

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de orujos de oliva

Rodríguez, Josefina

1949

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:

Rodríguez, Josefina. (1949). Composición química de aceites de orujos de oliva. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0580_Rodriguez.pdf

Cita tipo Chicago:

Rodríguez, Josefina. "Composición química de aceites de orujos de oliva". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0580_Rodriguez.pdf

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

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES

DE ORUJOS DE OLIVA

... ..

TESIS PARA OPTAR AL TITULO
DE DOCTOR EN QUIMICA

JOSEFINA RODRIGUEZ

—

580

- 1949 -

Mi más profundo y sincero agradecimiento al Doctor Pedro Cattáneo, a cuya ayuda debo el haber llevado a feliz término el presente trabajo, que expongo a la consideración de los señores Profesores.

A la Doctora Germaine Eauxan, que colaboró solícitamente a lo largo de esta tarea, quiero dejarle constancia de mi reconocimiento.

Agradesco también a las autoridades de la Oficina Química Municipal por haberme facilitado los laboratorios y material de dicha Oficina.

••••
••

INTRODUCCION

La utilización de las olivas en la producción de aceites da como principales productos los llamados "residuos de prensa".

Los materiales sólidos residuales de las expresiones se conocen con los nombres de "orujo" o "borujo". Estos productos contienen aceite y sustancias vinculadas en proporción principalmente dependiente del grado de presión a que fueron sometidos. Martinonghi (1) indica rendimientos comprendidos entre el 5 y el 10%; Levia (2) 8 a 13% para orujos californianos. La utilización de los orujos en la producción de aceites es desde hace muchos años practicada. Hasta no hace mucho tiempo se los extraía con sulfuro de carbono y los aceites extraídos ("aceites al sulfuro", "sulfur olive oil") eran principalmente destinados a la producción de jabones.

Con el avance de la tecnología, los orujos han dejado de ser extraídos con ese disolvente, que ha sido reemplazado por el triscloroetileno o por bencinas (fracciones de petróleo de temperaturas de destilación comprendidas entre 60 y 90° C).

La principal ventaja de este último es su selectividad, pues disminuye la solubilización de numerosas sustancias que dificultan los procesos posteriores de refinación. (Martinonghi, loc.cit.).

Los aceites brutos de extracción de orujo de oliva, no pueden emplearse directamente en la alimentación

masas pesas en general suelen ser muy ácidas y deficientes desde un punto de vista organoléptico.

Ignia (loc.cit.) en un artículo moderno, se refiere principalmente al problema que involucra la refinación de tales aceites. Afirma que a diferencia de los aceites de primera, los de crujido crudos son mucho más ricos en gomas, clorófila, resinas, materiales insaponificables y ácidos libres. El proceso de refinación comprende por lo tanto:

- a) Neutralización o desacidificación
- b) Decoloración
- c) "Winterizing" (enfriamiento y separación de insolubles precipitados a bajas temperaturas)
- d) Desodorización.

El autor afirma que el más grave inconveniente del proceso de refinación reside en la neutralización, ya que por lo general debe contarse con una acidez libre media (alisco %) del 2%, aunque reconoce que puede oscilar, según los casos, entre el 10 y el 40% o más. La acidez de los crujidos (acción de lipasas), crece con el tiempo que transcurre entre su obtención y su extracción ya que por lo general la producción de crujidos sobrepasa la capacidad de las plantas de extracción, con lo que la acumulación es inevitable. El tiempo de estacionamiento, según el autor puede ir de una semana a varios meses. Los procesos de neutralización por tratamiento con lejías alcalinas son dificultosos por la emulsificación del aceite en la solución de jabones formada. Este inconveniente se disminuye si

previamente a la neutralización, se provoca la precipitación de otros agentes emulsificantes (gomas, resinas) por tratamiento con ácidos orgánicos (oxálico). El autor considera que no es práctica ni económica la neutralización de aceites de crujo con ácidos libre mayor del 3% (oleico). Asimismo admite que estos procesos de neutralización provocan la pérdida de altos porcentajes, de glicéridos, por emulsificación.

En los casos de aceites de crujos de elevada acidez libre (40 o más %) el autor se refiere a los procesos de "reesterificación" con glicerina, operando directamente sobre el aceite y no sobre los ácidos libres aislados por arrastre con vapor. Este proceso reduce la acidez a 5% y por lo tanto se prosigue con la neutralización corriente. No menciona condiciones de reesterificación.

El proceso de blanqueo o "decoloración", es, según el autor, muy dificultoso y cita el uso de 10% de arcillas activadas con 1% de carbón activado, a temperatura de 300° F, en vacío.

El "enfriamiento" ("winterizing") es necesario para producir aceites de crujo que no precipiten a bajas temperaturas. Aunque no menciona condiciones de trabajo, el autor afirma que es dificultoso, ya que por enfriamiento se produce un "gel" que dificulta la filtración posterior.

Concluye diciendo que los aceites de oliva de extracción presentan las características químicas y físicas de los aceites de oliva de presión, pero que carecen de las eq

diciones de aroma natural que valerían a estos últimos. Por esa razón, afirma, los aceites de extracción refinados no se expenden como tales, sino mezclados con aceites de presión de fuerte aroma, bajo la designación de "Aceite Furo de Oliva".

La tecnología de los aceites de cruje para su utilización en la alimentación humana, está en verdad adelantada, aunque se carece, en la Literatura química y por razones lógicas, de informaciones precisas. Las modernas técnicas de esterificación industrial con glicerina, en presencia de catalizadores homogéneos (fluoruros o cloruros de zinc o estaño) (3) resuelven el principal de los inconvenientes en el aprovechamiento integral de los productos brutos de extracción, (la desacidificación). Ello sin embargo, hace que según el grado de conservación de los crujes, los aceites refinados puedan estar en un 50% o más, formados por aceites de síntesis (4). Esta posibilidad coloca a estos productos en situación no prevista en nuestras legislaciones bromatológicas, en lo referente a grasas y aceites, comestibles.

La literatura química establece que los aceites de cruje poseen en general las mismas características físico-químicas corrientes que los aceites de presión. Son sin embargo más ricos en insaponificables, los que a su vez pueden ser distinguidos por sus temperaturas de solidificación (Datta (5)). Los aceites de cruje refinados carecen del sabor y aroma típicos de los de presión, y con más potres en ácidos libres (6) (procesos de neutralización). Aunque aquí no mencionada, existe una copiosa información referente a la diferenciación de

aceites de presión de aceites de extracción, por procedimientos basados en la investigación de azufre, (sulfuro de carbono), cloro (tricloroetileno), resinas, fluorescencias, etc., pero de muy discutible valor frente a los métodos adelantados de las técnicas de refinación industrial.

La posibilidad de empleo de procesos de re-esterificación con glicerina (aprovechamiento de los ácidos grasos libres) crea un campo de interés en lo que respecta a la constitución glicéridica de los aceites de extracción de crujeas, ya que es sabido que la síntesis de glicéridos a partir de una mezcla de ácidos grasos, conduce a una composición en glicéridos resultante de una condición de equilibrio, que no se alcanza en la síntesis vegetal.

... ..

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El principal objeto de este trabajo ha sido la determinación, por técnicas modernas, de la composición química de los ácidos grasos totales de aceites de crujeos. Con ese fin se ha trabajado sobre dos aceites extraídos en el laboratorio y sobre un aceite de producción nacional, clasificado como "aceite de crujeos refinado".

Los resultados obtenidos han permitido obtener, por vez primera, valores de composición en ácidos, de los aceites de crujeos y constatar diferencias de composición con aceite de oliva de presión de diferentes zonas del país, previamente estudiadas en este laboratorio, por los mismos métodos.

