trata con SO_4Na_2 , filtra, recupera el éter por destilación a baño María y seca a 100°C . en estufa de vacío. Se obtuvieron 123,99 g. de ácidos "líquidos".-

El precipitado de sales de plomo de ácidos "sólidos" se pasa a un vaso de precipitados donde se añade un exceso de HCl (1:1) calentando a baño María hasta obtención de una capa superior límpida de ácidos fundidos. Por enfriamiento esta capa solidifica, se la extrae y disuelve en éter etílico, habiendo empleado el éter previamente en el lavado del precipitado de cloruro de plomo y en la extracción de la solución acuosa.

La solución etérea se lava repetidamente con agua hasta eliminación de la acidez mineral, trata con SO_4Na_2 , filtra, recupera el solvente por destilación y seca a 100°C . en estufa de vacío. Se obtuvieron 30,56 g. de ácidos "sólidos".-

El siguiente cuadro resume los rendimientos en estas dos fracciones, expresados en % de aceite y en % de ácidos totales y algunas características químicas de los mismos.

.CUADRO VII

Acidos	% de aceite	% de acidos totales	Indice de iodo	Indice de sap.	Peso molec. medio.
"Sólidos"	18,69	19,77	2,3	218,0	257,3
"Líquidos"	75,86	80,23	103,5	203,3	275,9

6°.- Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos". En operaciones separadas, se esterifican los ácidos "sólidos" y "líquidos", empleando en cada caso una cantidad de metanol igual a 4 veces el peso de los ácidos y añadiendo como catalizador el 1% de SO_4H_2 concentrado (en peso) con respecto al metanol empleado. La esterificación se logra por ebullición a reflujo durante 4 horas sobre baño María, seguida de destilación de la mayor parte del metanol. Los residuos se toman por éter etílico y las soluciones etéreas se lavan repetidamente con agua hasta eliminación total del metanol y acidez mineral. Las pequeñas cantidades de ácidos no esterificados se eliminan por agitación con solución acuosa de CO_3K_2 al 0,5%. Finalmente se vuelve a lavar con agua, trata con SO_4Na_2 , recupera el éter por destilación y seca a 100°C . en estufa de vacío. En el siguiente cuadro se dan los rendimientos de esterificación y características químicas de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".-

.CUADRO VIII

Esteres	Acidos esterif (g)	Esteres obtenidos (g)	Rendimiento %	I.I.	P.M.M.	I.S
"Sólidos"	26,29	27,28	98,1	2,6	271,1	271,1
"Líquidos"	91,41	95,20	99,1	99,9	289,8	193,5

7º.-Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

Estas operaciones se cumplen en vacío de aproximadamente 0,5 mm. de mercurio, empleando una columna H.E.T.P., construida según las indicaciones de Longenecker (16). Como material de relleno se emplean hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm. de diámetro y la altura de este relleno en la columna es de 60 cm. La eficacia de la columna medida con el método gráfico de Mc.Cabe y Thiele (17) es de aproximadamente 10 platos teóricos. La duración de estas destilaciones varía entre las 4 y las 8 horas y se conducen con las precauciones necesarias para observar un máximo efecto separador lo cual se logra con un máximo fraccionamiento en cabeza. Como residuo de las destilaciones se computa todo el material extraído con éter etílico por lavado de la columna, sistema de fraccionamiento y balón.-

Sobre cada fracción se determinan los pesos, índices de iodo (I.I) y saponificación (I.S), y con estos últimos se calculan los pesos moleculares medios (P.M.M.).-

El residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos" contiene todo el insaponificable que no fué extraído al comienzo del análisis, y el peso molecular medio de este residuo que fué obtenido por determinación directa, resulta por esa razón elevado. Debido a ello se determina insaponificable sobre este residuo (ver más adelante), corrigiendo el valor del peso molecular medio obtenido directamente.-

Los siguientes cuadros muestran las marchas de ambas destilaciones, las composiciones en ésteres metílicos de cada fracción (en contrados por cálculo); las composiciones en ésteres metílicos de los ésteres "sólidos" y "líquidos" y las composiciones en ácidos

