

Tesis de Posgrado

Composición química del aceite de palta, variedad "Lula" (Provincia de Jujuy)

Rigotti, Juan Pedro

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:

Rigotti, Juan Pedro. (1947). Composición química del aceite de palta, variedad "Lula" (Provincia de Jujuy). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0513_Rigotti.pdf

Cita tipo Chicago:

Rigotti, Juan Pedro. "Composición química del aceite de palta, variedad "Lula" (Provincia de Jujuy)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0513_Rigotti.pdf

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

"COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE PALTA"
VARIEDAD "LULA" (PROV. DE JUJUY)

T E S I S

Presentada por Juan Pedro Rigotti
para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA

Tesis 513

1947

T 513

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo por la forma eficaz en que su po guiar mi trabajo y por los consejos y enseñanzas que a lo largo de él me brindó. Le estoy asimismo muy reconocido a la Dra. Germaine Karmen por la ayuda gentil que me preg tó en todo momento.-

Este trabajo tiene por objeto continuar el estudio de composición de aceites de pulpa de paltas argentinas iniciado con la tesis de Jorge Alvarez (1), quien estableció las características físico-químicas y composición del aceite correspondiente a la variedad "Fuerte 40" (Calilegua, Pcia. de Jujuy).-

En éste caso, se estudia en la misma forma, el aceite procedente de frutos de la variedad "Lula", cosechados en Ledesma, Provincia de Jujuy .-

OBTENCION DEL ACEITE

El procedimiento seguido para extraer el aceite fué el siguiente: Una vez pesadas las paltas enteras se les descontó el peso de la cáscara y del carozo, llegándose de ésta manera a conocer el peso de la pulpa sobre la cual habría de realizarse la extracción.-

Dicha pulpa se machacó en un mortero y luego se puso en maceración en una mezcla de éter etílico y alcohol.- Para ello se hizo uso de grandes balones en cada uno de los cuales se colocaron unos dos kilogramos de pulpa.- Se dejó el todo en contacto durante varios días y luego se filtró a través de un lienzo para separar la pulpa de la solución de aceite.- Se reunieron los extractos y se los lavó con agua para eliminar el alcohol, luego se secaron los extractos etéreos con sulfato de sodio, se recuperó el solvente por destilación a baño maría, y se secó el aceite a 100° C. en estufa de vacío.-

El aceite obtenido, por éste procedimiento, de la pulpa de palta variedad "Lula", es sólido a temperatura ambiente y de color verde oscuro.-

Los rendimientos en aceite con respecto al fruto entero y con respecto a la pulpa, se detallan en el cuadro siguiente, en el

cual se han agregado los resultados obtenidos en la extracción de la variedad "Fuerte 40" estudiada por J. Alvarez, y en la variedad "Amarilla de Lules" (Estación Experimental Agrícola de Tucumán) cuyo estudio se está realizando en estos días.- Figuran además los datos obtenidos por extracción exhaustiva en Soxhlet, de donde puede comprobarse que los rendimientos son muy semejantes en macro y micro-escala.-

CUADRO I

Variedad	% Pulpa	% Cáscara	% Carozo	% Aceite respecto Pulpa	% Aceite res. Fru. entero.	Ext. Soxhlet % aceite (Pul)
Lula	74,61	5,14	20,24	4,69	3,70	4,70
Amarilla de Lules	71,39	9,86	18,17	6,41	4,57	6,60
Fuerte 40	73,16	11,81	15,01	14,59	10,67	14,70

De la observación del presente cuadro y de los datos bibliográficos que figuran a continuación, se deduce que la variedad que es objeto del presente estudio, tiene un rendimiento pequeño de aceite con respecto a la pulpa o al fruto entero.-

El estudio de composición se realiza a pesar de ello, como contribución al estudio de aceites de paltas, acerca de cuyo tema la literatura solo menciona algunos pocos trabajos.-

RENDIMIENTO EN MATERIA GRASA DE VARIEDADES DE PALTA CITADAS EN LA BIBLIOGRAFIA

Se citan a continuación datos bibliográficos de rendimientos en materia grasa obtenidos, en su mayoría, por extracción de la pulpa (desecada o no) con solventes volátiles, especialmente éter etílico o de petróleo.-

Para frutos subtropicales W. Abro y M. Jaffa (2) indican un 20 %; para "Collins" de Guatemala, J. Stoneback y R. Calvert (3) indican un 25 %; Jamieson (4) habla de un 20 % para paltas americanas; M. Jaffa y Mac Kay (5) del 22 al 32 % para variedades diversas; Pozzi-Ascot (6) indican 10 % para "Lanus Persea"; F. Asenjo y J. Goyco (7), del 6 al 10 % para "Puerto Rico"; Nuñez Valdivia (8) del 13 al 22 % para paltas peruanas y R. Descartes de Paula (9), del 10 al 27 % para paltas brasileras.-

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

CUADRO II

Indice de refracción a 25° C.	1,4674
Indice de iodo (Hannus)	77,9
Indice de saponificación (A.O.A.C.)	180,3
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	11,01
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	0,73
Indice de acetilo (A.O.A.C.)	60,3
Acidez (ácido oleico %)	1,22 %
Indice de peróxidos (milimoles de -O-O- por kg.)	25,0
Insaponificable %	11,07 %
Acidos grasos fijos %	81,21 %
Indice de saponificación de ácidos fijos	197,0
Peso molecular medio de ácidos fijos	284,8
Indice de iodo de ácidos fijos	80,9
Acidos "sólidos" % de aceite (Twitchell)	18,54 %
Acidos "líquidos" % de aceite (Twitchell)	62,67 %
Indice de saponificación de ácidos "sólidos"	217,5
Peso molecular medio de ácidos "sólidos"	257,9
Indice de iodo de ácidos "sólidos"	3,6

