

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio del aceite de lino de producción nacional

Valverde, Enrique

1948

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Valverde, Enrique. (1948). Contribución al estudio del aceite de lino de producción nacional. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0529\\_Valverde.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0529_Valverde.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Valverde, Enrique. "Contribución al estudio del aceite de lino de producción nacional". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0529\\_Valverde.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0529_Valverde.pdf)

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

FCFMA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO  
DEL ACEITE DE LINO DE PRODUCCION NACIONAL

T E S I S  
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA  
ENRIQUE VALVERDE

BUENOS AIRES  
1948

*Tesis* 529

*Tesis 529*

IRMA

A MIS PADRES

A IRMA

## PROLOGO

El presente estudio es una contribución al conocimiento de las características físico-químicas y composición química en ácidos grasos de los aceites de lino de producción nacional y en él se han utilizado aceites obtenidos de semillas procedentes de las distintas zonas linearas del país.

Los trabajos pertinentes fueron efectuados en los laboratorios de la ex Junta Reguladora de la Producción Agrícola, Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales y Oficina Química Municipal de la Capital.

Quiero dejar constancia de mi sincero agradecimiento a los que han colaborado conmigo en esta obra y en especial al Doctor Pedro Cattaneo que ha sido en todo momento un eficaz asesor y consejero.

## ZONAS LINERAS - ESTADISTICAS (1).

El aceite de lino se obtiene de la semilla correspondiente a la especie vegetal denominada Linum Usitatissimum.

Esta planta se desarrolla profusamente en nuestro país como así también en Rusia, Estados Unidos, Canadá, India, etc.

Además existe una especie textil de fibras largas(18) cuyas semillas contienen un menor porcentaje de aceite que la anteriormente mencionada,

El estudio correspondiente a este trabajo ha sido hecho sobre semillas del tipo oleaginoso propiamente dicho.

En la República Argentina se cultiva el lino en las provincias de Buenos Aires, Santa Fé, Entre Ríos, Córdoba, Corrientes, Santiago del Estero, Catamarca, Salta y Tucumán y además en las gobernaciones de La Pampa, Chaco, Misiones y Río Negro.

Las cuatro provincias nombradas en primer término involucran la casi totalidad de la producción argentina. La parte de la provincia de Santa Fé que comprende el centro y el Sud como así también el centro y Este de Córdoba y además amplias zonas de Buenos Aires y Entre Ríos son los principales lugares de producción.

El cuadro Nº 1 da una idea de la producción de semilla de lino en nuestro país en el lapso de tiempo transcurrido desde el año 1936 hasta el año 1947. Como se puede apreciar, durante el período 1944-45 que justamente corresponde al de producción de las muestras analizadas en este trabajo, sobre un total de 786.600 toneladas de semillas, la provincia de Buenos Aires contribuyó con el 49,4 % siguiéndole en orden Santa Fé con 23,46 %, Entre Ríos con 17,05 % y Córdoba con 9,89 %. El resto de 800 toneladas producidas en conjunto por las provincias de Corrientes y Santiago del Estero y la gobernación de La Pampa representa solamente el 0,1 % de la producción total en ese período.

(1) Datos suministrados por la Dirección de Estadística de la Secretaría de Industria y Comercio.

C U A D R O N° 1

PRODUCCION DE LINO POR PROVINCIAS Y TERRITORIOS ( en miles de toneladas)

(°) La cifra es provisional o estimada

Períodos	Total	Buenos Aires	Cata-marca	Córdoba	Entre Ríos	Corrientes	Men-doza	Salta	Santa Fé	Sgo. del Estero	Tucumán	Chaco	La Pampa	Misiones	Misirió Neg.	Otro
1936-37	1.977,9	624,8	C,1	389,9	278,6	1,3	-	0,1	679,5	12,4	-	0,1	1,0	-	-	0,2
1937-38	1.549,8	572,9	-	156,4	397,1	2,3	-	-	409,1	1,2	0,1	0,1	0,3	0,1	-	0,2
1938-39	1.447,9	397,5	-	150,0	456,0	1,6	-	-	440,9	1,7	-	-	0,3	-	-	-
1939-40	1.080,4	467,2	-	96,1	244,5	4,7	-	-	263,7	2,2	-	-	1,8	-	0,1	0,2
1940-41	1.720,0	540,4	-	343,6	165,4	2,7	-	-	657,6	6,0	-	0,1	4,0	-	-	0,3
1941-42	1.600,0	508,0	-	290,0	280,0	5,0	-	-	506,0	9,0	-	1,5	-	-	-	0,3
1942-43	1.348,0	334,2	-	184,3	299,5	2,6	-	-	516,0	10,9	-	-	0,2	-	-	-
1943-44	1.573,0	406,2	-	289,2	364,2	2,0	-	-	502,9	4,9	-	-	3,5	-	-	0,1
1944-45	768,6	389,2	-	77,7	134,3	0,5	-	-	184,6	0,2	-	-	0,1	-	-	-
1945-46 (°)	964,1	296,4	-	93,2	288,5	1,8	-	-	283,3	0,1	-	-	0,8	-	0,1	-
1946-47 (°)	1.050,2	304,4	-	248,2	198,0	0,9	-	-	297,3	0,4	-	-	0,8	-	-	-

Se veran tambien algunos cuadros que se refieren a la producción global de aceite y semillas de lino sin discriminación de zonas y que sirven para formarse un concepto de la importancia económica que para el país representa este oleaginoso. En primer lugar se ajunta el cuadro Nº 2 en el que estan detalladas el área sembrada y cosechada en distintos períodos y la producción total en toneladas, como así tambien el rendimiento por hectárea y ademas las cantidades importadas y exportadas de esta semilla.

En lo que a importación se refiere, se deduce de este cuadro que si bien los valores han sido siempre pequeños, en los últimos años han ido disminuyendo gradualmente hasta ser nulos en el año 1944.

En cambio hemos tenido siempre cifras altas de exportación aún cuando en los últimos períodos han decrecido algo lo cual no es alarmante si tenemos en cuenta la situación mundial en ese lapso.

Los gráficos Nº 3 y Nº 4 ponen en evidencia las cantidades de aceite de lino elaboradas a partir de las semillas producidas en el país en los años 1944 y 1945 con relación a la producción total de aceites vegetales.

La producción de lino se ha reducido algo sobre el total durante el año 1945 para dejar lugar al cultivo del girasol que año a año va tomando mayor incremento dado el gran consumo de aceite comestible que requiere el mercado.

Para completar estas estadísticas se ha confeccionado el gráfico Nº 5 en el cual está representada la elaboración de aceite de lino durante los períodos que van desde 1936 hasta 1945 como así tambien la producción total de aceites vegetales en el mismo espacio de tiempo.

C U A D R O N° 2

LINO: Superficie, producción, importación y exportación

Totales del país. 1941-42 / 1945-46.

AÑO	Superficie (Hectáreas)			Pérdida %	Rend. por hect. cosech. Kg.	Producc. (Tonelada)	Año	Export. Import.
	Sembraja	Cosechada	Perdida					
(Promedio) 1941-42 1945-46	2.269.718	1.651.246	418.472	18	678	1.254.333	1941/45	407.237
1941-42	2.730.000	2.321.990	408.010	15	689	1.600.000	1941	664.716 10
1942-43	2.474.090	2.271.000	202.930	8	594	2.347.979	1942	315.107 129
1943-44	2.283.800	2.017.810	265.990	12	780	1.573.000	1943	646.489 55
1944-45 (°)	1.995.900	1.253.670	742.230	37	627	786.600	1944	275.191 31
1945-46 (°)	1.864.800	1.391.600	473.200	25	693	964.100	1945 (°)	134.631
1946-47 (°)	1.907.100	1.601.300	305.800	16	665	1.065.000		