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

En la parte inferior de cada cuadro se expresan los ácidos por ciento de aceite que forman parte de los ácidos "sólidos" y "líquidos", que fueron calculados teniendo en cuenta las composiciones de los ácidos "sólidos" y "líquidos" encontradas y los porcentajes de ácidos "sólidos" y "líquidos" en aceite.-

-----oOo-----

Fracción	Peso (g)	Temperaturas °C			I.I	I.S	P.M.M	Oleato de metilo	Esteres de ácidos saturados		
		Baño	Medio	Cabeza					C14	C16	C18
1	2,05	210-223	171-174	127-145	1,0	208,6	268,9	0,02	0,12	1,91	--
2	2,97	223-227	174-181	145-150	0,5	208,1	269,6	↑	↑	↑	↑
3	3,93	227-233	181-181	150-151	0,3	208,1	269,6	↑	↑	↑	↑
4	4,54	233-235	181-185	151-151	0,5	207,8	270,0	0,09	0,59	17,93	--
5	4,17	235-238	185-186	151-154	0,5	208,1	269,6	↓	↓	↓	↓
6	3,00	238-242	188-200	154-154	0,4	208,1	269,6	↓	↓	↓	↓
7	1,94	242-248	200-240	154- ↓	3,1	207,5	270,4	0,07	0,06	1,81	
8	1,81	---	---	---	25,2	188,7	297,3	0,53	---	0,04	1,24
Total 24,41											
Fracciónes % de ésteres metílicos "sólidos"											
Fracciónes % ácidos "sólidos"											
Fracciónes % aceite											

CUADRO IX DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS "SOLIDOS"

Caudal m ³ /h	Peso	Temperatura °C			Índice de iodo	Índice de saponifi- cación.	Peso molecu- lar med	Esteres de ácidos saturados				Esteres de ácidos no saturados			Insatur. nitro.
		Baño	Alta	Cabeza				C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	Oleico	Linoleico	ácido oleico		
1	1,66	212-216	176-180	105-137	68,9	218,0	257,3	0,59	0,11	-----	0,59	0,37	-----	-----	
2	1,52	215-222	180-187	107-148	67,3	210,3	236,8	0,20	0,90	-----	0,37	0,55	-----	-----	
3	2,57	222-232	187-195	143-146	60,4	209,4	267,9	-----	1,17	0,10	0,80	0,50	-----	-----	
4	3,54	232-234	195-208	146-157	68,5	203,8	275,2	-----	0,98	0,52	1,25	0,79	-----	-----	
5	5,07	234-241	208-216	157-162	105,7	191,7	292,7	-----	-----	1,05	0,21	5,27	-----	-----	
6	12,00	241-247	215-221	152-164	105,5	191,0	253,7	-----	-----	0,93	7,42	3,50	-----	-----	
7	12,14	247-250	221-221	154-164	104,9	190,7	294,2	-----	-----	0,76	7,55	3,43	-----	-----	
8	12,01	250-252	221-221	164-164	104,9	190,5	294,5	-----	-----	0,62	5,12	3,27	-----	-----	
9	12,83	252-252	221-226	164-164	105,9	190,5	294,5	-----	-----	0,65	8,54	3,63	-----	-----	
10	4,23	252-256	223-246	164-164	106,6	190,7	294,1	-----	-----	0,25	2,70	1,27	-----	-----	
11-12	3,29	-----	-----	-----	105,0	172,3 ⁸	325,5 ⁸	-----	-----	-----	1,63	0,74	0,68	0,24	
Tot. 76,36					0,79	3,16	4,54	45,02	21,47	0,68	0,24				
Esteres de ácidos "líquidos"					1,03	4,14	6,47	59,04	28,10	0,90	0,32				
ácidos de ácidos "líquidos"					1,02	4,11	5,46	59,29	28,21	0,91	-----				
ácidos de aceite					0,77	3,12	4,90	44,98	21,40	0,69	-----				

Corregidos por insaponificable, I. = 185,8; P. = 301,9

CUADRO X. - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS "LIQUIDOS"

