

Tesis de Posgrado

Estudio de la composición química del aceite de semilla de *Cynara cardunculus* L. "cardo castilla" (cosechada en España)

Rodrigo, Ignacio Jorge

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. 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:

Rodrigo, Ignacio Jorge. (1948). Estudio de la composición química del aceite de semilla de *Cynara cardunculus* L. "cardo castilla" (cosechada en España). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0556_Rodrigo.pdf

Cita tipo Chicago:

Rodrigo, Ignacio Jorge. "Estudio de la composición química del aceite de semilla de *Cynara cardunculus* L. "cardo castilla" (cosechada en España)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0556_Rodrigo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES



TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTOR EN QUIMICA



ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE
SEMILLA DE CYNARA CARDUICULUS L. "CARDO CASTILLA"
(COSECHADA EN ESPAÑA)

Fusa: 556

IGNACIO JORGE RODRIGO

1948

A J

..TCA

Al Profesor Dr. Pedro Cattaneo, sin cuya valiosísima orientación no me hubiera sido posible concretar este trabajo.
A la Dra. Germaine Karman por su eficaz ayuda en los trabajos de laboratorio.-

I - INTRODUCCIONANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La denominación general de cardo no se aplica a plantas que pertenezcan a la misma familia solamente, sino a muy diversas y por lo general no se usa la palabra cardo sola sino seguida de otras que permitan su individualización entre las demás especies: Cardo Asnal, Cardo Ruso, Cardo Negro, etc.-

Casi todas las plantas denominadas Cardo pertenecen a la familia de las Compuestas aunque con tal denominación se designa por ejemplo al Cardo Ruso (*Salsola Tregua* L. var *Kali*) que pertenece a la familia de las Quenopodiáceas y el Cardo Santo (*Argemone Mexicana* L.) de las Papaveracea. La familia de las compuestas con sus doscientos géneros y más o menos mil doscientas especies constituye la sexta parte de la flora fanerógama de la República Argentina.-

Los Cardos de la familia de las Compuestas que fueron estudiados por el Ing. Agr. Raúl Lahitte (1) son los que se exponen a continuación:

- CNICUS BENEDICTUS L. (Vulg. Cardo Bendito, Cristo Pobre, etc.)
- CENTAURES CALCITRAPA L. (Vulg. Cardo Abrepuño, Abrepuño)
- CENTAURES SOLSTITIALIS L. (Vulg. Cardo Abrepuño, Abrepuño amarillo)
- CARTHAMUS LANATUS L. (Vulg. Cardo Lanudo, etc.)
- CENTAUREA MELITENSIS L. (Vulg. Cardo Abrepuño, Abrepuño amarillo)
- CYNARA CARDUNCULUS L. (Vulg. Cardo de Castilla)
- CIRSIUM LANCEOLATUM L. Scop. (Vulg. Cardo Negro)
- SYLIBUM MARIANUM L. (Vulg. Cardo Asnal)
- ANOPORDON ACANTHIUM L. (Vulg. Cardo Pampa)
- CARDUS NUTANS L. var. MACROCEPHALUS (Vulg. Cardo pendiente)
- CARDUS PYCNOCEPHALUS (Vulg. Cardito)
- CARDUS ACANTHOIDES L. (Vulg. Cardo)

1) Vulgarmente se da el nombre de cardos a muchas plantas que solo tienen de común con ellos el ser los tallos altos y hojas mas o menos espinosas; estas plantas son:

ONOPORDON ACANTHIUM (Fam. compuestas)
N.V. Cardo Acanto, Toba, Pampa

CARLINA ACAULIS (Fam. Compuestas)
N.V. Cardo Aljonjero, Aljonjero Blanco

ERYNGIUM AMETHYSTINUM (Fam. Umbelíferas)
Cardo Azul

CENTAURA BENEDICTA (Fam. Compuestas)
Cardo Bendito, santo, etc.

ARGEMONE MEXICANA (Fam. papaveracea)
Cardo bendito de las Antillas

CYNARA HUMILIS (Fam. Compuestas)
Cardo Borriquero

SCOLYMUS MACULATUS (Fam. Compuestas)
Cardo Borriquero de Carratraca

MELOCACTUS COMUNIS (Fam. Cactaceas)
Cardo Cabezudo

DIPSACUS HUMILIS (Fam. Dipsaceas)
Cardo de cardadores, cardencha

CYNARA CARDUNCULUS (Fam. Compuestas)
Cardo de Castilla

CIRSIUM LANCEOLATUM L. Scop.
Cardo Negro

CARDUS NUTANS Var. macrocephalus
Cardo pendiente

Este último así como el Cardus Crispus, el Cardus Picrocephalus y el Cardus Tenuiflorus pertenecen a las especies más difundidas en España. En nuestro trabajo estudiamos las características fisicoquímicas y la composición química del aceite de semilla del "Cardo de Castilla", planta de la familia de las compuestas, tribu cinareae, género Cynara y especie tipo Cynara Cardunculus.

2) Características botánicas del Cynara Cardunculus L.(2).

Hierba perenne, cuyas raíces se encuentran muy ramificadas y a bastante profundidad.

Las hojas forman grandes rosetas del centro de las cuales nacen los tallos que se elevan a 1.50 - 2 metros y llevan un corimbo muy laxo de grandes capítulos. Las hojas son simples, sin estípulas y con limbo mas o menos dentado y pinatifido, las divisiones de sus bordes se terminan en espinas vulnerantes y terminadas en una espina amarilla mas o menos larga. El receptáculo plano, carnoso y guarnecido por numerosas sedas, esta rodeado por un involucro ancho y subglobuloso de 5-6 cm. de ancho por otro tanto de alto, de bracteas multiseriadas, anchas, imbricadas hacia la base y terminadas en un apéndice ensanchado y epinescente.

Las flores son violadas o azules, y solitarias en la extremidad del tallo, hermafroditas, de corola tubular y muy pentapartidas en la parte superior.

El estilo está formado por dos ramas que no se separan y en su base rodeadas por una coronita de sedas.

Los aquenios estan insertos en una areola recta u oblicua, son comprimidos y truncados en su vertice, adornado de un vilano de sedas plumosas y multiseriadas,

3) ORIGEN Y DISTRIBUCION.

La especie originaria del *Cynara Cardunculus* proviene del norte de Africa y de Europa meridional siendo conocida desde alrededor de 300 A.C. (3) habiéndose diseminado en nuestro país alrededor del siglo 18 donde ocupa grandes extensiones de campo constituyendo una plaga sobre todo en Santa Fe y Buenos Aires.

4) UTILIZACION DEL CARDO DE CASTILLA .

La principal utilidad de esta planta es el uso como alimento de las nervaduras y peciolos de las hojas radicales siendo las variedades comestibles cultivadas principalmente el "Sin espinas" o "Cardo común de España", "El espinoso" o de "Tours", el "Lleno Inerme" el "Puvís" y el "Pencas Rojas".