Año 1944.  
538.887 toneladas

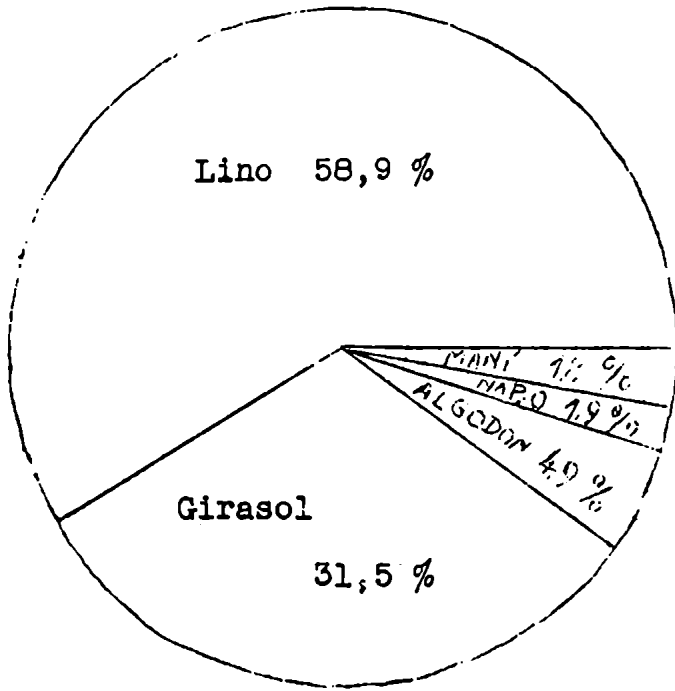


Gráfico N° 3

Año 1945  
427.597 toneladas

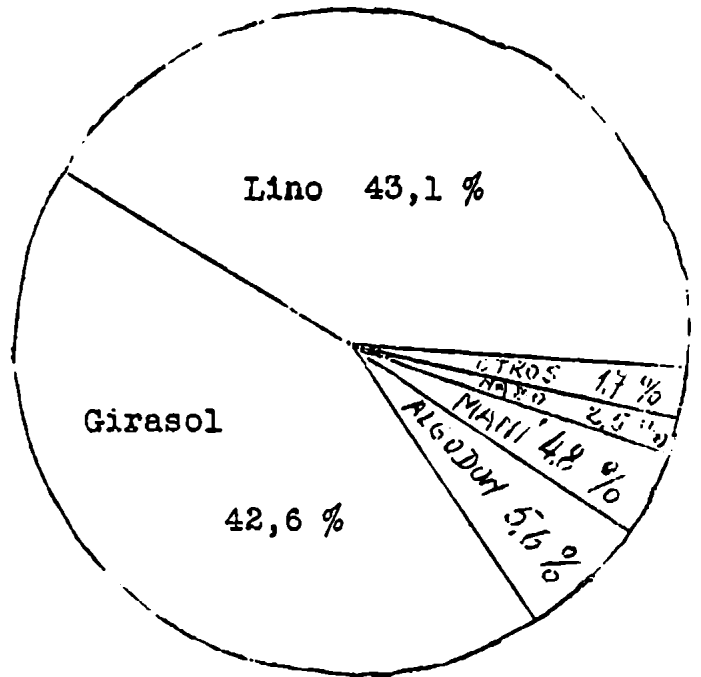
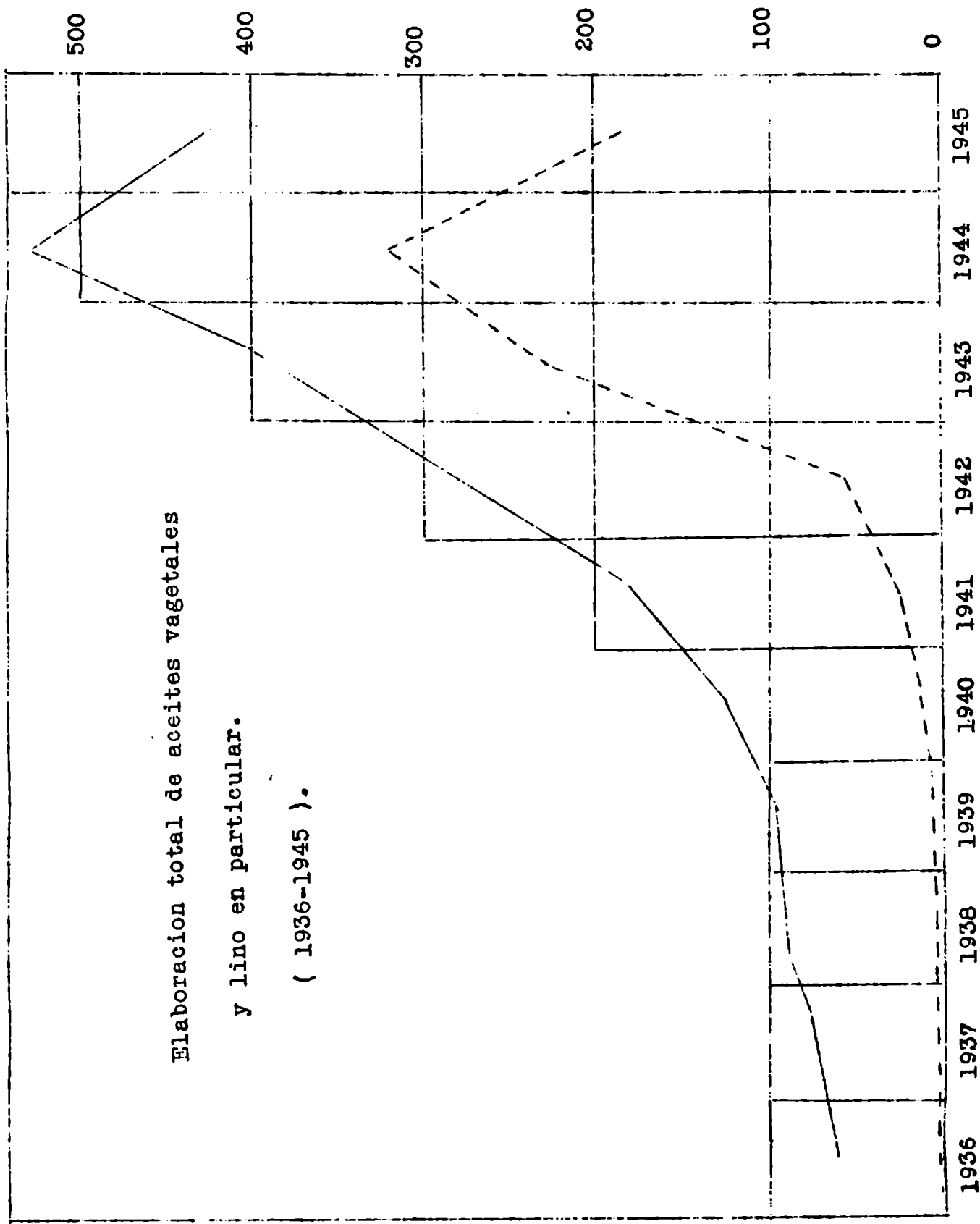


Gráfico N° 4

C U A D R O N° 5

Elaboracion total de aceites vegetales  
y lino en particular.  
( 1936-1945 ).



## DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El objeto de este trabajo consiste en llegar a conocer de una manera mas acabada la composición química en ácidos grasos y algunas características físicas de nuestros aceites de lino y ademas si fuera posible, hallar la relación de interdependencia existente entre todos estos datos. Dado que las cantidades de aceite disponibles eran reducidas, se encaró el trabajo de la siguiente manera:

- 1º.- Determinación de las constantes físicas (índice de refracción, densidad) y ademas el porcentaje de aceite contenido en las semillas.
- 2º.- Determinación de los índices de iodo.
- 3º.- Determinación del porcentaje de ácidos saturados.
- 4º.- Determinación de los números de hexabromuros.
- 5º.- Cálculo de la composición química aproximada (ácidos saturados, oléico, linoléico y linolénico).

Estas determinaciones se hicieron con el fin de poder hallar de una manera indirecta los porcentajes de los ácidos oléico, linoléico y linolénico y finalmente, con estos datos construir gráficos que puedan representar la variación de uno de ellos en función de los otros.

El primer punto se resuelve de manera satisfactoria pues los métodos a utilizar son conocidos y no hace falta insistir sobre ellos.

Para la determinación de los índices de iodo se utilizó el difundido método de Wijs por su sencillez y seguridad en los resultados.

### a) Determinación del contenido en ácidos saturados.

Los ácidos saturados se determinan de una manera correcta utilizando el proceso propuesto por Bertram de oxidación con permanganato de potasio en medio alcalino (1)(4). Aquí se hace necesario utilizar una modificación de la técnica original de Bertram para adaptarla a la escasa cantidad de muestra disponible; a tal efecto se utilizó la semi-microtécnica estudiada por Sarano (59).

### b) Determinación del contenido en ácido linolénico.

Para efectuar la determinación de los números de hexabromuros se empleó el método de Steele y Washburn (1)(4) que también hubo de ser modificado para adecuarlo a los materiales de laboratorio que disponíamos para nuestro trabajo. Los detalles de la técnica y la modificación introducida se describen en la parte experimental.

Digamos ahora que el número de hexabromuro es el porcentaje de ácido trietilénico bromado calculado sobre ácidos totales, determinado por precipitación en solución etérea y fría al tratar con bromo una mezcla de todos los ácidos grasos provenientes del aceite en estudio. Los valores de estos números, obtenidos trabajajando con ácidos grasos de alto grado de pureza no son en ningún caso iguales al teórico y ni siquiera aproximados y para el caso del ácido linolénico es aproximadamente igual a una tercera parte del valor teórico. Esto se debe a que al tratar con bromo un ácido trietilénico puro se forman dos derivados hexabromados de adición de los cuales uno es insoluble en éter etílico frío siendo soluble el otro y por lo tanto solo se determina la primera fracción. Se conviene en denominar ácido alfa linolénico al que da el hexabromoderivado insoluble y beta linolénico al otro.

Este hecho llevó a pensar que en la naturaleza, el ácido linolénico se encuentra formando una mezcla de estos dos tipos que a su vez por bromación dan los dos ácidos hexabromoesteáricos mencionados mas arriba. Esta aseveración queda desvirtuada por el siguiente hecho:

Por deshalogenación del ácido alfa hexabromoesteárico se obtiene el ácido alfa linolénico que a su vez por tratamiento con bromo da dos ácidos bromados, uno soluble y otro insoluble en éter sulfúrico frío y que por sus propiedades y constantes se identifican con los obtenidos a partir del ácido linolénico natural.

Muchas otras teorías se han dado para explicar la formación de estos dos derivados de adición, hasta llegar a los trabajos efectuados por Hilditch y otros investigadores sobre el ácido linoléico (3)(5)(9)(14)(23)(57) quienes explican el hecho de la siguiente manera:

Si suponemos que el ácido alfa linoléico corresponde a la forma cis-cis  $\Delta^{9-12}$  octadecadienoico, al ser tratado con bromo dará de-

rivados bromados con cuatro carbonos asimétricos que producen cuatro ácidos tetrabromoesteáricos activos que a su vez se agrupan en un par de racematos. De estos dos racematos uno es insoluble y el otro es soluble en éter sulfúrico frío.

Un razonamiento análogo se hace para el ácido linolénico, quedando la duda respecto del número de racematos producidos(57).

Dejando por el momento de lado la discusión teórica de la formación de los alfa y beta bromoderivados, se presenta el problema práctico de calcular en base al número de hexabromuro, la cantidad de ácido linolénico presente en la mezcla de ácidos grasos. Esto se consigue en forma bastante aproximada gracias a los recientes trabajos de cristalización a bajas temperaturas(3)(5)(23)(25)(26)(47)(55)(57) que permiten obtener los ácidos grasos no saturados naturales con un alto grado de pureza. Además por este procedimiento es posible hacer una separación específica de los ácidos polietilénicos a partir de una mezcla de los mismos.

Shinowara y Brown aislaron por este método el ácido oléico del aceite de oliva, cristalizándolo en acetona a  $-60^{\circ}\text{C}$ . El ácido obtenido tiene un P.M. de 282,4; punto de fusión  $13^{\circ}\text{C}$ ; índice de iodo 89,9 é índice de refracción a  $20^{\circ}\text{C}$  1.4585.

Brown y colaboradores prepararon ácido linoléico a partir de aceites de trigo, sésamo, semilla de uva y amapola, cristalizando la mezcla de los ácidos correspondientes en acetona a  $-20^{\circ}\text{C}$ ;  $-50^{\circ}\text{C}$ ;  $-70^{\circ}\text{C}$  seguida de cristalización en éter de petróleo a  $-60^{\circ}\text{C}$ . Se obtiene ácido linoléico de índice de iodo 180,8; índice de refracción 1.4699; punto de fusión  $-5,4^{\circ}\text{C}$  y número de tetrabromuro 100,6.

El procedimiento seguido fué aproximadamente el siguiente: La mezcla de ácidos grasos se disuelve en acetona (75g/litro), se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$ ;  $-25^{\circ}\text{C}$  y se quita la fracción cristalina mediante filtrado. El líquido se enfría a  $-50^{\circ}\text{C}$  agitando suavemente y el material cristalino se separa como antes. El filtrado se enfría a  $-70^{\circ}\text{C}$  y la porción sólida se separa nuevamente. El producto cristalino de la última operación, que contiene aproximadamente 90 % de ácido linoléico se disuelve en éter de petróleo ( $30^{\circ}$ - $60^{\circ}$ )(65g/litro) y se enfría a  $-48^{\circ}\text{C}$ . El sólido que se separa en estas condiciones contiene aproximadamente 95 % de ácido linoléico. Este producto se

disuelve otra vez en éter de petróleo (6,25g/litro) y se enfría a -60°-62°C. Los cristales de esta operación son prácticamente ácido linoléico puro. El éxito de estas operaciones depende de poder mantener los ácidos oléico y linoléico en una relación tal que sea mínima la formación de cristales mixtos.

