

Tesis de Posgrado

Aceite de oliva argentino : composición química de un aceite elaborado sobre frutos de la variedad Arbequina, cosechados en Maipú, pcia. de Mendoza

Fernández, Elba L.

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Fernández, Elba L.. (1948). Aceite de oliva argentino : composición química de un aceite elaborado sobre frutos de la variedad Arbequina, cosechados en Maipú, pcia. de Mendoza. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0534_Fernandez.pdf

Cita tipo Chicago:

Fernández, Elba L.. "Aceite de oliva argentino : composición química de un aceite elaborado sobre frutos de la variedad Arbequina, cosechados en Maipú, pcia. de Mendoza". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0534_Fernandez.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS, EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

AÑO 1948

"ACEITE DE OLIVA ARGENTINO"

Composición química de un aceite elaborado sobre frutos
de la variedad Arbequina, cosechados en Maipú (provincia de Mendoza)

Tesis: 534

TESIS DEL DOCTORADO EN QUÍMICA

por

Elba L. Fernández.

BUENOS AIRES .

Agradzco sinceramente al Profesor Doctor Pedro Cattaneo el que me honore con su firma de padrino de Tesis y gracias a quien pudo ser realizado el presente trabajo.

Hago constar tambien mi agradecimiento, por la eficaz ayuda prestada, a la Señorita Doctora Germain Karman.

CONTENIDO

- I. Constantes físicas y químicas.
- II. Parte teórica.
- III. Parte experimental.
- IV. Conclusiones y Bibliografía.

—

INTRODUCCION

Desde hace algunos años fué iniciado el estudio de la composición química en ácidos grasos de los aceites de oliva de producción nacional. Grianta (1) y Sammiat (2) estudiaron bajo este aspecto aceites obtenidos con frutos de diferentes variedades cosechados en la región de Monte Caseros (provincia de Corrientes); Schiaritti (3) efectuó un análogo estudio sobre un aceite producido en base a olivos de diferentes variedades cosechadas en Mendoza; Rooney (4) determinó la composición química de un aceite también procedente de mezclas de diversas variedades de frutos cosechados en la región de Ledesma (provincia de Jujuy); Brere (5) efectuó un análogo estudio sobre un aceite elaborado con frutos cosechados en la región de Mataderos (provincia de Buenos Aires); Brenner H.(6) y Brenner E.(7) analizaron aceites elaborados con frutos de las variedades "Manzanilla", "Arbequina" y "Lecino" cosechados en la región de Bahía Blanca (provincia de Buenos Aires); Sternberg (8) determinó la composición química del aceite obtenido con frutos de la variedad "Arbequina" cosechados en Villa Dolores (provincia de Córdoba); Paladini (9) realizó el estudio del aceite producido en base a frutos de la variedad "Arbequina" cosechados en La Rioja (provincia de La Rioja) y Hochman (10) estableció finalmente la composición de un aceite obtenidos con frutos de la variedad "Frantolio", cosechados en la región de Maipú (provincia de Mendoza).

En esta oportunidad se proporciona el estudio de composición de un aceite obtenido por presión en frío de frutos maduros de la variedad "Arbequina", cosechados en la región de Maipú (prov. de Mendoza). Como en todos los casos anteriores no se han efectuado procesos de

REFINA

-refinación para no introducir cambios significativos en la composición de ácidos grasos. Como se ve a continuación el estudio comprende de la determinación de las principales constantes físico-químicas y composición en ácidos grasos y el estudio comparativo de los valores así obtenidos con los correspondientes a aceites nacionales de otras zonas de producción y extranjeros registrados en la literatura.

CUADRO I

CONSTANTES FÍSICO-QUÍMICAS

En este cuadro se resumen los valores de las principales constantes físico-químicas de aceite en estudio y otros logrados durante el estudio de composición, que se adelanta como un complemento de los primeros.

Densidad a 15°/20°C.....	0,9158
Densidad a 25°/20°C.....	0,9044
Índice de refracción a 25°C.....	1,4672
Índice de refracción a 20°C.....	1,4691
Índice de Reichert-Meisel (A.O.C.).....	1,2
Índice de Poolevke (A.O.C.).....	2,8
Ácidos en ácido oleico (% de aceite).....	1,3
Número de ácidos (ug.de K.OH por g.).....	2,5
Índice de Iodo (Iodo).....	92,4
Índice de saponificación (A.O.C.).....	191,3
Índice de acétilo.....	5,3
Índice de peróxido (Wieman-Schneider) en milieles de -O-O- por Kg.de aceite.....	4,8
Insaponificable (% de aceite).....	1,28
Ácidos grasos totales (% de aceite).....	94,56
Ácidos grasos sólidos % de aceite (Twitchell).....	12,76
Ácidos grasos líquidos % de aceite (Twitchell).....	82,10
Índice de Iodo de los ácidos totales.....	95,7
Índice de Iodo de los ácidos sólidos.....	6,6
Índice de Iodo de los ácidos líquidos.....	105,5
Índice de saponificación de los ácidos totales.....	202,2
Índice de saponificación de los ácidos sólidos.....	215,3
Índice de saponificación de los ácidos líquidos.....	200,5
Peso molecular medio de los ácidos totales.....	277,7
Peso molecular medio de los ácidos sólidos.....	259,4
Peso molecular medio de los ácidos líquidos.....	279,8
Índice de Iodo del insaponificable.....	136,0

Los cuadros II y III resumen los valores de constantes físico-químicas para aceites nacionales de otros orígenes y extranjeros tomados de la literatura.

CUADRO II

CONTABILIDAD FISCAL Y QUIMICAS DE ACCIONES DE OLIVA ARGENTINA

Posición- ele	Corrien- tes	Corrien- tes	venta za	JuJuy	Petero nes	R. Blan- go b)	R. Blan- go c)	Cárido- ba d)	La Nio- la e)	venta- za f)	venta- za g)
Demorada pue/2000	0.9027	0.9030	0.1073	0.9084	0.9080	0.9045	0.9094	0.9075	0.9081	0.9076	0.9084
I.de no- freq. 2000	1.4692	1.4672	1.4685	1.4678	1.4675	1.4685	1.4672	1.4670	1.4684	1.4681	1.4691
Adiós Olivos y	4.80	1.16	0.75	3.76	0.22	10.92	7.27	12.76	2.32	1.62	1.1
I.de Toda	86.7	83.3	85.6	42.5	81.6	79.4	83.0	85.8	85.9	85.2	82.4
I.de sero- nificadón	192.3	189.3	193.2	193.5	190.3	190.1	189.3	189.3	191.4	190.9	191.3
Inventari- cable y	0.92	0.99	0.90	0.82	0.93	1.27	1.16	0.99	1.12	1.16	1.28
Bibliotec- ria	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	

a) Var. Leocino, b) Var. Karisallio, c) Var. Laocino y Arbeculino, d) Var. Arbeculino, e) Var. Yrantolo,

f) Var. Pheculina.