Indice de saponificación de ácidos "líquidos"	193,5
Peso molecular medio de ácidos "líquidos"	289,3
Indice de iodo de ácidos "líquidos"	104,8
Indice de iodo del insaponificable (Rosenmund-Kuhnhenm)	75,9

En éste cuadro se expresaron las principales constantes físicas y químicas del aceite de palta en estudio.- Se agregaron además, como complemento de las anteriores, los datos obtenidos en el curso del análisis de composición.-

Estos valores muestran un elevado contenido en insaponificable.- El índice de Reichert-Meißl indica la presencia de ácidos volátiles solubles en agua, y es más alto que el de los aceites de palta estudiados hasta ahora en éste Laboratorio por Podestá (10) y Alvarez (loc.cit.).- Llama la atención el hecho hasta ahora observado que los aceites de paltas argentinas estudiados, acusan altos valores de éste índice y del contenido en insaponificable.- Grandolini que actualmente estudia la composición química de otro aceite procedente de la variedad "Amarilla de Lules" (Tucumán) también observa, en su caso, análogo comportamiento.-

El índice de acetilo también es muy elevado y como en el análisis de composición no se registra la presencia de hidroxiacidos, nos inclinamos a atribuirlo a la naturaleza del insaponificable.-

Se determinó el índice de peróxidos para establecer el grado de oxidación del aceite y el valor registrado es normal para los aceites vegetales en buen estado de conservación.-

Los elevados contenidos en insaponificable y ácidos volátiles, explican el bajo contenido en ácidos fijos.-

AUTOR	W. ABRO	L. HALLOWAN	G. NUÑEZ VALDIVIA	G. MANOTOC VALENZUELA	J. JAMESON BAUGHMAN Y HANN	ASENJO GOYCO	RICARDO PODESTA	JORGE ALVAREZ	ESTUDIO PRESENTE
VARIEDAD	—	PANAMÁ	PERÚ	PERSEA (M. HILL) FILIPINAS	CALIFORNIA	PUERTO RICO	GUATEMALA BRASIL	FUERTE 40 ARGENTINA	LUL. ARGENTINA
INDICE DE TODO	85-88	71-77	70-76	95,4	94,4	70,9	80,7	87,8	77,9
INDICE DE SAPONIFICACION	177	186	185	193	192,6	197,4	193,1	190,6	180,3
INDICE DE REICHERT- MEISSEL	3,8	2,9	1,1	—	1,7	3,0	1,4	8,0	11,01
INDICE DE POLENSKE	0,0	—	—	—	0,2	0,3	2,4	2,0	0,73
INDICE DE ACETILO	11,3	—	—	—	9,2	7,7	6,1	28,9	60,3
INDICE DE REFRACCION	1,4700 (15°C)	—	1,4654	1,4687 (30°C)	1,4700 (20°C)	1,4692 (20°C)	1,4658 (25°C)	1,4665 (25°C)	1,4674 (25°C)
BIBLIOGR.FIA.	(11)	(12)	(8)	(13)	(14)	(7)	(9)	(11)	—

CUADRO III - ANTECEDENTES REGISTRADOS EN LA LITERATURA SOBRE CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS ACEITES DE PALMA.-

CUADRO IV

VALORES DE COMPOSICION REGISTRADOS EN LA LITERATURA

(Datos expresados en ácidos ‰ de aceite)

Autor	M.Rosano M.Covello	F.Asenjo J.Goyco	Jamieson Baughman y Hann	R.Podestá	J.Alvarez	Est. Pres.
Variedad	Persea Indican	Puerto Rico	Califor- nia.	Guatemala Brasil	Fuerte 40 Argentina	Lula Argen
Ac.caprínico	-----	-----	-----	-----	-----	0,10
Ac.láurico	-----	-----	-----	-----	-----	0,07
Ac.mirístico	-----	2,02	-----	1,34	0,30	0,25
Ac.palmítico	21,05	24,01	6,9	23,82	15,37	19,47
Ac.esteárico	9,45	0,55	0,6	0,95	0,38	1,03
Ac.araquídico	-----	-----	trazas	-----	0,37	-----
Ac.palmitoleico	-----	-----	-----	6,43	5,66	6,49
Ac.oleico	43,97	59,85	77,3	44,81	46,23	36,98
Ac.linoleico	13,25	5,75	10,8	20,59	14,43	12,40
Ac.eicosenoico	-----	-----	-----	0,69	5,05	-----
Ac.docosenoico	-----	-----	-----	-----	-----	2,01
Bibliografía	(15)	(7)(-)	(14)	(10)	(1)	-----

(-) además trazas de ácido linolénico.-

Se observará que los estudios realizados sobre composición de los aceites de palta, registrados por la literatura, no son muy numerosos;

y si bien los componentes hallados no presentan en general grandes variaciones, se diferencian en cambio en las proporciones con que cada uno de estos componentes entra en la constitución del aceite.-

De los valores aquí registrados, únicamente los de la primera columna no han sido obtenidos por destilación fraccionada de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".-

La composición del aceite estudiado por Podestá, fué recalculada considerando la presencia de ácido palmitoleico.- Obsérvese que éste componente resulta en los tres casos estudiados en éste Laboratorio, contenido en elevados porcentajes, lo cual es excepción en aceites vegetales ya que Hilditch y Jasperson (22) lo señalan como componente normal y en la proporción de alrededor del 1 % en aceites vegetales en general.-