El ácido linolénico fué preparado por Shinowara y Brown a partir de aceites de lino y perilla, fraccionando la mezcla de ácidos mediante acetona a -23°C; -45°C; -60°C; -75°C y luego éter de petróleo a -50°C. El ácido obtenido en las mejores condiciones tiene una pureza que no pasa en ningún caso de 88 %.

Con estos trabajos ya se ha dado un gran paso adelante pues se pueden determinar los números de polibromuros de los ácidos naturales en algunos casos con 100 % de pureza y entonces se observan las variaciones respecto del valor teórico, para luego, en base a ellas, formular ecuaciones que proporcionen el contenido en ácido a partir de los números de polibromuros.

Shinowara y Brown (2)(25)(26)(57) proponen para el ácido linolénico la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de ácido linolénico} = \frac{Ne \times 100}{92}$$

donde Ne es el número de hexabromuro de la mezcla de ácidos grasos y 92 es en promedio el número de hexabromuro del ácido linolénico puro obtenido por el método de cristalización a bajas temperaturas. Fórmulas análogas se han confeccionado para otros ácidos polietilénicos. Estos conocimientos nos sirven para resolver una parte del problema que nos habíamos propuesto, o sea hallar el contenido de ácido linolénico en forma indirecta (queda expresado en % de ácidos totales); con este valor se calcula el por ciento respecto del aceite sobre la base de un total de ácidos de 94 % (valor medio registrado en la literatura).

c) Determinación del contenido en los ácidos oléico y linoléico.

Queda aún en pie el problema de determinar el porcentaje de los ácidos oléico y linoléico para lo cual razonaremos de la siguiente forma:

Si se tiene en cuenta que 100 gramos de aceite de lino producen por saponificación 1 gramo de materia insaponificable y 94 gramos de ácidos totales; se puede plantear la siguiente ecuación:

$$94 - (\text{linolénico } \% + \text{saturados } \%) = \text{oléico } \% + \text{linoléico } \%$$

Esta fórmula nos da la suma de los ácidos oléico y linoléico contenidos en 100 gramos de aceite. Para deducir el porcentaje de cada uno de ellos es necesario plantear un sistema de dos ecuaciones de primer grado con dos incgnitas como el siguiente:

$$\begin{aligned} X + Y &= W \\ X.I_x + Y.I_y &= W.I_w \end{aligned}$$

Donde:

X = % de ácido oléico

Y = % " " linoléico

I<sub>x</sub> = índice de iodo del ácido oléico puro (89,9)

I<sub>y</sub> = " " " " linoléico puro (180,6)

I<sub>w</sub> = " " " de la mezcla de los ácidos oléico y linoléico

Para calcular I<sub>w</sub> es necesario conocer el índice de iodo del aceite, el índice de iodo del ácido linolénico puro (273,5) y además el porcentaje de ácido linolénico deducido sobre aceite. Los pasos seguidos para calcular los porcentajes de ácidos en base a estas fórmulas son los que se enumeran a continuación: Para obtener el contenido de ácido linolénico por cien gramos de ácidos totales es necesario multiplicar el número de hexabromuro por 100 y dividirlo por 92 de acuerdo a la ecuación de Shinowara y Brown. Si este resultado lo multiplicamos por 94 y lo dividimos por 100, obtenemos el contenido de ácido linolénico por ciento de aceite.

La suma de oléico y linoléico se obtiene restando de 94 la suma de linolénico % y saturados %.

El índice de iodo I<sub>w</sub> de la mezcla de oléico y linoléico se halla con la siguiente expresión:

$$100.I_1 = L_n \cdot 273,5 + W.I_w$$

donde:

$I_1$  = índice de iodo del aceite

$L_n$  = ácido linolénico % de aceite

$W$  = oléico % + linolénico %

$I_w$  = índice de iodo de la mezcla de oléico y linolénico



### PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo se puede dividir en tres secciones:

- 1º) Purificación de las muestras de semillas y su distribución por zonas lineras. Extracción del aceite contenido en ellas.
- 2º) Determinación de las constantes físicas y cálculo del porcentaje de aceite contenido en las semillas.
- 3º) Determinación de las constantes químicas (índice de iodo, número de acidez, número de hexabromuro etc).

a) Las muestras de semilla de lino están siempre acompañadas de oleaginosos de otros tipos (nabo, girasol etc) y semillas extrañas diversas (trigo, enredadera etc) por lo tanto previamente a todo análisis es necesario obtener las semillas de lino desembarazadas de las impurezas antes mencionadas. Esto se consigue mediante tamices especiales para oleaginosos y un oportuno soplado para separar los cuerpos mas livianos.

Las muestras analizadas corresponden a las provincias de Santa Fé, Buenos Aires, Entre Rios y Córdoba que son los principales centros productores de este oleaginoso. Estas semillas fueron suministradas por la ex-Junta Reguladora de la Producción Agrícola.

Se han tomado solamente aquellas muestras cuyo origen se conoce con certeza. Cada uno de los lugares de procedencia está perfectamente localizado y situado geográficamente en cada zona en el mapa inserto en este estudio.

De cada partida de semillas se separaron aproximadamente 20 gramos para hacer la determinación por duplicado del porcentaje de aceite por el método de Soxhlet de extracción por solventes. Con el resto se procedió a extraerle el aceite contenido por medio del éter de petróleo cuyo punto de ebullición no pasaba de 70°C.

El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida hacien-

do uso de una débil corriente de anhídrido carbónico teniendo cuidado además de no elevar la temperatura mas allá de los 110°C.

- b) Índice de refracción(37). Se determinó a 20°C usando refractómetro Abbe.

Densidad. Para mayor exactitud se determinó a 20°C por el método del picnómetro.

Porcentaje de aceite en las semillas. Como dijimos mas arriba esta determinación se efectúa por duplicado. En nuestro caso hemos pesado 10 gramos de semilla que posteriormente fué secada a 100-105°C y molida en mortero de porcelana con arena previamente calcinada. El producto molido se transvasó cuantitativamente a cartuchos de papel de filtro adaptables a los extractores Soxhlet que se hicieron funcionar con éter de petróleo de las características indicadas mas arriba durante ocho horas(39)(40). La diferencia entre dos determinaciones no debe pasar de una unidad.

- c) Índice de iodo. En esta determinación se usó el difundido método de Wijs que por su seguridad nos da resultados por duplicado cuyas diferencias no pasan de 0,5 unidades con un tiempo de contacto de los reactivos de 60 minutos(1).
- d) Número de acidez. El aceite fué disuelto en partes iguales de bencol y alcohol etílico neutros a la fenolftaleína y la titulación se hizo con hidróxido de sodio normal décimo. Los resultados se expresan en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de aceite.
- e) Porcentaje de ácidos saturados(1)(4)(57)(58). Como ya lo expresamos anteriormente, la escasez de muestra nos obligó a usar una técnica que basándose en el trabajo original de Bertram se adaptara aproximadamente a un gramo de aceite. Utilizamos la semi-microtécnica desarrollada por Sarano(59) cuyo detalle experimental puede verse en ese trabajo; aquí solo señalamos que dado el elevado índice de iodo de los aceites de lino, y para mantener en la oxidación la relación de 12,9 moles de MnO<sub>4</sub>K por cada doble ligadura se emplearon 15 gramos de MnO<sub>4</sub>K por gramo de aceite. Los resultados obtenidos se consignan en el cuadro N° 6.
- f) Número de hexabromuro. Para la determinación del ácido linolénico nos valemos de los números de hexabromuro y de la ecuación propuesta por Shinowara y Brown. De aquí proviene la importancia de esta de-

CUADRO N° 6

Acidos saturados.

M U E S T R A Procedencia	N°	Aceite en ensayo (g)	Acidos obtenidos (g)	Acidos saturados % de aceite
Velloso (Buenos Aires)	2	1,0156	0,1055	10,4
Azul "	4	1,0328	0,1075	10,4
Tamangueyú "	5	1,0037	0,0882	8,8
Gral Campos Sosa (Entre Rios)	8	1,0430	0,1057	10,1
Feliciano "	10	1,0202	0,1041	10,2
San Marcos Sud (Córdoba)	29	1,0204	0,1080	10,6
Villa María "	32	1,0025	0,0973	9,7
Ingriville "	34	1,0297	0,1126	10,9
Pascanas "	36	0,9563	0,0911	9,5
Oncativo "	39	0,9051	0,0709	7,8
El Tío "	41	0,9136	0,0888	9,7
Marull "	42	1,0423	0,1144	11,0
Monte Buey "	44	1,0104	0,1122	11,1
San Cristobal (Santa Fé)	13	1,0116	0,1024	10,1
San Fabian "	14	0,9107	0,0860	9,4
Maciel "	15	1,0066	0,1036	10,3
Irigoyen "	16	0,9697	0,0752	7,7
Villa Eloisa "	18	0,9876	0,0871	8,8
Malabrigo	20	1,0190	0,1373	13,5

terminación. El método consiste en saponificar el aceite y separar los ácidos grasos y sobre esta mezcla en medio etéreo y frío a temperatura debajo de 0°C precipitar los ácidos hexabromoesteáricos por el agregado de bromo.

Descripción del método de Steele y Washburn.

Consideraciones previas.

Cuando las grasas o aceites se disuelven en cloroformo, éter u otros disolventes y luego son tratados con bromo, se forman los compuestos bromados de adición de los glicéridos de ácidos no saturados. De estos compuestos los dibromuros y tetrabromuros son solubles en éter, mientras que los hexabromuros y octobromuros son insolubles en éter etílico anhidro y frío.

En mezclas conteniendo aceite de pescado se precipitan conjuntamente los hexabromuros y octobromuros y para separarlos se recurre al benzol hirviente. Antiguamente era costumbre en el examen de los aceites secantes, precipitar y determinar la cantidad de glicéridos bromados insolubles en éter. Pero estos aceites contienen cantidades variadas de mezclas de glicéridos que tienen uno o dos grupos de ácido linolénico y naturalmente, los resultados obtenidos en las mejores condiciones están sujetos a amplias variaciones. No ocurre lo mismo cuando se precipita el hexabromuro del ácido linolénico, partiendo de una mezcla de ácidos grasos de la muestra en examen. El método que se describirá da el porcentaje de ácido linolénico bromado que precipita en solución etérea y fría. Ha sido observado sobre todo en aceites vegetales secantes con excepción del aceite de tung(madera china) que contiene cantidades variables de ácido elaeosteárico(isómero de posición del ácido linolénico) y cuyos hexabromuros son solubles en éter. Los valores obtenidos por métodos modernos en mezclas de ácidos grasos de aceite de lino puro, pero de distintos orígenes están comprendidos entre 45 y 52 % (1)(4).