CUADRO III

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE ACEITES DE OLIVA EXTRANJEROS

Preceden- cia.	California.	Italia Bidente.	Italia Lusa.	Italia Ferdinove	España Dorjas.	Tunez	Palae- stina.	Grecia Greta.	Corfú	Lesbos
Densidad 25°/20°C.	0,9119	0,9120	0,9154 15°	0,9150 15°	0,9116	0,9131	—	0,9161	0,9167	0,9170
Ind. Refree- ción 20°C.	1,4690	1,4600	—	—	1,4689	1,4700	—	1,4710	1,4713	—
Indice de Iodo	85,1	84,4	82,6	79,5	83,0	36,0	84,0	81,8	84,2	38,5
Ind. de sapo- nificación	190,6	190,6	192,3	193,6	192,4	193,6	191,0	194,0	190,4	201,9
Insaponifica- ble	1,0	1,1	1,6	1,1	0,8	0,8	1,3	—	—	—
Bibliogra- fia	(11)	(11)	(12)	(12)	(11)	(11)	(13)	(14)	(14)	(14)

Comparando estos tres cuadros puede verse que los valores de peso específicos son bajos en los productos nacionales en relación a los extranjeros. El índice de iodo registrado para este aceite (92,4) es el más elevado obtenido en aceites argentinos estudiados en este laboratorio, valor también bastante alejado de los demás registrados en el cuadro II (79,4-86,7); el valor registrado para el aceite de la variedad "Frantoio", cosechado en la misma región de Maipú (Mendoza) (85,2), difiere del del aceite en estudio en prácticamente seis unidades. Así mismo los aceites de la variedad "Arbequina" correspondientes a la zona de Córdoba y Bahía Blanca son bien diferentes del valor aquí consignado. Señalamos de interés el estudio de estas diferencias, posiblemente determinadas por el grado de madurez de los frutos.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Se procedió según las indicaciones de la obra de Hilditch (15); aproximadamente 200 g. de aceite se saponificaron con potasa en etanol, se separó la mayor parte del insaponificable en un extractor continuo, cuyas características pueden verse en la obra mencionada (loc. cit.), por extracción con éter de petróleo. De la solución alcalina de jabones libre de insaponificable, se aislaron los ácidos totales, que fueron separados en ácidos "sólidos" y "líquidos" según el macro procedimiento de Twitchell (16). Estas dos fracciones de ácidos se esterificaron con metanol teniendo la precaución de observar en ambos casos, altos rendimientos de esterificación.

Los ésteres metílicos de los ácidos sólidos y líquidos fueron fraccionados en vacío de aproximadamente 0,5 mm. de mercurio, empleando para ello una columna con las características dadas por Longenecker (17); de funcionamiento adiabático, con material de relleno formada por hélices de vidrio "single turn glass hélices" de 4 mm. de diámetro. La eficiencia de esta columna es de aproximadamente diez platos teóricos, determinada por el método de Mac Cabe y Thiele (18). Sobre las series de fracciones obtenidas se determinaron los respectivos pesos, índices de iodo y saponificación, con los cuales fué posible resolverlas en ésteres metílicos de diferentes ácidos. Los cuadros IV y V muestran el detalle de estas dos destilaciones, la composición de cada fracción de destilación y finalmente las composiciones de los ésteres metílicos sólidos y líquidos y de los ácidos sólidos y líquidos. Con estos últimos y los respectivos contenidos del aceite en ácidos sólidos y líquidos, se calculó la composición final, que expresada en ácidos y de ácidos sólidos y líquidos, y de ácidos totales y % de aceite, figuran en el cuadro VI.

CUADRO IV

DESTILACION DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS SOLIDOS

No- ción	Peso (g)	Temperatura °C.			Ind. de odo	Ind. de appon.	Peso molec. medio	Esteres de ácidos saturados					Oleato de vetile
		Baño	Medio	Cabeza				Valis tico	Palmitico	Estearico	Aracudico		
1	1,38	215-220	165-166	105-117	1,4	217,7	257,6	0,60	0,76	—	—	—	0,02
2	1,95	220-225	166-169	117-124	0,4	209,2	268,2	0,15	1,79	—	—	—	0,01
3	2,46	225-230	169-174	124-130	0,1	207,8	269,9	0,04	2,42	—	—	—	—
4	1,96	230-233	174-183	130-130	0,3	208,5	269,0	0,09	1,86	—	—	—	0,01
5	1,64	233-240	183-200	130-130	0,5	208,4	269,1	0,07	1,56	—	—	—	0,01
6	2,87	240-250	200-248	130 ↓	15,5	199,2	281,5	—	0,73	1,63	—	—	0,51
Residuo	2,16				14,9	16,2	301,2	—	—	1,51	0,28	—	0,37
Total 14,42					0,95	9,12	3,14	0,28	0,93				
Esteres de ácidos sólidos					6,58	63,24	21,79	1,94	6,45				
Ácidos de ácidos sólidos					6,53	63,17	21,87	1,94	6,47				
Ácidos de aceite					0,32	8,06	2,79	0,25	0,33				

