

Tesis de Posgrado

Fraccionamiento de aceites vegetales

Milán, Carolina del Carmen

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:

Milán, Carolina del Carmen. (1947). Fraccionamiento de aceites vegetales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0486_Milan.pdf

Cita tipo Chicago:

Milán, Carolina del Carmen. "Fraccionamiento de aceites vegetales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0486_Milan.pdf

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

"FRACCIONAMIENTO DE ACEITES VEGETALES"

Tesis 486

Trabajo de Tesis presentado por
Carolina del Carmen Milán
para optar al título de Doctor en Química

- 1947 -

Dejo expresado mi agradecimiento al
Dr. Ventura Torera por haberme sugerido
el tema objeto de este trabajo, así como
por sus valiosas indicaciones.

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

Recientemente han sido estudiadas algunas nuevas técnicas, para la separación de las diferentes fracciones componentes de aceites y grasas. Algunos de estos métodos, están aún en su fase experimental y requieren ser estudiados con más detalle, en varios de sus aspectos.

Bailey en su reciente obra (1) al referirse a este problema se expresa del modo siguiente:

"Aunque los métodos de fraccionamiento, empleados en"
"la actualidad, son en su mayoría los mismos que han"
"estado en uso durante muchos años, se han propues-"
"to últimamente algunas técnicas. Todo hace esperar"
"que el fraccionamiento adquirirá en el futuro una"
"importancia creciente."

La separación de las diversas fracciones de los lípidos se efectúa con diferentes propósitos: en ciertos casos se emplea para lograr la eliminación de algunas porciones, que desmerecen la calidad del producto total, ya sea por su olor desagradable o por otras causas; a veces se trata de aumentar la estabilidad de algunas grasas, o bien de mejorar la calidad de otras, para emplearlas en determinados usos.

En otras ocasiones se trata de separar los diferentes ácidos grasos que componen un glicérido mixto, para emplearlos individualmente en usos específicos.

Las técnicas más comunes adoptadas para este tipo de fraccionamiento son por lo general las siguientes: (2)

a) Fraccionamiento por cristalización fraccionada

- 1) Cristalización de grasas animales por presión y estacionamiento en tanques a 32° C., con posterior separación a presión, por medio de telas.
- 2) Cristalización fraccionada por reposo y enfriamiento ("Winterización").
- 3) Cristalización por enfriamiento, previa dilución con solventes.
- 4) Hidrólisis previa de lípidos por acción enzimática, o por el reactivo de Twitchell y separación de ácidos grasos por simple diferencia de estado físico.

b) Fraccionamiento por extracción líquido-líquido

- 1) Empleo de un disolvente selectivo
- 2) Uso de varios disolventes selectivos

c) Fraccionamiento por destilación

- 1) Destilación fraccionada
- 2) Destilación molecular

Si bien en la literatura técnica existen diversas citas (3) (4) (5) referentes al fraccionamiento de ciertos aceites como los de algodón y soya, no se indican referencias concretas con respecto al aceite de lino, especialmente en lo que se refiere a los resultados de su tratamiento por el método de extracción "líquido-líquido".

El presente trabajo, tiene por objeto iniciar un estudio sobre el fraccionamiento de aceites, empleando a ese efecto un producto nacional, como el aceite de lino, y utilizando también aceite de soya en las mismas condiciones, con el fin de efectuar comparaciones con los resultados obtenidos por otros autores.

Los detalles de las técnicas empleadas, se indican en el capítulo: "PARTE EXPERIMENTAL".

ACEITE DE LINO

IMPORTANCIA INDUSTRIAL

La industria del aceite de lino ha adquirido en nuestro país una importancia creciente.

El cuadro que transcribimos a continuación tomado de una publicación del Dr. C.A. Tognoni, (6) dá una idea del incremento alcanzado por esa industria en el país, durante los últimos veinte años.