Reactivos

Cloroformo. Lavar 500 ml de cloroformo en ampolla de decantación con 200 ml de agua. Secar luego con cloruro de calcio o sulfato de sodio

por doce horas o más. Decantar el reactivo seco y destilar. Agregar 3 ml de alcohol absoluto para cada 100 ml de destilado. Conservar en frasco color caramelo.

Solución de bromo. Mezclar una parte de bromo en volúmen con dos partes del cloroformo preparado. Es recomendable no usar bromo que tenga impurezas no volátiles, en caso contrario se destilará.

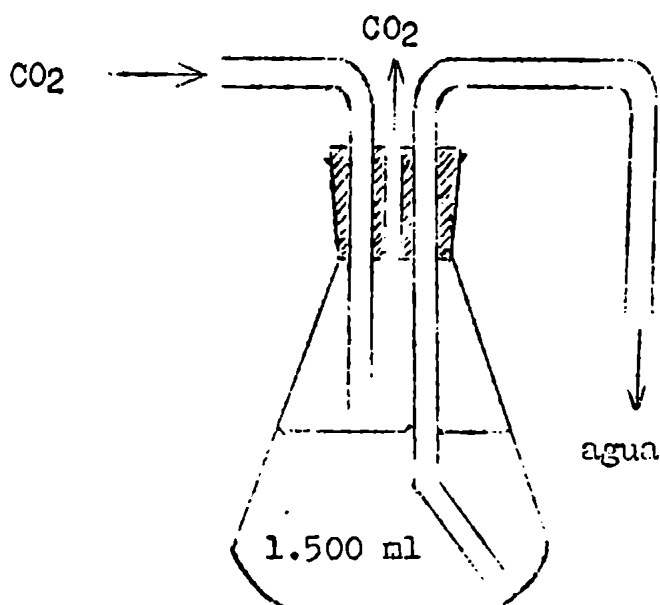
Amileno. Este debe ser preparado por el método de Adams. (J. Am. Chem. Soc. 40 1918, 1918). Siendo este reactivo sumamente volátil debe ser guardado en botella de vidrio cerrada y en heladera. No conviene usar tapón de corcho por que se deteriora gradualmente.

Eter lavado. Sacudir uno o dos litros de éter sulfúrico con 10 % de su volúmen de agua destilada y helada. Separar el agua y repetir 3 veces el lavado. Secar el éter con cloruro de calcio fundido durante un día. Decantar el éter y pasar a otro frasco a travez de un filtro plegado. Agregar algunos gramos de sodio cortado finamente y calentar suavemente en baño-maría usando un condensador largo para reflujo. Cuando ha cesado el desprendimiento de hidrógeno separar el sodio remanente y destilar el éter a una botella seca. Por un tubo adaptado al refrigerante y de diámetro adecuado que penetra algunas pulgadas en la botella, agregar 3 gramos de hexabromuro por cada 1.000 ml de éter; el hexabromuro se pulverizará finamente. Sacudir a intervalos durante 2 ó 3 horas, dejandolo estar luego durante 18 horas. Posteriormente se pone la botella en agua helada durante 3 horas. La solución de éter no debe pasar de 2°C. Decantar rapidamente el éter a travez de filtro plegado en una botella seca de dimensiones adecuadas. Conservar perfectamente cerrado para evitar evaporación.

Preparación del hexabromuro para el reactivo etéreo. Disolver 5 gramos de ácidos grasos provenientes del aceite de lino en 20 ml de cloroformo y poner la mezcla en tubo de centrifuga. Poner el tubo en mezcla frigorífica agregando lentamente bromo hasta ligera coloración rojiza. Agregar unas gotas de amileno hasta desaparición del color por combinación con el bromo libre. Centrifugar y separar el cloroformo. Mezclar el precipitado con 20 ml de éter absoluto frío usando una espátula para desintegrar la masa. Es conveniente centrifugar y decantar. Repetir el tratamiento 3 veces mas. Después de secado el hexabromuro se pulveriza y preserva para preparar el reactivo etéreo.

Preparación de los ácidos grasos. Poner 50 gramos de aceite de lino en Erlernmeyer de 1.500 ml, agregar 40 ml de solución de hidróxido de sodio al 36 % (p. esp. 1,4) y 40 ml de alcohol de 95 %. Calentar la mezcla durante 30 minutos en baño-maría, agregar 1.000 ml de agua caliente y poner un tapón de goma con dos agujeros atravesados por tubos de vidrio que lleguen hasta cerca de la superficie del líquido.

Pasar una corriente de anhídrido carbónico por uno de los tubos y calentar hasta que todo el alcohol se haya ido. Enfriar y acidificar la solución con ClH (1:1). Poner ahora un tapón con tres agujeros y dos tubos de vidrio, uno para entrada de CO<sub>2</sub> que llegará hasta la superficie de la solución y el otro se introducirá hasta el fondo. El tercer agujero servirá para dejar salir el CO<sub>2</sub> como indica la figura.



La porción alta del tubo de salida tendrá dimensiones tales que impidan que el líquido pueda sifonar. Pasar CO<sub>2</sub> y hervir suavemente hasta que la capa de ácidos grasos sea clara. Unos tubos capilares agregados oportunamente facilitarían la ebullición. Quitar toda el agua que sea posible sin arrastrar nada de ácidos grasos tapando el agujero de escape del CO<sub>2</sub>. La presión gaseosa hace salir el agua a través del tubo de salida. Añadir 500 ml de agua caliente al frasco y sacudir bien para lavar los ácidos grasos. Cuando estos se han separado se quita el agua. Repetir los lavados hasta que el agua no de reacción al metil-orange. Antes de quitar por última vez el agua de lavado, calentar hasta que se aclare la capa de ácidos grasos. Después quitar lo mejor posible el agua mediante el tubo de salida. Sacar el

tapón y extraer el resto del agua con pipeta. Filtrar los ácidos grasos calientes mediante filtro plegado a una botella seca puesta en un horno calentado a 50°C y en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Si los ácidos deben ser conservados mas de un día, conviene desplazar el aire con CO<sub>2</sub> y guardar en heladera.

### Método

Pesar cuidadosamente un gramo de ácidos grasos en tubo de centrifuga tarado de aproximadamente 6,5 pulgadas de largo por una pulgada de diámetro, disolver los ácidos en 10 ml de reactivo de cloroformo y poner el tubo en mezcla frigorífica de hielo machacado y ácido clorhídrico para reducir la temperatura debajo de -5°C. Agregar la solución de bromo mediante bureta, a razón de 2 gotas por segundo, agitando el tubo hasta color naranja permanente. Añadir rapidamente 0,5 ml mas de solución de bromo, sacudir completamente y dejar el tubo 10 minutos mas en baño helado. Retirar el tubo y agregar amileno gota a gota sacudiendo hasta que el color del bromo haya desaparecido. Conectar el tubo con una fuente de vacío manteniendo la presión disminuída a no menos de 40 mm de Hg. y evaporar el cloroformo cuidadosamente poniendo el tubo en baño a 50-60°C. El tubo se agita constantemente para prevenir ebullición tumultuosa. Hacia el final de la evaporación, cuando el contenido del tubo se hace mas viscoso conviene inclinarlo y girarlo para que presente mayor superficie de evaporación. Cuando prácticamente se ha evaporado todo el cloroformo poner el tubo evacuado en baño de 50-60°C durante 15 minutos. Es importante quitar todo el cloroformo antes de proceder a la otra etapa. Poner 20 ml de éter lavado en 4 tubos de ensayos secos, tapar y enfriar a 0°C en baño de hielo. Separar el tubo de centrifuga de la fuente de vacío y ponerlo en baño de hielo, machacado y agua. Cuando el tubo está completamente frío verter por el borde 20 ml de éter frío de uno de los tubos de ensayo. Completar la agitación de la mezcla mediante varilla de vidrio tarada fracturando bien la masa. Volver el tubo al baño de hielo por 2 minutos luego centrifugar hasta que el precipitado se deposite y el licor sobrenadante sea claro. Poner otros 2 minutos el tubo en baño helado y quitar el éter evitando pérdidas de precipitado.

Repetir la operación 3 veces mas en iguales condiciones. Secar y pesar la varilla de vidrio para conocer la cantidad de precipitado adherido. Despues de 4 lavados y decantación del éter, inclinar cuidadosamente el tubo y tapón de manera de extender el precipitado a lo largo del tubo. Se calienta entonces hasta que la mayor parte del éter se haya evaporado poniendolo en baño de 50-60°C. Conectar la succión y calentar durante 15 minutos a 70°C. Desconectar, limpiar el tubo por fuera y secar en estufa hasta peso constante a 110°C. El hexabromuro puro es blanco. Añadir el peso del hexabromuro adherido a la varilla de vidrio. El total del precipitado multiplicado por 100 y dividido por el peso de los ácidos grasos tomados, da el porcentaje de hexabromuro el cual a su vez es el número de hexabromuro.

#### Comentarios.

Cuando se siguen detalladamente las instrucciones anotadas, los resultados obtenidos son satisfactorios. Cuando el método es aplicado a aceites como por ejemplo el de soya, que contiene poco ácido linoléico es mejor enfriar la solución de cloroformo despues del agregado del bromo por dos o tres horas en lugar de 10 minutos como en el método precedente.

#### Modificación introducida.

Para adecuarla al material existente introducimos la siguiente modificación a la técnica antes citada: Pesar exactamente 0,4 - 0,6 gramos de ácidos grasos en tubo de centrífuga tarado de 15 ml de capacidad (tubo A), agregar 3 mililitros de cloroformo preparado y poner el tubo en mezcla frigorífica durante 10 minutos. Añadir gota a gota la solución de bromo agitando continuamente sin sacar el tubo del baño frío hasta coloración naranja permanente, agregar 6 gotas mas de bromo y dejar el tubo en el baño otros 10 minutos. Centrifugar 5 minutos y decantar el líquido sobrenadante a otro tubo de centrífuga (tubo B). Al tubo A se le agregan 3 ml de éter frío y se desmenuza el precipitado con una varilla de vidrio tarada y se pone durante 2 minutos en baño helado, el contenido del tubo B se evapora cuidadosamente al vacío calentandolo



en baño de 50-60°C. Hecho esto se le añaden 3 ml de éter frío y se desmenuza el precipitado con la varilla de vidrio, luego se pone en baño de hielo. El líquido etéreo obtenido al centrifugar el tubo A se vuelca con cuidado y se le agrega el contenido del tubo B, se desintegra nuevamente el precipitado y se deja estar 2 minutos en baño helado: se centrifuga. Este tratamiento se repite 3 veces mas usando siempre el éter frío contenido en el tubo B de manera que al finalizar la operación este quede perfectamente libre de precipitado. De aquí en adelante la técnica no difiere de la de Steele y Washburn.