CUADRO V

DESTILACION DE LOS ESTERES VERTIICOS LIGEROS

n	Peso (g)	Temperatura ° C.			Ind. de todo	Ind. de aerom.	Peso molec. medio	Esteres de ac. sat.			Esteres de ac. no saturados			Inas ponif- cable
		Baño	Medio	Cabeza				Valis tico	Pelmit tico	Pelmito leico	Olel oo	Lino- leico	como Et- cosenoico	
L	1,81	213-215	170-182	50-117	42,7	212,7	263,7	0,34	0,65	0,32	—	—	—	—
1	2,36	215-223	172-184	117-119	36,0	208,7	223,7	0,07	1,41	0,3	—	—	—	—
2	4,05	223-231	158-194	119-135	90,3	195,0	247,7	—	0,67	0,51	—	1,99	0,88	—
4	6,17	231-231	194-196	135-138	106,3	190,3	264,7	—	0,25	—	—	4,21	1,71	—
5	12,81	231-233	190-205	135-140	110	190,1	295,1	—	—	—	—	—	—	—
6	17,75	234-235	205-211	144-153	110	190,2	294,9	—	—	—	—	—	—	—
7	18,66	235-235	211-215	143-153	106,3	190,0	295,3	—	—	—	—	45,16	14,10	—
8	9,65	235-235	215-218	143-143	100	189,4	296,2	—	—	—	—	—	—	—
9	9,19	235-256	218-255	153	100	190,5	294,5	—	—	—	—	—	—	—
10	5,91	—	—	—	95,0	166,6	200,6	—	—	—	—	4,17	0,71	0,97
11	79,56	—	—	—	—	—	—	0,41	2,98	2,21	—	55,53	17,40	0,97
Esteres líquidos														
Esteres de ácidos líquidos														
Esteres de aceites														

CUADRO VI

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS

Tipo	Acidos	Acidos % de aceite	Acidos % ácidos totales	Acidos % ácidos líquidos	Acidos % ácidos sólidos
SATURADOS	Mirístico	1,25	1,32	0,51	6,53
	Palmitico	11,12	11,73	3,73	63,17
	Estearico	2,79	2,94	—	21,87
	Araquídico	0,25	0,26	—	1,96
NO SATURADOS	Palmitoleico	2,28	2,40	2,77	—
	Oleico	58,19	61,34	69,87	6,47
	Linoleico	17,97	18,95	21,89	—
	Eicosenoico	1,01	1,06	1,53	—

DETALLE DEL CÁLCULO DE COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES
DE DESTILACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS SÓLIDOS

1).-Parte no saturada de todas las fracciones: Se calcula como éleate de metilo (x) aplicando la ecuación:

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

donde

Iw: es el índice de iodo de cada fracción

W : es el peso de cada fracción

85,7: es el índice de iodo del éleate de metilo

x : es el peso del éleate de metilo

2).-Parte saturada: El contenido en ésteres metílicos de ácidos saturados de cada fracción (y) está dado por la diferencia (w-x). El índice de saponificación (Sy) de los ésteres saturados presentes se calcula con la expresión:

$$w \cdot Sw = 189,2 x + y \cdot Sy$$

El peso molecular medio (My) de los ésteres metílicos saturados queda determinado por la expresión:

$$My = \frac{56.100}{Sy}$$

El cuadro VII resume los valores de (x), (y), (Sy) y (My) hallados en todas las fracciones de ésteres sólidos.

CUADRO VII

Fracción	x	y = w - x	S _T	M _y
1	0,02	1,36	218,1	257,2
2	0,01	1,94	209,3	268,0
3	0,00	2,46	207,8	269,9
4	0,01	1,95	208,5	269,0
5	0,01	1,63	208,5	269,0
6	0,51	2,36	201,4	278,5
Residuo	0,37	1,79	185,5	302,4

De la observación de los valores de (M_y) se deduce que en las fracciones 1 a 5 inclusive deben calcularse miristato y palmitato de metilo; en la fracción 6 palmitato y estearato y en la fracción 7 o residuo estearato y ésteres saturados con más de dieciocho átomos de carbono que se expresan en araquidato de metilo (C₂₀ saturado).

La resolución en estos componentes se hace resolviendo sistemas del tipo:

$$s + p = y$$

$$s.Ss + p.Sp = y.Sy$$

donde (s) y (p) son los contenidos buscados en ésteres metílicos de dos ácidos consecutivos de índices de saponificación (Sp) y (Ss) que comprenden a (My).

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

Fracciones 5-6-7-8 y 9.

Por sus índices de saponificación (Sw) e índices de iodo (Iw) corresponde resolverlos en oleato (x) y lineleato (y) de metilo aplicando el sistema:

$$\begin{aligned}x + y &= w \\x.Sx + y.Sy &= w.Iw\end{aligned}$$

teniendo en cuenta que los valores de (Iw) y (Sw) son muy semejantes en todas estas fracciones se las resuelve en forma conjunta .

Fracción 4.

Teniendo en cuenta sus índices de iodo y peso molecular se la resuelve en palmitato (x),oleato (y) y linoleato (z) de metilo, con el sistema:

$$\begin{aligned}x + y + z &= w \\x.Ix + y.Iy + z.Iz &= w.Iw \\x.Sx + y.Sy + z.Sz &= w.Sw\end{aligned}$$

Fracciones 1 y 2.

Teniendo en cuenta sus pesos moleculares medios (263,7 y 268,8) se deduce que está casi exclusivamente formada por ésteres metílicos de ácidos saturados y no saturados en C₁₄ y C₁₆. Lengenecker (19) ha demostrado experimentalmente que en fracciones de destilación obtenidas mediante el uso de columnas apropiadas, los ésteres saturados y no saturados son de la misma magnitud molecular. Sin cometer un error apreciable puede considerarse que en estas fracciones la parte no saturada -

está exclusivamente formada por palmitoleato de metilo (C₁₆ mono-
 tilénico), (x) cuyo contenido se calcula mediante la expresión:

$$94,6 x = w.1w$$

donde 94,6 es el índice de Iodo
 del palmitoleato de metilo.

El contenido en ésteres saturados de estas fracciones (y) queda da-
 do por las diferencias (w-x); el índice de saponificación de éstos és-
 teres (Sy) se calcula con la expresión:

$$w.Sw = x.Sx + y.Sy$$

donde (w) y (x) son el peso de
 la fracción y el contenido en palmitoleato de metilo, siendo (Sw) y
 (Sx) sus respectivos índices de saponificación. En base a los valores
 de (Sy) hallados se calcula el peso molecular medio (My) de los éste-
 res saturados en la forma ya conocida. El cuadro VIII resume los valo-
 res de (x), (y), (Sy) y (My) de estas dos fracciones.