Asimismo, se presenta un estudio relacionado con el anormal comportamiento de los aceites de crujeos de oliva, frente a los conocidos ensayos de Bellier modificado y Jaffe, que fue posible realizar sobre la base de los valores de composición en ácidos grasos, previamente efectuados.

... ..

- I - DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Según el detalle que puede verse en la parte experimental aproximadamente 300 g. de cada aceite fueron saponificadas separándose la mayor parte del material insaponificable por extracción con éter etílico. Los ácidos totales libres de insaponificable se resuelven en "sólidos" y "líquidos" según Twitchell (7) y estas fracciones de ácidos se transforman en los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" (se observan altos rendimientos de esterificación). En operaciones separadas los éteres "sólidos" y "líquidos" se fraccionan en vacío de aprox. 0.5mm., empleando una columna H.K.T.P. según Langenecker (8) (eficiencia 10 platos teóricos). Las series de fracciones obtenidas permiten en base a sus pesos, índices de iodo, saponificación y tiosulfato, resolver la composición de los éteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite, con las cuales se calculan las composiciones finales de los ácidos totales en cada caso. El CUADRO 1 resume las composiciones de los ácidos totales de los tres aceites en diferentes ácidos, que además han sido expresadas en moles % moles.

Si se comparan estos valores de composición con los correspondientes a aceites de oliva de presión de distintas zonas del país estudiados anteriormente en este laboratorio (9), se deduce que han tenido lugar en el cálculo los mismos componentes ácidos y que del mismo modo con también, en este caso, componentes "mayores" los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

Llama la atención la presencia en aceite de orujo, de ácidos saturados en C_{20} a C_{30} o más (ver más adelante "SOBRE LA COMPOSICION DE LOS RESIDUOS DE DESTILACION DE LOS RESIDUOS "SOLIDOS") sobre cuya presencia alguna mención bibliográfica se ha registrado.

ACIDOS	Acidos y Acidos T ₂ Miles			Moles y Moles		
	Monte Cas- tes	San Juan	Comog- cio	Monte Cas- tes	San Juan	Comog- cio
Mirístico	0,6	0,4	0,7	0,75	0,46	0,82
Palmitico	16,1	12,9	13,8	17,41	14,07	14,90
Estárico	1,2	1,8	1,4	1,20	1,78	1,42
Acidos saturados ($C_{20} \rightarrow C_{30}$)	0,9	1,8	0,9	0,67	1,55	0,80
Palmitoleico	1,9	1,9	1,5	2,06	2,11	1,65
Oléico	64,1	69,9	65,1	65,12	69,20	64,11
Linoleico	12,4	6,8	15,5	12,32	6,76	15,40
Acidos no saturados (como Ricinoleico)	2,8	4,5	1,1	2,47	4,07	0,90

GRABO 1

7

A sí, **Bauer y Mitrochik** (10), fraccionaron a través de las sales de litio los ácidos saturados de un aceite de crujo de oliva, afirmando haber aislado ácido lignocerico (C_{24}), reconocido por su temperatura de fusión, valor de neutralización y a través de las características físicas y químicas de sus sales de plata, seleno y plomo.

Vincent y Guillot (11) fraccionaron los ácidos "sólidos" de un aceite de extracción, en etanol de 70° y 90° habiendo aislado una pequeña fracción de ácidos aparentemente en C_{30} , según la determinación de su valor de neutralización, pero de baja temperatura de fusión. Afirma que estos componentes no están presentes en los aceites de oliva de presión.

En los casos de aceites de presión argentinos, los ácidos saturados superiores al esteárico no acusaron nunca un peso molecular medio superior al del araquídico (C_{20}), mientras que en los aceites de crujo aquí estudiados, dieron valores de 335,2; 385,8 y 331,8; todos ellos superiores al correspondiente al araquídico (312,5).

En el GRUPO 2 se recogen algunos valores de composición de los aceites de crujo estudiados, que se vinculan al rendimiento en aceite de los crujos de partida. De su observación se deduce claramente que los contenidos en ácidos saturados en $C_{20} \rightarrow C_{30}$ son mayores para menor rendimiento del crujo en aceite.

Este mismo criterio se aplica para los contenidos en ácidos no saturados en más de C_{18} (oleocenoico) y en la

saponificables. Como lógica consecuencia los pesos moleculares medios de los ácidos saturados varían en el mismo sentido; los valores de estas últimas son mayores que las registradas para los aceites de presión, que como ya ha sido demostrado (9) son prácticamente constantes (258,2 a 259,7) e independiente de la variedad vegetal, zona de cosecha de los frutos y contenidos en ácidos saturados % de aceite.

	San Juan	Monte Cuecos.	Comer- cio
Aceite % de crujo.	6,5	16,3	--
Acidos saturados %	16,9	18,8	16,8
Peso molecular medio de los ácidos saturados.	264,8	261,3	260,8
Acidos saturados en $C_{20} \rightarrow C_{30}$ %	1,8	0,9	0,9
Acidos no saturados en más de C_{18} (como olefinas)	4,5	2,8	1,1
Insaponificable % de aceite	2,41	1,25	1,55

COMENTARIO

Los hechos señalados hacen pensar que los ácidos saturados en C_{20} a C_{30} presentes en los aceites de crujo no son componentes normales de glicéridos, sino de ceras, lo que explicaría el mayor contenido en insaponificable de los a-

ceites de crujó (probablemente, alcoholes superiores). Estos materiales cerosos, no serían incorporados a los aceites de presión y sí extraídos de los crujos por los solventes de extracción. Esta suposición deducida de los valores consignados en el CUADRO 2, ha sido ya señalada en la literatura en distintos trabajos.

... ..

**- II - SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS SATURADOS DE
LOS RESIDUOS DE DESTILACIÓN DE LOS ESTERES "SÓLIDOS"**

a) Aceite de orujos de oliva del Comercio.

La destilación de 78,32 g. de ésteres "sólidos" de los ácidos de este aceite (ver parte experimental) produjo 5,30 g. de un residuo de índice de saponificación 153,1 y peso molecular medio 311,3.

Este último valor es muy superior a lo registrado en los casos de los residuos de destilación de los ésteres "sólidos" de aceites de oliva de procedencia (9).

El total del residuo contenía 0,39 g. de insaponificable y el peso molecular medio de los ésteres del mismo, corregido por la presencia de este insaponificable, resulta ser 320,7.

El líquido procedente de la determinación de índice de saponificación de este residuo (formado por una solución hidroalcohólica de jabones potásicos, neutra a la fenolftaleína), separa por enfriamiento a 20-25°C, un abundante precipitado, que separado por filtración y recristalizado de alcohol-agua (2 a 1 en vol.) permite aislar por descomposición con ácido clorhídrico y extracción éterea, aproximadamente 0,26 g. de ácidos de índice de saponificación 153,1 (peso molecular medio 366,4), determinado por una semi-microtécnica que emplea etilato de sodio 0,1 N como agente saponificante. Por enfriamiento a 20-25° C del líquido neutro procedente de esta determinación, se separa un insoluble que descompone por ácido clorhídrico y

extraído por éter etílico, permite recuperar aproximadamente 0,24g. de ácidos de índice de saponificación 192,8 (peso molecular medio 367,2), y fusión poco neta entre 71 y 75°C.

El peso molecular medio así hallado es casi coincidente con el correspondiente al ácido lignocérico (C_{24}) (368,3), pero el punto de fusión es además de impreciso, sumamente bajo (p.f. del ácido lignocérico 84,1° C) (12).

Como el crecimiento del peso molecular y del punto de fusión a través de procesos de cristalización de jabones potásicos o sódicos es insignificante, se transforma a los ácidos así separados en ésteres metílicos (se obtienen 0,19 g.) que a su vez se convierten por tratamiento con hidrato de hidrazina en alcohol absoluto, en las respectivas hidrazidas, que luego de una recristalización en alcohol funden a 100-104° C y que recristalizadas de este mismo disolvente por seis veces, lo hacen finalmente a 107-109° C.