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Luego de determinar las constantes físicas y químicas, cuyos valores se transcribieron en el cuadro II; se procedió al estudio de la composición química en ácidos grasos.- Para ello se hizo uso de las técnicas descritas por Hilditch (16), que se basan en la saponificación de 100 a 200 gr. de aceite, luego de lo cual se procede al aislamiento de la casi totalidad del material insaponificable y separación de los ácidos totales.-

Estos últimos se dividieron luego en ácidos "sólidos" y "líquidos", haciendo uso para ello del macro procedimiento de Twit-chell (17) modificado por Hilditch (loc.cit.)- Este proceso se basa en la mayor solubilidad, en alcohol etílico de 95°, de las sales de plomo de los ácidos no saturados ("líquidos").-

Una vez que se consiguió ésta separación de los ácidos, se procedió a esterificarlos con alcohol metílico, llegándose a la obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".- En esta parte del análisis se procedió con todas las precauciones necesarias para obtener altos rendimientos de esterificación.-

Los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", así obtenidos, se sometieron a una destilación fraccionada en vacío de unos 0,5 mm.- Para ello se utilizó una "columna E.H.P.", mencionada en la obra de Hilditch y cuyas características fueron descritas por Longenecker (18), y cuyo poder separador determinado por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele, es de unos 10 platos teóricos.-

Mas adelante, en la parte experimental, se verá como en base al peso de cada una de las fracciones obtenidas y sus respectivos índices de iodo y saponificación, se pudo calcular la composición química de los ácidos "sólidos" y "líquidos", y de ésta se llegó a la composición del aceite en ácidos grasos.- El cuadro que si-

que informa sobre los valores obtenidos, que se expresaron en ácidos % de aceite, % de ácidos totales, % de ácidos "sólidos" y % de ácidos "líquidos".-

CUADRO V
COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS

	Acidos	% aceite	% ac. totales	% ac. "sol!"	% ac. "liq!"
SATURADOS	caprínico	0,10	0,13	-----	0,17
	láurico	0,07	0,10	-----	0,12
	mirístico	0,25	0,32	1,30	0,01
	palmitico	19,47	24,71	90,13	4,40
	esteárico	1,03	1,30	5,55	-----
NO SATURADOS	palmitoleico	6,49	8,23	-----	10,36
	oleico	36,98	46,93	3,02	58,12
	linoleico	12,40	15,73	-----	19,78
	docosenoico	2,01	2,55	-----	3,20

Los ácidos que figuran en el cuadro precedente no han sido identificados, se los ha encontrado por cálculo.-

Como ácido docosenoico (C₂₂ monoetilénico) se han expresado todos los ácidos no saturados de mas de 18 átomos de carbono.-

R. Podestá (loc.cit.) ya había caracterizado anteriormente a los ácidos oleico y linoleico.-

En el cálculo de las fracciones iniciales de la destilación de ácidos "líquidos" provenientes de la palta en estudio, aparece una

pequeña porción de ácido caprínico (C₁₀ saturado); dicho ácido no ha sido señalado por otros analistas que estudiaron aceites de paltas.- Aparece así mismo el ácido láurico cuya presencia en aceites de palta ya había sido mencionada por R.Podestá (loc.cit.).-

Un rasgo interesante de ésta composición del aceite en estudio, es el alto contenido en ácido palmitoleico, muy superior al comunmente registrado en aceites vegetales (estimado en 1 %); éste hecho ya lo había anotado J. Alvarez (loc.cit.) en su estudio sobre la variedad "Fuerte 40", además certificó, por oxidación (con la técnica de Hilditch y Armstrong (20), la presencia de dicho ácido en las cuatro primeras fracciones de sus ésteres "líquidos" y los valores obtenidos por éste método fueron muy concordantes con los obtenidos por cálculo, como podrá observarse en el cuadro adjunto que expresa los resultados que obtuvo al hacer su estudio.-

CUADRO VI

Calculado después de la oxidación						Calculado directamente				
	Est. Ac. saturados		Est. Ac. no saturados.			Est. Ac. saturados		Est. Ac. no saturados.		
Frac.	C ₁₄	C ₁₆	Palmi tolei.	Olei co.	Lino-leico	C ₁₄	C ₁₆	Palmi tolei	Olei co.	Lino-leico
1	0,07	0,32	1,34	----	----	0,07	0,32	1,34	----	----
2	0,05	0,47	1,40	0,2	----	----	0,55	1,50	0,05	0,02
3	----	1,34	1,82	0,8	----	----	1,45	2,21	0,23	0,07
4	----	1,77	1,54	1,13	0,34	----	1,77	1,42	1,24	0,35
Total	0,12	3,90	6,10	2,13	0,34	0,07	4,09	6,47	1,52	0,49

En consecuencia, de la observación de los valores que figuran en el cuadro V , puede establecerse que los componentes mayores del aceite de pulpa de palta variedad "Lula", son los ácidos: palmítico, oleico y linoleico ya que figuran en proporción superior al 10 %.- Estos componentes mayores coinciden con los encontrados por R. Podestá y J. Alvarez en los aceites de palta de la variedad: "Guatemala" (Brasil) y "Fuerte 40" (Argentina), respectivamente.- Cabe hacer notar que en los análisis de otros aceites de palta registrados en la bibliografía consultada, se anotan valores de palmítico (Jamieson, Baughman y Hann) y de linoleico (F. Asenjo y J. Goyco) inferiores al 10 %.-

PARTE EXPERIMENTAL

1) - Determinación de constantes físicas y químicas:

Se realizó ateniéndose a las técnicas de A.O.A.C. y los valores resultantes de dichas determinaciones figuran en el cuadro II.--

2) - Saponificación:

Se hirvieron a reflujo sobre baño maría y durante cinco horas, 151,9 gramos de aceite con 90 gramos de hidróxido de potasio y 750 cc. de alcohol etílico.--