CUADRO N° 1

| AÑO | Semilla empleada en Ton. | Aceite obtenido en Ton. | Rendimiento % | Torta en Ton. | ACEITE DE LINO | | Precio del aceite de lino |
|------|--------------------------|-------------------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| | | | | | Export. en Ton. | Import. en Ton. | |
| 1923 | 21.059 | 5.710 | 27.0 | 15.210 | | 251 | 0.4809 |
| 1924 | 20.287 | 5.288 | 26.0 | 14.905 | 503 | 333 | 0.50 |
| 1925 | 12.306 | 3.360 | 27.0 | 8.918 | 228 | 460 | 0.505 |
| 1926 | 13.618 | 3.714 | 27.0 | 9.664 | 177 | 324 | 0.359 |
| 1927 | 12.152 | 3.454 | 28.0 | 8.575 | 108 | 266 | 0.411 |
| 1928 | 16.276 | 5.010 | 31.0 | 11.150 | 58 | 296 | 0.3477 |
| 1929 | 13.482 | 3.896 | 29.00 | 9.339 | 29 | 338 | 0.36 |
| 1930 | 16.682 | 4.600 | 28.0 | 11.909 | 16 | 293 | 0.384 |
| 1931 | 17.351 | 4.923 | 28.0 | 12.800 | 16 | 221 | 0.470 |
| 1932 | 16.210 | 4.560 | 28.0 | 11.473 | 18 | 131 | 0.4255 |
| 1933 | 14.590 | 4.215 | 29.0 | 9.779 | 22 | 117 | 0.457 |
| 1934 | 15.137 | 4.481 | 30.0 | 10.490 | 33 | 137 | 0.529 |
| 1935 | 16.179 | 4.740 | 29.3 | 11.165 | 33 | 134 | 0.574 |
| 1936 | 18.212 | 5.264 | 28.9 | 12.492 | 36 | 123 | 0.585 |
| 1937 | 16.498 | 5.264 | 28.9 | 10.999 | 49 | 135 | 0.505 |
| 1938 | 19.945 | 4.980 | 30.0 | 13.177 | 92 | 85 | 0.515 |
| 1939 | 23.376 | 5.979 | 30.2 | 11.535 | 1472 | 85 | 0.597 |
| 1940 | 36.160 | 7.284 | 31.0 | 13.652 | 5784 | 30 | 0.548 |
| 1941 | 70.959 | 11.788 | 33.0 | 28.804 | 9715 | 2 | 0.6095 |
| 1942 | 180.135 | 22.762 | 32.0 | 101.035 | 33524 | - | 0.717 |
| 1943 | - | 55.051 | 30.6 | - | 35221 | - | 0.8191 |

Se pone así de manifiesto, el porvenir reservado a la industria del aceite de lino, siempre que se procure mantener y aumentar la calidad y pureza de los productos, para tener así asegurados los mercados del exterior.

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE LINO

Jamieson en la primera edición de su libro (7) se expresaba en la siguiente forma:

" Aunque se han realizado muchos intentos para determinar
" la composición del aceite de lino, es evidente que debido a las discrepancias halladas por los distintos investigadores, tiene que trabajarse más en ello".

En la literatura científica existen numerosas referencias sobre la constitución química del aceite de lino.

En la imposibilidad de citarlas todas, nos hemos limitado, solo a transcribir algunos datos tomados de autores de reconocida autoridad y experiencia en la materia.

Complica la comparación de los datos publicados por diferentes autores, el hecho de que en su mayoría no especifiquen el origen de las muestras que les sirvieron para su estudio.

FRIEND, J.C., en su libro (8) publicado en Londres en 1917, indica para un aceite de índice de todo 170 la siguiente composición:

| | | |
|----------------------------|---|------------|
| Materia insaponificable | | 10 |
| Acidos orgánicos saturados | | |
| Acido oleico | : | 5 |
| Acido linoleico | : | 59.1 |
| Acido linolénico | : | 21.3 |
| Radical glicerilo | : | <u>4.6</u> |
| | | 100.0 |

En la misma forma se encuentran los datos obtenidos por Fahrion (9) y que fueron publicados en 1903.

Estos pertenecen a un aceite de índice de iodo 182 y son los siguientes:

| | | |
|----------------------------|---|------------|
| Materia insaponificable | : | 0.8 |
| Acidos orgánicos saturados | : | 8 |
| Acido oleico | ¶ | 17.5 |
| Acido linoleico | : | 26 |
| Acido linolénico | : | 43,5 |
| Radical glicerilo | : | <u>4.2</u> |
| | | 100.0 |

DEAN H.K., en su obra (10) aparecida en 1938 en New York dá para aceites de lino, de diferentes orígenes, las composiciones siguientes:

////

CUADRO N° 2

| ORIGEN DE LA MUESTRA | CALCUTA | DUTCH | LA PLATA | LA PLATA | LA PLATA | LA PLATA | LA PLATA | LA PLATA |
|----------------------------|---------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Acido Oleico | 18.8 | 4.8 | 12.4 | 9.1 | 6.3 | 8 | 12.5 | 9.6 |
| Acido Linoleico | 23.2 | 62.3 | 26.6 | 36.4 | 39.3 | 46.7 | 34.1 | 42.6 |
| Acido Linolenico | 49.1 | 24.2 | 50.2 | 44.2 | 43.7 | 36.3 | 42.1 | 38.1 |
| Acido Estearico | - | - | - | - | - | - | - | 3.5 |
| Acido Palmítico | - | - | - | - | - | - | - | 5.4 |
| Acido Mirístico | - | - | - | - | - | - | - | 0.2 |
| Acidos orgánicos saturados | 8.9 | 8.7 | 10.8 | 10.3 | 10.7 | 9 | 11.3 | - |

LEA C.H. en su libro (11) publicado en New York en 1939 dá para el aceite de lino la siguiente composición:

| | |
|------------------|----------|
| Acido linoleico | 43 |
| Acido linolénico | 38 |
| Acido oleico | 10 |
| Acido palmítico | 5 |
| Acido mirístico | - |
| Acido araquídico | - |
| Acido esteárico | <u>4</u> |
| | 100 |

HILDITCH, T.P. en su obra (12) aparecida en 1941 en Inglaterra dá los siguientes datos:

| | |
|------------------|-------------|
| Acido mirístico | 0.2 |
| Acido palmítico | 5.4 |
| Acido esteárico | 3.5 |
| Acido araquídico | 0.6 |
| Acido oleico | 18.8 |
| Acido linoleico | 24.2 |
| Acido linolénico | <u>47.3</u> |
| | 100,0 |

JAMIESON Y ROSE (13) estudiaron en 1941, siete muestras de aceites de lino provenientes de especies conocidas, seleccionándolas entre las que mostraban grandes diferencias en el índice de iodo, con el objeto de investigar su relación con respecto a las cantidades y clases de ácidos presentes.