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

a) Parte no saturada. En todas las fracciones se calcula la parte no saturada como oleato de metilo (x), aplicando la expresión:

$$85,7 \cdot x = W \cdot I_w$$

en la que:

W = peso de la fracción

I_w = índice de iodo de la fracción

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

b) Parte saturada. La cantidad (y) de ésteres saturados está dada por las diferencias (W-x). El índice de saponificación (S_y) de los ésteres saturados se calcula con la expresión:

$$W \cdot S_w = 189,2 \cdot x + y \cdot S_y$$

en la que:

189,2 = índice de saponificación del oleato de metilo.

El peso molecular medio (M_y) de los ésteres saturados se calcula con la expresión:

$$M_y = \frac{56 \cdot 100}{S_y}$$

Los valores de y, S_y e M_y así calculados figuran en el siguiente cuadro

Fracción	y = W-x	S _y	M _y
1	2,03	208,8	268,6
2 a 6	18,52	208,2	269,4
7	1,87	208,2	269,4
8(R)	1,28	188,5	297,6

CUADRO V

De la observación de los valores de M_y se deduce que en las fracciones 1 a 7 debe calcularse miristato y palmitato de metilo a

los que corresponden pesos moleculares de 242,4 y 270,4; mientras que en el residuo se calcula palmitato y estearato de metilo, cuyos pesos moleculares son respectivamente 270,4 y 298,5.

La resolución de y en ésteres saturados se logra repartiéndolo entre los ésteres metílicos de dos ácidos z y p entre cuyos pesos moleculares Mz y Mp resulta comprendido el valor de My, resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} z + p = y \\ \frac{z}{Mz} + \frac{p}{Mp} = \frac{y}{My} \end{array} \right.$$

¡---oOo---

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

-Fracciones 1 a 4.

a) Parte no saturada.

Se supone en todas ellas la parte no saturada (x) formada por oleato y linoleato de metilo en la misma relación que en la fracción (5). A esta relación corresponde una proporción de 61,44 % de oleato y de 38,56 % de linoleato; un índice de iodo $I_x = 119,17$ y un índice de saponificación $S_x = 189,70$.

La cantidad de esta mezcla presente en cada una de las fracciones se determina con la expresión:

$$W.I_w = x.I_x$$

Los valores de x hallados se reparten en oleato y linoleato de metilo teniendo en cuenta la relación de estos componentes en la mezcla.-

b) Parte saturada.

Las cantidades (y) de ésteres saturados están dadas por las diferencias $y = w-x$. Para calcular la composición de las mismas, se determina primero el índice de saponificación de los ésteres saturados (S_y) con la expresión:

$$W.S_w = x.S_x + y.S_y$$

Los valores de S_y se transforman en peso molecular medio M_y con la expresión:

$$M_y = \frac{56.100}{S_y}$$

El siguiente cuadro resume los valores de x, y, S_y , & M_y para estas primeras fracciones:

.CUADRO VI

Fracción Nº	x	y = W-x	Sy	My
1	0,96	0,70	256,8	218,4
2	1,42	1,10	236,9	236,8
3	1,30	1,27	229,5	244,4
4	2,51	1,50	223,0	251,5

Los valores de My indican que en las fracciones 1 y 2 debe calcularse laurato y miristato de metilo, mientras que en las 3 y 4 miristato y palmitato. La resolución en estos componentes se hace del mismo modo al señalado en las fracciones de destilación de los ésteres "sólidos".

-Fracciones 5 a 10.

En todas ellas resulta evidente la presencia de oleato y linoleato de metilo ya que los índices de iodo son intermedios entre los que corresponden a estos ésteres puros. Los pesos moleculares medios de estas fracciones son inferiores en general al que corresponde al linoleato de metilo (294,4), y teniendo en cuenta la inexistencia de linolenato de metilo, la disminución del peso molecular medio solo puede ser atribuida a la presencia en estas fracciones de pequeñas cantidades de palmitato de metilo. Las resoluciones de composición en oleato (x), linoleato (y) y palmitato de metilo (z) se logran resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{aligned}
 x + y + z &= W \\
 189,2 \cdot x + 190,5 \cdot y + 207,4 \cdot z &= W \cdot S_w \\
 85,7 \cdot x + 172,5 \cdot y &= W \cdot I_w
 \end{aligned}$$

donde:

W, S_w é I_w, son el peso, índice de saponificación e ín-

dice de iodo de cada fracción.-

-Fracción 11. (Residuo).

