

Tesis de Posgrado

Composición química de aceite de oliva argentino variedad Frantoio, Maipú (Mendoza)

Hochman, Clara

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:

Hochman, Clara. (1947). Composición química de aceite de oliva argentino variedad Frantoio, Maipú (Mendoza). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0510_Hochman.pdf

Cita tipo Chicago:

Hochman, Clara. "Composición química de aceite de oliva argentino variedad Frantoio, Maipú (Mendoza)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0510_Hochman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA PRESENTADA POR

CLARA HOCHMAN

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITE DE OLIVA ARGENTINO
VARIEDAD FRANTOIO.MAIPU(MENDOZA)

Tesis 510

E

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

-1947-

Agradesco al Dr. Pedro Cattaneo, padrino de mi tesis, por la valiosa colaboración con que me distinguió a lo largo del presente trabajo, como también a la señorita Germaine Karman, por la eficaz ayuda prestada.-

INTRODUCCION

FOENBA.

Anteriormente a éste, varios trabajos han sido presentados, donde se detallan las composiciones de aceites de oliva argentinos provenientes de Mendoza, Jujuy, La Rioja, Corrientes, Córdoba y Buenos Aires. Este trabajo, es una nueva contribución al estudio de la composición de aceites de oliva argentinos.

Se ha estudiado la composición química de un aceite obtenido por presión, de frutos maduros de la variedad "frantolo" cosechados en olivares de la región de Maipú (Mendoza).

Este aceite no fué sometido a ningún proceso de purificación para no modificar su composición en ácidos grasos. Es por lo tanto un aceite crudo.

Determinamos las constantes físicas y químicas; la composición química por destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y además hicimos un estudio comparativo de la composición encontrada, con los correspondientes a productos extranjeros y nacionales de otras zonas de producción.

TABLA N°1 CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

Densidad a 15°/20°C.	0,9152
Densidad a 25°/20°C.	0,9076
Indice de refracción 25°/20°C.	1,4655
Indice de refracción 20°/20°C.	1,4681
Indice de Reichert-Meissl(A.O.A.C.)	1,0
Indice de Polenske(A.O.A.C.)	0,67
Acidez en ácido oleico(% de aceite)	1,62
Número de acidez(mg de OHK/g)	3,2
Indice de Iodo(Hanus)	85,2
Indice de Saponificación(A.O.A.C.)	190,9
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	8,1
Indice de peróxido(Riemenschneider) en milimoles de -O-O- por kg de aceite	12,8
Insaponificable(% de aceite)	1,11
Acidos grasos totales(% de aceite)	95,02
Acidos grasos "sólidos"(Twitchell) % de aceite	12,12
Acidos grasos "líquidos"(Twitchell)% de aceite	82,89
Indice de Iodo de los ácidos totales	88,4
Indice de Iodo de los ácidos "sólidos"	6,0
Indice de Iodo de los ácidos "líquidos"	99,3
Indice de Saponificación de los ácidos totales	199,6
Indice de Saponificación de los ácidos "sólidos"	212,2
Indice de Saponificación de los ácidos "líquidos"	199,4
Peso molecular medio de los ácidos totales	281,0
Peso molecular medio de los ácidos "sólidos"	264,4
Peso molecular medio de los ácidos "líquidos"	281,3
Indice de Iodo del insaponificable	146,8

Tabla N° II. CONSUMOS FISICA Y UTILES DE AGUA EN LA AGRICULTURA

Procedencia	Verdeosa (1)	Jujuy (2)	La Rioja (3) x	Corrientes (4)	Corrientes (5)	Paraguay (6)	Entre Rios (7) xx	B. Uruguay (8) xxx	Chubut (9) xxxx	Verdeosa xxxx
Densidad 25°/20°C.	0,9073	0,9084	0,9081	0,9127	0,9080	0,9071	0,9045	0,9054	0,9075	0,9076
I. Refracción 20°C.	1,4685	1,4678	1,4684	1,4692	1,4672	1,4675	1,4649	1,4672	1,4670	1,4681
Índice de refracción	0,75	3,76	2,32	4,80	1,16	0,22	10,82	7,27	12,6	1,62
I. Todo	86,7	82,5	85,9	85,6	83,3	81,6	79,4	83,0	85,8	85,2
I. Superf.	193,2	193,5	191,4	192,3	189,3	190,3	190,1	189,3	189,3	190,9
Insuperf. %	0,90	0,87	1,12	0,92	0,99	0,93	1,27	1,16	0,99	1,11

xi Variedad Leccino
 xx Variedad Tanczarilla
 xxx Variedad Leccino y Ardequina
 xxxx Variedad Ardequina
 xxxxi Variedad Prantolo
 Los demás son variedades desconocidas

Tabla N.º III CONSERVACION FÍSICA Y GEOLÓGICA DE LOS YACIMIENTOS DE OLIVA EN GRIegos.

Procedencia	California	Italia Sibonico	Italia Luca	Italia Forlino	Japón Borjas	Juzes	Palestina	Grecia Crete	Corfú	Lesbos
Densidad 25°/25°C.	0,9119	0,9120	0,9154 15	0,9150 15	0,9116	0,9131	-	0,9161	0,9167	0,9170
Ind. Refracc. 20°C.	1,4690	1,4690	-	-	1,4689	1,4700	-	1,4710	1,4713	-
Ind. Sap. onlt.	190,6	190,6	192,3	193,6	192,4	193,6	191,0	194,0	190,4	201,9
Ind. Ioso	85,1	84,4	82,6	79,5	83,0	86,0	84,0	81,8	84,2	88,5
Insepo. ofic.	1,0	1,1	1,6	1,1	0,8	0,8	1,3	-	-	-
Bibliografía	(10)	(10) P	(11)	(11)	(10)	(10)	(12)	(13)	(13)	(13)

La Tabla N° I muestra los valores obtenidos para las principales constantes Físicas y Químicas y algunos datos obtenidos en el curso del análisis de composición.

Observando los cuadros N°II y N°III, se destacan los bajos valores del peso específico en productos nacionales siendo los de las provincias de Buenos Aires y Córdoba los más bajos, hecho que concuerda con la extracción de estos aceites por disolventes. Los valores de índice de iodo tienen en productos nacionales un margen de oscilación de siete unidades siendo los más bajos los que corresponden a las provincias de Buenos Aires y Jujuy. Todos los aceites estudiados dieron reacción de Bellier positiva (aceite de semilla) atribuyéndose este comportamiento al empleo de carozos en la elaboración del aceite, como comunmente se acostumbra en la industria nacional. En consecuencia consideramos sin significado en el control el valor de esta determinación.