CUADRO VIII

Frac- ción	x	y = (w-x)	Sy	My
1	0,82	0,99	215,7	260,5
2	0,86	1,48	208,5	269,1

De la observa-
 ción de los valores de (My) se deduce que en ambas fracciones debe
 calcularse miristato y palmitato de metilo lo que se logra con el pro-
 cedimiento ya mencionado en las fracciones metílicas sólidas.

Fracción 3.

Teniendo su peso molecular medio y la composición de las fracciones anteriores y posteriores, corresponde resolverla entre ésteres metílicos saturados y no saturados en C_{16} y no saturados en C_{18} . Por lo tanto se la resuelve en palmitato de metilo (x), palmitoleato de metilo (y) y una mezcla (z) de oleato y linoleato de metilo, considerados como teniendo la misma composición que en la fracción 4 (a esta mezcla corresponde un índice de Iodo determinado por cálculo de 110,7 y un índice de saponificación de 189,6). Por lo tanto se resuelve el sistema:

$$x + y + z = 4,05$$

$$0x + 94,5y + 110,7z = 4,05 \times 90,3$$

$$207,4x + 209,0y + 189,6z = 4,05 \times 195,0$$

El valor de (z) encontrado se reparte entre oleato y linoleato de metilo teniendo en cuenta la relación de estos componentes en la fracción 4.

Residuo.

Su peso molecular medio (300,6) indica la presencia de ésteres no saturados con más de dieciocho átomos de carbono. Por determinación se demuestra en este residuo, la existencia de 0,06 g. de sustancia insaponificable en el total del mismo. Los ácidos libres de insaponificable se recuperan y sobre ellos se determinó el índice de saponificación con el cual se calcula el peso molecular medio y con este el peso molecular medio de los ésteres del residuo que resultó ser (298,6). Este valor sigue siendo superior al peso molecular medio del oleato de metilo (296,4) y por lo tanto el residuo se resuelve en oleato (x), linoleato (y) y ésteres no saturados con más de dieciocho átomos de carbono (z) que se expresan en eicosenoato de metilo (C_{20} mono-etilénico).

Por lo tanto se resuelve el sistema:

$$x + y + z = (w-i)$$

$$x.Ix + y.Iy + z.Iz = (w-i).Iw$$

$$x.Sx + y.Sy + z.Sz = (w-i).Sw$$

donde (i) es el contenido

en insaponificable del residuo.

El cuadro IX resume los valores de índices de todo, índices de saponificación y peso molecular medio de los ácidos y ésteres considerados en la resolución de todas estas fracciones.

CUADRO IX

	Acidos			Esteres			Fact.de conver. Est.-ao.
	I.I	I.S	P.M	I.I	I.S	P.M	
Mirístico	—	245,7	228,3	—	231,4	242,4	0,9418
Palmitico	—	218,8	256,4	—	207,4	270,4	0,9482
Estearico	—	197,3	284,4	—	187,9	298,5	0,9527
Araquídico	—	179,5	312,5	—	171,8	326,5	0,9567
Palmitoleico	99,8	220,5	244,4	94,6	209,0	268,4	0,9478
Oleico	89,9	198,6	282,4	85,7	189,2	296,5	0,9527
Linoleico	181,0	200,1	280,4	172,5	190,5	294,5	0,9522
Eicosenoico	81,9	180,7	310,4	78,2	172,8	324,5	0,9568

DISCUSION DE LA COMPOSICION ENCONTRADA

El cuadro X resume las composiciones en ácidos grasos, expresados en % de ácidos totales, encontrados en este laboratorio para aceites de oliva de producción nacional; en último término se incluye la composición correspondiente a la variedad "Arbequina" objeto de este estudio

En general los componentes menores (contenidos en proporción inferior al 10 %) son semejantes en todos los casos ; señalamos que en esta variedad se encontró el más alto contenido en ácido esteárico. El ácido palmitoleico (C_{16} mono-etilénico) se ha registrado con un contenido de 2,40 %, valor superior a lo comunmente señalado en aceites vegetales por Hilditch y Jasperson (20); sin embargo este componente ha sido encontrado en aceites de oliva nacionales en contenidos de prácticamente 2 a 5 %. Tampoco se registró en este caso la presencia de ácido láurico componente señalado en solo tres casos en productos argentinos. Recordamos aquí que este componente no ha sido registrado en productos extranjeros y que el hecho de haberlo señalado por cálculo en aceites argentinos no significa que se le haya caracterizado. Es probable en aceites vegetales la presencia de pequeñas cantidades de ácido mirístico (C_{14} mono-etilénico), cuya consideración escapa en nuestro cálculo de composición; quizás esta sea la razón de que en algunos casos haya debido calcularse ácido láurico. al igual que en los otros casos en todos los aceites de oliva nacionales estudiados, se registró en este caso un pequeño contenido en ácidos no saturados con más de dieciocho átomos de carbono; estos componentes se acumulan en los residuos de destilación de ésteres -

-líquidos y no han podido ser caracterizados por la escasez de material por cuya razón se los expresó en ácido eicosenoico (C_{20} monoetilénico). Señalamos que en ningún caso la literatura extranjera menciona estos componentes en aceites de oliva. Los ácidos saturados con más de dieciocho átomos de carbono fueron expresados como araquídico (C_{20}). En productos argentinos los valores así encontrados oscilan entre 0,16 y 1,3 %; en los extranjeros entre 0,1 y 0,9 %. Resulta aventurado afirmar que esos contenidos sean realmente de ácido araquídico ya que si así fuese los ensayos de Blarez efectuados en la forma en que se acostumbra en aceites de maní darían resultados netamente positivos y en cambio solo se obtienen ligeros opalescencias. Concuerdando con estos hechos la dificultad encontrada para caracterizar ácido araquídico partiendo de los residuos de la destilación de los ésteres metílicos "sólidos". Solo ha sido posible aislar una pequeña porción de punto de fusión 70° - 74° que no fué posible transformar en la correspondiente hidracida. Por lo tanto los ácidos saturados con más de dieciocho átomos de carbono no corresponden enteramente a ácido araquídico.