A pesar de lo espinoso de sus hojas constituye cuando tiernos un pasto apetitoso para el ganado mular y aún para el caballo. Una vez endurecidos solo pueden utilizarse como forraje previa semiconcisión o trituración y mezcla con salvado. Otro uso de la planta y el primero estudiado en ella es el poder coagulante sobre la leche, citado por Varro en su libro De Re Rustica y fué estudiado posteriormente por Caccianus Bassus (970) y Conrad de Hershosh (1571) sin llegar a conocer ni aún actualmente la composición exacta de dicho fermento que no se encuentra sin embargo en todos los llamados cardos, entre ellos el Cardus Benedictus y pudiéndose extraer de diferentes partes de la planta distintos concentrados con diferentes poderes coagulantes (4) siendo el de la flor el de mayor actividad y mas aún antes de haber abierto esta. También se estudió la acción de estos concentrados sobre el complejo caseinato de calcio-fosfato de calcio (5) (6).

Eckstein (7) cita un principio amargo que pasa a la leche de los animales que comen esta planta.

El uso mas factible del cardo de Castilla es el de la industrialización de su semilla para la obtención del aceite y como alimento de aves y una torta de muy buena calidad como forraje para ganado.

5) Aceite de semilla de Cardo de Castilla. Antecedentes bibliográficos sobre características y composición química.

Hasta el trabajo de José C. Fernández (8) no se había efectuado ningún estudio completo de composición y características del aceite de semilla de Cynara Cardunculus.

Los datos reproducidos son los de un trabajo de Francisco P. Lavall (Loccit) siendo ese el primero que cita características de ese aceite:

Color	Amarillo claro
Densidad a 15°C	0,923
Grados oleométricos Lefevre	24°
Acidez libre en grados Burstyn	3°8
Indice de Hehner	83,1
Indice de Köttsforfer	187,7
Grados Maumené	58°5
Punto de solidif.de los acidos libres	11° a 17 ° C
Desviación al Oleorefractómetro a 25°	25°
Indice de refracción 25° Wolny-Zeiss	1,4733
Indice de Hübl	97,8

En 1919 en el primer Congreso Nacional de Química el Dr. Enrique Herrero Ducloux presente una nota sobre el aceite de un cardo Argentino de clasificación insegura (9) y el Dr. Bruno Rewald (10) en 1921 al estudiar la posibilidad de introducir el cardo para su utilización industrial dan los siguientes datos:

Dr. E.Herrero Ducloux - Dr. Bruno Rewald

Color	- - - - -	Amarillo oscuro
Densidad a 15°C	0,9213	0,9242
Indice de refracción	1,4729 a 20°C	1,477 a 15°C
Indice de saponificación	197,4	- - - - -
Indice de iodo	103,5	119,0
Punto de solidificación	- - - - -	13°6
Indice de acidez	- - - - -	1,63

El Señor Emilio Sanchez Castellanos (11) (12) publicó un trabajo sobre el aceite de cardo para uso comestible; el haber efectuado la extracción con prensas hidráulicas lo lleva a obtener rendimientos pocos satisfactorios y son los que figuran a continuación:

Peso del litro de semilla	555g.
Humedad	12,92%
Cáscara	45%
Materias grasas	22%

Luego de prensar en frío y utilizando una presión de 300 Atm/cm² y semillas mas o menos descascaradas se llega a los siguientes resultados:

	Peso Semilla empleada	Peso Aceite obtenido	Rendimiento
1	44 kg.	45 Kg.	10,20 %
2	49,5 kg.	7,5 kg.	15,15 %

En las tortas era posible extraer de 7 a 8 % de materias grasas por medio de disolventes adecuados.

Las características de ese aceite son las siguientes según Sanchez Castellanos. Cuadro Nº 1

CUADRO Nº 1

	Extraído en frío	Extraído en caliente
Densidad 15°C	0,9267	0,9268
Indice de acidez	12,18	11,42
Expresado en Ac.oleica	6,11%	5,7%
Color	Amarillo fuerte	Amarillo fuerte
Sabor	Ligeramente amargo	Amargo
Sabor refinado	Agradable	Agradable
Indice de saponificación	189,0	188,8
Grado termisulfúrico	79º	80º
Indice de iodo	108,0	109,0
Indice de ésteres	176,8	177,3
Ensayo eláidico	masa liq.amar.rojiza	ídem.
Ensayo del NO ₃ H	Amarillo anaranjado	Anaranjado fuerte

Geza Ekstein (loc.cit.) en su trabajo "La industrialización del aceite de cardo", usa para la obtención del aceite el método de la molienda tal cual, es decir sin separación de la cáscara y luego la extracción directa por un disolvente-nafta quedando en los residuos un 45% término medio del aceite, de tal modo que no se hace necesario un prensado previo a la extracción.

Calcula el rendimiento por Hectárea en una plantación racional, de 1.000 a 1.500 kg. de semilla con un rendimiento del 23% en aceite pero dependiendo este de muchos factores.

Con 10.500 g. de semillas con un contenido del 22,85 % en aceite se obtuvo el 22,69% de rendimiento en aceite.

En los cuadros siguientes Nros. 2,3 y 4 se ven las características dadas por este autor. La composición de los ácidos expuestas en cuadro Nº 4 la realiza presumiblemente mediante los índices de iodo y tiocianógeno del aceite puesto que no cita ningún método de análisis.

CUADRO Nº 2

Características del aceite de cardo (Eckstein).

	Aceite crudo	Aceite refinado
Acidez (Acido oleico)	0,20%	0,05%
Color (Lovibond, tubo de 5l/4")	5,4-28,0	0,5-5,5
Peso específico D 15°C	0,9240	0,9229
Coefficiente de dilatación	0,00066	0,00064
Viscosidad absoluta a 25°C	- - - - -	0,49
Punto de congelación	- - - - -	8°,0
Indice de refracción nD25°C	1,4732	1,4735
Indice de Hehner	--- - - - -	94,40
Insaponificable (Hönig-Spitz)	0,630	0,435
Indice de saponificación	188,15	188,20
Indice de iodo (Wijs)	133,36	133,27
Indice de rhodano (Kaufmann)	76,67	76,17
Indice de hidroxilo (Normann)	14,15	14,23
Glicerina calculada	- - - - -	10,29
Glicerina obtenida (met.bicrom)	- - - - -	10,52

CUADRO Nº 3

Características de los ácidos grasos (Eckstein)

Punto de congelación	20°,5
Indice de neutralización	196,20
Indice de refracción nD 45	1,4790
Indice de refracción nD 25	1,4653
Indice de iodo (Wijs)	135,43
Indice de rhodano (Kaufmann)	78,13
Hexabromuros insolubles	3,90-1,43%

CUADRO Nº 4

Composición calculada (Eckstein)

	Triglicéridos	Acidos grasos
Saturados	11,9%	9,7%
Oleicos	22,6"	24,2"
Linoleicos	63,5"	64,6"
Linolénicos	1,5"	1,5"
Insaponificable	0,5"	- - -

Obtiene las siguientes conclusiones: es un aceite secante y sus excelentes condiciones organolépticas así como su fácil refinación lo pueden llevar a constituir un buen aceite comestible igual al aceite de girasol, estando clasificado dentro de los aceites secantes; las dificultades principales de la industrialización de esta oleaginosa consisten en 1º) La selección cuidadosa de los capítulos al cosechar, el

giendo solamente los maduros, secos y semicerrados haciendo necesaria la pasada varias veces por un mismo cuadro para efectuar la coga; 2º) La problemática valorización de los residuos, por el momento, por su bajo contenido en proteínas y por la presencia de una sustancia amarga.