Los resultados obtenidos se resumen en el siguiente cuadro:

CUADRO N° 3

| Origen de la muestra | Bisón N° 1 N. Dak. | Bisón N° 2 N.Dak. | Bisón N° 3 N.Dak. | Bisón Texas | Punjab Texas | Punjab Calif. | Abissinio Calif. |
|----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------|---------------|------------------|
| Acido Oleico | 35 | 28.10 | 37.60 | 34.30 | 36.0 | 26.26 | 21.70 |
| Acido Linoleico | 21.65 | 23.10 | 4.56 | 6.12 | 3.20 | 3.54 | 5.34 |
| Acido Linolénico | 25.75 | 32.70 | 43.25 | 46.65 | 46.20 | 54.70 | 58.30 |
| Acido Palmítico | 6.29 | 5.49 | 5.93 | 4.38 | 3.84 | 4.98 | 6.87 |
| Acido Estéarico | 4.46 | 4 | 2.37 | 2.32 | 4.61 | 4.84 | 2.17 |
| Acido Araquídico | 0.86 | 0.20 | 0.50 | 0.28 | 0.22 | 0.29 | 0.28 |
| Acido Lignocérico | 0.36 | 0.21 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Indice de Iodo | 140.9 | 156.6 | 161.4 | 169.4 | 164.6 | 179.7 | 190.6 |
| Indice de SCN | 93.8 | 100.3 | 109.3 | 112.8 | 111.0 | 116.5 | 120.7 |
| Insaponificable % | 1.11 | 1.12 | 1.11 | 1.25 | 1.24 | 0.90 | 0.89 |

BULL, en su libro (14) editado en Estados Unidos en 1937 dá la siguiente composición:

| | |
|------------------|------|
| Acidos saturados | 12 % |
| Acido oleico | 5 |
| Acido linoleico | 48 |
| Acido linolénico | 34 |

BAILEY, A.E. en su reciente obra aparecida en New York en 1945 (15) reproduce los datos sobre composición de aceites de lino americanos, con diferentes índices de iodo, obtenidos por Painter, E. y NESBITT, L.L. (16).

CUADRO N° 4

| | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| INDICE DE IODO | 128.7 | 164.8 | 176.8 | 193.6 | 202.8 |
| ACIDO OLEICO | 40.5 | 26.4 | 25.3 | 15.6 | 14.2 |
| ACIDO LINOLEICO | 22.7 | 22.2 | 19.2 | 15.4 | 16.7 |
| ACIDO LINOLENICO | 20.5 | 39.6 | 46.5 | 58.7 | 61.8 |
| ACIDOS ORGANICOS SATURADOS | 16.3 | 11.8 | 8.9 | 10.3 | 7.3 |

Para facilitar la comparación de los datos citados, los hemos reunido en cuadro general, que permite apreciar en forma más cómoda, los cambios que presentan las diferentes muestras de aceite de lino en su composición química y el índice de iodo, según el lugar de origen de los mismos.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 28

Ancho: 73

Descripción: Cuadro n°5

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

Dado que algunos de los autores citados no indican la procedencia de las muestras estudiadas, cabe suponer que muchas de las diferencias que se observan pueden deberse a dicha causa, sin que esto quiera decir que no puedan ser atribuidas, a la diferencia en las condiciones o métodos de trabajo, usados por los mismos.

A continuación damos un cuadro reuniendo otros índices característicos del aceite de lino, según distintos autores.

CUADRO N° 6

| AUTORES | HILDITCH | FRIEND | JAMIESON | BAILEY | LEA |
|--------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|---------|
| INDICE DE IODO | 170-185 | 170-200 | 170-204 | 177-202.5 | 170-185 |
| INDICE DE SCN | -- | -- | 114-124,3 | -- | -- |
| INDICE DE HEXABROMO | -- | 23,86% 25,8 % | 45%-52% | -- | -- |
| INDICE DE SAPONIFICACION | 180-196 | 189-195 | 189-196 | 189-195 | -- |
| PESO ESPECIFICO 15°C | 0.932- 0.933 | 0.932- 0.936 | 0.927- 0.931 | 0.931- 0.936 | -- |
| INSAPONIFICABLE | 0.5-1.5 | -- | 0.5-1.6 | 1.5 | -- |
| ACIDEZ | 1-8 | -- | -- | 4 | -- |

HIDROLISIS PREVIA AL FRACCIONAMIENTO

En muchos de los procedimientos indicados en el esquema de la pág. 2 se requiere una hidrólisis previa del aceite, que puede efectuarse de diversas maneras (27).