Aunque este producto no tiene una fusión neta se lo emplea en la determinación de nitrógeno (micro Dumas); dos determinaciones dan respectivamente 6,15 y 6,08 % de nitrógeno. Este contenido en nitrógeno corresponde al de las hidrazidas de ácidos de C_{28} a C_{30} .

En vista de este comportamiento y de la baja temperatura de fusión de los ácidos con que se preparó la hidrazida, cabe pensar que se trata de una mezcla sumamente compleja de ácidos de C_{20} a C_{30} , difícil de separar por los procesos corrientes de cristalización de ácidos o jabones sódicos o potásicos.

b) Aceite de oruga de oliva de San Juan.

34,75 g. de ésteres "sólidos" producen por destilación 4,71 g. de residuo, de índice de saponificación 157,7 (Peso molecular medio 355,7); este residuo contiene 0,15g. de insaponificable (Peso molecular medio de los ésteres del residuo, corregido por insaponificable 342,4).

Procediendo como en (a), a partir del líquido precedente de la determinación del índice de saponificación, se separa un insoluble, que rinde 1,20 g. de ácidos de peso molecular medio 354,0.

c) Aceite de oruga de oliva de Monte Caseros.

68,30 g. de ésteres metílicos "sólidos" rinden por destilación 3,76 g. de residuo libre de insaponificable de índice de saponificación 160,6 (peso molecular medio 349,2). Como en los casos (a) y (b) y operando sobre el líquido precedente de la determinación del índice de saponificación, se aíslan a través del insoluble separado 0,65 g. de ácidos de peso molecular medio 361,9.

0,35 g. de estos ácidos transformados en su sal sódica y recristalizada ésta en etanol, producen ácidos de peso molecular medio 363,7 y punto de fusión 71-72° C.

d) Intento de separación de los ácidos de los residuos "sólidos"

Los remanentes de los residuos de los ésteres "sólidos" de los tres aceites se mezclan y saponifican con hidróxido de potasio en etanol, neutralizando luego estrictamente a la

fenolftaleína con ácido clorhídrico 0,5N. Por enfriamiento de esta solución neutra a 20-25°C, se separan jabones potásicos insolubles, que descompuestos por ácido clorhídrico, producen 2,97g. de ácidos de peso molecular medio 370,0. El total disponible de estos últimos ácidos se disuelve en 300 ml. de etanol hirviendo, separándose por enfriamiento un precipitado (1.09g.) aparentemente amorfo de peso molecular medio 452,6 y de punto de fusión 76-79°C. Esto indica que en el aceite un gran número de etanol puede aislar una fracción de ácidos con magnitud molecular en el orden de los ácidos saturados en C₃₀, lo que a su vez resulta coincidente con lo hallado por cristalizaciones sucesivas de las resinas de hidrúridos.

Por lo tanto puede afirmarse que tanto en los aceites de orujo obtenido en el laboratorio, como en el logrado en el comercio, existen en pequeña proporción, componentes ácidos saturados superiores, de magnitud molecular comprendida entre C₂₀ a C₃₀ y más.

... ..

- III - SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS ACEITES DE OLIVA DE OLIVA VERDE A LOS ENSAYOS DE BELLIER MODIFICADO Y JAFFE.

El método de Bellier (13) posteriormente modificado (14), (15), (16), (17), basado en la observación de las temperaturas de cristalización de ácidos en solución alcohólica, en ensayos logrados por saponificación de grasas y aceites con potasa alcohólica en etanol seguido de acidificación con ácido acético, en condiciones estandarizadas, ha sido casi exclusivamente utilizado en la investigación de la pureza de aceites de maní (presencia de ácido araquídico), y en la detección de mezclas de aceite de maní con aceites de oliva u otros aceites cargados de ácido araquídico.

Ha sido suficientemente probado que los aceites de oliva de primera (ver más adelante) producen ensayos de Bellier modificado con temperaturas de cristalización inferiores a 15°C. También ha sido señalado (18) que los aceites de cruce de oliva producen en este ensayo fuertes opalescencias a temperaturas que pueden ser superiores a 50°C y estas funduras han sido atribuidas a un mayor contenido y distinta composición de los insaponificables de estos aceites.

El método de Jaffe (18), (19) también fue señalado de gran utilidad en la investigación de pureza de aceite de maní y en la determinación cuantitativa de sus mezclas con aceites libres de ácido araquídico. Este método consta fundamen-

talente de dos partes, a saber:

- a) Saponificación con potasa alcohólica neutralizada (a la fenolftaleína) con ácido acético y precipitación de los jabones de litio (ácidos saturados y monosaturados). En esta parte del método se aprecia la temperatura de aparición inicial de cristales.
- b) Enfriamiento hasta unos 18°C, separación por filtración de los jabones de litio insolubles, lavado del precipitado con etanol (eliminación de jabones solubles e insaponificables), descomposición del insoluble por ácido clorhídrico, separación de los ácidos liberados, disolución de los mismos en etanol y observación de la temperatura de cristalización de los ácidos en esta solución.

El método de Jaffe en la segunda parte permite una concentración de los ácidos saturados (jabones de litio insolubles) y por lo tanto del ácido araquídico. Lowe (loc.cit.) indica al método de Jaffe de utilidad en la caracterización de aceite de oliva de crujo sobre la base de que producen ensayos de Bellier modificado con opalescencias a altas temperaturas y ensayos de Jaffe semejantes a los de oliva de presión ya que en estos últimos quedan eliminados los materiales insaponificables, causando de las discrepancias.

Como los estudios de composición en ácidos grasos mostraron que los aceites de crujo contienen ácidos saturados en C₂₀ a C₃₀ o más, decidimos hacer ensayos de Bellier modificado y Jaffe, comparativos en aceites de oliva de presión y de crujo como puede verse a continuación.

El CUADRO 3 se refiere a ensayos de Ballier modificando practicas sobre estos dos tipos de aceites.

		Temperatura en de apalancam en °C	Temperatura en de precipita en °C	Obs- er- va- cio- nes.
Ani- tes de eli- va de fir- sim.	Corrientes (Mto. Caseros) (mosala)	---	12.0	---
	Córdoba (Villa Paleros) (Arboquina)	---	13.0	---
	Buenos Aires (Patagonas) (mosala)	---	9.0	---
	Buenos Aires (Bahía Blag on) (locena, arboqui- na).	---	11.0	---
	Buenos Aires (Bahía Blag on) (mosala)	---	10.0	---
	Jujuy (Locena) (mosala)	---	14.0	---
Acei- tes de oru- jo.	Dal Comercio	50	20	---
	San Juan	31	12	(Ppsión incipien- te a los 30°C)
	Monte Caseros	31	11-12	(Ppsión incipien- te a los 25° C)

CUADRO 3

Se deduce que los aceites de orujo de oliva producen en los ensayos de Bellier modificado, opalescencias ya visibles a temperaturas comprendidas entre 30 y 50°C; las temperaturas de precipitación son semejantes o superiores a las observadas en los casos de aceites de oliva de presión, los que por otra parte precipitan sin previa opalescencia. En el CUADRO 4, se exponen los resultados obtenidos por aplicación del método de Jaffe a aceites de orujo y de presión. La apreciación de las temperaturas de opalescencia y precipitación ha sido hecha según el detalle que puede verse en la parte experimental.