Entre los componentes mayores (contenidos en proporción superior al 10 %), el ácido oleico (61,34 %) está contenido en proporción inferior a la registrada para los aceites elaborados con frutos de la zona de Bahía Blanca y Patagones (provincia de Buenos Aires); aunque parece con aceites de otras zonas del país. El contenido en ácido linoleico (18,95 %) es de los más altos registrados en productos nacionales. Si se tiene en cuenta que en este caso el contenido en ácido palmítico es bajo (11,73 %) como así mismo el tenor en ácidos saturados totales (16,25), se verifica que en este aceite y a diferencia con todos los anteriormente estudiados, las variaciones en el sistema oleico,

CUADRO X

COMPOSICION DE ACEITES DE OLIVA ARGENTINOS
(Acidos y de sidos totales)

Proceden cia.	Lauri- co	Miris- tico	Palmi- tico	Esteari- nico	Aracufi- nico	Palmito- nico	Oleoi- co	Linolei- co	como Eico- sano
1a Rioja <u>a</u>	—	0,65	19,96	1,56	0,94	2,21	56,61	18,01	
Baha Blanca <u>b</u>	0,17	0,77	12,32	0,65	0,97	2,02	73,56	6,39	3,14
Baha Blanca <u>c</u>	—	0,76	13,10	0,96	0,92	2,54	60,87	11,00	1,84
Cordoba <u>d</u>	—	0,81	16,30	0,74	1,30	2,16	61,50	15,90	0,99
Patagonas	0,24	0,53	9,78	1,97	0,47	1,80	76,30	7,02	1,89
Jujuy	—	1,15	17,61	1,82	0,63	3,42	59,93	16,33	3,10
Cerrientes	—	0,51	17,13	1,62	0,65	1,75	61,14	13,79	3,41
Mendoza	0,68	1,70	18,82	0,83	1,18	2,26	53,10	19,63	1,80
Mendoza <u>e</u>	—	0,74	12,20	2,73	0,15	1,60	67,62	14,80	0,16
Mendoza <u>f</u>	—	1,32	11,73	2,94	0,26	2,40	61,34	18,95	1,06

a) Var. Lecchino, b) Var. Manzanilla, c) Var. Lecchino y Arbequina,

d) Var. Arbequina, e) Var. Frantolo, f) Var. Arbequina.

CUADRO XI

COMPOSICION DE ACEITES DE OLIVA EXTRANJEROS

(Acidos % de ácidos totales)

Procedencia	Italia Dionto	Italia Toscana	Italia	Tunez	Espa- ña	Países- tina	Califor- nia	Cos	Creta a	Cerfú b
Láurico	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mirístico	trazas	1,1	1,2	0,1	0,2	0,5	—	0,4	—	—
Palmitico	9,2	9,7	15,6	14,7	9,5	10,0	7,0	17,1	—	—
Estéarico	2,0	1,0	2,0	2,4	1,4	3,3	2,3	—	—	—
Arquídico	0,2	0,9	—	0,3	0,3	0,1	0,2	—	—	—
Palmitoleico	—	—	1,6	—	—	—	—	—	—	—
Oleico	83,1	79,8	64,6	70,3	81,6	77,5	85,8	68,8	72,8	65,9
Linoleico	3,9	7,5	15,0	12,2	7,0	8,6	4,7	13,7	7,7	13,9
Elcosrneico	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bibliografías	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(14)	(14)

a)-Categorías encuentre 1,36 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "sólidos".

b)-Categorías encuentra 0,95 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "sólidos".

a y b)-en estos aceites se han determinado los ácidos Oleico y Linoleico.

linoleico, saturados, es tal que justifica el elevado índice de iodado registrado (93,4), el más elevado hasta ahora encontrado en aceites de oliva nacionales, en este laboratorio. Resultará de interés hacer un estudio que vincule el grado de maduración de los frutos con la composición química en ácidos grasos de los aceites, pues tal vez de esta manera pueda llegar a explicarse las variaciones notadas sobre los contenidos en los tres principales componentes mayores a saber: palmítico, oleico y linoleico.

Teniendo en cuenta los valores de composición registrados en el cuadro X, hemos calculado los índices de saponificación y pesos moleculares medios de los ácidos saturados presentes en cada aceite; los valores obtenidos son prácticamente constantes e independiente de la variedad, zona de cosecha y contenidos en ácidos saturados % de aceite, como puede verse en el cuadro XII.

En el cuadro XI pueden verse los valores de composición de aceites extranjeros registrados en la literatura.

CJADFO XII

Procedencia	Variedad	I. de S.	P.M.M	%
Jajay	mezola	217,2	256,2	20,15
Córdoba (Villa Dolores)	arbequina	216,3	259,3	18,17
Corrientes (Monte Caseros)	mezola	216,4	259,2	18,90
Buenos Aires (Bahía Blanca)	mezola	216,4	259,2	14,68
Buenos Aires (Bahía Blanca)	manzanilla	217,4	258,0	13,69
Buenos Aires (Patagones)	mezola	216,3	259,3	12,32
Mendoza (Malpaf)	frantofo	216,0	259,7	14,96
La Rioja (La Rioja)	leolino	216,5	259,1	22,10
Mendoza (Malpaf)	arbequina	216,4	259,2	15,41

PARTI EXPERIMENTAL

1°.-Determinación de constantes.En la determinación de las constantes físico-químicas, cuyos resultados quedan consignados en el cuadro I se adoptaron las técnicas del A.O.A.C. (técnicas oficiales norteamericanas de la asociación de químicos agricultores) (28).

2°.-Saponificación. 200,8g. de aceite se saponificaron con solución alcohólica de potasa (120 g. de potasa en 1000 ml. de alcohol de 96°) calentando a ebullición lenta y a reflujo durante 3 horas.

La solución alcalina de jabones, se sometió a la extracción del insaponificable (extracción indispensable ya que su presencia molestaria en la destilación de los ésteres metílicos).

3°.-Separación del insaponificable. Para ello se utilizó un extractor continuo como el ideado por Hilditch (loc. cit.). Este extractor consta de un balón de cinco litros de capacidad en el que se colocaron cuantitativamente la solución alcalina de jabones adicionada de 1 ½ l. de alcohol y 1 l. de agua, completando con éter de petróleo (aproximadamente 2 l.).