3) - Aislamiento del insaponificable:

La solución alcohólica de jabones e insaponificable obtenida de la operación anterior, se transfirió cuantitativamente a una ampolla de decantación de cinco litros, haciendo uso para ello de 250 cc. de alcohol etílico y dos litros de agua.--

Sobre esta solución hidro-alcohólica se procedió a extraer el insaponificable, por agitación con porciones de 750 cc. de éter sulfúrico.-- Se necesitaron cinco extracciones hasta llegar a obtener una capa etérea incolora.-- Se reunieron luego los líquidos etéreos y se los lavó con solución de hidróxido de sodio al 10 o/oo a fin de librarlos de los jabones que pudieran haber quedado en solución, posteriormente se lavó con agua hasta que los lí-

quidos de lavado fueron neutros a la fenolftaleína.-

Conseguida ésta depuración de los líquidos etéreos, se los se-
có con sulfato de sodio, se procedió a filtrarlos y se recuperó
el éter sulfúrico por destilación a baño maría.- El residuo de la
destilación del éter se llevó a 100° C. en estufa de vacío y se
secó hasta constancia de peso.- Se obtuvieron: 16,8166 gramos de
insaponificable, lo que representa un 11,07 % del aceite.-

4) - Obtención de ácidos totales: la solución hidro-alcohólica li-
bre de insaponificable se reunió con los líquidos alcalinos ricos
en jabones, que provenían de la purificación del insaponificable,
y se concentró a baño maría y en corriente de nitrógeno hasta re-
ducir su volúmen a un litro aproximadamente.- Luego se pusieron
en libertad los ácidos totales agregando 200 cc. de ácido sulfú-
rico (1:1) (reacción ácida a la heliantina).- Conseguido esto se
los extrajo agitando en ampolla de decantación con dos porciones
de éter etílico de 500 cc. cada una.-

Se reunieron las soluciones etéreas y se lavaron escrupulosa-
mente con agua hasta que la reacción de los líquidos de lavado fué
neutra al tornasol.- Se secó luego la solución de ácidos grasos
con sulfato de sodio, se filtró y se recuperó el éter por destila-
ción a baño maría.- El residuo se secó a 100° C. en estufa de va-
cío hasta constancia de peso.- Se obtuvieron: 123,40 gramos, lo
que representa el 81,21 % del aceite.- Sobre los ácidos totales
así obtenidos se hicieron las siguientes determinaciones:

Índice de iodo: 80,9 Índice de saponificación: 197,0

Se calculó su peso molecular medio que resultó ser de 284,8.-
En el insaponificable obtenido según se explica en el parágrafo
3), se determinó el índice de iodo con el método de Rosenmund -
Kuhnenn, obteniéndose el valor que figura en el cuadro II.-

5) - Separación de ácidos totales en "sólidos" y "líquidos": para ello se aplicó la técnica de Twitchell (loc.cit.) modificada por Hilditch y que se basa en la mayor solubilidad de las sales de plomo de los ácidos no saturados, en alcohol etílico de 96°.- Se procedió de la siguiente manera:

Se disolvieron 120,9 gramos de los ácidos totales en 600 ml. de etanol hirviente.- Por otra parte se disolvieron (hirviendo a reflujo) 85 gramos de acetato neutro de plomo en 600 ml. de etanol de 96°, adicionado de 25 ml. de ácido acético glacial.- El ácido acético se agrega pues A.Banks encontró que la presencia del mismo conduce a una eliminación mucho más completa del ácido oleico de los ácidos "sólidos", sin embargo algo más de ácidos palmítico y mirístico pasan a los ácidos "líquidos".-

Obtenidas las soluciones hirvientes de ácidos y de acetato en etanol, se vertió el acetato sobre la solución de ácidos grasos y el todo se dejó reposar 24 horas a temperatura ambiente.-

Se separó luego el líquido sobrenadante del precipitado, por filtración; el filtrado de la solución de ácidos "líquidos" se recogió en un balón con atmósfera de nitrógeno.- Se redisolvió el precipitado de los ácidos "sólidos" en 800 cc. de alcohol etílico y 10 cc. de ácido acético y se dejó recristalizar a temperatura ambiente durante 48 horas.- Se volvió a filtrar el precipitado y se lo lavó con pequeñas porciones de etanol.- Este alcohol usado para lavar se reunió con las soluciones de ácidos "líquidos" en etanol, y se recuperó éste último por destilación a baño maría en corriente de nitrógeno.- Cuando se hubo eliminado la mayor parte del etanol, se tomó el residuo por éter etílico y la solución obtenida se lavó repetidamente con agua hasta eliminación total del ácido acético y de las sales de plomo.- Como se sabe, el ácido acé

tico empleado en ésta separación, es suficiente por si solo para descomponer las sales de plomo de los ácidos no saturados, los que entonces están ya en libertad.-

Luego se secó la solución etérea con sulfato de sodio, se filtró, se recuperó el éter por destilación a baño maría y se llevó a sequedad en estufa de vacío a 100°C.- Se obtuvieron 92,48 gramos de ácidos "líquidos".-

El precipitado de las sales de plomo de los ácidos "sólidos", se pasó a un vaso de precipitados y se añadió un exceso de ácido clorhídrico (1:1) llevando el conjunto a baño maría donde se calentó hasta obtener una capa superior límpida de ácidos fundidos.- Al enfriar solidificó esta capa de ácidos, se la extrajo del vaso y disolvió en éter etílico.- Este éter había sido empleado previamente para lavar el precipitado de cloruro de plomo y para extraer la solución acuosa sobre la cual se sobrenadaban los ácidos "sólidos".