- 1) Hidrólisis por acción de las bases
- 2) Saponificación con alcali a alta presión
- 3) Hidrólisis por acción de los ácidos
- 4) Desdoblamiento por acción del agua a presión
- 5) Hidrólisis por acción del reactivo de Twitchell
- 6) Desdoblamiento por acción de fermentos.

Dado que el aceite de lino, por el gran número de ligaduras múltiples que posee, está expuesto a polimerizarse por acción de temperaturas elevadas, se ha preferido el empleo del último de los métodos citados.

En algunas de nuestras experiencias, hemos empleado aceites de lino y soya puros sin hidrolizar, y en las restantes, mezclas de ácidos grasos obtenidos previa hidrólisis enzimática del aceite de lino.

A continuación, citamos algunos métodos para obtención de lipasa e hidrólisis de grasas, entre ellos el procedimiento industrial dado por Hilditch (12) con el cual se han obtenido buenos resultados.

Métodos de obtención de lipasa e hidrólisis de grasas

GIRAL J. (28) dá para la obtención de lipasa el método siguiente: se extrae de una mezcla de lipasa, amilasa y tripsina (fermentos del pancreas) por tratamiento del extracto acuoso del pancreas con alúmina, la cuál no actúa más que sobre la lipasa. Eluyendo el adsorbente con fosfato diamónico en medio glicérido diluido, se logra separar la lipasa casi pura.

Otro proceso de preparación de lipasa fué dado por Van Slyke y Cullen (29) a partir de semillas de soya. Una parte de harina de soya es extraída con cinco partes de agua, durante una hora y luego centrifugada. La capa sobrenadante es separada, agitándola con diez veces su volumen de acetona. El precipitado es centrifugado y luego secado en el vacío. Otros métodos para obtención de lipasa han sido detallados por S.A. Wakeman y Davison W. (30)

- a) Se hacen germinar las semillas de castor y cuando las radículas han crecido suficiente, el endosperma se muele en un mortero con cinco por ciento de Cl.Na. La solución se filtra y dializa. La enzima se precipita con exceso de alcohol, se lava y se seca.
- b) Las semillas de castor se maceran directamente en agua (5 grs. para 60 c.c.) a la que debe agregarse ácido acético al 2 % e hidrato de cloral al 1 %. Después de 24 horas, el 50 % de la grasa se hidroliza.
- c) Otro método consiste en moler las semillas en agua y después centrifugar y separar los residuos. La emulsión sobrenadante es encubada a 24° C. La espuma conteniendo la enzima se eleva en la superficie y se separa de la ca-

pa acuosa. Esta espuma se usa como fuente de lipasa y ejerce su acción frente a las grasas, en presencia de agua y una pequeña cantidad de sulfato de manganeso. La lipasa de ricino es una enzima insoluble y puede ser purificada mecánicamente por disolución de impurezas.

- d) Una solución activa de lipasa, puede ser obtenida por separación mediante centrifugación rápida, de una emulsión no ácida de aceite de castor, la enzima puede ser concentrada por adsorción con tierra de infusorios, secando la pasta en un desecador y extrayendo el aceite con disolvente orgánico.

Hilditch (12) da para obtención de lipasa e hidrólisis de grasas la siguiente técnica: Las semillas de castor son descorticadas cuidadosamente y molidas hasta obtenerse una harina fina, la cual es mezclada con la cantidad de agua necesaria para obtener una pasta espesa. Esta se centrifuga para separar las partículas de semilla de la emulsión acuosa. Esta última se deja un día o más a 23° C. durante el cual fermenta, formándose dos capas, la inferior acuosa y la superior semejante a una crema espesa, conteniendo la lipasa en suspensión.

La presencia de sulfato de calcio o manganeso, activan y estabilizan la preparación de enzima.

La fermentación se efectúa en cubas de madera, que tienen en su base un serpentín de cobre perforado, para la admisión de aire, usado como agitador. La operación debe efectuarse a 23° C, siendo esta la temperatura óptima para que actúe la enzima.

La grasa que va a ser hidrolizada se mezcla con más de la mitad de su peso de agua y alrededor de 7-10 % de la preparación de fermento.

Esta mezcla se somete a una agitación, para obtenerse una emulsión estable. Se deja en reposo hasta completa hidrólisis, (un día o más, según la actividad de la enzima) luego se agita con vapor de agua.

Por reposo se separan tres capas, la superior formada por los ácidos grasos, la inferior acuosa y la intermedia constituida por una emulsión. La capa de ácidos grasos se lava dos veces con vapor de agua.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

(1ª Parte)

El trabajo realizado consistió en tratar aceites de lino, con índices de iodo próximos a 180, mediante disolventes selectivos para separar las fracciones de alto índice de iodo de las de bajo índice de iodo.