Un agitador accionado y de velocidad regulada por un motor, ayuda a emulsionar el éter que viene del refrigerante adaptado al mismo balón.

Un pequeño balón lateralmente colocado, destila éter al primer balón y recoge los extractos etéreos claros que por sistema de sifón pasan del balón grande. La extracción duró 30 horas.

Los líquidos etéreos de ambos balones fueron lavados en ampollas de decantación con solución concentrada de potasa, las que se guardan para recuperación de jabones.

ANÁLISIS

Los extractos etéreos se lavaron con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína, se secaron con sulfato de sodio anhidro y recuperó el éter por destilación, terminándose de eliminar en estufa de vacío a 100°C. Se dejó enfriar y se pesó. Se obtienen 2,5655 g. de insaponificable. (% de aceite).....1,28

4°.-Separación de ácidos totales. Concentrada por destilación a 0.5 mm. en corriente de nitrógeno la solución hidroalcohólica de jabones, se procedió a liberar los ácidos grasos.

Para ello se adicionó a la solución jabonosa concentrada 200 ml. de ácido sulfúrico (1:1). Se agitó energicamente, se dejó enfriar y se efectuaron 4 extracciones con 150 ml. de éter cada vez. Reunidos los extractos etéreos en ampollas de decantación se lavaron con agua (4 veces) reuniéndose dicha agua a la que se obtuvo al lavar el extracto etéreo conteniendo el insaponificable; de éstas se aislaron nuevas cantidades de ácidos grasos que se reunieron a los anteriores.

El total del extracto etéreo fué secado con sulfato de sodio anhidro, filtrado, recuperado el éter por destilación, eliminados los últimos restos de éter y secado en estufa de vacío a 100°C. Se obtienen 190,35 g. de ácidos totales. Sobre los mismos se determinaron; índice de iodo, índice de saponificación, y peso molecular medio los que junto con el rendimiento obtenido quedan consignados a continuación:

Índice de iodo.....	95,7
Índice de saponificación.....	202,2
Peso molecular medio.....	277,4
Rendimiento en % de aceite	94,86

5°.-Separación de ácidos sólidos y líquidos. 151,07 g. de ácidos grasos totales se disolvieron en 750 ml. de alcohol de 95° se llevó a ebu

-llición y se le mezcló una solución alcohólica de acetato de plomo (100 g. acetato de plomo en 750 ml. de alcohol) también caliente y 30 ml. de ácido acético glacial. Se dejó enfriar y cristalizar por 24 horas, se filtró y el precipitado se recristalizó en 1 l. de alcohol conteniendo 10 ml. de ácido acético concentrado dejándose reposar (previo calentamiento a reflujo por unos minutos) 24 horas.

Los filtrados alcohólicos se concentraron en corriente de nitrógeno y reservaron para recuperación de ácidos grasos líquidos.

Los ácidos grasos sólidos fueron liberados del precipitado de las sales de plomo por agregado de ácido clorhídrico concentrado y agua hirviente (1:1). Se calentó a B.M. hasta obtener en la superficie de la solución acuosa, una capa de ácidos grasos que solidificaron en forma de torta al solidificar el vaso que los contenía.

En esta forma fueron fácilmente trasvasados a otro vaso donde se disolvió con éter etílico. De los líquidos del primer vaso se recuperaron los ácidos con éter.

El extracto etéreo se pesó a ampolla de decantación a la que se agregó las pequeñas porciones de éter con que se lavaron, el vaso en que se efectuó la cristalización, el embudo y los de lavado de la solución acuosa y precipitado de cloruro de plomo.

Reunidos así los extractos etéreos de ácidos sólidos se lavaron con agua hasta reacción neutra, se secaron con sulfato de sodio anhidro, se filtraron y se recuperó el éter, terminándose de eliminar y secando en estufa de vacío a 100°C. Se enfrió y se pesó. Se obtienen 20,309 g. de ácidos sólidos.

El residuo concentrado, del filtrado alcohólico reservado para recuperación de ácidos grasos líquidos, se diluyó con agua y extra-

-jo hasta agotamiento (3 extracciones) con éter etílico, se lavó con agua para eliminar el ácido acético y acetato de plomo. Esta solución acuosa de lavado se extrajo con éter. Los líquidos etéreos reunidos se lavaron con agua hasta reacción neutra, se secaron en estufa de vacío a 100°C. y se pesaron. Se obtienen 130,76 g. de ácidos líquidos.

Sobre los ácidos sólidos y líquidos se determinaron: índices de iodo, índices de saponificación y pesos moleculares medios los que junto con los rendimientos quedan consignados en el cuadro XIII.

CUADRO XIII

Ácidos	% Ácidos totales	% Aceite	Ind. de iodo	Ind. de sapon.	Peso mol. medio
Sólidos	13,45	12,76	6,6	216,3	259,4
Líquidos	86,55	82,10	105,5	200,5	279,8

6°.-Esterificación de ácidos sólidos y líquidos. Estas dos fracciones de ácidos, fueron esterificados con alcohol metílico.

A los ácidos utilizados se agregó 4 veces su peso de metanol puro y un 1 % de ácido sulfúrico concentrado, con respecto al metanol agregado, como catalizador.

Se calentó en B.M. y reflujo durante 4 horas y se destiló luego la mayor parte del alcohol metílico, Los residuos se tomaron con éter etílico y se lavaron con agua (reextrayéndose la capa acuosa con éter) hasta reacción neutra al tornasol. Lavóse luego con carbonato de sodio al 0,5 %, para eliminar los ácidos no esterificados, lavándose finalmen-

te con agua (2 veces). Se secó con sulfato de sodio anhidro y recuperó el éter y secó en vacío a 100°C hasta constancia de peso.

Los rendimientos obtenidos y determinaciones efectuadas se muestran en el cuadro XIV.

CUADRO XIV

Esteres	Ac. en esterificación (g.)	Esteres obtenidos (g)	Rend. %	I.I	I.S.	P.M.M.
Sólidos	18,53	16,65	88,4	6,2	204,6	274,2
Líquidos	100,16	104,42	97,4	101,4	191,3	293,2

7°.-Destilación de los ésteres metílicos. Como ya queda detallado en pag. 7 se empleó la columna según Longenecker (loc.cit.) (17) en la destilación de ésteres de ácidos sólidos y líquidos.

