

Tesis de Posgrado

Análisis de composición de la semilla de *Ilex paraguayensis* y del aceite extraído de la misma

Rodríguez, María Luisa

1951

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, María Luisa. (1951). Análisis de composición de la semilla de *Ilex paraguayensis* y del aceite extraído de la misma. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0683_Rodriguez.pdf

Cita tipo Chicago:

Rodríguez, María Luisa. "Análisis de composición de la semilla de *Ilex paraguayensis* y del aceite extraído de la misma". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0683_Rodriguez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MARIA LUISA RODRIGUEZ

T.

2

ANALISIS DE COMPOSICION DE LA SEMILLA
DE " ILEX PARAGUAYENSIS Y DEL ACEITE
EXTRAIDO DE LA MISMA

TESIS PARA OPTAR AL TITULO
DE DOCTOR EN QUIMICA

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

DICIEMBRE DE 1951

TEMA: 683

Tesis 683

Al presentar este trabajo de Tesis a la consideración de los Señores Profesores, deseo expresar mi sincero agradecimiento al Doctor Pedro Cattáneo por la valiosa dirección con que me ha honrado y por su constante y acertado asesoramiento que hizo posible la realización de este trabajo.

Asimismo, dejo constancia de mi reconocimiento hacia la Dra. Germaine Karwan, por su consecuente y desinteresada colaboración.

Dejo constancia de mi reconocimiento para con las autoridades de la Dirección Nacional de Química por haber permitido la ejecución de este trabajo en los Laboratorios de esa Repartición.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

La literatura química no registra hasta el presente información alguna referente a la composición química en ácidos grasos de aceites de semilla de Aquifoliaceas. Una de los vegetales pertenecientes a esta familia que ha tenido utilización por el hombre es el "Ilex Paraguayensis" (Yerba Mate); decidimos por lo tanto hacer el estudio de la composición del aceite procedente de la semilla. El presente trabajo es un primer informe sobre ese tema.

- - - - -

PARTE I - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL.-

El objeto de este trabajo ha sido establecer la composición química en ácidos grasos de un aceite de semilla de "Ilex Paraguayensis" (Yerba Mate) obtenido por extracción con éter de petróleo de la semilla procedente de frutos maduros (ver parte experimental).

La resolución de una mezcla de ácidos grasos o de sus ésteres de un mismo alcohol, se logra por lo general sobre la base de determinaciones analíticas como ser índices de saponificación (Peso Molecular Medio), índices de Iodo, de Tiocianógeno, de refracción, etc., procedimientos que tienen sus limitaciones; así por estos caminos solo se pueden resolver mezclas relativamente sencillas tales como la de dos saturados consecutivos, dos no saturados, dos saturados y uno no saturado, dos saturados y dos no saturados de distinto grado de no saturación.

Cualquier mezcla de mayor complejidad que las enunciadas no tiene solución directa. En estos casos es necesario descomponer la mezcla problema en una serie de fracciones más sencillas en composición para permitir su resolución por los métodos analíticos citados.

El procedimiento más difundido es el que se refiere a la destilación de los ésteres metílicos a presión reducida. Las destilaciones se conducen de preferencia en equipos cuyo poder separador sea superior a diez platos teóricos; el operador deberá observar un máximo fraccionamiento con el objeto de no obtener fracciones muy complejas.

Examinando la composición de los ácidos totales de grasas y aceites naturales es necesario previamente a la destilación de ésteres metílicos hacer la separación en los llamados ácidos "sólidos" y "líquidos", denominaciones que con cierta aproximación corresponden a las de saturados y no saturados (primera simplificación de complejidad). Para ello se aprovecha la propiedad de las sales de plomo de los ácidos no saturados de ser solubles en alcohol o éter etílico, a diferencia de los saturados que son insolubles. Esta separación no es neta pues la solubilidad de las sales de plomo de los ácidos saturados en esos solventes disminuye con el peso molecular y solo se anula en C_{18} o superior. Por otra parte las sales de plomo de los ácidos no saturados tienen solubilidades diferentes, así, en los monosilénicos la solubilidad es total en aquellos en menos de C_{18} . Por ese motivo los ácidos oleico, eicosenoico y erúico forman también parte de los ácidos "sólidos". Los ácidos di a polietilénicos pasan en buenas separaciones íntegramente a los ácidos "lí-

quidos". De acuerdo a esto los ácidos "sólidos" y "líquidos" de un gran número de grasas y aceites naturales tendrían la siguiente composición.