Comparando el aceite estudiado que procede de frutos de la variedad Frantoio de la región de Mendoza, con otro aceite estudiado procedente de Mendoza (de variedad desconocida), observamos que son muy semejantes los valores de características físicas y químicas.

En cuanto a la variación del índice de iodo hay que tener en cuenta la altura a la cual se desarrolla la planta y es por eso que se observan valores diferentes de dicho índice en aceites de una misma localidad. Mannini(14) y Calogeras observaron un aumento del índice de iodo con la altura. Así también Knishevetskaya(15) en determinaciones realizadas en Crimea observó disminuciones de 150 a 77 con el aumento del grado de maduración del fruto.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Para la determinación de la composición en ácidos grasos, se ha seguido de la técnica indicada por Hilditch en su libro "The Chemical Constitution of Natural Fats", que se detalla en la parte experimental.

El procedimiento seguido consistió en saponificar unos 200 g. de aceite con NaOH . Se extrajo luego el insaponificable con éter de petróleo, en extractor continuo. Se liberaron los ácidos totales de los jabones formados. Se separaron los ácidos en las fracciones de "sólidos" y "líquidos". Aplicando el método de Twitchell (16) modificado por Hilditch (17). Dicho método transforma los ácidos en sus sales de plomo y aprovecha su diferente solubilidad en alcohol de 96°.

Luego de la eliminación del insaponificable se ha trabajado en atmósfera de nitrógeno, para evitar la oxidación de los ácidos y ésteres, principalmente los líquidos, ya que se han eliminado los inhibidores naturales de la oxidación (principalmente los tocoferoles, que se encuentran en el aceite de oliva en proporción de 0,02% (18)).

Se han esterificado luego los ácidos con metanol, utilizando ácido sulfúrico como catalizador y se destilaron al vacío (0,5 mm de Hg), utilizándose una columna fraccionadora como la usada por Longenecker (19).

Se destilaron separadamente los ésteres "sólidos" y "líquidos" obteniéndose una serie de fracciones sobre las cuales se determinaron los índices de iodo y de saponificación (con este último se calculó el peso molecular medio).

De acuerdo al peso de cada fracción y al valor de los índices, se calculó la composición en ésteres y en ácidos, y teniendo en cuenta los porcentajes de ácidos "sólidos" y "líquidos" en los ácidos totales y en el

aceite, se calculó el por ciento de los diferentes ácidos en los ácidos totales y en el aceite.

COMPOSICION QUIMICA

Tabla N°IV

ACIDOS		Acidos % de ácidos sólidos	Acidos % de ácidos líquid.	Acidos % de ácidos totales	Acidos % de aceite
SATURADOS	Mirístico	0,65	0,73	0,74	0,69
	Palmítico	70,49	3,63	12,20	11,56
	Estearico	21,29	-	2,73	2,58
	Araquídico	1,08	-	0,15	0,13
	Palmitoleico	-	1,83	1,60	1,52
NO SATURADOS	Oleico	6,49	76,7	67,62	64,37
	Linoleico	-	16,92	14,80	14,02
	Como Eicosenoico	-	0,17	0,16	0,14

Tabla No. V. Composición de las variedades de arroz
(Sección de variedades locales)

Procedencia	Laurico	Miraflores	Palmitico	Suberficio	Arcañalico	Talmitolico	Oleico	Mandelico	Composición porcentual
La Rioja(x)	-	0,66	19,96	1,56	0,94	2,21	56,61	18,06	-
B. Blanca(xx)	0,17	0,77	12,33	0,65	0,97	2,02	73,56	6,39	3,14
B. Blanca (xxx)	-	0,76	13,10	0,96	0,92	2,54	60,87	11,0	1,84
Córdoba (xxxx)	-	0,81	16,30	0,74	1,30	2,46	62,50	15,90	0,99
Patagonas	0,24	0,53	9,78	1,97	0,47	1,30	70,30	7,02	1,89
Jajay	-	1,15	17,61	1,82	0,63	3,43	55,93	16,33	3,10
Corrientes	-	0,51	17,13	1,62	0,65	1,75	61,14	13,79	3,41
Mendoza	0,68	1,70	18,82	0,83	1,18	2,26	53,10	19,63	1,80
Yacujoz (xxxx)	-	0,74	12,20	2,73	0,15	1,6	67,62	14,80	0,16

x ; Variedad Iecchino
 xx ; Variedad Kuzanilla
 xxx ; Variedad Iecchino y Arbaquina
 xxxx; Variedad Arbaquina
 xxxxx; Variedad Frantolo

Talla No 6 COMPARACION DE LAS OLIVAS EN TALLAS

Procedencia	Hojas Alto (20)	Hojas Jovenes (21)	Hojas (22)	Troncos (23)	Agua (24)	Palmilla (25)	California (26)	Cos (27)	Yeta x (28)	Corfú xx (28)
Laurico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marfatico	tramas	1,1	1,2	0,1	0,2	0,5	-	0,4	-	-
Palmatico	9,2	9,7	15,6	14,7	9,5	10,0	7,0	17,1	-	-
Estéfatico	2,0	1,0	2,0	2,4	1,4	3,3	2,3	-	-	-
Araquidico	0,2	0,9	-	0,3	0,3	0,1	0,2	-	-	-
Palmiteico	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-
Oleico	83,1	79,8	64,6	70,3	81,6	77,5	85,8	68,8	72,8	65,9
Linoletico	3,9	7,5	15,0	12,2	7,0	8,6	4,7	13,7	7,7	13,9
Ploonenico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

x: Cologeras encuentra 1,36 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "ácidos".
 xx: Cologeras encuentra 0,95 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "ácidos".

Las composiciones presentadas en el cuadro N°V no son las mismas que figuran en los trabajos originales(1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8),y(9), ya que han sido recalculados para introducir el ácido palmitoleico. Este ácido ha sido reconocido como componente normal de los aceites de oliva y en general está ampliamente difundido en los aceites vegetales en la proporción de 1%, como ha sido señalado por Hilditch y Jaspersen(29).

En las Tablas V y VI se ha puesto la composición obtenida por destilación de los ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites de oliva nacionales y extranjeros.

Solamente en el aceite de Cos(en el Mediterraneo)no se sabe cual es el método seguido para determinar la composición.

En los aceites de Creta y Cerfú, para separar los ácidos "sólidos" y "líquidos" se aplicó el método de Warrentrapp(30), en el que se aplica la diferencia de solubilidad de las sales de plomo en éter.