Se obtuvieron 7 y 10 fracciones incluidos residuos, de ésteres sólidos y líquidos respectivamente. El curso de la destilación se controló por la temperatura del termómetro superior (cabeza), y el final por la menor rapidez en la destilación y el control de las pesadas de las diferentes fracciones que se hacía en forma rápida y aproximada. Una vez frías las fracciones se corrigieron las pesadas, anotándose los pesos definitivos, los que junto con otras observaciones y determinaciones efectuadas pueden verse en cuadro IV y V.

8°.-Determinación del índice de saponificación. Esta determinación se hace sobre cantidades de sustancia muestra que varían de acuerdo a la cantidad de fracción recogida, (0,2 g. a 2 g.) y empleando en la sapo-

-nificación matracitos de boca esmerilada de vidrio inatacable por los álcalis y refrigerante de aire adaptado, cerrado en su extremo por tubo de cal sodada. El ataque se efectúa por media hora a B.M. hirviendo y agitando la mezcla en movimiento circular, alguna vez a fin de favorecer la reacción.

9°.-Determinación del índice de iodo. Para esta determinación se opera sobre muestras de 0,2 g. siguiendo los detalles del A.O.A.C. método de Hanus (loc.cit.).

10°.-Sobre el índice de iodo del insaponificable. Rosovsky (29) estableció que el índice de iodo del insaponificable de los aceites de oliva, determinado por el método de Rosenmund-Kuhnhen (30), dependían fundamentalmente del grado de extracción de los mismos, probando también que las pendientes de las curvas representativas de los índices de iodo en función de los grados de extracción en distintos aceites de oliva, eran semejantes. En el presente caso se ha hecho análoga determinación, verificándose el mismo comportamiento. El cuadro XV resume los valores hallados.

Los valores de las tres últimas filas han sido representadas gráficamente como puede verse a continuación del cuadro. Las pendientes de las curvas son normales para insaponificables de aceites de oliva.

11°.-Insaponificable en el residuo de la destilación de ésteres líquidos. Se efectuó la determinación de la pequeña cantidad de insaponificable que se encuentra en el residuo de la destilación de ésteres líquidos, sobre el líquido resultante de la determinación del índice de saponificación de los mismos; que alcalinizado con potasa fué extraído con éter etílico, lavado con agua, secado con sulfato de sodio anhidro, filtrado y secado en estufa de vacío a 100°C. hasta constancia de peso.

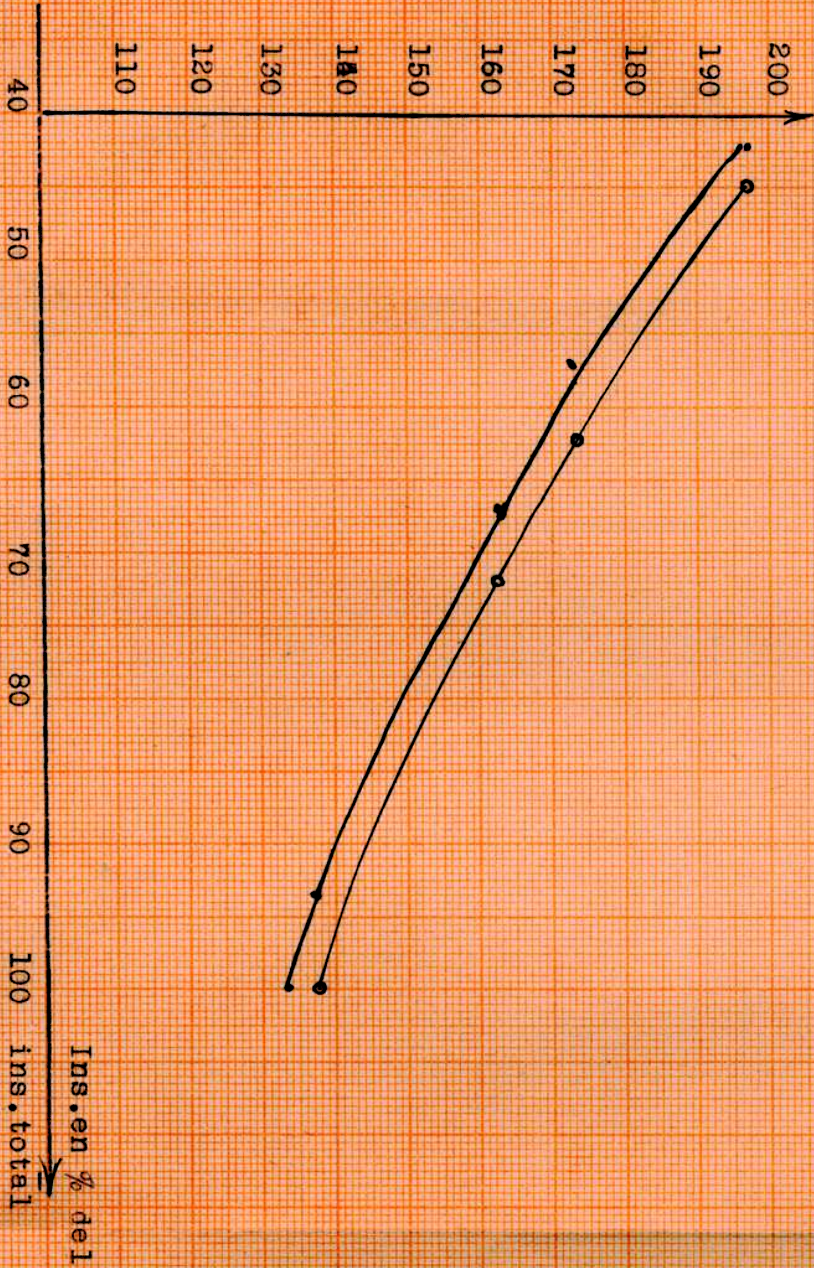
En 5,91 g. de residuo de la destilación de ésteres metílicos líqui-

CUADRO XV

Extracción	Eter de petróleo				Eter etílico
	1	2	3	4-8	
Insaponificable extraído (g.)	0,1246	0,0475	0,0268	0,0782	0,0200
Índice de Iodo de cada extracción	197,0	112,1	90,3	75,0	73,3
Ins. hasta e/extrao. (et. pet.) en % del total	45,0	62,1	71,8	100,0	
Ins. hasta e/ext. (et. pet. -etilico) en % del total	41,9	57,9	67,0	93,3	100,0
Índ. de Iodo del insap. total hasta cada extrac.	197,0	173,5	162,3	137,7	133,3

REPRESENTACION GRAFICA DEL CUADRO XV

Ind. de Iodo



Curva I : Extracción con éter de petróleo

Curva II: Extracción con éter de petróleo y éter etílico

-dos se encontró 0,06 g. de insaponificable.