Los aceites de presión tienen temperaturas de precipitación de jabones de litio comprendidas entre 18 y 27° C sin observarse visibles opalescencias previas a esta precipitación. Los aceites de orujo se comportan de análoga forma, aunque pueden presentar temperaturas de precipitación superiores. En cuanto a la temperatura de precipitación de los ácidos según la técnica de Jaffe, los aceites de presión lo hacen en general a temperaturas inferiores a 15°C, sin observarse visibles opalescencias previas. Los aceites de orujo por el contrario, se comportan produciendo fuertes opalescencias entre los 40 y 50° C, con temperaturas de precipitación variables según los aceites, pero en todos los casos muy superiores a las de los aceites de oliva de presión.

En consecuencia, el método de Bellier modificado permite diferenciar aceites de presión de aceites de orujo, por la temperatura de opalescencia; el método de Jaffe, por las temperaturas de opalescencia y precipitación de los ácidos gra-

cos, es también de gran utilidad en la diferenciación de estos dos tipos de aceites.

		Jabones de Li- tio		Ácidos Grasos	
		Temp. de apales. °C	Temp. de pexión °C	Temp. de apales. °C	Temp. de pexión °C
Acei- te de oli- va de pre- sion	Bahía Blanca (lección arboquina)	---	21-22	---	menor de 12
	Bahía Blanca (mazorquilla)	---	21	18	" 12
	Patagones	---	18	---	" 12
	Córdoba (V. Paleros) (arboquina)	---	26	---	17(?)
	Monte Caseros (mezcla)	---	27	---	menor de 12
	Mendoza (Maipú) (Frutesio)	---	24-25	---	" 12
	Jajay (Indocan) (mezcla)	---	27	---	12,5
Acei- tes de pre- sion	Del comercio	28	27	50	30
	San Juan	38	36	menor de 50	48
	Monte Caseros	29	27	40	34

GRABO 4

**- IV - DISTRIBUCIÓN DE LOS ERRORES DE BELLIER MODIFICADO Y
JAFFE.**

El distinto comportamiento de los aceites de oliva de presión y de crujeos (extracción) en lo referente a las altas temperaturas de opalescencia correspondientes a estos últimos, ha sido atribuido (18) a fundámenos de interferencia relacionadas con el mayor contenido en insaponificable de los mismos. Como a través de los estudios de composición química en ácidos grasos ha quedado demostrado en el presente trabajo, que los aceites de crujeo contienen pequeñas proporciones de ácidos saturados en C_{20} a C_{30} o más (los que por otra parte no se registran en aceites de presión) hemos querido probar la influencia de estos ácidos sobre los ensayos de Bellier modificado practicados sobre aceites de oliva de presión. Con este fin se han realizado ensayos de Bellier modificado y de Jaffe sobre un aceite de oliva de presión (Monte Caseros), y sobre el mismo aceite adicionado de 0,2 y 0,5 % de ácidos saturados en C_{20} a C_{30} (Peso molecular medio, 363) separados de aceites de crujeos. En los CUADROS 5 y 6 se consiguen los resultados obtenidos.

	Temp. de opalesc. °C	Temp. de presión °C
Aceite de presión (Mto. Caseros)	-----	12,0
Aceite de presión más 0,2% ácidos (Peso, mol. medio 363)	17,0	15,0
Aceite de presión más 0,5% ácidos (Peso, mol. medio 363)	26,0	18,0

CUADRO 5 - (Bellier modificado)

	Jabones de litio		Acidos Grasos	
	Temp. de opalesc. °C	Temp. de precip. °C	Temp. de opalesc. °C	Temp. de precip. °C
Aceite de presión (Mto. Caseros)	---	27,0	---	menor de 12
Aceite de presión más 0,2 % - ácidos (Pes.mol. medio 363)	---	27,0	22,0	15,0
Aceite de presión más 0,5 % - ácidos (Pes.mol. medio 363)	---	29,0	27,0	21,0

CUADRO 6 (Método de Jaffe)

De la observación de estos **CUADROS** surge claramente que los ácidos saturados de elevado peso molecular separados de los aceites de orujos, tienen influencia notoria sobre las temperaturas de opalescencia y precipitación. Sin embargo, las temperaturas de opalescencia de ácidos correspondientes a aceites de orujo, en los métodos de Bellier modificado y Jaffe, son superiores a las aquí registradas para los aceites de presión adicionados de ácidos saturados en C_{20} a C_{30} . Por este motivo se hizo un ensayo tendiente a establecer si el insaponificable de un aceite de orujo tiene influencia en la temperatura de opalescencia de un ensayo de Bellier practicado sobre un aceite de oliva de presión.

	Temp. de opalesc. °C	Temp. de precip. °C
Aceite de presión (Mts. Caseros)	---	12,0
Aceite de presión más 2% Inapreciable aceite de orujo	50,0	12,0

Como puede observarse el inapreciable de aceite de orujo provoca la aparición de fuertes opalescencias en ensayos de Bellier modificado sin alterar las temperaturas de precipitación. Por el contrario los ensayos practicados sobre el mismo aceite de presión adicionado de ácidos en $C_{29} \rightarrow C_{30}$ muestran que la influencia de éstos es más notoria sobre las temperaturas de precipitación, que sobre las de opalescencia.

... ..

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1) - Obtención de los aceites.

Paralelamente se han estudiado tres aceites, uno obtenido del comercio (aceite de crujeos de oliva refinado); dos extraídos en el laboratorio, partiendo de crujeos recientemente obtenidos. Estos últimos provienen de crujeos procedentes de las provincias de Corrientes (Monte Caseros) y San Juan.

Los crujeos de la provincia de Corrientes fueron mantenidos durante dos días en corriente de aire (carga delgada) con el objeto de secarlo; posteriormente fué groceramente molido y extraído hasta agotamiento en un extractor continuo (cada carga es aproximadamente de 1,5 Kgrs. empleando éter de petróleo (punto de ebullición 30° - 60° C). Por recuperación del solvente, arrastre de las últimas porciones del mismo con vapor en vacío parcial, deshidratación con sulfato de sodio anhidro y filtración se obtiene el producto de extracción que es un líquido intensamente verde que solidifica parcialmente a temperaturas inferiores a 30° C. Los crujeos procedentes de la Provincia de San Juan se tratan de análoga manera.

El CUADRO 7 resume los rendimientos observados en la obtención de estos dos aceites.

El aceite obtenido en el comercio era de crujeos por propia declaración de la firma productora; carecemos de informaciones acerca de los rendimientos observados en su obtención y de los procesos de refinación utilizados.

PROCEDENCIA	Orujos en extracción (g.)	Aceite obtenido (g.)	Rendimiento %
Corrientes (Monte Caseros)	12.270	2.000	16,3
San Juan	7.500	490	6,5

CUADRO 7

2) - Determinación de las características físico-químicas.

En el CUADRO 8 se indican los valores observados para las principales características físico-químicas de los tres aceites estudiados.

PROCEDENCIA	Corrientes (Mts. Caseros)	San Juan	Aceite del Comercio
Peso específico a 15°C/20°	---	---	0,9139
Índice de refracción a 20°C	---	---	1,4692
Índice de Saponificación (AGAC)	195,8	190,9	191,7
Índice de Iodo (Hanus)	85,7	79,1	85,4
Índice de Reichert-Meisler	2,0	1,4	1,0
Número de Polenske	1,4	0,6	0,6
Ácidos libre (oleico %)	44,3	48,5	0,7
Número de ácidos (mg.HCl/g.)	88,3	96,5	1,4
Índice de acético (AGAC)	---	49,1	3,9
Índice de peróxidos (Riemenschneider, Turor y Speck) (20)	6,1	7,2	4,1

CUADRO 8

El peso específico solo fué determinado en el caso del aceite del comercio en razón de que los otros dos aceites son extremadamente ricos en ácidos libres. El valor encontrado es concordante con lo registrado para aceites de presión (9)

Los valores de Índice de Iodo son concordantes con los registrados en la literatura para aceites de oliva de presión argentinos (9). Los aceites extraídos en el laboratorio (Corrientes y San Juan) son muy ricos en ácidos libres, a pesar del corto tiempo transcurrido entre la obtención y extracción. El Índice de Acetilo determinado sobre el aceite del comercio (prácticamente neutro) es muy bajo e indica la ausencia de hidroxí-ácidos; practicado sobre el aceite procedente de crujeos de San Juan se obtiene un valor muy alto (49,1) lo que es debido a la interferencia de los ácidos libres. Esto se confirma determinando el Índice de Acetilo sobre los ésteres metílicos de los ácidos totales libres de insaponificable, obteniéndose un valor de 4,3 que indica también la ausencia de hidroxí-ácidos. Este comportamiento hace que no se determine el Índice de Acetilo sobre el aceite de Crujeos de San Juan.