También se efectuaron a título comparativo, extracciones por el método "líquido-líquido" con aceites de soya de índice de iodo próximos a 122.

Según Bailey,(17) la eficacia de la extracción "líquido-líquido" como medio de fraccionamiento de mezclas de grasas, se basa en los siguientes principios:

1) La afinidad de los solventes polares orgánicos por los ácidos grasos y sus ésteres, aumenta a medida que aumenta la no saturación de los ácidos.

2) La afinidad de los solventes no polares por esas sustancias no varía grandemente con el grado de saturación de los mismos.

Para la realización de este trabajo se ha seguido la técnica que se detalla a continuación:

TECNICA

(1) Se toman 100 ml. de aceite, al que se agregan 200 c.c. de un disolvente selectivo tal como furfural, agitando enérgicamente a frecuentes intervalos durante una hora, manteniéndose la temperatura entre 51° C. y 57° C.

(2) Por reposo se separan dos capas: L_1 y F_1 . La primera está constituida por el aceite al que se le extrajeron los glicéridos de alto índice de iodo, los cuales están por lo tanto contenidos en el furfural que constituye la segunda capa (F_1).

(3) El aceite de la fracción L_1 se trata nuevamente con otros 20 cc. de furfural en las mismas condiciones.

(4) Por reposo se separan dos capas L_2 y F_2 .

La primera (L_2) formada por aceite de bajo índice de iodo y la segunda (F_2) constituida por el furfural, que contiene los glicéridos de alto índice de iodo, la que se agrega a la fracción F_1 separada anteriormente.

Tratamiento de la fracción L_2

(5) Se somete a un arrastre con vapor de agua para eliminar el furfural retenido.

(6) Se forma una emulsión que se centrifuga sin llegar a obtenerse una separación perfecta del aceite. En esta etapa del procedimiento, una porción apreciable del aceite queda formando una emulsión muy difícilmente separable, lo cual produce pérdidas en el rendimiento

to que posiblemente se puedan aminorar al efectuarse, el proceso en escala industrial, con grandes cantidades de aceite.

(7) La eliminación del agua que pudiera haber quedado retenida puede realizarse, utilizando diversos procedimientos.

Entre ellos se han ensayado los siguientes:

a) El agregado de sulfato de sodio

b) La formación de mezcla azeotrópica con el benceno que destila a baja temperatura (69,2) disminuyéndose así la posibilidad de que el aceite se polimerice.

Al aceite así obtenido, se le determinó el índice del iodó por el método Wijs sobre porciones de 0.15 a 0.3 grs., obteniéndose los resultados reunidos en el cuadro N° 7 y se encuentran bajo la denominación de Primera Fracción.

Tratamiento de la mezcla de las fracciones F₁ y F₂

a) Se trata con un volumen igual de una mezcla de dos naftas N° 3 y N° 10), cuyas características se detallan a continuación:

| | <u>N° 3</u> | <u>N° 10</u> |
|----------------------------------|-------------|--------------|
| <u>Densidad a 15/4° C.</u> | 0.7415 | 0.7055 |
| <u>Destilación A.S.T.M.</u> | | |
| Primer gota | 98° C | 62° C |
| 10 % | 101 | 69.5 |
| 20 % | 101.5 | 71.0 |
| 30 % | 102 | 72 |
| 40 % | 102.5 | 73.5 |
| 50 % | 103 | 75 |
| 60 % | 104 | 77 |
| 70 % | 105 | 79 |
| 80 % | 107 | 81.5 |
| 90 % | 110 | 86 |
| Punto seco | 119 | 94.5 |

| | <u>Nº 3</u> | <u>Nº 10</u> |
|-----------------------|-------------|--------------|
| Recuperado | 98,6 % | 98.4 % |
| Residue | 1.0 % | 0.6 % |
| Indice de Bromo | 0.5 | 0.5 |

Se hace este tratamiento con el fin de extraer los glicéridos de alto índice de iodo, que se hallan disueltos en el furfural, debido a que cuando la temperatura es más baja y la nafta y el furfural se hallan en la relación 1:1 la nafta arrastra los componentes de alto índice de iodo disueltos en el furfural.

La mezcla de furfural y nafta, se agita energicamente a frecuentes intervalos durante una hora, manteniendo la temperatura entre 21° C y 27° C.

b) Por reposo se forman dos capas M y R. La primera (M) constituida por la nafta que contiene disueltos los glicéridos de alto índice de iodo, y la segunda formada solamente por furfural, el cuál se desecha.

Tratamiento de la fracción M

c) Se le elimina el exceso de nafta por evaporación.

d) El resto de nafta juntamente con el furfural que pudiera haber quedado retenido, se elimina por arrastre por vapor de agua.

e) Se centrifuga

f) Se seca en la misma forma que la detallada para la fracción L₂. Los datos de índice de iodo obtenido, se encuentran en el cuadro Nº 7 bajo la denominación de "Segunda fracción".