El peso molecular medio del residuo obtenido por determinación directa es 325,5 (I.S. 172,3). Experimentalmente (ver más adelante) se establece que en el total de residuo (3,29 g) hay 0,24 g. de material insaponificable. El peso molecular medio corregido por la presencia de este insaponificable, resulta ser 301,9 (I.S. 185,8). Este valor (301,9) indica que el residuo está formado principalmente por ésteres no saturados en C18 (oleato y linoleato de metilo según se deduce del valor del índice de iodo) y una pequeña cantidad de ésteres no saturados con más de 18 átomos de carbono, en apariencia monoetilénicos, que hemos calculado como eicosenoato de metilo (C20 monoetilénico). La resolución de composición del residuo en oleato (x), linoleato (y) y eicosenoato de metilo (z), se logra resolviendo el sistema:

$$\begin{aligned}x + y + z &= W - 0,24 \\189,2.x + 190,5.y + 172,6.z &= 185,8.(W-0,24) \\85,7.x + 172,5.y + 78,3.z &= 105,0.(W-0,24)\end{aligned}$$

donde W es el peso del residuo; 0,24 es la cantidad total de insaponificable en el residuo; 185,8 el índice de saponificación del residuo corregido por la presencia de insaponificable y 105,0 el índice de iodo del residuo.-

8º.-Insaponificable en el residuo de destilación de los ésteres "líquidos". Se investiga sobre el líquido resultante de la determinación del índice de saponificación del residuo, el cual fué realizado sobre 2,0816 g. del mismo. Este líquido se transfiere cuantitativamente a una ampolla de decantación mediante el agregado de 40 ml. de agua se alcaliniza con solución de HOK concentrado y extrae al insaponificable efectuando cuatro extracciones con eter etílico y empleando 50 ml. de éter por vez. Los líquidos etéreos reunidos se lavan con solución acuosa de HOK al 10 % hasta eliminación de jabones y finalmente con agua hasta eliminación total del álcali. El líquido etéreo así depurado se filtra, recupera el solvente por destilación y seca hasta constancia de peso en estufa de vacío a 100º C. Se obtienen 0,1508 g. de insaponificable, lo que representa 0,24 g. de el total del residuo. Como ya ha sido dicho esta determinación tiene por objeto corregir el peso molecular medio del residuo.-

9º.-Sobre el índice de iodo del insaponificable. Como ya ha sido explicado, estas determinaciones tienen por objeto no solo conocer el índice de iodo del insaponificable total, sino también establecer la variación del índice de iodo en función del grado de extracción del mismo. Con este fin, hemos aplicado a este caso y estrictamente la técnica establecida por Cattaneo-Karman y Rosovsky (19)(20). El siguiente cuadro muestra los valores obtenidos en estas determinaciones.

La cantidad de aceite empleado fué de 21,921 g.