José C. Fernández (loc.cit.) trabajó con semilla de cardo cosechado en la Argentina en los alrededores de la Capital Federal de capítulos maduros y semicerrados y separadas las semillas del capítulo secadas en estufa y molidas. Extrajo con eter de petróleo, eliminando luego el disolvente por destilación. La humedad de la semilla dió 7,6% de promedio. A partir de 7,022 g. de semilla tal cual, obtuvo 1.450 g. de aceite; es decir 20,5% de rendimiento.

Los caracteres físicos y químicos del aceite y su composición en ácidos grasos se exponen en los cuadros Nros. 5 y 6 siguientes:

CUADRO Nº 5

PESO ESPECIFICO A 20°/20°C	0,9189
INDICE DE REFRACCION A 20°C	1,4746
INDICE DE IODO (HANNUS)	128,7
INDICE DE SAPONIFICACION (A.O.A.C.)	190,4
INDICE DE REICHERT-MEISSL (A.O.A.C)	1,07
INDICE DE POLENSKE (A.O.A.C.)	1,26
INDICE DE ACETILO (A.O.A.C.)	6,8
ACIDEZ (ACIDO OLEICO) %	0,68
INDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	1,3
INSAPONIFICABLE %	0,98
INDICE DE PEROXIDOS (MILIMOLES DE -O-O-POR kg)	9,7
ACIDOS GRASOS TOTALES %	94,85
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS TOTALES	201,5
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS TOTALES	278,4
INDICE DE IODO DE ACIDOS TOTALES (HANNUS)	133,7
ACIDOS "SOLIDOS" % DE ACEITE (TWITCHELL)	11,16
ACIDOS "LIQUIDOS" % DE ACEITE (TWITCHELL)	83,69
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "SOLIDOS"	212,0
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "SOLIDOS"	264,5
INDICE DE IODO DE ACIDOS "SOLIDOS" (HANNUS)	10,2
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "LIQUIDOS"	200,2
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "LIQUIDOS"	280,3
INDICE DE IODO DE ACIDOS "LIQUIDOS" (HANNUS)	148,5
INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE (ROSENMUND-KUHNHENN)	115,5
REACCION DE BELLIER (ACEITE DE SEMILLA)	NEGATIVA
REACCION KREIS (RANCIDEZ OXIDATIVA)	NEGATIVA
REACCION BROMADA DE HALPHEN	NEGATIVA
REACCION DE HALPHEN (ALGODON)	NEGATIVA
ENSAYO DE BLAREZ (ACIDO ARAQUIDICO)	LIGERA OPALESCENCIA

CUADRO Nº 6

Composición calculada en ácidos % de aceite

Acido mirístico	0,71
Acido palmítico	9,52
Acido esteárico	1,64
Acido araquídico	0,84
Acido mirístoleico	0,05
Acido palmitoleico	0,67
Acido oleico	20,35
Acido linoleico	58,90
Acido eicosenoico	2,17

0

II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

NUEVO ESTUDIO DE LA COMPOSICION DEL ACEITE DE SEMILLA

DE CYTHARA CARDUNCULUS COSECHADO EN ESPAÑA

1) Materia fría: La materia prima es decir la semilla del Cardo de Castilla es de forma ovalada un poco curvada, achatada, ligeramente punteaguda en una extremidad. Su color es verde grisáceo o marrón claro y en todos los casos con manchas marrones que parecen dividir la semilla en dos campos. Es de 6 a 7 mm. de largo, 3 mm. de ancho y 2-2,2 mm. de grosor. La pepita es de color gris claro.

Fué cosechado en España, en la provincia de Valladolid.

2) Obtención del aceite y rendimientos: Las semillas previamente molidas se extraen en un aparato del tipo Soxhlet de 1 kg. aproximadamente de capacidad, con eter de petróleo de P.E. (30-60°C) hasta agotamiento, lo que demandó unas 14 horas por extracción. El solvente fué eliminado por destilación y los restos del mismo por arrastre con vapor de agua y ayuda del vacío. La desecación se hizo con sulfato de sodio anhidro y finalmente se filtró en caliente.

Semilla (g)	Aceite obtenido (g)	Rendimiento sobre semilla %
4,320 g.	920 g.	21,3 %

3) Determinación de constantes físicas y químicas: Se encuentran en el cuadro Nº 7 que incluye otros valores que se fueron obteniendo a medida que se efectuaba el análisis de la composición, pero que complementan eficazmente a estas constantes.

El estado de conservación del aceite estudiado es bueno puesto que el valor obtenido del índice de peróxido es normal para aceites en buen estado de conservación (rancidez oxidativa). La falta de glicéridos de ácidos volátiles lo indican los valores bajos de los índices de Reichert-Meißl y Polenske.

De los valores obtenidos para estas características se deduce que el índice de Iodo de este aceite de semilla Española es sensiblemente inferior a

lo registrado para aceite de semilla nacional por Fernández y Eckstein (loc. cit.) (128,7-133,3). Al igual que en el caso de Fernández este aceite no acusa la reacción de Bellier (aceite de semilla) lo que establece un comportamiento semejante al del aceite de girasol. La reacción bromada de Halphen indica la ausencia de glicéridos de ácidos con mas de dos dobles ligaduras (ácido linólenico) lo que es contrario a lo registrado por Eckstein (loc. cit.).