Los Índices de Peróxidos son sumamente bajos y normales para aceites no oxidados.

3) - Insaponificable y ácidos totales.

Según Hilditch (21), aproximadamente 300 g. de aceites (en operaciones separadas) se saponifican por reflujó

a baño maría durante cinco horas con 180 g. de hidróxido de potasio en un litro de etanol. El producto de la saponificación se diluye con 4 litros de agua extrayendo con éter etílico, el material insaponificable (se trabaja por extracción en ampollas de cinco litros, efectuando diez extracciones con dos litros de éter por vez). Los extractos etéreos reunidos, concentrados parcialmente por recuperación del solvente, se purifican (eliminación de álcalis y jabones) por lavados sucesivos con agua, solución de hidróxido de potasio al 10% y finalmente con agua, hasta reacción neutra a la fenolftaleína de los líquidos de lavado. Estos últimos se reúnen con la solución hidro-alcóhólica libre de insaponificable. Por secado de los líquidos etéreos con sulfato de sodio, filtración, recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso, se obtienen los respectivos insaponificables con los rendimientos e índices de Iodo que figuran en el CUADRO 9.

Los líquidos hidroalcohólicos libres de la mayor parte del insaponificable se acidifican con 200 ml. de ácido sulfúrico (1:1) (heliantina) y los ácidos liberados se extraen cuantitativamente con éter etílico. Los extractos etéreos se lavan con agua (eliminación de sales y ácidos sulfúricos), secan con sulfato de sodio, filtran, recuperan el solvente por destilación y calienta hasta constancia de peso a 100° en estufa de vacío.

Los rendimientos y características de los ácidos obtenidos figuran en el CUADRO 9.

Procedencia	Aceite en saponificable. (R.)	Insaponificable			Acidos Totales				
		Insap. obtenido. (R.)	%	I.I	Acs. Tots. obtenidos. (R.)	%	I.I	I.S	P.M.M
Corrientes (Mte. Caseros)	305,7	3,84	1,25	131,8	293,0	95,8	84,0	199,3	281,4
Comercio	307,7	4,79	1,55	138,6	288,6	93,8	88,0	201,3	278,6
San Juan	311,6	7,52	2,41	95,8	299,1	96,0	79,7	199,3	281,6

Considerando los contenidos en Insaponificable de los aceites extraídos en el laboratorio (Corrientes y San Juan) y sus respectivos Índices de Iodo se observa que estos últimos son menores para mayores contenidos en Insaponificable; a su vez éstos son mayores para menores rendimientos en aceite de los crujez.

4) - Separación en ácidos "Sólidos" y "Líquidos".

Aproximadamente 280g. de ácidos totales se separan en "Sólidos" y "Líquidos" siguiendo el macro procedimiento de Twitchell (7), cuyo detalle puede verse en Hilditch (loc. cit.). Los jabones insolubles en alcohol se recrystalizan dos veces en este disolvente. El CUADRO 10 indica los rendimientos observados en por ciento de ácidos totales y las características químicas de estas dos fracciones de ácidos.

Por el procedimiento empleado solo hubo buena separación en el caso de los ácidos totales del aceite de crujez de San Juan, como puede apreciarse por los valores de Índice de Iodo de los ácidos "Sólidos" y por los contenidos en estos de los respectivos ácidos totales.

Procedencia	Acidos Totales en separación. (g.)	Acidos "Sólidos"						Acidos "Líquidos"					
		Acidos obts. (g.)	%	I.I	I.S	P.M.	Acidos obts. (g.)	%	I.I	I.S	P.M.		
Corrientes (Mte. Caseros)	281,6	79,8	28,3	39,5	205,6	272,8	201,8	71,7	101,9	197,2	284,5		
San Juan	281,8	40,8	14,5	7,3	204,0	275,0	241,0	85,5	92,1	199,3	281,4		
Comerio	282,4	83,5	29,6	55,7	204,9	273,8	198,9	70,4	101,8	199,8	280,8		

5) - Estersificación de los Ácidos Grasos "Sólidos" y "Líquidos"

En operaciones separadas, aproximadamente 100g. de los correspondientes ácidos "líquidos" se hierven a reflajo durante cuatro horas con cuatro veces su peso de metanol absoluto conteniendo 1% de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Por destilación se elimina la mayor parte del metanol; los residuos, tomados por éter etílico se lavan con agua (eliminación de metanol y ácidos sulfúricos), con solución de carbonato de potasio al 0,5% (eliminación de los ácidos no esterificados) y finalmente con agua (eliminación del exceso de carbonato). Se seca con sulfato de sodio anhidro, filtra, recupera el éter por destilación y calienta a 100°C en estufa de vacío hasta constancia de peso. En análoga forma se tratan los remanentes disponibles de los respectivos ácidos "sólidos". El CUADRO 11 resume los rendimientos de esterificación observados y características químicas de los ésteres obtenidos.

Procedencia	Esteros "Sólidos"						Esteros "Líquidos"					
	Acidos on es- terif. (R.)	Este- ros obts. (R.)	Rend. %	I.I	I.S	I.M.M	Acidos on es- terif. (R.)	Esteros obteni- dos (R.)	Rend. %	I.I	I.S	I.M.M
Corrientes (Mte. Caseros)	75.5	76.9	96.9	37.3	196.9	284.8	102.6	105.1	97.6	97.9	189.8	295.5
San Juan	38.5	39.2	97.0	6.8	196.9	284.9	103.1	106.5	98.3	86.8	189.8	295.5
Comerio	60.7	82.7	97.5	53.5	193.8	289.5	108.7	111.9	95.2	97.2	189.8	295.5

6) - Destilación de los Ésteres Metílicos "sólidos" y "Líquidos".

En operaciones separadas los ésteres "sólidos" y "Líquidos" de cada aceite se fraccionan convenientemente en vacío de aproximadamente 0,5 mm. empleando para ello una columna H.E.T.P. según Longenecker (8). El material de relleno está formado por "single turn glass helices" de 4 mm. de diámetro (eficiencia diez platos teóricos, medidos por el método gráfico de Mr. Cabe y Thiele (22)).

Cada destilación dura aproximadamente cinco horas y se procede con un máximo fraccionamiento según las temperaturas de cabeza. Como residuo de cada destilación se compra todo el material extraído con éter etílico, por lavado al término de la misma, de la columna balda y sistema de separación de fracciones.

Los GRABADOS 12, 13, 14, 15, 16 y 17 indican las marchas de estas destilaciones, las características químicas de las fracciones obtenidas, composiciones de las mismas (halladas por cálculo) en ésteres metílicos de distintos ácidos y las composiciones finales de los ácidos y ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

Los residuos de destilación de los ésteres metílicos "líquidos" y "sólidos" fueron liberados del material insaponificable que contienen, determinándose a éstos, añadiéndose los ácidos libres de insaponificable cuyo s pesos moleculares medios determinados experimentalmente permiten calcular los Pesos Moleculares Medios de los ésteres reales de estos residuos (empleados en los cálculos de composición de los mismos).