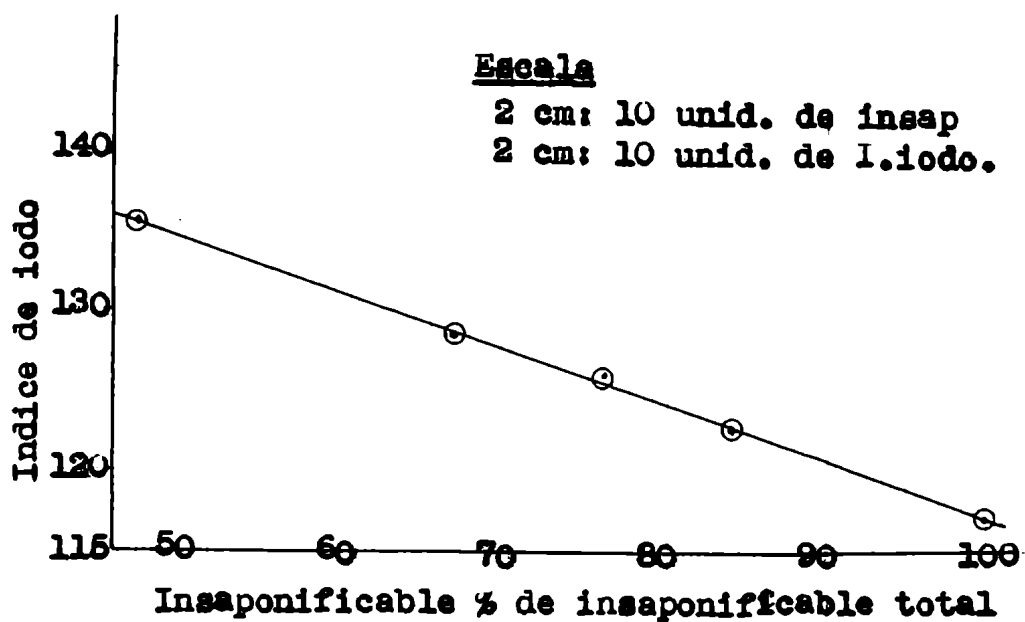
.CUADRO XI.

Extracción Nº	Insaponi- ficable ex- traído en g	Insap. extr. hasta cada extracción % de aceite	I. de iodo del insap. de cada ex- tracción.	Insap. hasta cada extracc. en % de in- sap. total.	I. de iodo del total hasta cada extracción
1	0,1016	0,46	135,3	46,2	135,3
2	0,0446	0,66	113,3	66,4	128,5
3	0,0210	0,76	109,2	75,9	126,1
4	0,0176	0,84	92,4	83,9	122,9
5a8	0,0353	1,00	85,6	100,0	116,9

Los valores de las dos últimas columnas han sido representados gráficamente, pudiéndose apreciar así que el índice de iodo del insaponificable total es bajo en relación a los que proporcionan los aceites de oliva y anotándose también como diferencia fundamental con éstos, que la variación del índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción es muy pequeña y por lo tanto fácilmente distinguible de la que corresponde a los aceites de oliva.-

Los índices de iodo en insaponificables fueron determinados con la micro técnica de Rosemund Kuhnhen (22) que emplea sulfato de bromo piridina en ácido acético glacial como agente halogenante y descrita especialmente para ser usada en presencia de materiales no grasos (esteroles).-

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



10°.-Índice de peróxidos del aceite. Se determina como un control, previo al análisis de composición, para juzgar el grado de oxidación del aceite. La técnica es la semi micro de Riemenschneider, Turer y Speck (23).

0,1922 g. de aceite se disuelven en 20 ml. de una mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (3:2 en volumen), se añade 1 ml. de solución saturada de IK exenta de iodo libre, agita suavemente y estaciona exactamente durante un minuto en la obscuridad. Se añaden entonces 100 ml. de agua recientemente destilada y el iodo liberado se valora con solución 0,002 N de tiosulfato de sodio en presencia de 2 ml. de solución de almidón soluble al 1%. El resultado se expresa en milimoles de agrupación peróxido (-O-O-) por Kg. de aceite. Se emplearon 4,8 cc. de la solución de tiosulfato equivalentes a 24,9 milimoles de agrupación peróxido por Kg. de aceite.-

11°.-Reconocimiento de los ácidos no saturados. Aproximadamente 4 g. de los ácidos provenientes de las fracciones 5 a 8 de la destilación de los ésteres "líquidos", se disuelven en 30 ml. de acetona anhidra, neutralizan con HONH_4 y añaden agitando, 1,5 g. de ClLi disueltos en 4 ml. de agua. Se observa la formación de un precipitado que está formado principalmente por la sal de litio de los ácidos monoetilénicos. Este insoluble se separa por filtración y se lo lava con pequeñas porciones de acetona.-