La solución etérea se lavó varias veces con agua hasta conseguir eliminar la acidez mineral, se procedió luego a secar con sulfato de sodio, filtrar, recuperar el solvente por destilación y secar a 100°C. en estufa de vacío.- Se obtuvieron: 27,36 gramos de ácidos "sólidos".

A continuación se transcribe un cuadro que resume los rendimientos en éstas dos fracciones, expresados en % de aceite y en % de ácidos totales; y algunas características químicas de las mismas.-

CUADRO VII

Acidos	% aceite	% Ac. totales	I.I	I.S.	P.M.M.
"sólidos"	18,54	22,83	3,6	217,5	259,7
"líquidos"	62,67	77,17	104,8	193,5	289,3

6) - Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos":

Se realizaron dos operaciones similares para esterificar los ácidos "sólidos" y los ácidos "líquidos".- En cada caso se empleó una can-

tividad de alcohol metílico igual a cuatro veces el peso de los ácidos, y se añadió como catalizador 1 % en peso de ácido sulfúrico concentrado, con respecto al alcohol metílico empleado.- Para llevar a cabo la esterificación se hirvió a reflujo durante cuatro horas sobre baño maría, destilándose luego la mayor parte del metanol.- Se procedió luego a tomar los residuos por éter etílico y a lavar repetidamente con agua las soluciones etéreas así obtenidas, hasta eliminar completamente el metanol y la acidez mineral.- Mas tarde se agitó en ampolla de decantación con solución acuosa al 0,5 % de carbonato de potasio, para suprimir de la solución etérea las pequeñas porciones de ácidos no esterificados.- Por fin, se procedió a lavar nuevamente con agua, secar con sulfato de sodio, recuperar el éter por destilación y secar a 100° C. en estufa de vacío.- En el cuadro que figura a continuación podrán verse los rendimientos de esterificación y las características químicas de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".-

CUADRO VIII

Esteres	Ac. esterif. (g.)	Esteres obten.(g)	Rend. %	I.I.	P.M.H.	I.S.
"sólidos"	25,00	25,59	98,5	2,9	272,7	205,7
"líquidos"	87,60	89,85	97,8	96,9	304,5	184,2

7) - Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos": Estas destilaciones se efectuaron empleando una "columna E.H.P.", construída según las indicaciones de Longenecker (loc.cit.) y con un vacío de 0,5 mm. de mercurio.- El material de relleno de dicha columna está constituido por hélices de vidrio cuya vuelta es de unos 4 mm. de diámetro.- La parte rellena de la columna tiene

60 cm. de altura.- Su eficacia, medida con el método gráfico de Mac. Cabe y Thiele (19) es de 10 platos teóricos aproximadamente.- Estas destilaciones insumen un tiempo que está entre las cuatro y las ocho horas, y se conducen con las precauciones necesarias para observar un efecto separador máximo, lo cual se logra con un fraccionamiento perfecto de la cabeza.- Luego de realizada la destilación se lava con éter etílico la columna, el balón y el sistema de fraccionamiento; todo el material extraído por dicho lavado se calcula como residuo de destilación.-

Obtenidas las varias fracciones se determinó: su peso, su índice de iodo (I.I.) y su índice de saponificación (I.S.), mediante éste último pudo calcularse más tarde el peso molecular medio (P. M.M.) de cada una.-

La razón por la cual el peso molecular medio del residuo de los ácidos "líquidos" es elevado, está en que dicho residuo contiene todo el insaponificable que no fué extraído al comienzo del análisis.- Es por ello que se determinó el insaponificable sobre éste residuo (según se verá más adelante) y se corrigió el valor del peso molecular medio obtenido directamente.-

En los cuadros IX y X puede verse la marcha de ambas destilaciones, las composiciones en ésteres metílicos de cada fracción (encontradas 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 encontradas para los ácidos "sólidos" y "líquidos" y los por cientos de ácidos "sólidos" y "líquidos" en el aceite.-

8) - Determinación de insaponificable en el residuo de destilación de los ésteres "líquidos": Se realizó sobre el líquido resultante de la determinación del índice de saponificación del residuo, cuya determinación se había hecho sobre 2,4132 gramos del mismo.- Dicho líquido se transfirió cuantitativamente a una ampolla de decantación mediante el agregado de 40 ml. de agua.- Se alcalinizó con solución concentrada de hidróxido de potasio y se procedió a extraer el insaponificable mediante cuatro porciones de éter etílico (50 ml. cada vez).-

Se reunieron los líquidos etéreos y se procedió a lavarlos con solución acuosa de hidróxido de potasio al 10 % hasta la eliminación de los jabones y por fin con agua hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos de lavado.- Una vez depurado el líquido etéreo, se filtró, recuperó el solvente por destilación y secó hasta constancia de peso en estufa de vacío a 100° C.- Se obtuvieron: 0,4978 gramos de insaponificable, lo que representa: 2,79 gramos en el total del residuo.-

Como podrá verse en el capítulo referente al cálculo de las fracciones, ésta determinación tiene por objeto corregir el peso molecular medio del residuo.-

9) - Índice de peróxidos del aceite: sirve para determinar el grado de oxidación de un aceite y se determinó como un controlador previo al análisis de composición.- Se utilizó la técnica semi-micro de Riemenschneider, Turer y Speck (21).-

0,2 gramos de aceite se disuelven en 20 ml. de una mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (3:2 en volumen), se añade un ml. de solución saturada de ioduro de potasio exenta de iodo libre, se agita suavemente y estaciona en la oscuridad durante un mi

nuto exacto.- 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 por kilogramo de aceite".-