El cuadro N° 7 representa los resultados obtenidos respecto de los números de hexabromuros, ácido linolénico % de ácidos totales y ácido linolénico % de aceite.

Por aplicación del sistema de cálculo ya descripto (ver pag. ) se obtienen los valores que figuran en el cuadro N° 8, para el índice de iodo de las mezclas oléico-linoléico en las muestras ensayadas.

Cuadro N° 7

N°	Muestra Procedencia	Acidos grasos totales en ensayo (g)	Acido he- xabromoest. obte. (g)	N° de Hexabrom.	Acido lino lénico % de ácidos	Acido lino lénico % de aceite
2	Velloso (Bs.As.)	0,6507	0,3230	49,6	53,91	50,67
4	Azul "	0,5632	0,2816	50,00	54,34	51,1
5	Tamangueyú "	0,6089	0,3027	49,7	54,02	50,8
8	Gral.C.Sosa(E.Rios)	0,5426	0,2767	51,0	55,43	52,1
10	Feliciano "	0,4935	0,2421	50,2	54,56	51,3
29	San Marcos Sud (Córdoba)	0,6132	0,3048	49,6	53,91	50,7
32	Villa María "	0,5835	0,2911	49,9	54,24	51,0
34	Ingriville "	0,4260	0,2064	48,5	52,72	49,5
36	Pascanas "	0,6002	0,2905	48,4	52,6	49,4
39	Oncativo "	0,5540	0,2815	50,8	55,21	51,9
41	El Tío "	0,6224	0,3122	50,1	54,45	51,2
42	Marull "	0,4832	0,2136	47,3	51,41	48,3
44	Monte Buey "	0,6620	0,3381	51,8	56,3	52,9
13	San Cristobal (Santa Fé)	0,6482	0,3582	52,0	56,52	53,1
14	San Fabian "	0,6757	0,3665	54,2	58,91	55,4
15	Maciel "	0,6094	0,3175	52,1	56,63	53,2
16	Irigoyen "	0,5386	0,2890	53,6	58,26	54,7
18	Villa Eloisa "	0,4833	0,2416	50,0	54,34	51,1
20	Malabrigo "	0,5945	0,2852	48,0	52,17	49,0

Cuadro N° 8

N°	Muestra Procedencia	Oléico+Lino- léico % de aceite(W).	Indice de fodo de las mezclas ole- ico-linoléico (I <sub>w</sub> )	Oléico % de aceite	Linoléico % de aceite
2	Velloso (Bs.As.)	32,93	127,6	19,34	13,59
4	Azul "	32,5	127,2	19,2	13,3
5	Tamangueyú "	34,4	125,1	21,0	13,4
8	Gral C. Sosa (E. Rios)	31,8	140,9	14,0	17,8
10	Feliciano "	32,5	139,3	14,9	17,6
29	San Marcos Sud(Cord.)	32,7	135,6	16,2	16,5
32	Villa María "	33,3	136,6	16,2	17,1
34	Ingriville "	33,6	120,9	22,1	11,5
36	Pascanas "	35,1	120,5	23,2	11,9
39	Oncativo "	34,3	123,2	21,7	12,6
41	El Tío "	33,1	126,8	19,6	13,5
42	Marull	34,7	117,0	24,3	10,4
44	Monte Buey	30,0	151,0	9,9	20,1
13	San Cristobal(Sta.Fé)	30,8	135,6	15,3	15,5
14	San Fabian "	29,2	149,5	10,1	19,1
15	Maciel "	30,5	150,1	10,4	20,1
16	Irigoyen "	31,6	137,6	15,0	16,6
18	Villa Elóisa "	34,1	125,3	20,8	13,3
20	Malabrigo "	31,5	133,9	16,3	15,2

### DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Los valores de las constantes físico-químicas y de composición química en ácidos grasos obtenidos, figuran en el cuadro N° 9 conjuntamente con la latitud de los suelos de cosecha.

El número de hexabromuro es una indicación de la cantidad de ácidos trietilénicos presentes en los aceites y por lo tanto salta a la vista la posible existencia de una relación directa entre este número y el índice de iodo, ya que este último proporciona una idea bastante acabada de la no saturación total.

Llevados al gráfico N° 10 estos valores, se observa que si bien la relación no es exactamente lineal, solo muy pocos puntos se apartan apreciablemente de la línea recta o en otras palabras, todos los puntos se hallan dentro de una estrecha faja, inclinada de tal forma que los números de hexabromuro aumentan en promedio con el aumento del índice de iodo. Si la representación se hiciera con el porcentaje de ácido linolénico y el índice de iodo, se obtendría un gráfico análogo dada la relación simple que liga al número de hexabromuro con el contenido en ácido linolénico.

El gráfico N° 11 tiene un doble significado pues representa simultáneamente las variaciones de los porcentajes de los ácidos oléico y linoléico en función del índice de iodo(9).

No obstante que las determinaciones efectuadas son pocas como para sacar conclusiones absolutas, se puede observar que los puntos correspondientes al ácido oléico por una parte y al linoléico por otra, se encuentran situados dentro de dos bandas de aproximadamente el mismo espesor, y que forman entre sí un ángulo, de tal manera, que los puntos situados en la banda marcada LINOLEICO aumentan en promedio su valor con el índice de iodo, mientras que los de la faja denominada OLEICO disminuyen respecto de la abscisa.

En consecuencia la distribución de los puntos en este gráfico confirma las experiencias y conclusiones obtenidas por Edgar P.Painter(45) quien halla curvas análogas, con la ventaja de haber trabajado con mayor cantidad de muestras y por lo tanto son mas visibles estas relaciones.

Otro resultado interesante es el que se obtiene al representar el contenido de aceite en la semilla en función del índice de iodo (gráfico N° 12). Aquí como en los casos anteriores las conclusiones no son terminantes y menos aún si se tiene en cuenta que el contenido de aceite en la semilla depende de una gran cantidad de factores como ser grado de maduración, tiempo de cosecha, condiciones climatéricas etc. (16) (42) pero no obstante estas influencias, se puede observar que salvo unos pocos puntos, todos los demás se encuentran situados dentro de una faja cuya pendiente es positiva y por lo tanto se puede decir que existe una mayor probabilidad de que el índice de iodo sea mayor cuando el porcentaje de aceite contenido en la semilla también lo sea.

A pesar de haberse efectuado estudios que relacionan el índice de iodo y la densidad (24) no hemos podido hallar ninguna proporción entre estos valores, como así tampoco entre el índice de iodo y el de refracción (13), en estos casos debe tener seguramente alguna influencia el hecho de haber extraído los aceites por disolventes y no por prensado.

Queda finalmente el gráfico N° 13 que representa la variación del índice de iodo con la latitud del lugar de producción de la semilla.

El resultado obtenido indica que aproximadamente el índice de iodo es independiente de la latitud. Esto causaría sorpresa si hubiésemos analizado aceites producidos en zonas muy distantes, pero en nuestro caso los cultivos fueron hechos en una franja de tierra relativamente estrecha y por lo tanto es lógico que las variaciones sean casi nulas.

Con el mapa adjunto se ha querido expresar gráficamente la distribución de los valores alcanzados por los índices de iodo en los distintos puntos de recolección de las semillas, se han representado por círculos claros los valores que oscilan entre 170 y 180 y por círculos rayados cuando el índice de iodo está comprendido entre 180 y 200.

Sobre un total de 46 muestras se anotan 14 círculos claros que representan solamente el 30,4 % o sea que el 69,6 % restante corresponde a índices de iodo mayores de 180 lo cual indica de una manera gráfica la calidad de nuestros aceites de lino en cuanto a contenido de ácidos no saturados se refiere, y por ende su adaptabilidad para la fabricación de cubiertas protectoras.

C U A D R O N º 9

Nº	Procedencia		Aceite %	Nº de Acidez	Índice Refrac. 20°C	Densidad 20°C	Índice de Iodo	Acidos Satur. %	Nº de Hexabromínico	Acido Linoléico %	Acido Oléico %	Latitud
	Localidad	Pcia.										
1	Covello	Bs.As.	38,8	3,5	---	0,9312	175,5	---	---	---	---	35º 54'
2	Velloso	"	40,0	2,4	1,4792	0,9309	180,6	10,4	49,6	13,7	19,3	35º 35'
3	Castelli	"	39,0	4,9	---	0,9332	181,0	---	---	---	---	35º 55'
4	Azul	"	37,0	2,8	1,4794	0,9304	181,1	10,4	50,0	13,3	19,2	36º 40'
5	Tamangueyú	"	38,4	1,7	1,4797	0,9301	182,0	8,8	49,7	13,4	21,0	38º 20'
6	Chascomus	"	39,7	2,7	---	0,9315	185,6	---	---	---	---	35º 25'
7	María Grande	E.Rios	39,9	2,2	---	0,9313	186,5	---	---	---	---	31º 40'
8	Gral C.Sosa	"	39,0	2,3	1,4801	0,9320	187,3	10,1	51,0	17,8	14,0	31º 42'
9	Tabossi	"	39,0	1,8	---	0,9330	187,7	---	---	---	---	31º 44'
10	Feliciano	"	37,6	2,3	1,4796	0,9314	185,6	10,2	50,2	17,6	14,9	30º 18'
11	Macía	"	38,0	2,2	---	0,9310	184,3	---	---	---	---	32º 18'
28	Leones	Córdoba	38,0	2,3	---	0,9301	185,5	---	---	---	---	32º 44'
29	San Marcos Sud	"	38,1	1,8	1,4793	0,9282	183,0	10,6	49,6	16,5	16,2	32º 42'
30	Bell Ville	"	38,5	2,0	---	0,9270	188,0	---	---	---	---	32º 40'
31	Tancacha	"	39,0	1,9	---	0,9300	192,3	---	---	---	---	32º 12'
32	Villa María	"	39,8	3,3	1,4792	0,9284	185,0	9,7	49,9	17,1	16,2	32º 21'