Insoluble. Se descompone con ClH (1:1) y los ácidos liberados se extraen por éter etílico, secándoselos en estufa de vacío a 100° C. Sobre el producto así obtenido, se reconoce al ácido oleico por transformación en ácido 9-10 dihidroxiesteárico, para lo cual

se aplica la técnica Robinson y Robinson, modificada por Lapworth y Mottram (24), fundada en que por oxidación con permanganato de potasio en medio alcalino y a temperatura inferior a 10° C. la oxidación no avanza más allá de la producción del dihidroxiderivado. 1 g. del material obtenido se disuelve en 100 ml. de agua y 10 ml. de solución acuosa de KOK al 10 %. Se añaden 800 ml. de agua, enfría a 5° C. por agregado de trozos de hielo y agregan 80 ml. de solución de MnO₄K al 1 %. Después de 5 minutos se añade un exceso de bisulfito de sodio y 30 ml. de HCl concentrado. Los ácidos precipitan, se separan por filtración, lavan con éter de petróleo y recristalizan en alcohol. Después de tres recristalizaciones se obtiene un producto que funde a 132° C. que coincide con el del ácido 9-10 dihidroxiesteárico. Un punto de fusión mezcla con ácido 9-10 dihidroxiesteárico -obtenido a partir de ácido oleico- no produce depresión.-

Solución acetónica. Sobre baño María se elimina la acetona y el residuo se descompone con ClH (1:1). Los ácidos liberados se extraen con éter etílico y secan a 100° C. en estufa de vacío. El total obtenido se disuelve en aproximadamente 40 ml. de éter etílico anhidro, enfría a 0° C. con hielo y sal y añade un exceso de bromo. No se observa al cabo de 1 hora la formación de ningún insoluble con lo cual queda probada la ausencia de ácidos con más de dos dobles ligaduras (ausencia de ácido linolénico). El líquido etéreo se pasa a una ampolla donde se agita con solución acuosa de bisulfito de sodio, para destruir el exceso de bromo. La capa etérea así decolorada, se lava repetidamente con agua evaporando finalmente el éter sobre baño María. El residuo se toma por éter de petróleo y se enfría a 0° C., observándose la formación de un in-

soluble blanco que separado por filtración y lavado con éter de petróleo, funde a 112-113° C. El punto de fusión del ácido 9-10-12-13 tetrabromoesteárico es de 114-115° C., con lo cual se ha por caracterizado al ácido linoléico.

12.-Sobre los valores de reconstrucción. Teniendo en cuenta las composiciones halladas para los ácidos "sólidos" y "líquidos"; para los ácidos totales y para el aceite, hemos calculado los índices de iodo y saponificación de los mismos, comparando los resultados así hallados con los obtenidos por determinación directa. El siguiente cuadro resume esos cálculos y determinaciones.-

.CUADRO XIII.

	Indice de iodo		Indice de saponificación	
	Calculado.	Determinado	Calculado.	Determinado
ácidos "sólidos"	2,6	2,3	217,9	218,0
ácidos "Líquidos"	105,0	103,8	203,0	203,3
Esteres "Sólidos"	2,5	2,6	206,6	206,9
Esteres "Líquidos"	100,1	99,9	192,5	193,5
ácidos Totales	84,8	84,0	205,9	206,1
Aceite	81,2	80,7	194,7	193,1

Las diferencias observadas son pequeñas y justificables pues se consideran dentro de los límites aceptables para este tipo de determinaciones

CONCLUSIONES

- 1º. Se proporciona una nueva contribución al estudio de constantes y composición química de aceites de pulpa de palta.-
- 2º. Los frutos de "Persea Gratissima" variedad Guatemala, cosechados en la región de San Pablo (Brasil), contienen 17 % de aceite extraído con éter etílico de las pulpas de los mismos.-
- 3º. Se han determinado las principales constantes físicas y químicas del aceite, comprobándose que al igual que en otros aceites de palta registrados en la literatura, los valores de esas constantes son muy semejantes a los de los aceites de oliva.-
- 4º. Por destilación en vacío de los ésteres métflicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición química del aceite en ácidos grasos que resultó ser la siguiente, expresada en ácidos % de ácidos totales:

Láurico	0,8
Mirístico	3,9
Palmítico	22,8
Estearico	1,0
Oleico	48,1
Linoleico	22,7
Eicosenoico	0,7
	<hr/>
	100,0

Corresponde considerar como "componentes mayores" los ácidos palmítico, oleico y linoleico.-

- 5º. El aceite de palta estudiado no contiene ácidos no satura-

dos con más de dos dobles ligaduras. El ácido oleico fué reconocido por su transformación en ácido 9 - 10 dihidroxiesteárico y el linoleico por transformación en ácido 9-10-12-13 tetrabromoesteárico, caracterizados por su temperatura de fusión.-

6º. Se ha probado la existencia de una muy pequeña cantidad de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono, que hemos expresado como ácido eicosenoico (C 20 monoetilénico).-

7º. El aceite de palta estudiado contiene muy poco ácido oleico en relación a los contenidos en ese ácido de aceites de oliva; en cambio es más rico en ácidos linoleico y palmítico.-

8º. El insaponificable del aceite estudiado tiene un índice de iodo muy bajo con respecto los que corresponden a insaponificables de aceites de oliva. La variación del índice de iodo del insaponificable del aceite de palta en función del grado de extracción es insignificante si se la compara con los que corresponden a aceites de oliva.-

FOFA
BIBLIOGRAFIA

- (1) W. Abro - Ann. Rept. Cal. Avocado Assoc. 92 (1917). Exp. Sta Sta. Rec., 40 - 803.-
- (2) L. Malowan - Swifensieder Mtg. 64 - 908 (1937).-
- (3) C. Núñez Valdivia - Bol. Soc. Quím. Perú. 5 - 207 (1939)
- (4) C. Manotoc P. Valenzuela. Rev. Filipina Med. 32 - 215 (1941)
- (5) G. Jamieson W. Baughman R. Hann. Oil and Fat, Ind 5 - 202 (1928)
- (6) C. Asenjo A. Goyco. Oil and Fat. 19 - 129 (1942).-
- (7) M. Covello M. Rosano. Atti IV. Congr. naz. Chim. Pura Appl. 702 (1933)
- (8) J. S. Jamieson. Chem. News. 102 - 61 (1910).-
- (9) Pozzi - Ascot. Bull. Soc. Chim. 13 - 400 (1912).-
- (10) W. Abro M. Jaffa. Ann. Rpt. Cal. Avocado Assoc., 85 (1917).-
Expt. Sta. Rec. 40 - 763.
- (11) M. Jaffa MacKay. Calif. Sta. Rpt. 109 (1922).
Expt. Sta. Rec. 48 - 606.
- (12) J. Stoneback R. Calvert. Am. J. Pharm. 95 - 598 (1923) .-
- (13) R. Descartes de Paula. Rev. Alimentar (Río Janeiro) 3 - 59 (1939)
- (14) T. Hilditch. "The Chemical Constitution of Natural Fats"
Londres 1941.-
- (15) Twitchell. J. Ind. Eng. Chem. 13 - 806 (1921).-
- (16) Longenecker. J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 (1937).-
- (17) McCabe y Thiele. Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1925).-
- (18) Hilditch y Jasperton. J. of the Soc. Chem. Ind. 57 -84 T (1938)
- (19) Cattaneo, Karman y Rosovsky. An. de la Asoc. Quím. Arg. 33 - 85 (1945).-
- (20) Rosovsky. Tesis. Fac. C. E. Fís. y Nat. (1944).-
- (21) American Oil Chemist Society

POPE

- (22) Rosenmund-Kühnemann. J. Nahr. u. Genussn., 46 - 154 (1923)
(23) Riemenschneider, Turer y Speck. Oil and Soap. 21 - 161 (1944)
(23) Robinson y Robinson. J. Chem. Soc. 127 -1629 (1925)

---oOo---


Ricardo Julio Podestá.