CUADRO IX

DESTILACIÓN DE LOS ÉSTERES METÍLICOS DE LOS ÁCIDOS GRASOS

" SÓLIDOS "

FRAC- CIÓN	Peso g.	Temperatura °C.			I.I.	I.S.	PMM	Oleato de metilo	ésteres de ác. saturados		
		Baño	Medio	Cabeza					C 14	C 16	C 18
1	2,21	210-227	168-174	117-145	1,1	208,6	268,9	0,03	0,13	2,05	—
2	2,79	227-230	174-176	145-148	0,6	207,6	270,2	↕ 0,05	↕ 0,11	↕ 6,54	—
3	3,91	230-230	176-179	148-150	0,6	207,8	270,0	↕	↕	↕	—
4	3,88	230-232	179-180	150-150	0,4	207,3	270,5	0,02	—	3,86	—
5	3,33	232-235	180-185	150-150	0,6	207,8	270,0	0,02	0,06	3,25	—
6	3,91	235-245	185-237	150-	1,6	207,2	270,8	0,07	—	3,84	—
7 Rosid	2,74				15,5	195,2	287,3	0,49	—	0,99	1,26
Total	22,77							0,68	0,30	20,53	1,26
Estores % de ésteres "sólidos"											
ácidos % de ácidos "sólidos"											
ácidos % de aceite											
								0,56	0,24	16,71	1,03
								3,02	1,30	90,13	5,55
								2,99	1,32	90,16	5,53

CUADRO X - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS

GRASOS "LIQUIDOS"

FRAC- CION	PESO (g.)	Temperatura °C			II	I.S.	P.M.M	Esteros de ácidos Saturados				Esteros de ácidos no saturados			Insa- ponifi- cable	
		Baño	Medio	Cabeza				C10	C12	C14	C16	Palmi- olei- olei.	Linolei- ico	Aracoi- noico		
1	1,11	214-224	171-180	100-149	74,9	224,6	249,8	0,13	0,10	-	-	-	0,88	-	-	-
2	2,08	224-224	180-183	149-151	78,8	208,8	268,6	-	-	0,01	0,34	-	1,73	-	-	-
3	3,81	224-230	183-192	151-151	72,6	208,5	269,0	-	-	-	0,89	-	2,92	-	-	-
4	4,75	230-235	192-201	151-160	63,2	206,8	271,3	-	-	-	1,65	-	2,70	0,28	0,12	-
5	10,83	235-235	201-205	160-172	106,3	190,6	294,3	-	-	-	0,61	-	7,05	3,17	-	-
6	14,81	235-240	205-215	172-174	104,3	189,8	295,5	-	-	-	-	-	11,63	3,18	-	-
7	12,96	240-241	215-219	174-174	106,4	189,5	296,0	-	-	-	-	-	9,88	3,08	-	-
8	10,48	241-250	219-228	174-174	106,2	189,1	296,6	-	-	-	-	-	7,96	2,45	-	0,07
9	4,52	250-250	228-250	174 ↓	105,4	187,7	298,8	-	-	-	-	-	3,46	1,02	-	0,04
10 (Resi- duo)	13,56				94,3	148,8	377,0	-	-	-	-	-	5,65	2,61	2,51	2,79
Total	78,91							0,13	0,10	0,01	3,49	8,23	45,91	15,63	2,51	2,90
ESTERES % DE ESTERES "LIQUIDOS"																
ACIDOS % DE ACIDOS "LIQUIDOS"																
ACIDOS % DE ACEITE																

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 constituida por oleato de metilo (x).- Para ello hacemos uso de la expresi3n:

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

donde:

85,7 : 3ndice de iodo del oleato de metilo.-

I_w : 3ndice de iodo de la fracci3n.-

W : peso de la fracci3n.-

b) - Parte saturada: Los 3steres saturados (y) ser3n la diferencia (W-x).- Luego se procede a calcular el 3ndice de saponificaci3n (S_y) de los 3steres saturados, aplicando la expresi3n:

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

donde:

189,2: 3ndice de saponificaci3n del oleato de metilo.-

Una vez conocido el 3ndice de saponificaci3n de los 3steres saturados puede calcularse su respectivo peso molecular medio (M_y), mediante la f3rmula:

$$M_y = \frac{56100}{S_y}$$

En el cuadro de la p3gina siguiente podr3n verse los valores de y ; S_y y de M_y , que se calcularon mediante 3ste procedimiento.-

CUADRO XI

Fracción	y - W - x	S _y	M _y
1	2,18	208,8	268,6
2 y 3	6,65	207,8	269,9
4	3,86	207,4	270,5
5	3,31	207,9	269,8
6	3,84	207,5	270,4
7 (resíduo)	2,25	196,5	285,5

Al observar los valores del cuadro y comparar los de M_y que aquí figuran, con los pesos moleculares del miristato, palmitato y estearato de metilo, que son respectivamente: 242,4 ; 270,4 y 298,5; se deduce que las fracciones: 1 ; 2 y 3 ; y 5, deben calcularse como miristato y palmitato de metilo, la 4 y la 6 como palmitato de metilo y por fin, el resíduo se resolverá entre palmitato y estearato de metilo.-

Para resolver en que proporción figura dentro de las fracciones cada uno de los componentes de la mezcla de ésteres saturados, se aplica el siguiente sistema de ecuaciones:

$$W = z + p$$

$$\frac{W}{M_y} = \frac{z}{M_z} + \frac{p}{M_p}$$

donde:

- W : peso de la parte saturada de la fracción.-
z y p: ésteres metílicos de los ácidos entre cuyos pesos moleculares: M_z y M_p, esté comprendido el peso molecular: M_y de la fracción.-