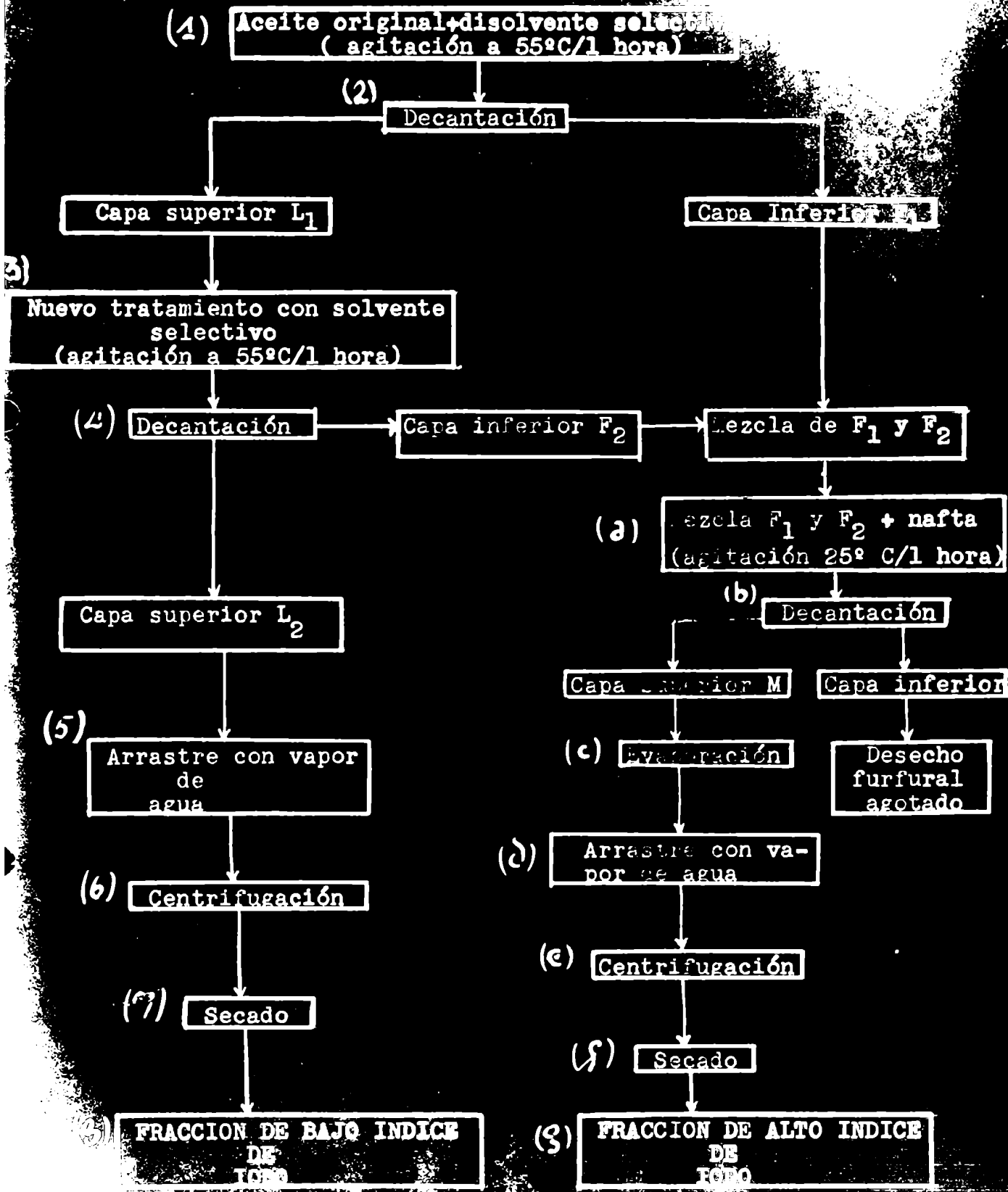
Los distintos pasos del procedimiento se hallan esquematizados en la página 24.

Este trabajo se realizó con muestras de aceite de lino de índice de iodo de 180,25, suministrada gentilmente por el Dr. C. A. Tognoni y también con aceite de soya de índice de iodo de 122,4, adquiridas en la Cía. Gobecia. Los resultados obtenidos se encuentran reunidos en el cuadro N° 7.

CUADRO N° 7

ACEITE DE LINO

| MUESTRA N° | INDICE DE IODO | | VOLUMEN OBTENIDO (para 100 c.c.) | |
|------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | Primera fracción | Segunda fracción | Primera fracción | Segunda fracción |
| I | 170,8 | 192.6 | 40 | 6 |
| II | 174.3 | 199.6 | 70 | 8 |
| III | 176.4 | 195 | 85 | 4.5 |
| IV | 156.7 | 191.6 | 60 | 5 |
| V | 175.3 | 192.3 | 65 | 4.5 |
| VI | 173.5 | 191.5 | 55 | 4.5 |



Se observa que los resultados obtenidos en el cuadro N° 7 correspondientes a los índices de iodo de la segunda fracción del aceite de lino, no son lo alto que sería de esperar.