CUADRO Nº 7

Constantes físicas y químicas del aceite de semilla
de *Cynara Cardunculus* L. cosechado en España

PESO ESPECIFICO A 20°/20°C	0,9198
INDICE DE REFRACCION A 20°C	1,4744
INDICE DE IODO (HANNUS)	122,3
INDICE DE SAPONIFICACION (A.O.A.C.) (13)	190,7
INDICE DE REICHERT-MEISSL (A.O.A.C.)	1,2
INDICE DE POLENSKE (A.O.A.C.)	1,1
INDICE DE ACETILO (A.O.A.C.)	8,7
ACIDEZ (ACIDO OLEICO) ‰	1,57
INDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	3,3
INSAPONIFICABLE ‰	0,97
INDICE DE PEROXIDOS (MILIMOLDS DE -O-O- POR kg.)	8,4
ACIDOS GRASOS TOTALES ‰	92,3
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS TOTALES	201,7
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS TOTALES	278,1
INDICE DE IODO DE ACIDOS TOTALES (HANNUS)	128,0
ACIDOS "SOLIDOS" ‰ DE ACIDOS TOTALES	13,25
ACIDOS "LIQUIDOS" ‰ DE ACIDOS TOTALES	86,75
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "SOLIDOS"	207,6
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "SOLIDOS"	270,2
INDICE DE IODO DE ACIDOS "SOLIDOS" (HANNUS)	16,1
INDICE DE SAPONIFICACION DE ACIDOS "LIQUIDOS"	199,0
PESO MOLECULAR MEDIO DE ACIDOS "LIQUIDOS"	281,9
INDICE DE IODO DE ACIDOS "LIQUIDOS" (HANNUS)	142,3
INDICE DE IODO DEL INSAPONIFICABLE (ROSENMUND-KUNDEHENN) (14)	138,8
REACCION DE BELLIER (ACEITE DE SEMILLA)	NEGATIVA
REACCION DE KREIS (RANCIDEZ OXIDATIVA)	NEGATIVA
REACCION BROMADA DE HALPHEN (ACIDO LINOLEICO)	NEGATIVA
REACCION DE HALPHEN (ALGODON)	NEGATIVA
ENSAYO DE BLAREZ (ACIDO ARAQUIDICO)	LIGERA OPALESCENCIA

4) Determinación de la composición química en ácidos grasos: Se determina operando sobre aproximadamente 300 g. de aceite y según las indicaciones que pueden verse en la parte experimental. Después de saponificación con KOH en etanol según las técnicas de Hilditch (15), se aísla por extracción con éter etílico la mayor parte del material insaponificable; separan los ácidos grasos totales los que a su vez se dividen en "sólidos" y "líquidos" aplicando el macro procedimiento de Twitchell (16) fundado en la mayor solubilidad en etanol, de las sales de plomo de los ácidos no saturados. Estas fracciones de ácidos se transforman en los respectivos ésteres "sólidos" y "líquidos", teniendo la precaución de observar buenos rendimientos de esterificación. Por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5 mm. de mercurio de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" en una columna que reúne las características dadas por Longenecker (17), cuya eficiencia es de aproximadamente de 10 platos teóricos, medida por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (18), se obtienen unas series de fracciones de destilación cuya resolución en ésteres metílicos de distintos ácidos permite el cálculo de composición final del aceite.

Los valores de composición así hallados expresados en ácidos por ciento de ácidos totales, por ciento de ácidos "sólidos" y "líquidos", por ciento de aceite y en moles por cien moles, figuran en el cuadro N^o 8.

CUADRO N^o 8

ACIDOS	ACIDOS % DE ACIDOS "SOLIDOS"	ACIDOS % DE ACIDOS "LIQUIDOS"	ACIDOS % DE ACIDOS TOTALES	ACIDOS % DE ACEITE	MOLES % DE MOLES
MIRISTICO	1,09	1,17	1,16	1,10	1,41
PALMITICO	61,53	0,59	8,66	8,18	9,38
ESTEARICO	13,43	- - -	1,78	1,68	1,74
ARAQUIDICO	6,83	- - -	0,91	0,86	0,81
MIRISTOLEICO	- - -	1,13	0,98	0,93	1,20
PALMITOLEICO	- - -	3,12	2,71	2,56	2,96
OLEICO	17,12	28,79	27,24	25,74	26,78
LINOLEICO	- - -	61,85	53,65	50,70	53,12
EICOSENOICO	- - -	3,35	2,91	2,75	2,60

5) Discusión de los resultados: Como puede observarse son solo componentes mayores los ácidos oleico y linoleico. Este último es el componente de mayor grado de no saturación presente, ya que no fué posible aislar el ácido exabromoesteárico por bromuración en eter anhidro y a cero grado c. tanto en los ácidos totales, de los "líquidos" o de los aislados por saponificación de las últimas fracciones de destilación de los ésteres metílicos "líquidos". Fernández (loc. cit.) reconoció el ácido linoleico a través de su tetrabromo derivado en aceite de semilla de cardo Argentino. Los ácidos saturados y no saturados en mas de C_{18} han sido expresados en araquídico (C_{20}) y eicosenoico (C_{20} monoetilénico) respectivamente sin que ello signifique que tales ácidos hayan sido reconocidos. El contenido en ácido palmitoleico es normal en relación a lo registrado en la literatura para aceites vegetales en general; no así el elevado contenido en un ácido, probablemente miristoleico (1%), no señalado como componente de aceites vegetales. De la comparación de resultados de composición con los obtenidos por Fernández (loc. cit.) se deduce (ver cuadro N° 9) que en el aceite de semilla de Cynara Cardunculus Argentino, existe mayor contenido en ácido linoleico (un 10% mas) y un menor contenido en ácido oleico. El cuadro N° 10 muestra a título comparativo la semejanza en composición de los aceites de semilla de cardo y girasol. Como puede observarse del estudio de este cuadro el contenido en ambos aceites en ácido linoleico es elevado y semejante, no siéndolo tanto el oleico del cual se registra un contenido mayor en aceite de girasol. Sobre la investigación del escualeno cita Fernández (loc. Cit.) el haber realizado su búsqueda pero con resultados negativos.

CUADRO Nº 9

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE EN ACIDOS GRASOS

ACIDOS	ECKSTEIN	FERNANDEZ	RODRIGO
MIRISTICO		0,72	1,16
PALMITICO		10,04	8,66
ESTEARICO	9,7	1,73	1,78
ARACUIDICO		0,89	0,91
MIRISTOLEICO		0,06	0,98
PALMITOLEICO		0,71	2,71
OLEICO	24,2	21,46	27,24
LINOLEICO	64,6	62,10	53,65
LINOLENICO	1,5	- - -	- - -
BICOSENOICO		2,29	2,91

CUADRO Nº 10

ACIDOS	CARDO DE CASTILLA			GIRASOL				
	ECKSTEIN	FERNANDEZ	RODRIGO	DAUG. Y JAMIE- SON (19)	FIBRA ERTS. (20)	FIE NER (21)	RAN KOFF (22)	BRAN KE (23)
SATURADOS	9,7	13,4	13,51	7,4	6,0	9,6	9,8	8,5
OLEICO	24,2	21,4	27,24	34,1	42,0	36,2	32,7	26,7
LINOLEICO	64,6	62,1	53,65	58,5	52,0	54,2	57,5	64,8
LINOLENICO	1,5	----	----	----	----	----	----	----
BICOSENOICO	----	2,3	2,91	----	----	----	----	----
MIRISTOLEICO	----	0,1	0,98	----	----	----	----	----
PALMITOLEICO	----	0,7	2,71	----	----	----	----	----

6) Sobre los valores de reconstrucción: Los valores de reconstrucción son aquellos que provienen de calcular los índices de saponificación y de iodo teniendo en cuenta las composiciones halladas para los ácidos "sólidos" y "líquidos", para los ácidos totales y para el aceite.