## C U A D R O N º 9 (continuación)

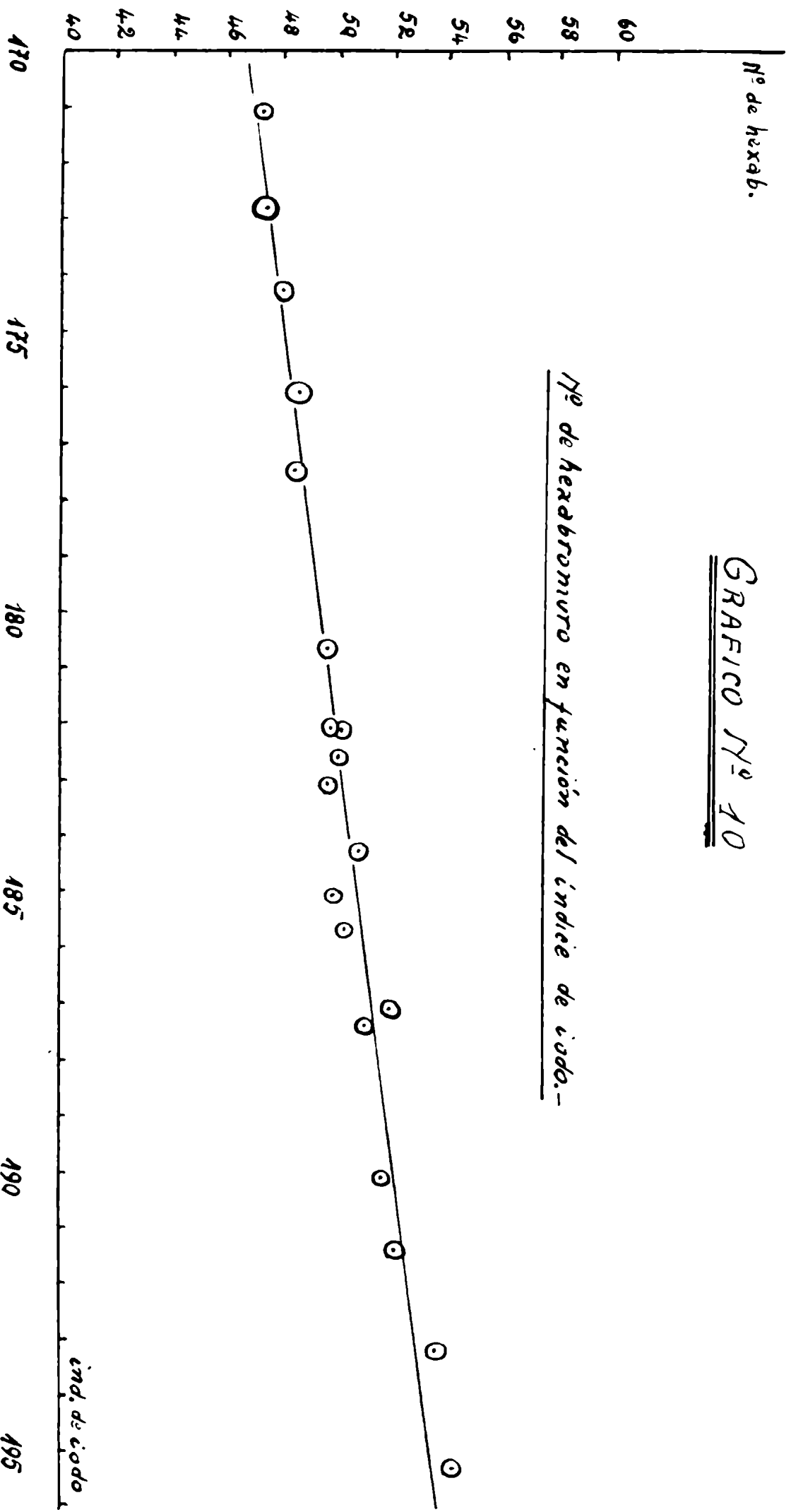
Nº	Procedencia		Aceite %	Nº de Acidez	Índice de Ferreac. 20°C	Densidad a 20°C	Índice de Todo	Acidos Satur. %	Nº de Hexab. Linoléico	Acido Linoléico %	Acido Oléico %	Latitud
	Localidad	Pcia.										
33	Pozo del Molle	Córdoba	39,0	1,8	---	0,9305	183,2	---	---	---	---	32º 08'
34	Ingriville	"	37,4	2,0	1,4785	0,9280	176,0	10,9	48,5	11,5	22,1	33º 00'
35	Marcos Juarez	"	35,5	2,8	---	0,9303	171,5	---	---	---	---	32º 44'
36	Pascanas	"	38,5	3,4	1,4781	0,9252	177,4	9,5	48,4	11,9	23,2	33º 10'
37	Monte Maíz	"	36,7	2,7	---	0,9310	174,5	---	---	---	---	33º 12'
38	Espinillo	"	36,1	2,7	---	0,9263	175,0	---	---	---	---	33º 00'
39	Oncativo	"	37,7	2,2	1,4791	0,9265	184,2	7,8	50,8	12,6	21,7	31º 55'
40	Pilar	"	37,0	2,1	---	0,9301	182,5	---	---	---	---	31º 40'
41	El Tío	"	38,5	2,0	1,4792	0,9302	182,0	9,7	50,1	13,5	19,6	31º 20'
42	Marull	"	36,1	2,0	1,4791	0,9300	172,7	11,0	47,3	10,4	24,3	30º 57'
43	Jesús María	"	39,9	2,2	---	0,9301	181,0	---	---	---	---	30º 57'
44	Monte Buey	"	39,1	2,1	1,4800	0,9292	190,0	11,1	51,8	20,1	9,9	33º 00'
45	Villa Sta. Rosa	"	35,9	2,2	---	0,9280	183,2	---	---	---	---	31º 03'
46	Surgentes	"	37,5	1,8	---	0,9290	181,0	---	---	---	---	33º 00'
12	San José de La Esquina	Sta. Fé	37,0	2,0	---	0,9280	174,8	---	---	---	---	33º 05'
13	San Cristobal	"	39,3	4,1	1,4797	0,9300	187,0	10,1	52,0	53,1	15,3	30º 25'





GRAFICO N° 10

N° de hexabromuro en función del índice de codo.-



# GRÁFICO Nº 11

*Acidos oleico y linoleico en funcion del indice de iodo.*

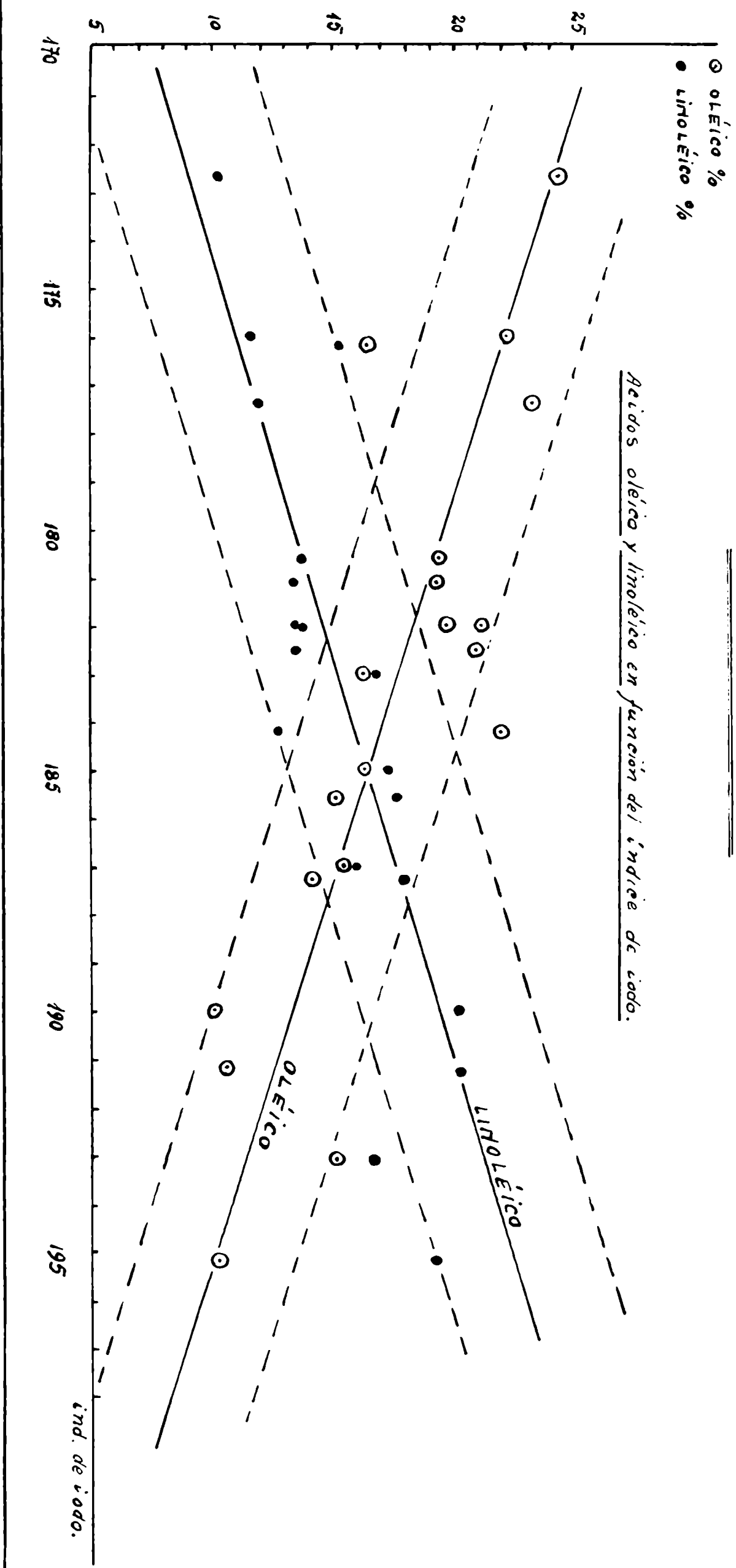


GRÁFICO N° 12.