Ello puede deberse, entre otras causas, a una posible oxidación que puede tener lugar, durante el transcurso del trabajo.

Sería interesante repetir este estudio ensayando la acción, de algunos antioxidantes solubles en grasas, como el ácido nordihidroguayarático, los tocoferoles, etc. (26), o bajo gases inertes.

Con respecto a los datos obtenidos para el aceite de soya, se dá a continuación el promedio de los mismos.

Índice de iodo

| | |
|-----------------------|-------|
| Aceite original | 122.5 |
| 1ª fracción | 120.9 |
| 2ª fracción | 134.7 |

Volumen obtenido
(para 100 c.c.)

| | |
|--------------------|---------|
| 1ª. fracción | 65 c.c. |
| 2ª. fracción | 4 c.c. |

Se observa que estos datos están de acuerdo con los obtenidos por Freeman (18) que partiendo de un aceite de soya, de índice de iodo 136 obtuvo dos fracciones de índice de iodo 132 y 146 respectivamente.

IIa. PARTE

El proceso del fraccionamiento de los aceites por el método del enfriamiento, se basa en la propiedad que tienen los ácidos grasos y sus esteres de cristalizar a bajas temperaturas.

Estos procedimientos han sido usados por muchos investigadores para el estudio detallado de ácidos sólidos y líquidos de aceites (23).

La cristalización de los ácidos grasos está muchas veces limitada, por la tendencia de los mismos a la formación de cristales mixtos y compuestos solubles (1). Smith (19) observó que el ácido oleico forma un eutéctico con el ácido palmítico, conteniendo 94 % de oleico y 6 % de palmítico y otro con el ácido esteárico, conteniendo 98 % de oleico y 2 % de esteárico.

Debido a que el aceite, se torna completamente viscoso a baja temperatura, la formación de los cristales en ese medio se hace sumamente difícil, especialmente cuando se trata de triglicéridos.

Para evitar eso, se utiliza un solvente que facilita la orientación de las moléculas y permite que se formen cristales grandes y filtrables (20).

Entre los disolventes usados se encuentran el alcohol etílico, acetato de etilo y aldehida benzoica siendo el mejor y más usado la acetona (21).

Evald, Skau y Helmut Wakejam (24) describieron un aparato para enfriamiento a bajas temperaturas; Ruh (25) describió a su vez un baño de temperatura constante necesario para trabajar a temperaturas muy bajas.

Este trabajo se realizó sobre mezclas de ácidos grasos de aceite de lino, obtenidos por hidrólisis del mismo mediante la acción

de la lipasa, extraída de las semillas de castor.

Esta mezcla de ácidos grasos se sometió a un enfriamiento sucesivo, hasta alcanzarse las temperaturas de -20°C , -35°C y (-45°C) (-50°C) respectivamente, habiéndose seguido la técnica que a continuación detallamos (22).

TECNICA

Se emplearon 30 c.c. de la mezcla de ácidos grasos, que se disolvieron en tres veces su volumen de acetona.

1) La solución se colocó en un baño de alcohol, el que se enfrió lentamente por agregado de nieve carbónica y este se rodeó a su vez con aserrín. El enfriamiento debe hacerse en forma lenta para facilitar la formación de cristales.

La adición de nieve carbónica directamente dentro del aceite no es recomendable, debido a que no se obtienen buenas separaciones.

Una vez alcanzado la temperatura requerida debe dejarse la solución el tiempo necesario para que se forme una masa de cristales apreciable.

Aunque algunos autores (22) (1), aconsejan dejar más de 4 horas, en nuestro caso se dejó media hora, debido a dificultades experimentales.

La mezcla de ácidos se enfrió primero a -20°C en la forma indicada.

2) La solución se filtró a través de un Gooch, introducido a su vez en un embudo rodeado de material aislante.

El espacio entre uno y otro se llenó con alcohol al cual se añadió nieve carbónica, a frecuentes intervalos para mantener la tem-

peratura requerida.

Se obtiene un precipitado y un filtrado.

(3) El precipitado se lavó con acetona enfriada a la misma temperatura.

(4) Se le eliminó la acetona por evaporación.

(5) Se le determinó el índice de iodo por el método Wijs sobre porciones de 0.15-0.3 grs.

(6) El filtrado obtenido se enfrió a -35° C en las mismas condiciones.

(7) Se filtró, obteniéndose un precipitado y un filtrado.

(8) Al precipitado se le evaporó el disolvente y se le determinó el índice de iodo.

(9) El filtrado se enfrió a -45° C- 50° C.

(10) Se filtró obteniéndose nuevamente un precipitado y un filtrado.

(11) Al precipitado se le evaporó el disolvente y se le determinó el índice de iodo.

(12) El filtrado obtenido al enfriarse a -60° C precipitó en una sola masa, difícil de filtrar, y posee un índice de iodo de 183.8.

El esquema de la pág. 30 contiene los distintos pasos del procedimiento. Los resultados obtenidos están reunidos en el siguiente cuadro.