El cuadro N^o 11 muestra los valores obtenidos comparados con los obtenidos experimentalmente:

CUADRO N^o 11

	INDICE DE IODO		INDICE SAPONIFICACION	
	Determinado	Calculado	Determinado	Calculado
Acidos "sólidos"	16,1	15,4	207,6	210,0
Acidos "Líquidos"	142,4	144,9	199,1	200,8
Esteres "sólidos"	14,8	14,5	198,9	199,5
Esteres "líquidos"	136,0	138,1	190,3	190,9
Acidos totales	128,0	127,8	201,7	202,2
Aceite	122,3	121,0	190,7	190,9

Estos valores reconstruidos tienen diferencias pequeñas con los hallados experimentalmente y se pueden considerar dentro de los límites aceptables para esas determinaciones.

-----0-----

III - PARTE EXPERIMENTAL

1) Determinación de las constantes físicas y químicas: Las determinaciones de estas constantes efectuadas siguiendo las técnicas operatorios de A.O.C.S. (24) y A.O.A.C. (13) figuran en el cuadro Nº 8.

2) Saponificación: 304,22 g. de aceite y 180 g. de KOH disueltos en 1.000 ml. de alcohol etílico se hierben a reflujo durante 4 horas en baño maría.

3) Extracción del insaponificable: El producto de la saponificación, es decir la solución alcohólica de jabones e insaponificables y glicerina, se diluye con 4 litros de agua y se extrae el insaponificable con eter etílico dividiendo la solución en dos ampollas de decantación de 4 litros y usando un litro de eter por extracción.

Se efectúan 7 extracciones en serie, es decir, que a las soluciones que se encuentran en las dos ampollas, saturadas de eter primeramente se las extrae usando el extracto de una para la extracción en la otra y así sucesivamente, considerando que al final de la séptima ya se ha agotado todo el insaponificable. El grado de extracción del insaponificable depende de la cantidad de alcohol y jabones presentes en la capa hidroalcohólica.

Los extractos etílicos reunidos, se concentran por destilación hasta mas o menos 500 ml. y se lavan muy bien por agitación en una ampolla con solución acuosa de KOH al 10% y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína, siendo de esta forma totalmente eliminado los jabones; todas estas soluciones acuosas se unen a la solución hidroalcohólica de jabones.

La solución etérea de insaponificable se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra, recupera el solvente por destilación y se seca en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso.

Se obtienen g. 2,9459 de materia insaponificable (rojo) lo que representa el 0,97% sobre el aceite.-

4) Separación de los ácidos totales: Los líquidos hidroalcohólicos libres de insaponificable, reunidos con los líquidos jabonosos provenientes de la purificación del insaponificable, se acidifican a la heliantina con 150 ml. de ácido sulfúrico D:1,82 en 150 ml. de agua. Los ácidos liberados se extraen con éter etílico y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua (hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos de lavado) para eliminar el exceso de acidez sulfúrica. Luego se seca con sulfato de sodio anhidro, filtra, recupera el solvente y seca en estufa de vacío a 100° C. hasta constancia de peso.

Se obtienen g. 280,73 de ácidos totales equivalentes al 32,3 % del aceite. Practicadas sobre los ácidos totales algunas determinaciones se obtienen los siguientes valores:

Índice de iodo	128,0
Índice de saponificación	201,7
Peso molecular medio	278,1

5) Separación de los ácidos totales en "sólidos" y "líquidos": Técnica de Twitchell modificada por Hilditch.

Se funda en la mayor solubilidad de los jabones de plomo de los ácidos no saturados en alcohol etílico de 96°.

Se pesan g. 176 de acetato neutro de plomo y se disuelven en 1.250 ml. de etanol. de 96° y se adicionan ml. 30 de ácido acético glacial para disminuir la solubilidad del oleato de plomo, hirviendo todo a reflujo. Aparte en un balón de 5 litros se colocan 248,32 g. de ácidos grasos totales que se disuelven en 1.250 ml. de alcohol etílico de 96° y se hierven a reflujo. Luego la solución hirviente de acetato se vierte sobre la de ácidos grasos también en ebullición, dejándose reposar a temperatura ambiente (15-20°C) durante 48 horas. Al cabo de este tiempo se filtra y concentra el líquido alcohólico por destilación en atmósfera de nitrógeno, en baño maría.

Los jabones insolubles que permanecen en el filtro se pasan a un ba-

lón donde se recristalizan con 1.500 ml. de etanol de 96° con 10 ml. de ácido acético glacial y se deja reposar por 48 horas, separándose el insoluble por filtración y lavado posterior con poco alcohol.

Para obtener los ácidos "líquidos" se opera con los líquidos alcohólicos concentrados en corriente de nitrógeno; la solución se trata con éter etílico y se lava el extracto resultante con agua hasta que desaparezca totalmente el alcohol, el ácido acético y acetato de plomo, lo que se comprueba por la ausencia de precipitado al tratar los líquidos de lavado con ácido clorhídrico.

La solución eterea que contiene los ácidos "líquidos", jabones de plomo que todavía no han sido descompuestos se trata por ácido clorhídrico 1:1 el que los descompone totalmente. Se separa por decantación el cloruro de plomo formado y la capa acuosa y los ácidos se lavan con agua hasta neutralidad al tornasol de los líquidos de lavado. Se seca con sulfato de sodio, se filtra, recupera el éter por destilación y seca en estufa de vacío a 100° hasta constancia de peso. Se obtienen 215.81 g. de ácidos "líquidos" que representan el 83.69% sobre el aceite.

Para obtener los ácidos "sólidos" se opera con los jabones insolubles; estos se pasan a un vaso de precipitados de 500ml. y se tratan con exceso de HCl 1:1 calentando a baño maría hasta obtención de una capa superior límpida que está formada por los ácidos "sólidos" fundidos. Por enfriamiento esa capa solidifica adhiriéndose a la varilla agitadora con lo cual puede transvasarse cuantitativamente en una operación muy sencilla.