Del estudio comparativo de la composición de los productos nacionales y extranjeros se deduce:

- a) Que los contenidos en ácido oleico, en general, son muy bajos en los productos nacionales con excepción de los aceites de la provincia de Buenos Aires (Patagones y Bahía Blanca variedad manzanilla). Otro aceite también cosechado en la misma zona de Bahía Blanca produjo sin embargo solo 60,87% de ácido oleico, lo que puede ser atribuido a la influencia varietal.
- b) Los contenidos en ácido linoleico están incrementados en aquellos aceites de bajo contenido en oleico. Entre los aceites extranjeros tabulados figuran algunos cuyos contenidos en oleico son de 64,6% ,68,8% y 65,9% y de linoleico: 15,0 ;13,7 y 13,9 respectivamente lo cual evidencia que en productos extranjeros también ha sido observado que la disminución en ácido oleico es concurrente con el aumento en palmítico y li-

oleico. Calogeras(31) ha hecho notar la probable influencia que los fenómenos de sobremadurez tienen en ese sentido.

e) En general los aceites argentinos tienen más ácido mirístico que los extranjeros y aunque esta afirmación no parece muy evidente frente a los cuadros consignados, lo sería si en las composiciones de productos extranjeros se hubiese incluido el ácido palmitoleico.

Idéntico razonamiento puede hacerse con respecto al ácido palmítico.

d) El ácido esteárico aparece contenido en las mismas proporciones en productos nacionales y extranjeros.

e) Los ácidos saturados con más de 18 átomos de carbono han sido expresados como ácido araquídico(eicosanoico). En productos argentinos los valores así encontrados oscilan entre 0,15 y 1,3 %, en los extranjeros entre 0,1 y 0,9 por ciento. Resulta aventurado afirmar que esos contenidos sean realmente de ácido araquídico ya que si así fuese los ensayos de Bixarez practicados en la forma en que se acostumbra en aceites de maní darían resultados netamente positivos y en cambio solo se obtienen ligeras opalescencias. Concuerdan con estos hechos la dificultad encontrada para caracterizar ácido araquídico partiendo de los residuos de la destilación de los ésteres metílicos "ácidos". Solo ha sido posible aislar una pequeña porción de P.F.:70-74° que no fué posible transformar en la correspondiente hidracida. Por lo tanto los ácidos saturados, con más de 18 átomos de carbono, no corresponden enteramente a ácido araquídico.

f) En algunos aceites se ha calculado una pequeña porción, inferior al 0,7%, de un ácido expresado como láurico. El hecho de que en otros casos no sea así hace presumir la probable existencia de pequeñas cantidades de ácidos no saturados de 14 átomos de carbono, hasta ahora no introducidos en los cálculos, ni reconocido.

g) Se señala también en productos nacionales con solo una excepción la presencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono, en apariencia monoetilénico y en proporción que oscila del 1,8 al 3,4 por ciento que no han sido caracterizados y que se han expresado como ácido eicosenoico. En productos extranjeros no se registra mención de estos componentes.

Las tablas VII y VIII muestran el detalle de ambas destilaciones, la marcha de las mismas y la composición de fracciones halladas por cálculo.

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE LA DESTI-
LACION DE ESTERES "SOLIDOS"

Observando los valores de los índices de iodo de la Table VII no encontramos ninguna fracción cuyo valor sea cero. Esto indica que en todas las fracciones está presente un éster de un ácido no saturado (junto a los saturados). El único que por su solubilidad (sal de plomo) y por su cantidad puede pasar a la fracción "sólida", es el ácido oleico. De esta manera podemos calcular la cantidad de oleato de metilo en todas las fracciones mediante la siguiente ecuación:

$$85,7 \cdot x = Iw \cdot w$$

En la ecuación:

85,7 es el índice de iodo del oleato de metilo

x : gramos de oleato de metilo

w : peso de la fracción

Iw : índice de iodo de la fracción

Determinada la cantidad de oleato de metilo podemos resolver la parte saturada. Para ello se calcula en primer lugar el índice de saponificación y el peso molecular medio.

Cálculo del índice de saponificación:

$$ISw \cdot w = ISx \cdot x + ISy \cdot y$$

ISw : índice de saponificación de la fracción

w : peso de la fracción

ISy : Índice de saponificación del oleato de metilo

y : gramos de oleato de metilo calculado

x : w - y

ISx : Índice de saponificación de la parte saturada

Cálculo del P.M.M.

$$\frac{56100}{ISx} = P.M.M.$$

Con estos datos es posible determinar los ésteres saturados aplicando las siguientes ecuaciones:

$$1) \frac{x}{PMx} + \frac{y}{PMY} = \frac{w}{PMW}$$

$$2) x + y = w$$

w : peso de la fracción menos oleato de metilo

PMw: peso molecular encontrado en cada fracción

x e y: cantidad de ésteres saturados

PMx y PMy: peso molecular de x e y respectivamente

FRACCION N° 1:

La parte no saturada es oleato de metilo. Su valor es de: 0,02 g.

La parte saturada es de 1,51 g.

IS de la parte saturada: 208,7

P.M.M. :268,8

Siendo el peso molecular un valor intermedio entre los pesos moleculares de miristato de metilo(P.M: 242,4) y palmitato de metilo(270,4) hemos considerado presentes en esta fracción, palmitato de metilo y miristato de metilo.

FRACCION N° 2:

La parte no saturada es oleato de metilo. Su valor es de: 0,02g.

La parte saturada es de: 2,1. g.

I.S. de la parte saturada: 207,8

P.M.M. :269,97

Se consideran presentes :palmitato y miristato de metilo.

Fracción N°3:

La parte no saturada, oleato de metilo es de: 0,02g.

La parte saturada : 2,46 g.

I.S. de la parte saturada:207,4

P.M.M.:270,49

Se consideran presentes palmitato de metilo y estearato de metilo(P.M.: 298,5).

FRACCION N° 4:

La parte no saturada, oleato de metilo es de:0,02g.

La parte saturada: 2,12 g.

I.S. de la parte saturada:206,3

P.M.M.: 271,9

Se consideran presentes palmitato y estearato de metilo.

FRACCION N° 5:

La parte no saturada, oleato de metilo es de: 0,19 g.

La parte saturada:3,37 g.

I.S. de la parte saturada:207,05

P.M.M. 270,95

Se consideran presentes, palmitato y estearato de metilo.

RESIDUO

La parte no saturada, oleato de metilo, es de:0,76 g.