CUADRO N° 3

| FRACCION RECOGIDA A | INDICE DE IODO | CANTIDAD OBTENIDA % |
|--|----------------|------------------------|
| -20° C | 99.25 | 15 |
| -35° C | 137.9 | 17 |
| -45/50° C | 177.7 | 5 |
| -60 | 183.3 | - |
| Mezcla de ácidos grasos antes del enfriamiento | 176 | |

////

Hidrólisis

Acidos grasos

(1) Acidos grasos-acetona
enfriamiento a -20° C

(2) Filtración

Precipitado

Filtrado

(3) Lavado

(6) Enfriamiento a -35° C

(4) Evaporación
del
disolvente

(7) Filtración

Precipitado

Filtrado

(8) Evaporación del
disolvente

(9) Enfriamiento a -45/50° C

(5) Índice
de
Iodo
99

Índice de Iodo
137.9

(10) Filtración

Precipitado

Filtrado

(11) Evaporación
del
disolvente

(12) Enfriamien-
to a -60° C

Índice de Iodo
177.7

Precipitado

Evaporación
del
disolvente

Índice de
Iodo
212.3

CONCLUSIONES

- 1) Se trataron muestras de aceites de lino y soya, con solventes selectivos, habiéndose obtenido fracciones con índice de iodo diferentes: 171 y 194 respectivamente, en el aceite de lino y 121 y 134 en el aceite de soya (cifras promedio).
- 2) La fracción de alto índice de iodo obtenida, es pequeña con respecto al volumen inicial tratado: 5 por ciento como cifra promedio.
- 3) En mezclas de ácidos grasos, obtenidos por hidrólisis enzimática de aceites de lino, se efectuó una separación por enfriamiento fraccionado (-20°C , -35°C , $-45/50^{\circ}\text{C}$, -60°C , habiéndose obtenido fracciones con índice de iodo: 99, 138, 178 y 184.
- (4) La fracción obtenida a -60°C tiene un índice de iodo de 184, es decir, superior al de la mezcla de ácidos grasos, cuyo índice de iodo es de 176.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'D. Milán', is written diagonally across the bottom right of the page.

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

- (1) BAILEY, A.E. - Industrial oil and fats products (1945)
- (2) BAILEY, A.E. - Industrial oil and fats products pág. 644.
- (3) ELGIN, J.C. - "Solvent extraction"- Ind. Eng. Chem. Vol. 38 N° 1 pág. 26 (1946)
- (4) BEHR, O.M. - U.S. Pat. 2, 239, 692 (1941)
- (5) MORERA, V. - "Quimurgia" Ind. y Quím. Rev. de la A.Q.A. VII N° 9 (1945) (Datos no publicados)
- (6) TOGNONI, C.A. "Aceite de linaza" Ind. y Quím. VIII 3 (1945)
- (7) JAMIESON, G.S.- Vegetable fats and oils - 1ª Edición
- (8) FRIEND, J.N.- The chemistry of linsed oil (1917)
- (9) FAHRION - Z. Angew. Chem. (1903) 16, 1193
- (10) DEAN, H.K.- Utilization of fats (1938)
- (11) LEA, C.H.- Rancidity in edible fats (1939)
- (12) HILDITCH, T.P.- The industrial chemistry of the fats and waxes (1941)
- (13) JAMIESON Y ROSE - Oil and Soap 18, 173 (1941)
- (14) BULL, H.B. - The biochemistry of the lipids (1937)
- (15) BAILEY, A.E. - Industrial oil and fats products (1945) pág. 171
- (16) PAINTER, E.P. and NESBITT, L.L. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, (123-128) 1943
- (17) BAILEY, A.E.- Industrial oil and fats products - pág. 613
- (18) FREEMAN, S.E. - U.S. Pat. 2, 200, 391 (1940)
- (19) SMITH, J.C. - J. Chem. Soc. 1939 (976-980)
- (20) BAILEY, A.E., FEUGE, R.O., KRAMER, E.A. y BAUER, S.T. - Oil and Soap - 20 (129-132) 1943.
- (21) BILLS, C.E. - J. Biol. Chem. 67, 279, 285 (1926)
- (22) HILDITCH, T.P. and RILEY - J. Soc. Chem. Ind. 64, 204, 207 (1945)
- (23) SINGLETON W.S., LAMBOU, M. y BAILEY, A.E. - Oil and Soap - 22, 168- 74 (1945)

- (24) EVALD, SKAU and HELMUT WAKEHAM - Determination of melting and freezing temperatures "Physical methods of organic chemistry" (1945)
- (25) RUE, E.L., CONKLIN, G.E. y CURRAN J.E. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 451-52, (1945)
- (26) RUTH - Fac. C. E. F. y N. Buenos Aires (1946)
- (27) ULLMAN
- (28) GIRAL, J.- Fermentos (1940)
- (29) VAN SLYKE Y CULLEN - J. Biol. Chem. 19, 211 (1914)
- (30) MAKSMAN, S.A. y DAVISON, W. Enzimes