12°.-Índice de peróxido. Se opera según la microtécnica de Siemenshneider, Türer y Speck (31). Alrededor de 0,2 g. de aceite pesados en balanza analítica, se disolvieron en 20 ml. de ácido acético glacial y cloroformo (3:2 en volumen) se añadió 1 ml. de solución saturada de yoduro de potasio, agitó suavemente en la obscuridad, agregándosele 100ml. de agua al cabo de un minuto y valoróse el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio al 0,002 N. en presencia de almidón soluble como indicador.

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Si durante la separación en ácidos sólidos y líquidos y esterificación con alcohol metílico no se han registrados pérdidas ni procesos de oxidación; los valores de los índices de iodo y saponificación determinados sobre el aceite, ácidos y ésteres metílicos sólidos y líquidos, deben ser concordantes con los obtenidos por cálculo, en base a las composiciones halladas en ácidos grasos. El cuadro XVI resume estos valores pudiéndose observar que las diferencias encontradas son pequeñas y comprendidas dentro del error experimental.

CUADRO XVI

	Índice de iodo		Índ. de saponificación	
	Calculado	Hallado	Calculado	Hallado
Esteres sólidos.	5,6	6,2	204,1	204,6
Esteres líquidos.	101,1	101,4	191,2	191,3
Ácidos sólidos.	5,8	6,6	213,8	216,3
Ácidos líquidos.	106,2	105,5	200,3	200,5
Aceite.	90,0	92,4	191,7	191,3

CONCLUSIONES

1).-Se ha proseguido el estudio de composición química en ácidos grasos, y características físico químicas de aceites de oliva de producción nacional. En esta oportunidad se estudió un aceite obtenido por presión en frío de los frutos maduros y enteros (variedad Arbequina) cosechados en la región de Maipú provincia de Mendoza.

2).-Se determinaron las principales constantes físico-químicas verificándose que al igual que en casos anteriores el peso específico es bajo con relación a productos extranjeros registrados en la literatura. El índice de iodo (92,4) es el más alto en productos argentinos en este laboratorio.

3).-Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición química en ácidos grasos con el siguiente resultado expresado en ácidos % de ácidos totales:

Acido mirístico.....	1,32
Acido palmítico.....	11,73
Acido esteárico....	2,94
Acido araquídico.....	0,26
Acido palmíticoico.....	2,40
Acido oleico.....	61,34
Acido linoleico.....	18,95
Otros no saturados, como eicosenoico.....	1,06

Corresponde considerar como componentes mayores, a los ácidos: palmítico, oleico y linoleico.

FOFNA

- 4).-Como componentes menores fueron calculados los ácidos:mirístico, esteárico, ácidos saturados con más de dieciocho átomos de carbono expresados como araquídico (eicosanoico) y no saturados en apariencia mono-etilénicos con más de dieciocho átomos de carbono expresados como eicosanoico.El contenido en ácido palmitoleicoes en este caso normal,pues está comprendido entre el 1 y 2 % (1,6 %).
- 5).-Se ha comprobado que en este aceite el índice de iodo del insaponificable en función del grado de extracción del mismo,es,normal.

3/169 L. Ferrer

FOFBA

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Grianta-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos."(1944).
- 2).- Schmidt.-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos."(1946).
- 3).- Schiaritti.-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos."(1945).
- 4).- Rooney.- Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos."(1946).
- 5).- Brero.- Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946)
- 6).- Brenner R..-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946).
- 7).- Brenner E..-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946).
- 8).- Sternberg.-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946)
- 9).- Paladini.-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946)
- 10).- Hochman.-Tesis F.C.E.F.y N.:"Composición química de aceites de oliva argentinos"。(1946).
- 11).- Jamieson G.S.-Oil and Fat Ind 2-40-110(1925);4-63-426(1927)
- 12).- Luchetti.-Olivocoltore. 5-27-37.
- 13).- Hilditch.-Thompson H.M.:J.Soc.Chem.Ind. 56-434-38-(1937)
- 14).- Calogeras.-Olii Minerali Grassi e Saponi e Vernici(20-113 (1940)

- 15).-Hilditch.-The Chemical Constitution of Natural Fats Londres
(1941)
- 16).-Twitchell.-J.Ind.Eng.Chem.13-806 (1921)
- 17).-Longenecker.-J.Soc.Chem.Ind. 56-199-(1937)
- 18).-Mac Cabe y Thiele.-Ind.Eng.Chem.17-605 (1925)
- 19).-Longenecker.- Oil and Soap 17-53-(1940)
- 20).-Hilditch y Yasperson.- J.Soc.Chem.Ind. 57-84-87- (1938)
- 21).-Jamieson G.S.Oil and Fat Industries 4-63-426-(1927)
- 22).-Hilditch T.P.y Jones F.C.-J.Chem.Soc. 805-(1932)
- 23).-Hilditch T.P.and Maddison.-JSoc.Chem.Ind. 60-258-62-(1941)
- 24).-Jamieson Hann R.M.y Baughman W.F.-Oil and Fat Industries.4-63-
(1927)
- 25).-Jamieson G.S.-Oil and Fat Industries. 4-12-426-(1927)
- 26).-Jamieson G.S.and Baughman W.F. Oil and Fat Industries.
2-40-(1925)
- 27).-Brandonisio V. Chim.e Ind. 18-14-(1936)
- 28).-Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (Ed 194)
- 29).-Rosovsky-Tesis F.C.E.F.y N.: "Sobre el indice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales".(1944)
- 30).-Rosenmund Kuhnhen.-Z.Nahr.Und.Genuss.46-154-(1923)
- 31).-Riemenschneider, Türer y Speck.- Oil and Soap.20-169-(1943)