La parte saturada es de:3,35 g

I.S. de la parte saturada es de:187,1

P.M.M.: 299,8

Se consideran presentes estearato de metilo y ácidos con más de 18 átomos de carbono que se expresan en araquidato de metilo(P.M.: 326,5).

Tabla No VIII DESCRIPCION DE LAS PRUEBAS MONITOREO "TIPO DOS"

Recorrido	Caso fr	Banco	Temp. °C.		I. I.	I. S.	P. M. S.	Baterías		Baterías de Soldos no saturadas		Ins		
			Weldio	Fabera				Variación	Potencial	Alto	Olto		Alto	Olto
1	1,02	115-225	179-189	105-140	38,7	219,9	255,1	0,50	0,10	0,42	-	-	-	
2	1,55	225-229	189-193	140-153	30,8	209,4	267,9	0,10	0,95	0,50	-	-	-	
3	1,95	229-230	193-200	153-163	34,9	206,4	271,8	-	1,25	0,54	0,12	0,04	-	
4	3,93	230-230	200-204	163-174	93,3	192,3	291,7	-	0,60	-	2,43	0,90	-	
5	6,13	230-232	204-204	174-174	102,1	189,7	295,7	-	-	-	4,96	1,17	-	
6	12,67	232-236	204-217	174-174	101,7	190,0	295,2	-	-	-	10,36	2,37	-	
7	12,58	236-236	217-220	174-175	101,3	189,6	295,9	-	-	-	10,32	2,26	-	
8	12,39	236-237	220-221	175-175	101,8	188,9	296,9	-	-	-	10,07	2,32	-	
9	10,04	237-238	221-222	175-177	101,8	190,1	295,2	-	-	-	8,16	1,88	-	
10	12,41	238-250	222-245	177-	101,4	189,7	295,7	-	-	-	10,18	2,23	-	
Armedura	5,44	-	-	-	91,5	188,9	296,9	-	-	-	4,77	0,36	0,13	0,18
Total	80,11							0,60	2,90	1,46	61,31	13,53	0,13	0,18
Baterías % de baterías "líquidas"														
								0,74	3,63	1,83	76,54	16,88	0,16	0,22
Soldos % de soldos "líquidos"														
								0,73	3,63	1,83	76,70	16,92	0,17	-
Soldos % de soldos														
								0,61	3,62	1,52	63,58	14,02	0,14	-

DETALLES DEL CÁLCULO DE COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DE ESTRAS LIQUIDOS.

El orden seguido para resolver las diferentes fracciones fué calcular primero las fracciones 5-6-7-8-9 y 10 ya que por la observación del índice de iodo y peso molecular medio se saben constituidas solo por oleato y linoleato de metilo, luego se resolvió la fracción 4 que por su índice de iodo y elevado peso molecular solo contiene oleato, linoleato y palmitato de metilo y por último se resolvieron las fracciones 3-2-1 y el residuo.

En las dos primeras fracciones se calcula la parte no saturada como constituida por palmitoleato de metilo y la parte saturada constituida por una mezcla de miristato y palmitato de metilo. Alvarez introduce por primera vez el palmitoleato de metilo en el sistema de cálculo, en aceites de palta(32).

En la fracción 3 se calcula ácido palmítico como único constituyente de los ésteres saturados y en los ésteres no saturados se calculan palmitoleato, oleato y linoleato de metilo. Se considera que el oleato y linoleato destilan en la misma proporción que en la fracción 4 y se calcula de esta manera el índice de iodo y de saponificación de la mezcla.

La suposición que se hace, que en la fracción 3 el oleato y linoleato destilan en la misma proporción es correcta, dado que el punto de ebullición del linoleato es muy poco inferior al del oleato. Sin embargo, se ha observado que con columnas de gran poder separador las primeras fracciones son más ricas en linoleato que las posteriores(33). El error que se comete es sin embargo pequeño por la pequeña cantidad recogida en esta fracción.

Además el no hacer esta suposición obligaría a utilizar otros artificios que dificultarían el cálculo y no lo mejorarían.

FRACCIÓN N° 1

La parte no saturada se expresa totalmente como palmitoleato de metilo.

$$w \cdot IIw = IIx \cdot x$$

w : peso de la fracción

IIw : índice de iodo de la fracción

IIx : índice de iodo del palmitoleato de metilo

x : cantidad de palmitoleato de metilo.

La parte saturada es la diferencia: w - x

Se calculó el índice de saponificación de la parte saturada.

$$ISw \cdot w = ISx \cdot x + ISy \cdot y$$

ISw : índice de saponificación de la fracción

w : peso de la fracción

x : peso de la parte no saturada

ISx : índice de saponificación del palmitoleato de metilo

y : peso de los ésteres saturados

ISy : índice de saponificación de los ésteres saturados

Se obtuvo así: ISy : 227,5

P.M.M. : 246,6

Por lo tanto los ésteres saturados están constituidos por palmitato de metilo (P.M. : 270,4) y miristato de metilo (P.M. : 242,4).

FRACCIÓN N° 2

Se ha calculado de la misma manera que la fracción anterior. La cantidad de palmitoleato obtenida ha sido: 0,50g.

El índice de saponificación de los ésteres saturados es: 209,6

P.M.M. : 267,6

Siendo el peso molecular un valor intermedio entre los correspondientes al miristato y al palmitato de metilo se han considerado como presentes una mezcla de los mismos.

FRACCION N° 3

Los ésteres saturados presentes se consideran correspondientes solamente al ácido palmítico. Los no saturados corresponden a los ácidos palmítico, oleico y linoleico (se considera que estos últimos destilan en la misma proporción que en la fracción 4.).

Siendo que en la fracción 4 la proporción es de :73,2% de oleato de metilo y 26,8% de linoleato de metilo, se calculan los índices de iodo y de saponificación correspondientes a la mezcla teniendo en cuenta que:

Índice de saponificación del oleato de metilo es: 189,2

Índice de saponificación del linoleato de metilo es: 190,5

Índice de iodo del oleato de metilo es: 85,7

Índice de iodo del linoleato de metilo es: 172,4

Los valores obtenidos para la mezcla fueron:

Índice de iodo : 103,9

Índice de saponificación : 189,5

Teniendo en cuenta estos valores se han podido establecer las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}x + y + z &= 1,95 \\209 \cdot x + 207,4 \cdot y + 189,5 \cdot z &= 206,4 \cdot 1,95 \\94,6 \cdot x + 0 \cdot y + 103,9 \cdot z &= 34,9 \cdot 1,95\end{aligned}$$

FRACCION N° 4

Se considera que la parte saturada esta constituida por palmitato de metilo y la porción no saturada es una mezcla de oleato y linoleato de metilo. De este modo podemos obtener las cantidades presentes de cada é-

ter resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}x + y + z &= 3,93 \\207,4 \cdot x + 189,3 \cdot y + 190,5 \cdot z &= 3,93 \cdot 192,3 \\0 \cdot x + 86,7 \cdot y + 172,5 \cdot z &= 3,93 \cdot 93,3\end{aligned}$$

FRACCIONES N°:5-6-7-8-9-10

En estas fracciones el índice de iodo y peso molecular medio, más o menos constantes e intermedios entre oleato y linoleato de metilo, indican la destilación de una mezcla de ambos, en proporción casi constante. Esto es corroborado por la observación de la temperatura de cabeza de la columna, que solo varía de 174° a 177°C.