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

Fraciones 1 a 3:

a) Parte no saturada: En todas ellas se supuso que la parte no saturada (x) está formada por palmitoleato de metilo.- Para calcularla se hizo uso de la ecuación:

$$W \cdot I_w = 94,6 \cdot x$$

donde:

94,6: índice de iodo del palmitoleato de metilo.-

b) Parte saturada: Las cantidades (y) de ésteres saturados están dadas por las diferencias: $y = W - x$.- Para calcular la composición de dichas porciones se calculó primeramente el índice de saponificación (S_y) de los ésteres saturados, con la expresión:

$$W \cdot S_w = x \cdot S_x + y \cdot S_y$$

Una vez obtenidos los valores de S_y se calcularon los pesos moleculares medios (M_y) aplicando la ecuación:

$$M_y = \frac{56100}{S_y}$$

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

CUADRO XII

Fracción	x	y = W - x	S_y	M_y
1	0,88	0,23	283,8	197,7
2	1,73	0,35	207,8	269,9
3	2,92	0,89	206,9	271,1

Al observar los valores de M_y , se deduce que en la fracción 1, la parte saturada debe resolverse entre caproato y laurato de metilo, la de la fracción 2: entre miristato y palmitato de metilo, y que debemos considerar a la parte saturada de la fracción 3, como palmitato de metilo.- La resolución en éstos componentes se hace del mismo modo al señalado en las fracciones de destilación de los ésteres "sólidos".-

Fracción 4:

Se resolvió entre: palmitato, palmitoleato y una mezcla de oleato y linoleato de metilo, en la misma proporción en que figuran en la fracción 5 (calculada previamente a la fracción 4).-

Ante todo se calculó el índice de iodo y el índice de saponificación de ésta mezcla oleato-linoleato, aplicando:

$$a \cdot 85,7 + b \cdot 172,5 = (a + b) \cdot I_{(a + b)}$$

$$a \cdot 189,2 + b \cdot 190,5 = (a + b) \cdot S_{(a + b)}$$

donde:

a : cantidad de oleato de metilo en la fracción 5.-

b : cantidad de linoleato de metilo en la frac. 5.-

85,7 : índice de iodo del oleato de metilo.-

172,5: índice de iodo del linoleato de metilo.-

189,2: índice de saponificación del oleato de metilo.-

190,5: índice de saponificación del linoleato de metilo.-

Obtenidos estos datos, se resolvió la mezcla ternaria: palmitato (x), palmitoleato (y) y oleato-linoleato (z), aplicando el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} x + y + z &= W \\ x \cdot S_x + y \cdot S_y + z \cdot S_z &= W \cdot S_w \\ x \cdot 0 + y \cdot I_y + z \cdot I_z &= W \cdot I_w \end{aligned}$$

Resuelto este sistema de ecuaciones, se repartió entre oleato y linoleato de metilo el valor hallado para z , en forma proporcional a las magnitudes con que éstos ésteres están presentes en la fracción 5.-

Fracción 5:

Se calcula entre palmitato (x), oleato (y) y linoleato (z) de metilo haciendo uso del siguiente sistema de ecuaciones:

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

Fracciones 6 y 7:

Se resolvieron entre oleato y linoleato de metilo, aplicando sistemas del tipo:

$$\begin{aligned}
 x + y &= W \\
 85,7 \cdot x + 172,5 \cdot y &= W \cdot I_w
 \end{aligned}$$

Fracciones 8 y 9:

En estas fracciones se determinó experimentalmente que había: 0,07 gramos en la 8 y 0,04 gramos en la 9, de insaponificable.-

Los ésteres de ácidos grasos presentes en cada una de ellas ($W - \text{insaponificable} = W'$), se resolvieron entre oleato y linoleato de metilo aplicando sistemas de ecuaciones similares a los empleados en la resolución de las fracciones 6 y 7.-

Fracción 10 (Resíduo):

Por determinación directa del índice de saponificación sobre el resíduo, se había obtenido un peso molecular medio de 377,0.- Posteriormente se determinó insaponificable en el resíduo y se encontró que en el total del mismo (13,56 gramos) había 2,79 gramos de insaponificable. Sobre los ácidos libres de insaponificable que quedaron del resíduo se determinó el índice de saponificación y

pudo así calcularse el peso molecular medio, que fué de 293,2.-

Por lo tanto el peso molecular medio de los ésteres metílicos del residuo, resultó ser: $293,2 + 14,1 = 307,3$.-

Este peso molecular indica que el residuo está formado principalmente por oleato y linoleato de metilo y que el resto de la fracción estará constituido por ésteres no saturados con más de 18 átomos de carbono, en apariencia monoetilénicos.-

Se intentó resolver el residuo entre oleato, linoleato y eicosenoato de metilo (C_{20} monoetilénico), y las ecuaciones que se establecieron con esta base no tuvieron solución.- En cambio se llegó a un resultado satisfactorio planteando el sistema para una mezcla de oleato (x), linoleato (y) y docosenato (z) de metilo (C_{22} monoetilénico).-

El sistema planteado fué el siguiente:

$$\begin{aligned}x &+ y &+ z &= W' \\x \cdot S_x &+ y \cdot S_y &+ z \cdot S_z &= W' \cdot S_{W'} \\x \cdot I_x &+ y \cdot I_y &+ z \cdot I_z &= W' \cdot I_{W'}\end{aligned}$$

donde:

W' : W - insaponificable.-

SOBRE VALORES DE RECONSTRUCCION

Se ha procedido a calcular los índices de iodo y de saponificación de los ácidos totales y del aceite teniendo en cuenta las composiciones halladas para los ácidos "sólidos" y "líquidos".- De ésta manera se pudo comparar los resultados así obtenidos con los encontrados por determinación directa.-