AGUILES DE OMBÚS (MANTEN. CASERIOS. PROVINCIA DE COMBUES)

Preser ción N°	Peso (g.)	Índice de Iodo	Índice de Sapón.	Peso Mol. Medio	Oleato de Miello	Esteres			C 14	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	
						Naturales											
1	3,62	1,4	207,8	269,9	0,06	0,10	3,46	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	5,25	0,7	207,0	271,0	0,04	0,15	5,06	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3	7,77	0,3	207,5	270,4	0,03	0,06	7,64	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
4	9,36	0,6	207,5	270,3	0,06	0,06	9,22	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
5	7,17	5,1	205,8	272,6	0,43	---	6,53	---	---	---	0,21	---	---	---	---	---	---
6	10,26	74,8	191,0	293,7	0,95	---	1,03	---	---	---	0,28	---	---	---	---	---	---
7	6,64	76,1	189,5	296,1	7,67	---	0,20	---	---	---	0,77	---	---	---	---	---	---
8	8,58	73,8	189,0	296,8	7,39	---	0,24	---	---	---	0,95	---	---	---	---	---	---
9	3,89	68,3	189,4	296,2	3,10	---	0,09	---	---	---	0,70	---	---	---	---	---	---
R	3,76	35,6	160,6	349,2	1,56	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2,20
Total	68,50				29,29		0,39		33,51		2,91						2,20
Esteros % de Esteros "Sólidos"					42,68		0,57		49,06		4,26						3,22
Acidos % de Acidos "Sólidos"					42,97		0,56		48,93		4,27						3,27
Acidos % de Acidos Totales					12,17		0,16		13,86		1,21						0,95

Distribución de los Esteros Metlicos "Sólidos"

Asiite de Orizaba (Monte Caseros, Provincia de Coahuila)
Partición de los Esteros Moleculares "Líquidos"

Freg. ción N°	Peso (g.)	Índice de Iodo	Índice de Sapon.	P.M.M.	Esteros Saturados		Esteros No Saturados				Inasponi- fiable
					C 14	C 16	Palmitoleico	oleico	linoleico	oleico	
1	2,22	50,8	214,1	262,1	0,54	0,49	1,19	---	---	---	---
2	3,27	52,1	203,9	275,2	---	1,53	1,01	0,59	0,14	---	---
3	5,45	102,9	191,5	293,0	---	0,57	---	3,23	1,64	---	---
4	9,74	102,9	189,5	296,0	---	---	---	7,81	1,93	---	---
5	12,37	101,5	189,7	295,7	---	---	---	10,12	2,25	---	---
6	13,97	101,8	190,2	294,9	---	---	---	11,38	2,53	---	---
7	13,43	101,8	189,9	295,4	---	---	---	10,94	2,49	---	---
8	10,12	101,0	190,3	294,8	---	---	---	8,33	1,79	---	---
9	9,08	100,4	189,7	295,7	---	---	---	7,54	1,54	---	---
R	5,20	86,5	162,5	345,3	---	---	---	1,22	0,27	3,25	0,46
Tot.: 84,85					0,54	2,59	2,20	61,16	14,64	3,25	0,46
Esteros % de Esteros "Líquidos"					0,64	3,07	2,61	72,47	17,35	3,86	---
Acidos % de Acidos "Líquidos"					0,64	3,06	2,61	72,47	17,35	3,87	---
Acidos % de Acidos Totales					0,46	2,19	1,87	51,93	12,43	2,77	---

Índice de Saponificación de Residuo (corregido por insaponificable) → 177,9
 Peso Molecular Medio del Residuo (corregido por insaponificable) → 315,3
 Índice de Iodo del Residuo (corregido por insaponificable en Residuo) → 95,6
 Índice de Iodo del Residuo (corregido por insaponificable) → 85,6
 CUADRO 13

Aceite de Olivos (Provincia de San Juan)

Destilación de los Esteros Metilicos "Sólidos"

Fracción N°	Peso (g.)	Índice de Iodo Japon.	Índice de Mol.	Peso Medio	Oleato de Metilo	Esteros Saturados			Inaprove- chable
						C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀ C ₃₀	
1	4,32	0,5	↑	↑	0,02	4,30	--	--	--
2	6,16	0,3	207,4	270,5	0,05	14,06	--	--	--
3	7,95	0,3	↓	↓			--	--	--
4	5,18	6,0	204,8	273,9	0,36	4,48	0,34	--	--
5	4,02	30,7	189,4	296,1	1,44	0,21	2,37	--	--
6	2,41	27,0	188,0	298,3	0,76	--	1,60	0,05	--
R	4,71	5,1	157,7	355,7	0,27	--	--	4,29	0,15
Total	34,75				2,90	23,05	4,31	4,34	0,15
Esteros y Esteros "Sólidos"					8,38	66,62	12,46	12,54	--
Acidos y Acidos "Sólidos"					8,39	66,47	12,49	12,65	--
Acidos y Acidos Totales					1,22	9,63	1,81	1,85	--

Índice de Saponificación del Residuo (cargado por Insaponificable) $\left. \begin{array}{l} \longrightarrow 163,8 \\ \longrightarrow 348,4 \end{array} \right\}$

Fracción N°	Peso (g.)	Índice de Iodo	Índice de Sapon.	Peso Mol.	Esteres Saturados		Esteres No Saturados				Inespecificable	
					C 14	C 16	Palmito oleico	oleico	Ácido oleico	Ácido oleico		
1	2,62	25,9	211,3	265,4	0,38	1,52	0,72	---	---	---	---	---
2	4,32	58,3	199,3	281,5	---	1,63	0,67	1,84	0,18	---	---	---
3	6,98	94,1	190,6	294,3	---	---	0,46	5,40	1,12	---	---	---
4	10,69	93,7	189,7	295,6	---	---	---	9,73	0,96	---	---	---
5	13,74	92,7	189,4	296,1	---	---	---	12,63	1,11	---	---	---
6	14,61	95,5	190,0	295,2	---	---	---	---	↑	---	---	---
7	14,23	92,6	190,0	295,2	---	---	---	33,07	2,82	---	---	---
8	7,05	92,2	189,9	295,4	---	---	---	---	↓	---	---	---
R	7,77	83,8	167,9	334,1	---	---	---	2,74	0,23	4,30	4,30	0,50
Total	82,01	---	---	---	0,38	3,15	1,85	65,41	6,42	4,30	4,30	0,50
Esteres % de Esteres "Líquidos"	---	---	---	---	0,46	3,86	2,27	80,26	7,88	5,27	5,27	---
Ácidos % de Ácidos "Líquidos"	---	---	---	---	0,44	3,83	2,25	80,27	7,93	5,28	5,28	---
Ácidos % de Ácidos Totales	---	---	---	---	0,38	3,27	1,92	68,64	6,78	4,52	4,52	---

Índice de Saponificación del Residuo (corregido por insaponificable) → 179,5
 Peso Molecular Medio → 312,5
 Índice de Iodo del Residuo (corregido por insaponificable) → 84,1
 Índice de Iodo del Insaponificable en Residuo → 80,1

Aceite de Orujos del Comercio Destilación de los Esteros Metilicos "Sólidos"