Dado que la diferencia de los pesos moleculares del oleato y linoleato de metilo, es muy pequeña, solo es de dos unidades (es decir casi dentro del error de la determinación del peso molecular), se ha rechazado su aplicación para el cálculo de dicha fracción.

Se utilizan solo los índices de iodo y el peso de las fracciones. Se ha aplicado un procedimiento rápido de cálculo, utilizándose el método gráfico. Se representa en abscisas los por ciento de oleato y linoleato de metilo y en ordenadas los índices de iodo correspondientes a las mezclas de ambos. Se obtiene así una línea recta inclinada. Conociendo pues el índice de iodo se obtiene directamente en abscisas el porcentaje correspondiente al oleato y linoleato de metilo. Se calcula las cantidades correspondientes al peso de cada fracción.

RESIDUO:

La determinación del índice de saponificación en el residuo, condujo a un valor demasiado alto del peso molecular (312,3), lo que hizo sospechar la presencia de materia insaponificable, que al disminuir la cantidad de substancia fijadora de OHK, disminuía el índice de saponificación, aumen-

tando el peso molecular medio.

El líquido obtenido de la saponificación de este residuo, se alcalinizó, con OHK, se extrajo con eter etílico y se corrigió el índice de saponificación correspondiente al residuo.

Se liberaron además los ácidos grasos y se determinó el índice de saponificación de los mismos. Se calculó el peso molecular medio de los ácidos y sumando 14,1 se obtuvo el peso molecular medio correspondiente a los ésteres metílicos del residuo. Este valor fué el que se utilizó en los cálculos por ser el más exacto. (P.M.M.: 296,9).

Se resolvió la fracción considerando la presencia de oleato, linoleato y eicosenato de metilo:

$$\begin{aligned}x + y + z &= w - \text{insaponificable} \\85,7 \cdot x + 172,5 \cdot y + 78,3 \cdot z &= (w - \text{ins}) \cdot 91,5 \\189,2 \cdot x + 190,5 \cdot y + 172,9 \cdot z &= (w - \text{ins}) \cdot 183,9\end{aligned}$$

donde:

- x : oleato de metilo
- y : linoleato de metilo
- z : eicosenato de metilo

que en la segunda ecuación estan multiplicados por sus índices de iodo y en la tercera por sus índices de saponificación respectivos.

VALORES DE RECONSTRUCCION

Para juzgar sobre la corrección de los valores obtenidos se han reconstruido los índices de Iodo y de saponificación tanto de los ésteres "sólidos" y "líquidos" como los valores de los ácidos respectivos, ácidos totales y aceite, en base a la composición hallada.

Si durante el proceso del análisis, no han tenido lugar fenómenos de oxidación, ni pérdidas, si los rendimientos en las esterificaciones de ácidos "sólidos" y "líquidos" han sido altos, si durante la destilación no se han producido polimerizaciones y los sistemas de ecuaciones aplicados fueron correctos, deben concordar los valores hallados y los calculados.

TABLA N° IX

	Indice de Iodo		Indice de Saponific.	
	Calculado	Hallado	Calculado	Hallado
Ésteres "sólidos"	5,5	5,5	201,9	201,8
Ésteres "líquidos"	94,8	95,7	190,3	191,0
Ácidos "sólidos"	5,8	6,0	212,6	212,2
Ácidos "líquidos"	99,7	99,3	200,2	199,3
Aceite	86,5	86,2	191,8	190,9

Los resultados obtenidos se consideran satisfactorios y dentro de los límites experimentales de error.

PARTE EXPERIMENTAL

1° Determinación de las constantes: En la determinación de las constantes detalladas en la Tabla I se ha seguida la técnica del A.O.A.C.(34).

2° Saponificación: Se saponificaron 203,65 g de aceite con 120 g. de OHK en un litro de alcohol de 96°, calentando a reflujo, en baño maría, durante cuatro horas.

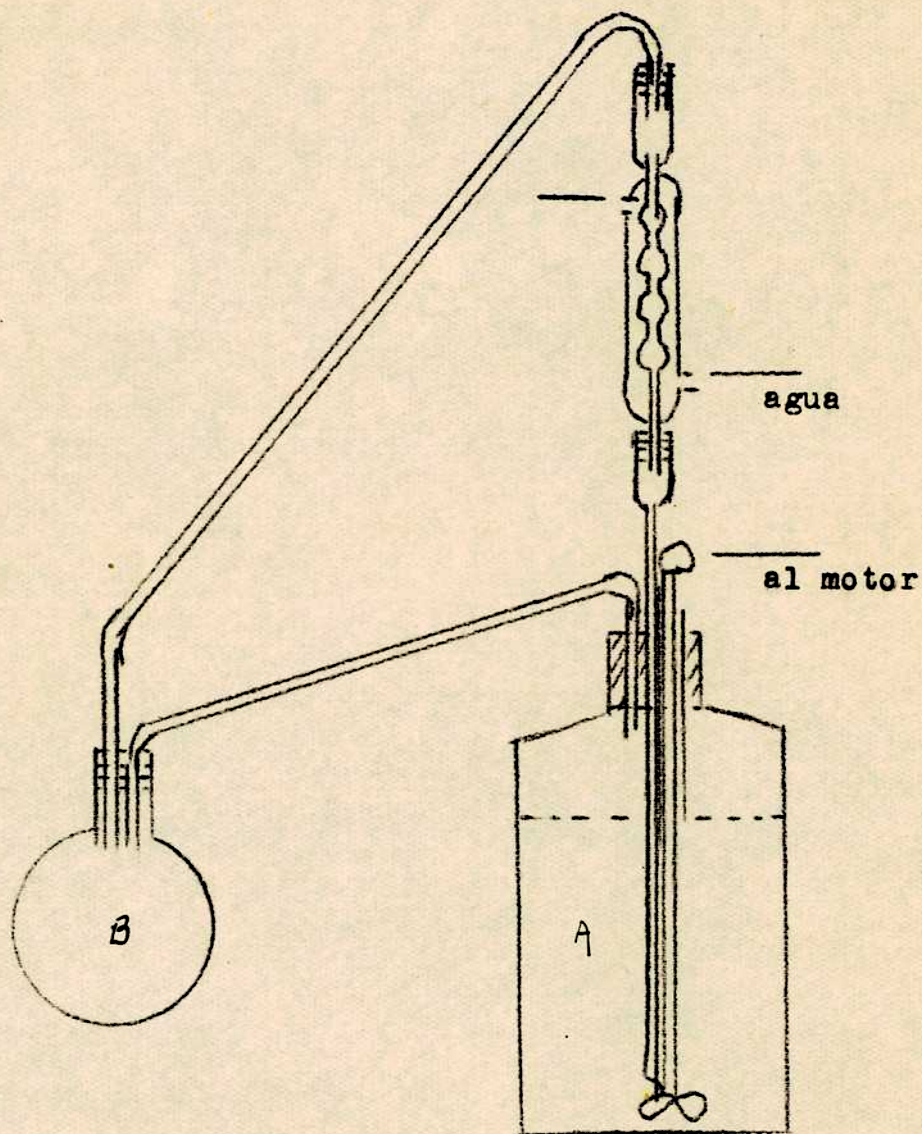
3° Separación del insaponificable: En la extracción del insaponificable de los jabones formados, se utilizó un extractor continuo como el descrito por Hilditch (obra cit. p.368). Se traspasó cuantitativamente al aceite saponificado al balón (A), se agregó 1,5 lt de alcohol, un litro de agua y se completó con eter de petróleo.