En el cuadro siguiente se resumen esos cálculos y determinaciones.-

Las diferencias que se observan son justificadas y se consideran dentro de los límites aceptables en éste tipo de determinaciones.-

CUADRO XIII

	Indice de iodo		Indice de saponificacion	
	Calculado	Determinado	Calculado	Determinado
Ac. "sólidos"	2,7	3,6	217,3	217,5
Ac. "líquidos"	103,0	104,8	193,7	193,5
Est. "sólidos"	2,6	2,9	206,1	205,7
Est. "líquidos"	98,4	96,9	185,5	184,2
Ac. totales	78,4	80,9	199,1	197,0
Aceite	73,5	77,9	174,4	180,3

Al hacer la reconstrucción de éstos índices para el aceite se obtienen valores muy bajos (índice de saponificación: 161,2; índice de iodo: 73,5).- Por lo tanto se ha tenido en cuenta la presencia de ácidos volátiles solubles e insolubles en agua.- Se han computado los índices de Reichert-Meissl y Polenske en la reconstrucción del índice de saponificación, obteniéndose el valor de 174,4 que es el que se ha registrado en el cuadro.- El hecho de obtenerse un índice de iodo algo inferior por cálculo, que el determinado,

podría atribuirse a una probable no saturación de los ácidos volátiles aún no estudiados.

CONCLUSIONES

1) Se ha proseguido con el estudio de composición química y características físico-químicas de aceites de pulpa de paltas argentinas.-

La variedad "Lula", cosechada en Ledesma (Provincia de Jujuy) estudiada en ésta oportunidad tiene un bajo rendimiento en aceite (6,40 % respecto de pulpa y 4,60 % respecto al fruto entero), cuando la extracción se hace con éter etílico.-

2) Como en el caso de la variedad "Fuerte 40" ya estudiada, el material graso es de color verde intenso y solidifica a temperatura normal.-

También se ha observado en este caso elevados contenidos en material insaponificable y un alto valor del índice de Reichert-Meissl.-

3) Por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", se determinó la composición química en ácidos grasos, con los resultados siguientes (expresados en ácidos por ciento de ácidos totales):

ácido caprínico	:	0,1 %
ácido láurico	:	0,1 %
ácido mirístico	:	0,3 %
ácido palmítico	:	24,7 %
ácido esteárico	:	1,3 %
ácido palmitoleico	:	8,3 %
ácido oleico	:	46,9 %
ácido linoleico	:	15,7 %
ácido docosenoico	:	2,6 %

Por lo tanto corresponde considerar componentes mayores a los ácidos: palmítico, oleico y linoleico.- Como componentes menores,

fueron calculados en ésta oportunidad los ácidos caprírico y láurico, no habiendo tenido lugar el cálculo de ácidos saturados con más de 18 átomos de carbono.-

4) Entre los ácidos no saturados ha sido calculado un pequeño porcentaje de ácido docosenoico (C₂₂ monoetilénico) en el cual se expresan los ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono.-

5) Como en los casos de la variedad "Fuerte 40" (Argentina) y "Guatemala" (Brasil) se ha observado en ésta oportunidad un alto contenido en ácido palmitoleico, muy superior a lo reconocido en general para los aceites vegetales.-

Juan Rodríguez

BIBLIOGRAFIA

- (1) J.Alvarez: "Composición química del aceite de palta variedad Fuerte 40" Tesis F.C.E.F. y N. (1947).-
- (2) W.Abro y M.Jaffa: Ann. Rpt. Cal. Avocado Assoc. 85 (1917) Expt. Sta. Rec. 40 - 736.-
- (3) J.Stoneback y R.Calvert: Ann. J. Pharm. 95 - 598 (1923).-
- (4) J.S.Jamieson: Chem. News 102 - 61 (1910).-
- (5) M.Jaffa y Mac Kay: Calif. Sta. Rpt. 109 (1922). Expt. Sta. Rec. 48 - 606.-
- (6) Pozzi-Ascot: Bull. Soc. Chim. 13 - 400 (1912).-
- (7) F.Asenjo y J.Goyco: Oil and Fat 19 - 129 (1942).-
- (8) Nuñez Valdivia: Bol. Soc. Quim. Perú 5 - 207 (1939).-
- (9) R.Descartes de Paula: Rev. Alimentar (Rio de Janeiro) 3 - 59 (1939).-
- (10) R.Podestá: "Composición química del aceite de palta variedad Guatemala" Tesis F.C.E.F. y N. (1946).-
- (11) W.Abro: Ann. Rept. Cal. Avocado Assoc. 92 (1917) Expt. Sta. Rec. 40 - 803.-
- (12) L.Malowan: Swifensieder Ztg. 64 - 608 (1937).-
- (13) C.Manotoc y P.Valenzuela: Rev. Filipina Med. 32 - 215 (1940).-
- (14) G.Jamieson, W.Baughman y R.Hann: Oil and Fat Ind. 5 - 202 (1928).
- (15) M.Rosano y M.Covello: Atti IV Congr. Naz, Chim. Pura Appli. 702 (1933).-
- (16) T.Hilditch: "The Chemical Constitution of Natural Fats" Londres (1941).-
- (17) Twitchell: J. Ind. Eng. Chem. 13 - 806 (1921).-
- (18) Longenecker: J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 (1937).-
- (19) Mac Cabe y Thiele: Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1925).-
- (20) Hilditch y Armstrong: J. of the Soc. Chem. Ind. 44 - 43 (1945).-
- (21) Riemenschneider, Turer y Speck: Oil and Soap 21 - 161 (1944).-
- (22) Hilditch y Jaspersen: J. Soc. Chem. Ind. 57 - 84 (1938).-