Fres- cien N°	Pe- so (g.)	In- dios de Iodo	Indice de Tiosin número	Indice de Sapo- nif.	Peso Mol. Medio	Esteros No Saturados		Esteros Saturados				Ines- pani- fies- ble.	
						Oléico	Linoléi- co	C14	C16	C18	C20		C30
1	4,82	4,7	---	208,2	269,4	0,26	---	0,36	4,20	---	---	---	---
2	5,83	2,7	---	207,7	270,1	0,18	---	0,21	5,44	---	---	---	---
3	8,86	1,9	---	208,0	263,7	0,20	---	0,37	8,29	---	---	---	---
4	7,74	8,4	---	206,6	271,5	0,76	---	0,30	6,68	---	---	---	---
5	7,10	76,7	66,1	193,0	290,6	4,48	0,94	---	1,43	0,25	---	---	---
6	12,01	87,3	77,2	190,0	295,3	9,21	1,50	---	0,48	0,82	---	---	---
7	11,11	85,1	75,3	190,0	295,3	8,32	1,35	---	0,46	0,98	---	---	---
8	9,77	86,1	76,0	189,7	295,7	7,36	1,22	---	0,25	0,94	---	---	---
9	5,78	81,3	72,3	189,5	296,0	4,18	0,65	---	0,11	0,84	---	---	---
R	5,30	43,4	---	159,7	351,3	2,11	0,33	---	---	---	2,47	---	0,39
Tot. 178,32						---	---	1,24	27,34	3,83	2,47	---	0,39
Esteros % de Esteros "Sólidos"						---	---	1,59	35,08	4,91	3,17	---	---
Acidos % de Acidos "Sólidos"						---	---	1,58	34,97	4,92	3,20	---	---
Acidos % de Aceite						---	---	0,44	9,70	1,36	0,89	---	---

Indice de Saponificación del Residuo (corregido por insaponificable) $\left. \begin{array}{l} \longrightarrow 174,9 \\ \longrightarrow 320,7 \end{array} \right\}$
 Peso Molecular Medio

Aceite de Orujos del Comercio_ Destilación de los Esteres Mitíficos "Líquidos"

Fracción N° v	Peso (g.)	Índice de Iodo	Índice de saponi- ficac.	Peso Mol. Medio.	Esteros Saturados		Esteros no Saturados				Insapo- nifica- ble.	
					C ₁₄	C ₁₆	Palmito- léico	Oléico	Linoléi- co	Eico- senoi- co		
1	3,19	33,3	209,8	267,4	0,24	1,83	1,12	--	--	--	--	--
2	3,69	58,6	200,5	279,8	--	1,56	0,61	1,19	0,33	--	--	--
3	7,83	104,2	190,8	294,0	--	0,53	--	5,11	2,19	--	--	--
4	10,26	104,6	190,0	295,2	--	--	--	8,02	2,24	--	--	--
5	13,51	102,6	189,6	295,8	--	--	--	10,86	2,65	--	--	--
6	14,00	102,3	190,0	295,2	--	--	--	11,28	2,72	--	--	--
7	13,26	101,2	190,0	295,2	--	--	--	10,87	2,39	--	--	--
8	11,67	102,5	190,0	295,2	--	--	--	9,38	2,29	--	--	--
R	3,35	90,2	177,5	316,1	--	--	--	1,61	0,30	1,24	1,24	0,20
Total	80,76				0,24	3,92	1,73	58,32	15,11	1,24	1,24	0,20
Esteres % de Esteres "Líquidos"					0,30	4,86	2,15	72,39	18,76	1,54	1,54	--
Acidos % de Acidos "Líquidos"					0,29	4,84	2,14	72,43	18,76	1,54	1,54	--
Acidos % de Aceite					0,19	3,20	1,41	47,85	12,39	1,02	1,02	--

Índice de Saponificación del Residuo " (corregido por insaponificable) → 182,8
 Peso Molecular Medio → 306,9
 Índice de Iodo del Insaponificable en Residuo → 74,1
 Índice de Iodo del Residuo (corregido por Insaponificable) → 91,2

DETALLES DE LOS CÁLCULOS DE COMPOSICIÓN DE LAS FRACCIONES DE DESTILACIÓN

1) - Fracciones "sólidas"

En los aceites de Monte Caseros y San Juan, las partes no saturadas de cada fracción se expresaron en oleato de metilo. Las partes saturadas han sido calculadas en ésteres de ácidos saturados teniendo en cuenta los pesos moleculares medios de cada fracción, el contenido de las mismas en oleato de metilo y el peso molecular medio (calculado) de los ésteres saturados.

En el caso del aceite de crujos proveniente del Comercio se registraron índices de Iodo muy elevados en algunas fracciones de destilación, como consecuencia de una deficiente separación por el método de las sales de plomo.

Por ese motivo se determinó el Índice de Tio-cianígeno en las fracciones 5 a 9 para poder resolverlas en oleato, linoleato, palmitato y Estearato de metilo.

Los residuos de destilación de los ésteres "sólidos" en los tres aceites estudiados fueron resueltos en oleato y ésteres saturados de elevados pesos moleculares, que debido a su complejidad han sido expresados en ésteres de ácidos saturados en C_{20} a C_{30} . En el caso del aceite proveniente del Comercio se calculó también una pequeña cantidad de linoleato de metilo.

2) - Fracciones "Líquidas"

La mayor parte de los destilados fué resuelta en los tres casos, en oleato y linoleato de metilo. La primera fracción de cada destilación "Líquidas" se resolvió en miristato, palmitato y palmitoleato de metilo (C_{16} monosaturado). La segunda fracción de cada destilación fué calculada en palmitato, palmitoleato, oleato y linoleato de metilo. En la tercera fracción se calculó en dos casos palmitato, oleato y linoleato y en el restante palmitoleato, oleato y linoleato de metilo. Los residuos de destilación de los ésteres "Líquidos" han sido resueltos en material insaponificable, oleato, linoleato y ciclohexano de metilo, (C_{20} monosaturado) expresando en este último los ésteres de ácidos no saturados en más de C_{18} .

3) - Sobre el aislamiento de ácidos saturados en C_{20} a C_{30}

Este punto de la parte experimental ha sido convenientemente explicado en el Capítulo "Discusión de la Parte Experimental" por cuyo motivo no incluimos aquí mayores detalles.

4) - Método de Ballier modificado.

Los valores obtenidos por aplicación de este método que figuran en la "discusión de la parte experimental" han sido determinados como sigue:

Reactivos:

Potasa alcohólica: 80 g. KOH se disuelven en 80 ml. de agua y se completa a un litro con alcohol etílico de 90°.

Acido acético: (1 volumen ácido acético más dos volúmenes de agua).

Técnica

En un Erlenmeyer provisto de un tubo refrigerante de aire adaptado mediante un conuvil, saponificar 1 ml. de aceite con 5 ml. de la solución de potasa alcohólica, operando en baño maría. Enfriar a 25°C, añadir 1,5 ml. de la solución de ácido acético, tres gotas de ácido acético glacial y 50 ml. de etanol de 70°. Agitar y calentar a baño maría hasta unos 60° C. Enfriar despacio y agitando en una corriente de agua fría, registrando mediante un termómetro cuyo bulbo esté sumergido en el líquido, las temperaturas de enturbiamiento (opalescencia) y de precipitación. Esta última corresponde a la temperatura en que se nota la aparición de insolubles estérilinos e no, visibles inicialmente en la superficie del líquido y en las paredes del Erlenmeyer por encima de dicha superficie.

5) - Método de Jaffe.

Los valores obtenidos por aplicación de este método que figuran en la "discusión de la parte experimental" fueron determinados del siguiente modo:

Reactivos:

Potasa alcohólica: 90g. de hidróxido de potasio se disuelve en 65 ml. de agua y se completa a un litro con etanol de 95°.

Acido acético: Solución acuosa al 12% (en volumen)

Cloruro de Litio: 15 g. de cloruro de Litio se disuelven en un litro de etanol de 70°.

Acido Closhátrico (d:1,10)

Acido Closhátrico 0,5 N

Etanol de 90°

Técnica:

En un Erlenmeyer de 250 ml. provisto de un tubo refrigerante de aire adaptado con un esmeril, se saponifican al baño-maría 10 ml. de aceite con 50 ml. de la solución de potasa alcohólica.