En el balón lateral (B), se colocó también eter de petróleo. Aquí encontramos al final de la extracción, la mayor parte del insaponificable y algo de jabones que han pasado por arrastre. El resto del insaponificable que da en la capa eterea superior del frasco (A) y la pequeña cantidad que pasa con los jabones, se encuentra luego en el residuo de la destilación de los ésteres "líquidos".

El líquido etereo del balón A, se diluyó con eter etílico para evitar emulsión. Se extrajo en una ampolla de decantación con agua y solución concentrada de OHK. Se lavó luego con agua hasta reacción neutra a la fenoltaleína. Del balón B, se obtuvo el insaponificable sifonando la mayor parte del eter de petróleo y se repitió el mismo tratamiento. Se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se evaporó el eter, se secó en estufa de vacío a 100° y se pesó.

4° Obtención de ácidos totales: La solución hidroalcohólica de jabones se concentró a baño maría, con corriente de nitrógeno para evitar la

ESQUEMA DEL EXTRACTOR CONTINUO



oxidación y con piedra pomez para regular la ebullición.

Eliminado el alcohol se liberaron los ácidos grasos añadiendo ácido sulfúrico 1:1 en cantidad suficiente para neutralizar el OHK y dejar un 10% de ácido(a).

Las aguas de lavado del insaponificable se trataron con ácido sulfúrico 1:1 para liberar los ácidos de los jabones que pudieran haber pasado. Se hicieron dos extracciones con eter etílico, reuniendo la capa eterea con el líquido(a). Se agregó más eter para extraer la totalidad de los ácidos grasos.

La capa acuosa se trató con eter dos veces más. Los extractos etereos reunidos, lavados con agua hasta reacción neutra al tornasol, se secaron con sulfato de sodio anhidro, se filtró, se destiló el eter en corriente de nitrógeno, eliminándose los últimos rastros en estufa de vacío a 100°C. hasta constancia de peso.

Los ácidos grasos totales pesaron: 193,52 g. que corresponden a 95,02% del aceite.

Sobre los ácidos totales se determinó:

Indice de iodo: 88,4

Indice de saponificación: 199,6

Peso molecular medio: 281,0

5° Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos": Se disolvieron : 180,11 g de los ácidos totales, con 750 ml de alcohol de 96° hirviendo luego la solución a reflujo. A esta solución caliente se agregó una solución de 105 g. de acetato de plomo, disueltos en 750 ml de alcohol de 96° y 30 ml de ácido acético glacial, también llevada a ebullición. Se dejó cristalizar durante 24 horas al cabo de las cuales se separó por filtración la parte líquida a la cual se unieron los líquidos de lavado del precipitado

Los ácidos "sólidos" insolubles se trataron con 10 c.c. de ácido acético y un litro de alcohol. Se calentaron a reflujo durante unos minutos y luego se dejaron cristalizar durante 24 horas.

Se filtró y lavó el precipitado con alcohol reuniéndose todos los líquidos con los anteriores.

Para la obtención de los ácidos líquidos, se evaporó el alcohol en corriente de nitrógeno. El residuo se disolvió en eter. Se separó el lecho acuoso y se extrajo con eter que se unió al anterior. Se lavaron los líquidos etereos hasta reacción neutra al tornasol. Se destiló el eter, se secó en la estufa y se pesó.

Se obtuvieron 130,11 g de ácidos "líquidos".

Las sales de plomo de los ácidos "sólidos" que constituyen el precipitado se pasaron a un vaso. Estos jabones son descompuestos añadiendo 200 ml de ClH 1:1. Se calentaron a baño maría. Los ácidos grasos quedaron así separados en la superficie. Estando completamente limpia la capa superior enfriamos el vaso de modo que los ácidos "sólidos" solidificaron formando una torta (b). Se trasladó esa torta a otro vaso, se fundieron los ácidos grasos, se disolvieron con eter etílico y se pasaron a un embudo de decantación. En los líquidos de (b) se recuperaron los ácidos con eter.

En los diversos papeles de filtro quedaron adheridos restos de precipitados de los cuales se liberaron los ácidos por ebullición con ClH 1:1 y luego se extrajeron con eter etílico.

Reunidos los extractos etereos de los ácidos "sólidos" se lavaron con agua hasta reacción neutra al tornasol, se secó con sulfato de sodio, se filtró, se evaporó el eter, se secó en estufa de vacío y se pesó.

Se obtuvieron: 19,02 g de ácidos "sólidos."

Sobre los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó: Índice de iodo, índice de saponificación y peso molecular medio.

TABLA N° X

Acidos	% ácidos totales	% aceite	I.I.	I.S.	P.N.M.
"Sólidos"	12,75	12,12	6,0	212,2	264,4
"Líquidos"	87,24	82,89	99,3	199,3	281,3

6° Esterificación con alcohol metílico: En la esterificación de los ácidos "sólidos" y "líquidos", se agregó a la cantidad pesada de ácidos, cuatro veces su peso de metanol y luego 1 por ciento (de la cantidad de metanol), de ácido sulfúrico concentrado, como catalizador.