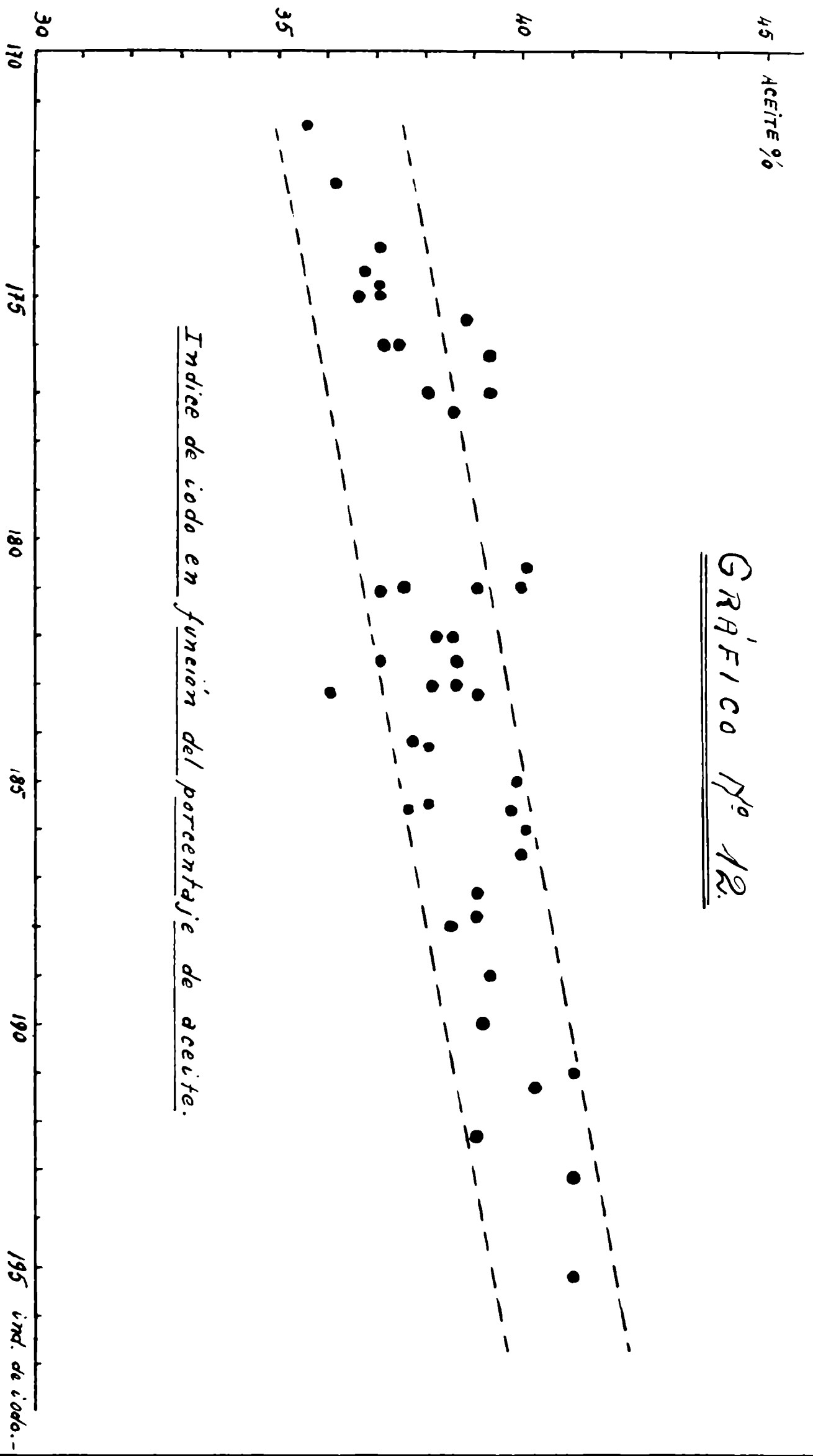
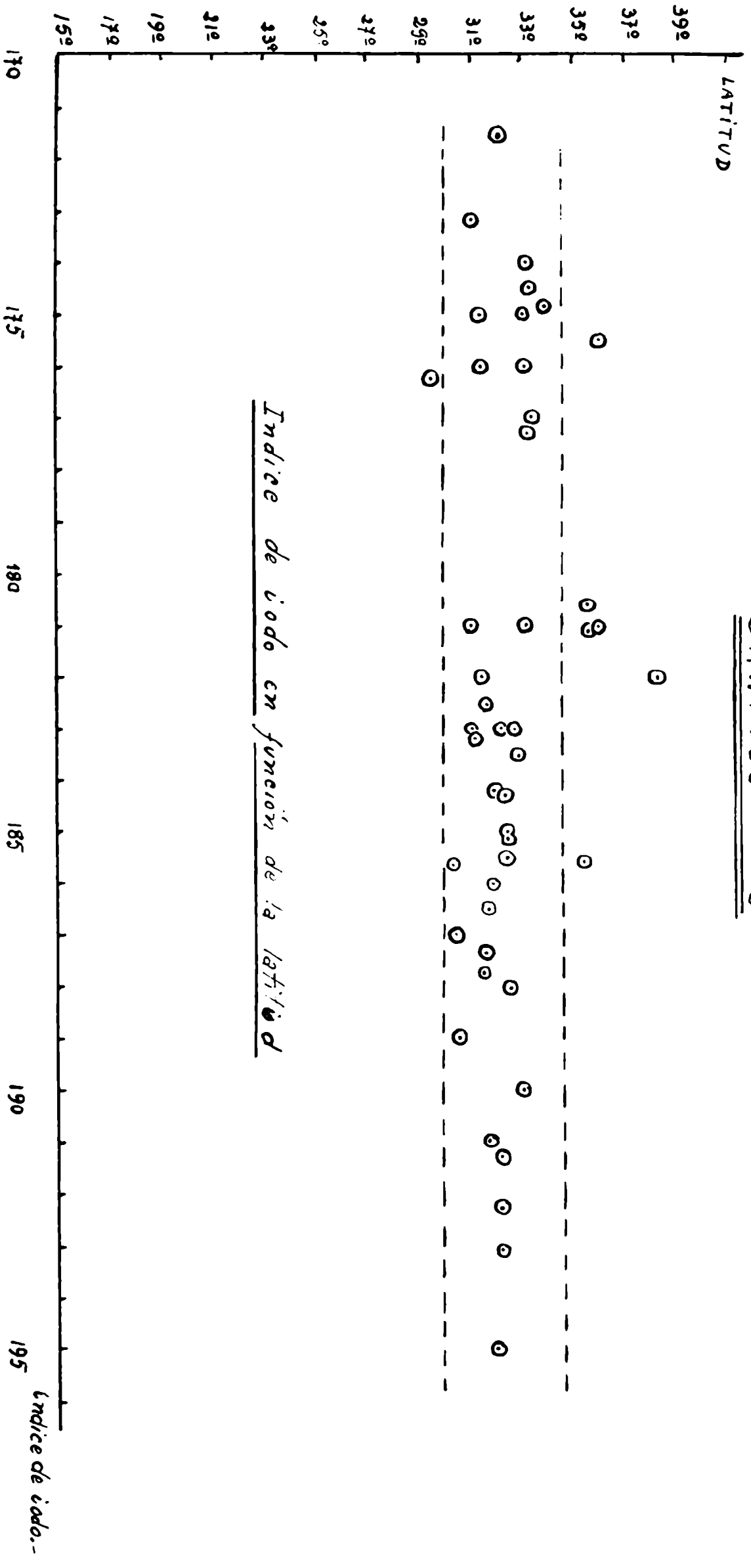
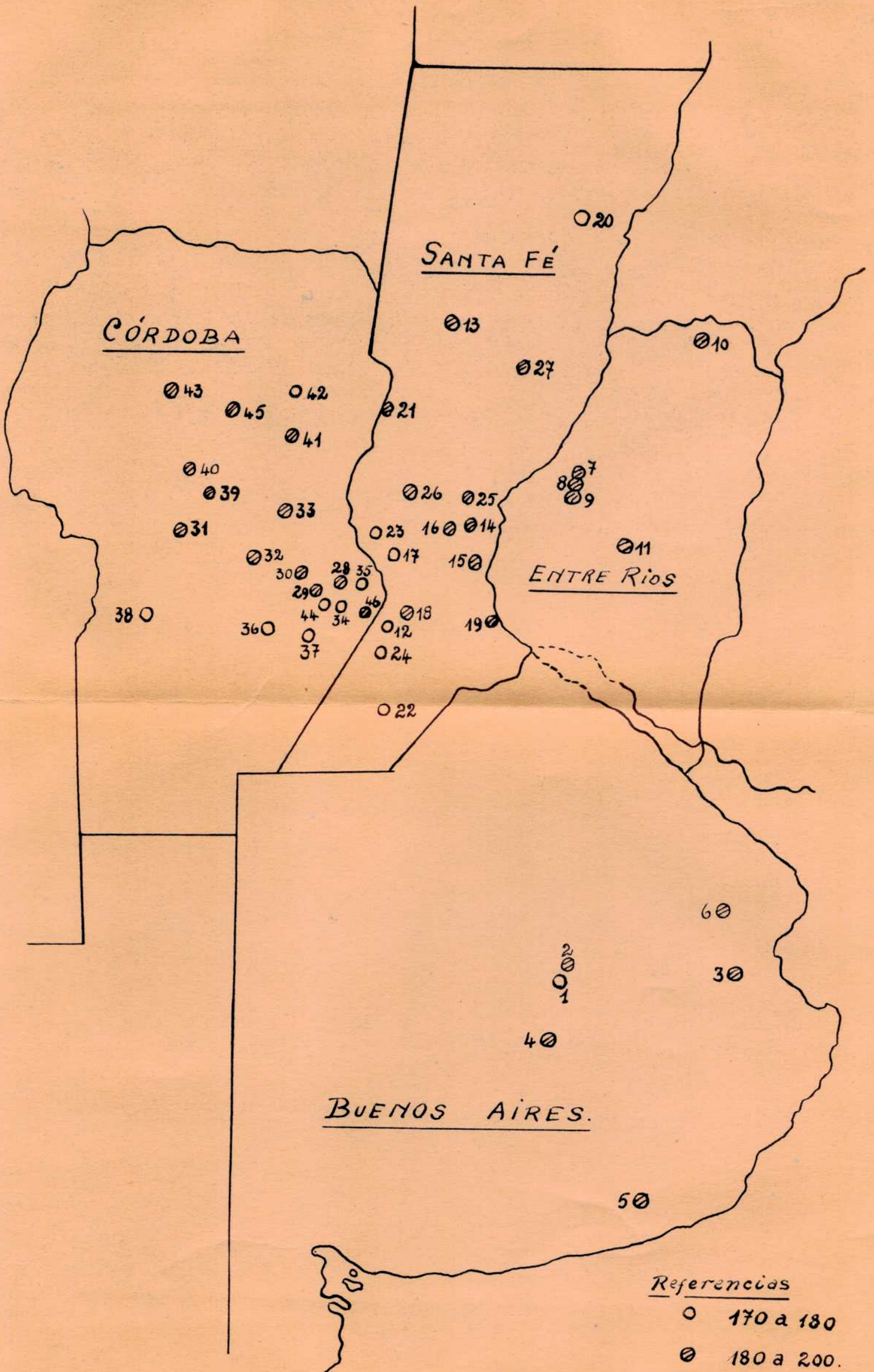


GRÁFICO N° 13



Indices de Todo.