El líquido resultante de esta saponificación se neutraliza exactamente a la fenolftaleína con la solución de ácido acético; la solución neutra se calienta a ebullición y se añade 100 ml. de la solución de cloruro de Litio. Mediante un termómetro cuyo bulbo esté sumergido en el líquido, se anotan las temperaturas de opalescencia y precipitación de los jabones de Litio, con el mismo criterio ya señalado en el caso del método de Bellier modificado.

La solución se enfría a 17°-18°C y el insoluble obtenido se separa por filtración al vacío; los cristales se lavan con no más de 50 ml. de etanol de 70° enfriado a 17°-18°C y empleado en varios lavados. El precipitado se desmenuza con 50 ml. de ácido closhátrico (d:1,10) y los ácidos liberados se extraen por dos veces con 50 ml. de éter de petróleo.

Los líquidos etéreos se lavan con agua, filtran, recuperan el solvente por destilación y los residuos se secan en estufa de vacío a 100°C. Se añaden 30 ml. de etanol de 90° y dos gotas de ácido clorhídrico 0,5N, calienta sobre baño-maría hasta unos 60°C y registran las temperaturas de ebullición y precipitación de ácidos en la forma ya señalada.

CONCLUSIONES

1° - Presiguiendo con los estudios de composición química de aceites de oliva de producción nacional se presenta en esta oportunidad uno referente a aceites de extracción (aceites de orujo de oliva). El mismo se refiere a dos aceites brutos extraídos en el laboratorio con éter de petróleo (PE 30°-60°C) de orujos procedentes de las provincias de Corrientes y San Juan. Asimismo ha sido considerado un aceite de orujos refinado, obtenido del comercio.

2° - Las principales características físico-químicas de los aceites considerados caen dentro de los límites correspondientes a aceites de oliva de presión. Los tres aceites son más ricos en insaponificables que estos últimos.- Los contenidos en insaponificables aumentan a medida que disminuye el rendimiento de los orujos en aceite. Se pudo probar que a mayor contenido en insaponificables corresponde menor Índice de Iodo del mismo.

3° - Los aceites brutos de extracción obtenidos en el laboratorio tienen elevados valores de ácidos libre, no así el producto refinado procedente del comercio, cuya ácidos libre es inferior a la comúnmente registrada en aceites de oliva de presión (influencia del proceso de neutralización).

4° - Por destilación fraccionada en vacío de los respectivos éteres metílicos de los ácidos "sólidos" y

"Líquidos" de cada aceite se determinaron las correspondientes composiciones químicas de los ácidos totales. Los valores obtenidos, expresados en ácidos % de ácidos totales y en moles % de moles pueden verse en el GRÁFICO 1. Al igual que en aceites de oliva de presión de producción nacional anteriormente estudiados, resultaran ser "componentes mayores" los ácidos: palmítico, oleico y linoleico. Como "componentes menores" se calcularon los ácidos: mirístico, esteárico, palmítico, ácidos no saturados en más de C_{18} (expresados como eicosenoico) y ácidos saturados en más de C_{18} , que figuran como una mezcla de ácidos entre C_{20} y C_{30} .

5° - Se pudo probar que los contenidos en ácidos saturados y no saturados en más de C_{18} aumentan a medida que disminuye el rendimiento de los crujos en aceite. Asimismo los Pesos Moleculares Médicos de los ácidos saturados no son en aceites de crujos una constante, (como sucede en aceites de oliva de presión). Sus valores varían en sentido inverso al rendimiento de los crujos en aceite.

6° - La presencia en aceites de crujo de ácidos saturados de magnitud molecular comprendida entre C_{20} - C_{30} o más, constituye una característica diferencial con aceites de oliva de presión.

No ha sido posible caracterizar componentes ácidos de esta fracción. Los intentos de separación por cristalización de ácidos o jabones sódicos o potásicos no permitie-

con aislar componentes puros. Por recristalizaciones sucesivas en etanol de la mezcla de hidrácidos de los ácidos saturados de alto Peso Molecular pudo aislarse una fracción, cuyo contenido en Nitrógeno indica la presencia de ácidos en C_{28} a C_{30} . A igual resultado se llega por cristalizaciones (en grandes volúmenes de alcohol) de la mezcla de ácidos saturados de alto peso molecular.

7° - Se pudo probar que los ácidos saturados en C_{20} a C_{30} son en parte los responsables del anormal comportamiento de los aceites de cruje frente al ensayo de Bellier modificado. Asimismo estos ácidos modifican los valores que en el método de Jaffe, sirven para identificar aceites de oliva de presión. Los insaponificables de aceites de cruje también tienen influencia sobre los valores que proporcionan los métodos de Bellier modificado y Jaffe.

8° - De los ensayos realizados para determinar la influencia que tienen los ácidos saturados en C_{20} a C_{30} de los aceites de cruje, sobre los ensayos de Bellier modificado y Jaffe, parece desprenderse que estos ácidos son componentes de ceras y no de glicéridos.

Los aceites refinados de cruje de oliva pueden ser detectados por ser más ricos en insaponificables que los aceites de presión por presentar análogas constantes físico-químicas con estos, por ser más pobres en ácidos libres, por carecer de las características "naturales" de sabor y aroma de los aceites de presión y por su distinto comportamiento frente a los ensayos de Bellier modificado y Jaffé.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Martignoni G.A.- "Chimica e tecnologia degli oli, grassi e derivati - Milano (1947).
- (2) Loria - J.of Am.Chem.Oil. Soc., 24-315-(1947).
- (3) Wassak J.J. y Koch E.J.- The Journal of the American oil Chemists' society. 25-335- (1948)
- (4) P. Cattáneo- "Composición química de aceites argentinos"- Conferencia pronunciada el 26 de agosto de 1943 en el Ite.Tecnológico,Secretaría de Industria y Comercio,Ba.As.
- (5) Dorta- Olii minerali, grassi e saponi, colore e vernici 18 - 67- (1938).
- (6) Malcorra- J.of Am.Chem.Oil.Soc., 25- 22- (1948).
- (7) Fitchell- J.Ind. Eng.Chem., 13- 806- (1921).
- (8) Leppacher- J.Soc. Chem.,Ind., 56- 1997- (1937).
- (9) Cattáneo- Grigante- Subiaziki- Reuter- Schmidt- Stambani- Bruner A.- Bruner E.- Faldini- Evatt- Hoshima y Hama
IV Congreso Sudamericano de Química,Santiago de Chile,1948.
- (10) Evatt- Mitschaki- Chem. Umschau Fette, Oele, Wachse März 35- 275- (1928).
- (11) Vicari- Guillet- Chimie & Industrie. N° especial, 24- 396- Marzo (1930).
- (12) Francis- Pierre- J.Am.Chem.Soc. 61- 577- (1939).
- (13) Bollig- Ann. de Chim. Analyt., 4 -(1899).
- (14) Manafeld- Z.Unt. Nahr. Genuss. 17- 57- (1905).
- (15) Adler- " " " " 23- 676- (1912).

- (16) Lorenz.- Z. Unt. Nahr. Genuss., 24- 683 (1912).
(17) Evans.- Analyst., 487- (1912).
(18) Lorenz.- Industria y Quimica., 2- 9- (1917).
(19) Jaffe, E.- Ann. chim. applicata., 18- 368- (1928).
(20) Niemeyer, T. J. y S. J.- Oil and Soap., 22 - 169 -
(1943).
(21) Hilditch.- "The Chemical Constitution of Natural Fats".
London (1948) 2da. Ed.
(22) Ma. Cabe y Thiele.- Ind. Ing. Chem., 17 - 605- (1925).

... ..

Josefina Rodríguez

V. Patacas