Se calentaron a reflujo durante tres horas.

La mayor parte del metanol se eliminó luego por destilación. El residuo fué extraído en una ampolla con eter etílico, agregando agua al mismo tiempo. La capanscuosa fué reextraída dos veces con eter etílico. Los extractos fueron lavados con agua hasta reacción neutra al tornasol y luego, para eliminar el resto de los ácidos grasos no esterificados, con solución de carbonato de sodio al 0,5% (la emulsión que se forma al agregar el carbonato es destruida con metanol).

Luego de hacer dos lavados con carbonato de sodio, se lavó con agua hasta reacción neutra al tornasol. Se secó con sulfato de sodio, se filtró, se evaporó el eter, se secó en estufa de vacío y se pesó.

Los valores obtenidos figuran en la Tabla XI.

TABLA N° XI

Esteres	Ac. Esterific.	Esteres obt,	Rendim. %	I.I.	I.S.	P.M.M.
"Sólidos"	17,32	17,87	98,2	5,5	201,8	277,9
"Líquidos"	101,7	104,15	97,7	95,7	191,0	293,8

7° Destilación de los ésteres metílicos: Se ha empleado la columna de Longenecker(19) utilizando como material de relleno hélices de vidrio de una sola vuelta(la destilación se hizo al vacío de 0,5 mm de Hg):

Las características fundamentales de la columna son:

- a) Material de relleno que conduce a un bajo H.E.T.P.
- b) Calentamiento eléctrico de la columna convenientemente regulable por resistencias externas, fijas y variables.
- c) Medición directa del punto de ebullición.
- d) Condensación total de los vapores.
- e) Relación de reflujo variable.

De este modo se consigue un alto poder separador para la columna equivalente a unos 10 platos teóricos, determinado por el método gráfico de Mc. Cabe y Thiele(35), con mezcla de bencol-tetracloruro de carbono)

La lectura de la temperatura de cabeza de la columna, permite seguir la marcha de la operación, e indica con cierta aproximación los puntos de ebullición del material recogido.

Por las pesadas respectivas, de las fracciones, por la temperatura de

cabeza y por la disminución del goteo es posible saber la aproximación del punto final de la destilación. Esta se detiene cuando se calcula que queda un residuo de aproximadamente 4 g.

El residuo está constituido por las últimas gotas que destilan al detener el calentamiento, el resto contenido en el balón y en la columna, el cual es extraído con éter.

Los detalles de las destilaciones están indicados en las Tablas.

8° Determinación del Índice de Saponificación.: Se ha utilizado la técnica de A.O.A.C. sobre cantidades de sustancias que variaban entre 0,7 a 2 g. según la fracción recogida.

La saponificación se efectuó en matracitos de boca esmerilada a los cuales se adaptó un refrigerante de aire, cerrado en un extremo por un tubo de cal sodada.

9° Determinación del Índice de Iodo: Se siguió el método de Hanus A.O.A.C. sobre 0,2 g de muestra.-

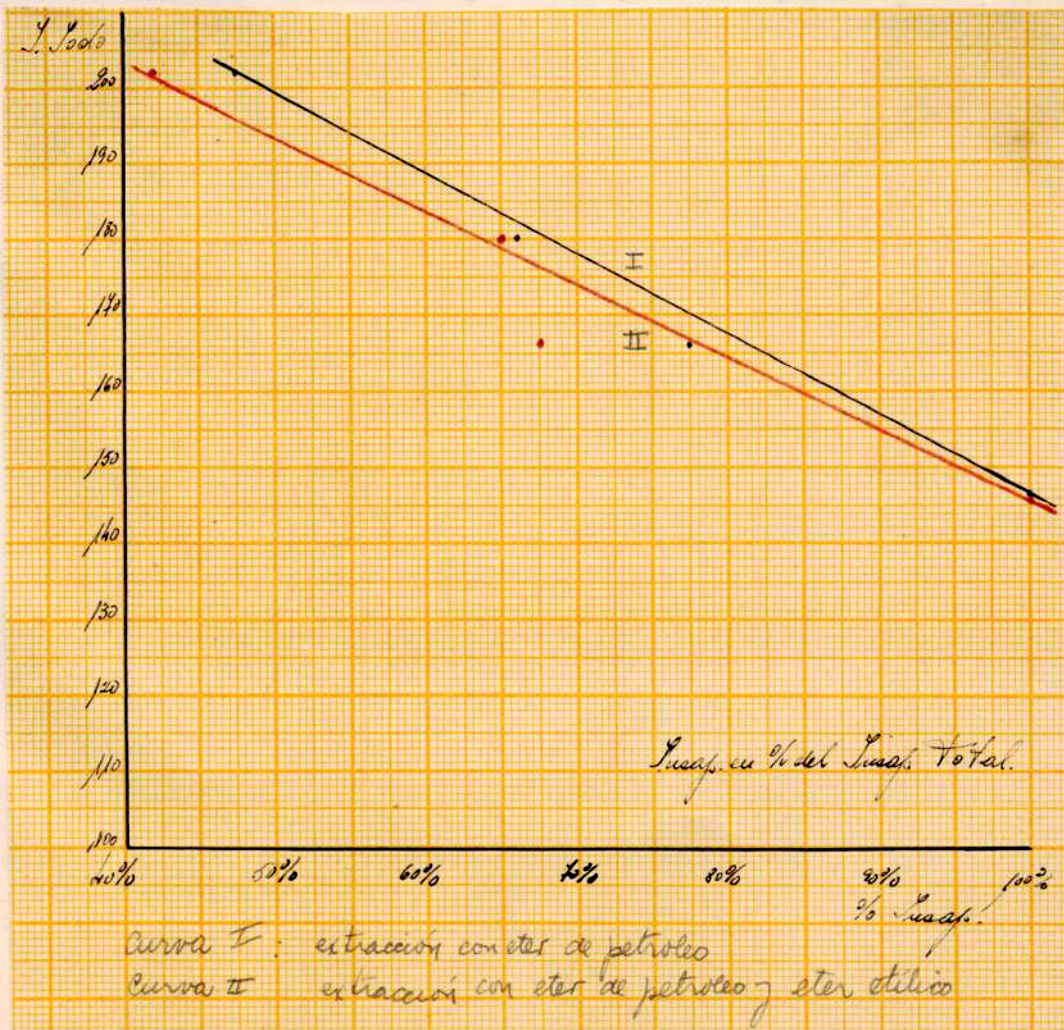
10° Determinación del Índice de Iodo del Insaponificable: Se aplicó la técnica establecida por Rosovsky(37) y empleando en la determinación del índice de iodo la técnica Rosenmund y Kuhnhen(36). Este método se basa en el empleo de sulfato de bromo piridina como agente halogenante.