CONCLUSIONES

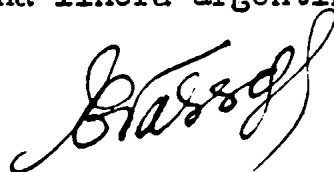
- 1) El objetivo de este trabajo fué contribuir a conocer las constantes físico-químicas y la composición química de los aceites de lino producidos en la República Argentina y para ello se han tenido en cuenta:
  - a) Estadísticas de producción suministradas por la Dirección de Estadística de la Secretaría de Industria y Comercio.
  - b) Zonas de producción.
- 2) Los valores de las constantes físico-químicas correspondientes a muestras de aceites extraídos de semillas provenientes de las distintas zonas de producción del país pueden considerarse sin grandes márgenes de variación. En la provincia de Santa Fé fueron observados los mas altos valores de los índices de iodo. Los límites extremos de variación de este índice para el total de aceites analizados estan comprendidos entre 171 y 195.
- 3) Han sido determinados los números de hexabromuro de 19 muestras representativas por su distribución de la mayor parte de la zona linaera del país. Los valores obtenidos oscilan entre 47,3 y 54,2 lo cual establece una marcada constancia del contenido en ácido linolé-nico en los aceites de lino argentinos, superior en muchos casos a lo registrado en la literatura para productos extranjeros.
- 4) Sobre las mismas muestras utilizadas en las determinaciones de los números de hexabromuro, se determinó el contenido en ácidos saturados obteniéndose valores comprendidos entre 7,8 y 13,5 expresados por cien partes de aceite (valores concordantes con lo registrado en la literatura para productos de otros orígenes).
- 5) Sobre la base de los números de hexabromuro se calcularon los contenidos en ácido linolé-nico ; teniendo en cuenta los valores así hallados, los contenidos en ácidos saturados y el índice de iodo de

cada muestra de aceite, fué posible calcular los respectivos contenidos en los ácidos oléico y linoléico. Los valores de comparación expresados en ácidos por cien partes de aceite oscilan dentro de los siguientes límites:

A C I D O S	Mínimo	Máximo
Saturados	7,7	11,1
Oléico	9,9	24,3
Linoléico	10,4	20,1
Linoléico	48,3	55,4

6) Del estudio comparativo de los valores de composición encontrados surge la extraordinaria constancia de los contenidos en ácido linoléico y la relación que existe como consecuencia de ello entre los números de hexabromuro y los índices de iodo..

Señálanse también las relaciones encontradas entre índices de iodo y contenidos de ácidos oléico y linoléico expresados por ciento de aceite y además entre índice de iodo y porcentaje de aceite contenido en la semilla. No fué posible hallar en aceites argentinos la relación descrita en la literatura entre la latitud del suelo de cosecha y el índice de iodo. Atribuimos este hecho al poco margen de variación en latitud en la zona linera argentina.



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

- 1.- Jamieson, Vegetable Fat and oils. Reinhold Publishing Corp. New York ( 1938 ).
- 2.- S.B.Radlove, Contenido en ácido linoléico en el aceite de germen de trigo. Oil and Soap pag 183 (1945).
- 3.- Hilditch T.P, The Chemical Constitution of Natural Fats. Wiley and Sons ed. (1940).
- 4.- Gardner H.A, Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Laquers and Colors. 9a. edic. (1939).
- 5.- Hilditch T.P, The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes. Baillièrre Tindall and Co. London (1943).
- 6.- Guillaudeu A, Industrial Utilization of Fats and Oils. Ind. En. Chem. (1939).
- 7.- Bailey Alton E, Industrial Oil and Fat Products. Interscience Publishers. New York (1945).
- 8.- Riemenschneider R.W. and Wheeler D.H, Methods of Analysis of Mixtures of Oleic, Linoleic and Saturated Esters and their Application to Highly Purified Methyl Oleate and Methyl Linoleate. Oil and Soap 16 219-21 (1939).
- 9.- Kass J.P, Lindberg W.O and Burr G.O. The Linoleic Acid Content of Seed Fats and the Isomerism of Linoleic Acid. Oil and Soap 17 50-53 (1940).
- 10.-Zeleny L. and Coleman D.A. The refractometric Determination of Iodine Number in Flaxseed Oils. Oil and Soap 13 253-6 (1936).
- 11.-Kass J.P, Loeb H.G, Norris F.A and Burr G.O. The Thiocyanogen Value of Linolenic Acid. Oil and Soap 17 118-9 (1940).
- 12.-Matthews N.L, Brode W.R and Brown J.B. The Application of the Thiocyanogen Reaction to the Determination of these Acids in Fatty Acids Mixtures. Oil and Soap 18 182-7 (1941).



- 13.- Hopper T.H and Nesbitt L.L. Relatio Between theRefractive Index and Iodine Number of Raw Linseed Oils. Oil and Soap 14 34-6 (1937)
- 14.- Birosel D.M. Naturally Ocurring Linoleic Acid in Cotton and Soybean Oils and the Regenerated Linoleic Acid from Alfa Linoleic Acid Tetrabronide of these Oils. J.Am.Chem.Soc. 59 689-92 (1937).
- 15.- Riemenschneider R.W, Swift C.E and Sando E. The Thiocyanogen Values of the Methyl Esters of Oleic, Linoleic and Linolenic Acids. The Application of these Values in the Analysis of Mixtures. Oil and Soap 18 203-6 (1941).
- 16.- Geddes W.F. Studies of Oleaginous Seeds. Can. Dominion Grain Research Lab. 10 th. Ann. Rept. 1936 75-82.
- 17.- Fritz Félix. Elementary Composition of Linseed Oils. Ole, Fette Wachse, Seife, Kosmetik. 1937 № 7-5-6.
- 18.- Shilling E. The Production of Oil and Fiber from the Flax Plant. Fette u Seifen 44 275-80 (1937).
- 19.- Gross R.A and Bailey C.H. Chemical Constitution of Oils from Superior and Inferior Flaxseed. Oil and Soap 14 260-63 (1937).
- 20.- Lehberg F.H and Geddes W.F. A Refractometric Method of the Estimation of Iodine Value of Raw Linseed Oil. Can. J. Research 15C 349-61 (1937).
- 21.- Rubinskii N. and Barmicheva M. Refractometric Determination of the oil Content in Flaxseeds. Masloboino Zhirovoc Delo 13 № 3 32 (1937).
- 22.- Stitson W.H. The Unsaturation of Draying Oils. Paint Manuf. 8 119-23 (1938).
- 23.- Cutcheon Mc J.W. Linoleic Acid and its Isomers. Can. J. Research 16 B 158-75 (1938).
- 24.- Yokota K and Tachinori M. Relation Between Densities and Iodine Values of Fatty Oils. J.Soc. Chen. Ind. Japan. 4<sup>o</sup> Suppl. Binding 426-9 (1937).
- 25.- Shinowara G.Y and Brown J.B. The Purification of Linolenic Acid by Fractional Crystallization of the Fatty Acids of Linseed and

Perilla Oils, Withs Observations on the Properties of this Acid Prepared by Crystallization and by Debromination. J.An. Chem.Soc. 60 2734-8 (1938).

- 26.- Brown an Frankel. id. 60 54 (1938).
- 27.- Nunn C.A and Maclean Smedley I. The Oxidation Products of the Un-saturated Acids of Linseed Oils. Biochem. J. 32 1974-81 (1938).
- 28.- Woodward Neville F. Analysis of Linseed Oils of Various Origins. Analyst 64 265-9 (1939).
- 29.- O'Brien R.G et al. Iodine Values of Oils and Fats. Australian Chem. Inst. J & Proc. 5 329-34 (1938).
- 30.- Forbes W.C and Neville H.A. Wijs Iodine Numbers for Conjugated Double Bonds, Influence of Sample, Reagent, Ratio. Ind. En. Chem. Anal. Ed. 12 72-4 (1940).
- 31.- Hilditch T.P and Jaspersen H. The Constants of the Linoleic Acid of Seed Fats. J. Soc. Chem. Ind. 58 233-41 (1939).
- 32.- Uhrig K. and Levin H. Dtermination of Bromine Addition Number. Ind. En. Chem. Anal. Ed. 13 90-2 (1941).
- 33.- Rose W.G and Jamieson G.S. The composition of Seven American Linseed Oils. Oil and Soap 18 173-4 (1941).
- 34.- Von Mikusch J.D and Frazier C. Woburn Iodine Absortion Method, Measure of Total Unsaturation in the Presence of Conjugated Double Bonds. Ind. En. Chem. Anal. Ed. 13 782-9 (1941).
- 35.- Inoue Y and Yukawa H. Separation and Identification of Fatty Acids. Preparation of Pure Linoleic and Linolenic acids by the Hydroxamic Acid Method. J.Agr. Chem. Soc. Japan 17 89-92 (1941).
- 36.- Mc Cutcheon J.W. Linolenic Acid. Org. Syntheses 22 82-6 (1942).
- 37.- Fritz Felix. The Refractive Index of Linseed Oil. Farben Ztg. 46 693-4 (1941) Chem. Zentr. L 942 I 423.
- 38.- Govindarajan V.S. Iodine Values of Oils. Comparison of Various Methods. J. Indian Chem. Soc. Ind.& News Ed. 3 1931-7 (1940).
- 39.- Matejka K and Kurtenaker. The Efect of Milling on the Estimation of Oil in Seeds. Fette u Seifen 48 744-5.

- 40.- Paleni A. Estimation of the Fat Content of Oil Seeds. Fette u Seifen 49 275-8 (1942).
- 41.- Painter E and Nesbitt L.L. and Stoa T.E. The Influence of Seasonal Conditions on Oil Formation and Changes in the Iodine Number During Growth of Flaxseed. J.An.Soc.Agron. 36 204-13 (1944).
- 42.- Painter E. and Nesbitt L.L. Fat Acid Composition of Linseed Oil from Different Varieties of Flaxseed. Oil and Soap 20 208-11 (1943).
- 43.- Bernhard P. Vitamin F Complex. III The Significance of the Many Fold Unsaturated Fatty Acids With 2 and 3 Double Bonds for the Plant, Animal and Human Organisms. Schweiz. Z. Biochem. 1 169-78 ( 1942 ).
- 44.- Millican R.C. and Brown J.B. Isolation and Properties of Some Naturally Occurring Octadecenoic (oleic) Acids. J.Biol. Chem. 154 437-50 (1944).
- 45.- Painter E.P. Some Relationships Between Fat Acid Composition and the Iodine Number of Linseed Oil. Oil and Soap 21 343-46 (1944).
- 46.- Hilditch T.P. and Riley J.P. Spectrographic Determination of Linoleic, Linolenic and Eleostearic Acids. Analyst 70 68-74 (1945).
- 47.- Gunstone D.F. and Hilditch T.P. The use of Low Temperature Crystallization in the determination of Component Acids of Liquid Fats. II. Fats which Contain Linolenic as Well as Linoleic and Oleic Acids. J.Soc. Chem. Ind. 65 8-13 (1946).
- 48.- O'Connor R.T, Heinzelman D.C, Caravella M and Bauer S.T. (South Regional Research Lab. New Orleans, L.A.). Spectral Properties of Linoleic and Linolenic Acids Prepared by Debromination. Oil and Soap 23 5-9 (1946).
- 49.- Faura Roberto E. Estudio del Valor Industrial de las Semillas de Lino. Boletin del Ministerio de Agricultura de la Rep. Argentina. 36 245-8 (1934).
- 50.- Fatty Oil Standards. British Standards Institution, Chemist and Druggist 123 631 (1935).
- 51.- Godbole N.N. and Amarenda. Determining the Percentage of Oleic Linoleic and Linolenic Acids by the Kaufmann Thiocyanogen Number