Se disuelve en éter etílico previamente empleado en el lavado del precipitado de cloruro de plomo y en la extracción de la capa acuosa. Posteriormente se lava con agua hasta neutralidad al tornasol, seca con sulfato de sodio, filtra, concentra por destilación y seca en estufa de vacío hasta constancia de peso. Se obtienen 32.976 g. de ácidos "sólidos" lo que representa el 11.16% sobre el aceite.

El cuadro N° 12 que sigue resume los rendimientos y características de los ácidos "sólidos" y "líquidos":

CUADRO N° 12

Ácidos "sólidos" y "líquidos"

	% de aceite	% de ácidos totales	I.I.	I.S.	P.M.M.
SOLIDOS	12,52	13,25	16,1	207,6	270,2
LIQUIDOS	81,98	86,75	142,4	199,1	281,7

6) Esterificación: En operaciones separadas los ácidos "sólidos" y "líquidos" se hierven a reflujo por 4 horas, con cuatro veces su peso de alcohol metílico y empleando como catalizador 1% en peso de ácido sulfúrico concentrado con respecto al metanol.

El metanol se recupera en su mayor parte por destilación al baño maría, los residuos se tratan por éter etílico y se lavan hasta desaparición del metanol y acidez mineral. Los ácidos no esterificados se eliminan por lavado con solución acuosa de carbonato de potasio al 0,5%. Luego se secan con sulfato de sodio anhidro, se recupera el disolvente y se ca en estufa de vacío a 100° hasta constancia de peso. Los rendimientos de esterificación y características de estos ésteres metílicos se encuentran en el cuadro N° 13.

CUADRO N° 13

Esteres "sólidos" y "líquidos"

	Ácidos Esterificados G.	Esteres Obtenid. G.	Rendimiento %	I.I.	I.S.	P.M.M.
LIQUIDOS	29,89	30,35	96,5	14,8	198,9	282,0
SOLIDOS	102,64	106,60	98,9	136,0	190,3	294,7

7) Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos": Como ya ha sido señalado se opera en vacío de medio mm. de Hg. con una columna según Longenecker (loc.cit.) cuyo material de relleno está constituido por hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm. de diámetro. Las operaciones se conducen con las precauciones necesarias para observar un máximo efecto separador en cabeza y sobre las distintas fracciones obtenidas se determinan los respectivos pesos, índices de iodo y saponificación calculando con estos últimos los pesos moleculares medios. Los cuadros Nos. 14 y 15 resumen las marchas de ambas destilaciones y características de las fracciones obtenidas con las cuales se determinan las correspondientes composiciones como se explica a continuación:

CUADRO N° 14

Destilación de ésteres metílicos sólidos

FRACCIÓN N°	TEMPERATURA			Peso
	Baño	Matad	Cabeza	
1	212-216	171-175	97-124	2,46
2	216-220	175-175	124-126	3,71
3	220-221	175-175	126-126	3,50
4	221-230	175-190	126-126	4,37
5	230-238	190-204	126-142	3,24
6	238-240	204-208	142-144	5,00
RESIDUO				3,02

CUADRO N° 15

Destilación de ésteres metílicos "líquidos"

FRACCIÓN N°	TEMPERATURA			PESO
	Baño	Mitad	Cabeza	
1	206-212	179-181	85-98	1,54
2	212-220	181-194	98-130	2,66
3	220-225	194-200	130-134	6,46
4	225-229	200-200	134-142	10,22
5	229-231	200-209	142-143	13,00
6	231-232	209-212	143-143	12,11
7	232-234	215-215	143-143	9,31
8	234-256	215-248	143-	11,31
RESIDUO				5,80

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE FRACCIONES DE DESTILACION DE
LOS ESTERES METILICOS SOLIDOS

a) Parte no saturada

En todas las fracciones se calcula la parte no saturada como oleato de metilo (x) con la expresión:

$$85,7 \cdot x = w \cdot Iw \quad \text{donde}$$

85,7 es el índice de iodo del oleato de metilo; w es el peso de la fracción y Iw es el índice de iodo de la fracción.

b) Parte saturada

Los ésteres saturados (y) quedan dados por las diferencias:

$$y = v - x$$

El índice de saponificación (Sy) de los ésteres saturados de cada fracción se calcula con la expresión:

$$v = Sw \cdot 189,2 \cdot x \quad \text{y} \quad Sy$$

donde Sw es el índice de saponificación de la fracción y 189,2 el del oleato de metilo.

El peso molecular medio de los ésteres saturados se calcula con la expresión:

$$My = \frac{56 \cdot 100}{Sy}$$

El cuadro N° 16 resume los valores obtenidos para: (x), (y), (Sy) y (My) en las distintas fracciones.

CUADRO Nº 16

FRACCION Nº	(x)	(y)	(Sy)	(Hy)
1		2,454	209,2	268,2
2	0,02	3,700	208,0	269,7
3		3,49	207,4	270,5
4	0,07	4,30	207,5	270,4
5	1,70	1,54	201,0	279,1
6	1,90	3,10	198,5	239,9
RESIDUO	0,63	2,39	176,3	318,2

Los valores de (y) se resuelven en cada caso entre los ésteres metílicos de dos ácidos saturados consecutivos (z) y (p) cuyos índices de saponificación (Sz) y (Sp) comprendan a (Sy) aplicando sistemas del tipo:

$$z + p = y$$

$$z \cdot Sz + p \cdot Sp = y \cdot Sy$$

En las fracciones 1 y 2 se calcula miristato y palmitato de metilo de pesos moleculares 212,4 y 270,4 respectivamente; en las fracciones 3 y 4 donde los pesos moleculares medios de los ésteres metílicos saturados son 270,5 y 270,4 se considera la sola presencia de palmitato de metilo, cuyo peso molecular es de 270,4 en las fracciones 5 y 6 se calcula palmitato y estearato de metilo puesto que tienen sus pesos moleculares comprendidos entre 270,4 y 298,5; el residuo se resuelve en estearato y araquidato de metilo de pesos moleculares 298,5 y 326,5 respectivamente, expresando en este último los ésteres saturados con más de 12 átomos de carbono.

Los resultados obtenidos en la resolución de los valores de (x) pueden verse en el cuadro Nº 17.