Se ha determinado la variación del índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción del mismo empleando como disolventes éter de petróleo y como solvente de agotamiento éter etílico. Los valores obtenidos figuran en el cuadro XII.

Los valores de las tres últimas columnas han sido gráficamente representados. Las pendientes de las curvas obtenidas son normales para aceites de oliva.

TABLA N° XII

Extracción	1	2	3	4-8	eter etílico
Insaponificable extraído (g)	0,1080	0,0422	0,0251	0,0531	0,0318
I.I. del Insaponif. de cada extracción	202,2	122,0	84,0	83,4	68,7
Insap. hasta cada extracción en % de insap. total (eter de petróleo)	47,3	65,7	76,7	100,0	-
Insap. hasta cada extracción en % de insap. total (eter de petróleo y etílico)	41,5	65,4	67,4	87,8	100,0
I.I. del total hasta cada extracción	202,2	179,6	165,9	146,8	145,8



11° Insaponificable en el residuo de la destilación de ésteres "líquidos". El líquido obtenido luego de la determinación del índice de saponificación del residuo de los ésteres "líquidos", se alcalinizó con OHK, se extrajo con eter etílico y luego se lavó con agua. Se secó con sulfato de sodio, se eliminó el eter y se secó al vacío hasta constancia de peso.

Sobre 2,09 g saponificados se encontró 0,0686 g de insaponificable que corresponden a 0,18 g en el residuo.

12° Índice de peróxido: Se utilizó la técnica de Riemenschneider Turer y Speck(38).

Se disolvió aproximadamente 0,2 g de aceite, pesado exactamente, en 20 ml de ácido acético glacial, y cloroformo(3:2 en vol.), se añadió 1 ml de solución saturada de IK. La mezcla se agitó suavemente en ambiente oscuro. Al cabo de un minuto se añadió 100 c.c. de agua destilada y el iodo liberado se valoró con solución de tiosulfato de sodio 0,002N.

Los resultados se expresaron en milimoles de agrupación peróxido por kg de aceite.

CONCLUSIONES

1°) Se ha continuado con el estudio de la composición química en ácidos grasos y las propiedades físicas y químicas de aceites de oliva argentinos, analizando un aceite extraído por presión de frutos maduros de la variedad Frantolo, cosechados en olivares de la región de Maipú (Mendoza).

2°) Se han determinado las constantes físicas y químicas principales verificándose una vez más que el límite de densidad a 15°/15°C. establecido por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (0,916-0,918), es superior a los valores reales de los aceites de oliva argentinos.

3°) Aplicando la destilación fraccionada, a presión reducida, de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", se encontró la siguiente composición en ácidos grasos expresados en por cien de ácidos totales:

Acido mirístico	0,74
Acido palmítico	12,20
Acido esteárico	2,73
Acido araquídico	0,15
Acido palmitoleico	1,6
Acido oleico	67,62
Acido linoleico	14,80
Como ácido eicosenoico	0,16

4°) Corresponde considerar como componentes mayores a los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

5°) Por primera vez se introduce en el cálculo de composición de aceites de oliva argentinos el ácido palmitoleico, habiéndose extendido esta determinación a otros aceites de oliva nacionales anteriormente estudiados.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Schiariti.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1945).
- 2) Rooney.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1946).
- 3) Paladini.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1946).-
- 4) Grianta.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1944).-
- 5) Schmidt.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1946).-
- 6) Brero.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1946).-
- 7) R.R. Brenner.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1946).-
- 8) K.C. Brenner.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos." (1946).-
- 9) Sternberg.- Tesis F.C.E.F.yN.: "Composición química de aceites de oliva argentinos." (1946).-
- 10) Jamieson G.S.- Oil and Fat Ind 2-40-110 (1926)
4-63-426 (1927)
- 11) Lucchetti.- Olivocoltore 5-27-37
- 12) Hilditch, Thompson H.M.: J. Soc. Chem. Ind 56-434-38 (1937)
- 13) Calogeras.- Olii Minerali Grassi e Saponi Colori e Vernici:
20-113 (1940).-
- 14) Mannini P.- Olivocoltore N° 10 (1939).-
- 15) Knisnevetskaya T.I.- Biokim Kultur Rastenii: 7,469-75(1940).-

- 16) J. Ind Eng. Chem 13,806 (1921)
- 17) Hilditch.-"The Chemical Constitution of Natural Fats"(1944).
- 18) Bayley "Industrial Oil and Fat Products" (1945) p.31.-
- 19) Longenecker.-J. Soc. Chem. Ind 55,199 (1937).-
- 20) Jamieson G.S.-Oil and Fat Industries 4,63-426(1927).-
- 21) Hilditch T.P. y Jones E.C.- J. Chem. Soc. 805(1932).-
- 22) Hilditch T.P. and Maddison.-J. Soc. Chem. Ind : 60 ,258-62 (1941).-
- 23) Jamieson Lann R.M. y Baughman W.F. Oil and Fat Industries 4, 63 (19
- 24) Jamieson G.S.-Oil and Fat Industries: 4 ,12-426 (1927).-
- 25) Hilditch y Thompson.- Obra citada.-
- 26) Jamieson G.S. y Baughmann W.F.: Oil and Fat Industries 2,40 (1925).-
- 27) Brandonisio V.: Chim e Ind 18,14(1936).-
- 28) Calogeras.- (Obra citada).-
- 29) J. Soc. Chem. Ind. 57 ,84-87 (1938).-
- 30) Warrentrapp F.-Annalen 35,196(1940).-
- 31) Calogeras. e Obra citada.-
- 32) J. Alvarez.- Tesis F.C.E.F.yN. "Composición química de aceite de pulpa
de palta de la variedad fuerte 40 (Jujuy).-
- 33) Hilditch.- Obra citada.-
- 34) Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.-
- 35) Mac Cabe y Thiele.- Ind. Eng. Chem. 17,605(1925).-
- 36) Rosenmund Kuhnemann.- Z. Nahr. Und. Genuss. 46,154 (1923).-
- 37) Rosovsky.- Tesis F.C.E.F.yN. "Sobre el índice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales"(1944).-
- 38) Riemenschneider.- Oil and Soap 20,169(1943).-