CUADRO N° 17

FRACCION N°	PESO g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	OLEATO DE NITRILLO	ESTERES DE ACIDOS SATURADOS			
						MIRIS-TICO	PALMI-TICO	ESTEA-RICO	ARAQUI-TICO
1	2,46	0,2	203,2	263,2		0,18	2,27	-----	-----
2	0,71	0,2	203,0	260,7	0,02	0,09	0,36	-----	-----
3	3,50	0,2	207,4	270,5		-----	3,43	-----	-----
4	4,37	1,3	207,2	270,8	0,07	-----	4,30	-----	-----
5	3,24	44,3	194,8	233,0	1,70	-----	1,03	0,51	-----
6	5,00	02,6	189,9	205,4	1,90	-----	0,93	0,21	-----
Residuo	0,02	17,9	179,0	313,3	0,63	-----	-----	0,67	1,72
Total	21,30				4,32	0,27	15,60	2,33	1,72
Esteres N° de Esteros "sólidos"									
					17,02	1,07	61,06	13,40	6,79
Acidos N° de Acidos "sólidos"									
					17,12	1,09	61,53	13,43	6,83
Acidos N° de aceite									
					2,14	0,14	7,70	1,67	0,36

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

Fracción 1.- La poca cantidad de esta fracción, no permite una resolución exacta. Según Longenecker (25) en fracciones de destilación obtenidas con columnas de buena eficiencia, la magnitud molecular de los ésteres saturados y no saturados son muy próximas. Por ese motivo se calcula a esta fracción como formada por ésteres metílicos de ácidos saturados y no saturados (monoetilénicos) en C_{14} y C_{16} suponiendo que las mezclas de ambos (saturados y no saturados) tienen un peso molecular medio análogo al de la fracción total (251,0).

a) Parte no saturada.

Se comienza por calcular la composición centesimal de una mezcla de miristoleato (C_{14} monoetilénico) y palmitoleato (C_{16} monoetilénico) de metilo que satisfaga el peso molecular medio 251,0 (Índice de saponificación

223,5). Resulta ser:

Miristoleato de metilo-----59,43%

Palmitoleato de metilo-----40,57%

Se determina luego el índice de iodo (I) de esta mezcla, con la expresión

$$59,43 \times 105,6 + 40,57 \times 94,6 = 100 \cdot I \quad I = 101,2$$

donde 105,6 y 94,6 son respectivamente los índices de iodo del miristoleato y palmitoleato de metilo.

La cantidad de esta mezcla (x), presente en la fracción se calcula con la expresión:

$$101,2 \cdot x = w \cdot I_w$$

donde w y I_w son respectivamente el peso e índice de iodo de la fracción (x = 0,26)

Finalmente se reparte (x) entre miristoleato y palmitoleato de metilo, respetando la relación centesimal anteriormente calculada.

b) Parte saturada.

El total de ésteres saturados (y) en la fracción queda dado según $w-x-y$ donde x representa la cantidad de mezcla no saturada (0,26 g.). El valor de y se reparte entre palmitato y miristato de metilo.

Fracción 2.- Se resuelve con análogo criterio al empleado en la fracción

1. La composición centesimal de los ésteres no saturados es en este caso:

Miristoleato de metilo-----25,82%

Palmitoleato de metilo-----74,18%

y su índice de iodo 97,5

Este valor difiere muy poco del índice de iodo de la fracción (97,1). Por esta razón la fracción aparece casi totalmente formada por solo estos dos ésteres no saturados. La cantidad de ésteres saturados presentes es muy pequeña y se computa como palmitato de metilo.

Fracción 3.- Se resuelve en palmitoleato (x), oleato (y) y linoleato (z) de metilo, de índices de iodo (I_x), (I_y), y (I_z) y de índices de saponificación (S_x), (S_y) y (S_z) donde (w) es el peso de la fracción; aplicando el sistema:

$$x + y + z = w$$

$$x \cdot S_x + y \cdot S_y + z \cdot S_z = w \cdot S_w$$

$$x \cdot I_x + y \cdot I_y + z \cdot I_z = w \cdot I_w$$

Fracciones Nos. 4 a 8 inclusive.- Las resolvemos juntas pues sus pesos moleculares medios son practicamente iguales y tienen el mismo índice de iodo. Las consideramos formadas por una mezcla de oleato (x) y linoleato de metilo:

$$x + y = w$$

$$x \cdot I_x + y \cdot I_y = w \cdot I_w$$

Residuo. El peso molecular medio obtenido por determinación directa

(313,3) indica la presencia de ácidos con mas de 18 átomos de carbono. Para confirmarlo se determina el contenido en insaponificable de este residuo, operando sobre el líquido resultante de la determinación de su índice de saponificación; de este modo 3,9552 g. de residuos rinden 0,0813 g. de insaponificable lo que representa 0,12 g. del mismo en el total del

residuo

De los jabones de potasio libres de insaponificable obtenidos en la operación anterior, se recuperan los ácidos y sobre estos se determina el índice de saponificación (191,6) que corresponde a un peso molecular medio de 292,7. Los ésteres metílicos reales presentes en el residuo tienen entonces un peso molecular medio de $292,7 \cdot 14,1 = 306,8$ (índice de saponificación 182,8). Este valor confirma la presencia de ésteres de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono que se expresan en eicosenoato de metilo (C_{20} monoetilénico).

La composición de los ésteres se resuelve en oleato (x), linoleato (y) y eicosenoato (z) de metilo aplicando el sistema:

$$\begin{aligned} x + y + z + w &= 0,12 \\ x \cdot I_x + y \cdot I_y + z \cdot I_z + I_w \cdot (w = 0,12) \\ x \cdot S_x + y \cdot S_y + z \cdot S_z &= 182,8 \cdot (w = 0,12) \end{aligned}$$

donde 0,12 es el insaponificable total en el residuo y 182,8 el índice de saponificación real de los ésteres presentes.

Los resultados obtenidos en la resolución de estas fracciones figuran en el cuadro Nº 18

FRACCION No	PESO G.	I.I.	I.S.	P.M.N.	Pesores de ácidos sa- turados		GRUPO DE ÁCIDOS NO SATURADOS					TOTAL MILITON M.E.
					Miras- tico.	solu- tico	Ácido oleico	Palmito oleico	Ácido oleico	Ácido oleico	Ácido oleico	
1	1,54	16,0	203,5	501,0	0,80	0,43	0,15	0,11	---	---	---	---
2	2,00	87,1	215,0	500,6	---	0,01	0,68	1,97	---	---	---	---
3	6,46	144,1	160,6	504,3	---	---	---	0,17	---	1,96	4,30	---
4	10,00	---	170,0	504,0	---	---	---	---	---	---	---	---
5	13,00	---	170,0	506,0	---	---	---	---	---	---	---	---
6	12,11	140,1	160,0	502,4	---	---	---	---	12,00	37,54	---	---
7	9,01	---	170,1	505,1	---	---	---	---	---	---	---	---
8	11,01	---	160,1	504,8	---	---	---	---	---	---	---	---
Pesores	5,80	125,0	170,0	515,8	---	---	---	---	0,40	0,70	0,41	0,12
Totales	72,02	---	---	---	0,80	0,44	0,02	0,25	20,77	44,05	2,41	0,12
Pesores de ácidos saturados												
1	1,10	---	---	---	1,10	0,50	1,15	0,12	---	01,79	0,04	---
2	1,17	---	---	---	1,17	0,50	1,13	0,12	---	03,70	0,05	---
3	0,86	---	---	---	0,86	0,43	0,02	0,50	---	00,00	0,70	---

(1) Índice de saponificación corregido por el desaponificado 100,0
 (2) Peso molecular medio corregido por el desaponificado 306,8

8) Investigación del ácido linolénico y caracterización del linoléico

La investigación del ácido linolénico se efectuó por medio de la transformación en ácido exabromosteárico y no se observó la presencia del mismo al tratar los ácidos "líquidos" con bromo. Tampoco dió resultado al efectuarse esta determinación sobre las últimas fracciones de la destilación de los ésteres "líquidos".

La aparición de un precipitado de ácido tetrabromoesteárico indica la presencia de ácido linoleico como el compuesto de mayor no saturación.

9) Determinación de insaponificable en el residuo de destilación de los ésteres "líquidos".

El líquido proveniente de la titulación del índice de saponificación del residuo, practicado sobre 3,9552 g. se alcaliniza con 5 ml. de KOH normal diluye con 85 ml. de agua y extrae por cuatro veces con 50 ml. de eter etílico. Los líquidos etereos reunidos se liberan de los jabones y álali que contienen por lavados sucesivos con agua y finalmente se aísla el insaponificable extraído por evaporación del disolvente y secado en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 0,0813 g. de insaponificable lo que representa 0,12 g. en el total del residuo (5,80 g.).

El líquido hidroalcoholico alcalino que contiene los jabones de los ácidos del residuo, libres de insaponificable, se acidifica con HCl (1:1) a la heliantina y los ácidos liberados se extraen con eter, purifica el extracto por lavado acuoso y aísla los ácidos secundolos en estufa de vacío hasta constancia de peso. Sobre los mismos se determina el índice de saponificación con el que se calcula el correspondiente a los ésteres reales presentes en el residuo (182,8) empleado en la resolución de composición del mismo.

10) Índice de peróxidos del aceite.

Se determina como un contralor, entre las demás características físicas y químicas del aceite, siguiendo la técnica de Reimenschneider, Turer y Speck (26).

Se pesan exactamente 0,2 g. de la muestra y se disuelven en una mezcla de acético glacial y cloroformo (2 a 2 en volumen) y se añade 1 ml. de solución saturada de ioduro de potasio. Se agita la mezcla con movimiento circular del frasco en ambiente oscuro. Exactamente un minuto después se añade 100 ml. de agua recién destilada y el iodo liberado se titula con solución 0,002 N de $S_2O_3Na_2$ (5 a 250 ml.) en presencia de 2 ml. de almidón al 1%. Si los reactivos empleados son de buena calidad el ensayo en blanco es cero.

En nuestro caso la experiencia dió 8,4 que representan el número de milimoles de la agrupación peróxido por kg. de aceite.-

-----0-----

CONCLUSIONES

1ª.- Con fines comparativos, se han estudiado las características físico-químicas y composición química en ácidos grasos, del aceite de semilla de "Cynara Cardunculus" (Cardo de Castilla), cosechada en España (Valladolid). El rendimiento en aceite (21,3%) por extracción con éter de petróleo, es concordante con lo registrado para semilla Argentina.

2ª.- El aceite estudiado, no sometido a proceso alguno de refinación no acusa la reacción de Bellier (aceites de semilla), como fuera ya constatado para el procedente de semilla Argentina. El valor de su índice de iodo (122,3) es sensiblemente inferior a lo registrado para aceite de semilla nacional, (128,7-133,3).

3ª.- Por destilación fraccionada en vacío (aproximadamente 0,5 mm. de Hg) de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", se determinó la composición química en ácidos grasos del aceite, que expresada en ácidos por ciento de ácidos totales y en moles por ciento de moles es la siguiente:

	ACIDOS % DE ACIDOS TOTALES	MOLES % MOLES
MIRISTICO	1,16	1,41
PALMITICO	8,66	9,38
ESTEARICO	1,78	1,74
ARAQUIDICO	0,91	0,81
MIRISTOLEICO	0,98	1,20
PALMITOLEICO	2,71	2,96
OLEICO	27,24	26,78
LINOLEICO	53,65	53,12
EICOSENOICO	2,91	2,60

Corresponde considerar como componentes "mayores" los ácidos oleico y linoleico.

4º.- Los ácidos saturados y no saturados en mas de C₁₈, fueron expresados en eicosanoico (araquidico) y eicosenoico respectivamente. Puede considerarse de interés el elevado contenido (1%) calculado en un ácido probablemente miristoleico (C₁₄ monoetilénico), no señalado como componente de aceites vegetales en general.

-----0-----

- (1) R. Lahitte Min.Agric.Direc.Propag. Public. Misc. Bs.As. (1939)
- (2) Angel L. Cabrera Rev. del Museo de La Plata Sec. Bot. IV (1941)
- (3) F.P.Lavalle An.Soc.Cient.Arg. 72-235 Bs.As. (1911)
- (4) Christen-Virasoro E.Inst.de Invest.Cient. y Tec.3-4 Santa Fé (1932/33)
- (5) Christen-Virasoro E.Inst.de Invest.Cient.y Tec.II Santa Fé (1931)
- (6) Echenique L. Arch.Soc.Biol. 7 Montevideo (1936)
- (7) G. Eckstein Industria y Química Vol. 3 N° 3,81 (1941)
- (8) José C. Fernández Estudio de composición química del aceite de Cynara Cardunculus. Tesis. Facultad de C.E.F.Y.N. (1948)
- (9) E.H.Ducloux Actas y Trab. del I Cong.Nac. de Quim.II -204 Bs.As.(1920)
- (10) E. Rewald Chem. Ztg. 45-805 (1921)
- (11) E.S. Castellanos Rev.del Inst.de Quim.Ind. Montevideo (1939)
- (12) E.S. Castellanos Uruguay Industrial vol.N° 1 Montevideo (1945)
- (13) Official and tentative methods of the A.O.A.C. Sexta ed. (1945)
- (14) Rosenmund-Kuhnenn Z. Nahr.u.Genussn. 46-154 (1923)
- (15) Hilditch The chemical constitution of natural fats 2da. ed. (1947)
- (16) Twitchell E.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) W.F.Baughman y Jamieson. J. Amer. Chem. Soc. 44-2952 (1922)
- (20) J. Pieraets Mat. Grasses 17-7280 (1925)
- (21) A. Eibner Farbe u. Lack 31-463 (1926)
- (22) G. Rankoff Fette u. Seifen 44-456 (1937)
- (23) Y.V.Branke y E.F.Gutt Bull far East Branch Acad.Scen,U.S.S.13-17 (1935)
- (24) Official and tentative methods of the American oil Chemits Society (1946)
- (25) Longenecker Oil and Soap 17-53 (1940)
- (26) Reinenschneider Turer y Speck Oil and Soap 20,169 (1943)