ACIDOS "SOLIDOS"		ACIDOS "LIQUIDOS"	
SATURADOS	[Cáprico (C10)] SATURADOS
		Láurico (C12)	
		Mirístico (C14)	
		Palmitico (C16)	
		Estearico (C18)	
		Araquídico (C20)	
		Behénico (C22)	
NO SATURADOS MCNO ETILENICOS	[Oleico (C18)] MICOETILENICOS
		Linoleico (C18)	
		Árdisico (C22)	
		Palmitoleico	
		Oleico	
		Linoleico	
		Árdisico	
		Linoleico	
		Linoléico	
		Polioléicos	

En grasas de leche de mamíferos superiores la presencia de ácidos de C_4 a C_{12} (volátiles por vapor), obliga a la separación de los mismos por arrastre con vapor obteniéndose así los ácidos volátiles y fijos. Por lo general los primeros se estudian tal cual mientras que los fijos se resuelven en "sólidos" y "líquidos". En presencia de altas concentraciones de ácidos trietilénicos conjugados (elacostearico, linéico), deben emplearse métodos particulares de análisis. En los casos de aceites muy ricos en ácidos polietilénicos (aceites de pescado) la mayor complejidad de sus ácidos totales obliga a la separación previa de la fracción polietilénica por el conocido procedimiento de las sales de Li en acetona. En el análisis de composición de materias grasas debe procederse siempre con rapidez y con las precauciones necesarias para evitar fenómenos de oxidación a los que tanto ellas como los ácidos grasos y ésteres metílicos están expuestos.

Estos riesgos son mayores en las operaciones que siguen a la separación del insaponificable, ya que en él están contenidos los llamados inhibidores naturales de la oxidación.

En el presente caso el análisis de composición se hizo a partir de unos 200 g. de aceite que sometido a saponificación (ver parte experimental) se resolvió en Insaponificable y Ácidos Totales. Estos se fraccionaron según Twitchell(1) en los ácidos "sólidos" y "líquidos", los que a su vez se transformaron en sus respectivos esteres metílicos (Rendimiento de esterificación elevado). En operaciones separadas estas dos fracciones de esteres se resolvieron por destilación adecuada en series de fracciones cuyos ulteriores análisis permitieron calcular sus composiciones y con éstas la de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y finalmente las de los ácidos totales y del aceite. El cuadro I resume los valores encontrados que han sido expresados en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles.

	ACIDOS		Moles % moles
	% de Ac. Tot.	% de Aceite	
Mirístico	0,5	0,5	0,61
Palmítico	10,0	9,5	10,90
Estéarico	3,5	3,6	3,70
Araquídico	0,5	0,6	0,50
Palmitoleico	1,5	1,4	1,61
Oleico	34,5	32,8	33,93
Linoleico	49,1	46,6	48,75

CUADRO I - Composición del Aceite de Semilla de Ilex Paraguayensis.

a) Discusión de la composición encontrada.

Los valores de composición calculados señalan como "componentes mayores" los ácidos palmítico, oleico y linoleico (contenidos en proporción del 10% o superior sobre ácidos totales). Los principales componentes, ácidos oleico y linoleico han sido caracterizados, el oleico como ácido 9 - 10 dihidroxiesteárico (P.F. 131-132°C) y el linoleico como 9 - 10 - 12 - 13 tetrabromoesteárico (P.F. 114-115°C). La composición hallada es sencilla e intermedia entre la de los aceites vegetales no secantes y semiseccantes. La ausencia de ácidos trietlénicos (linoléico) asegura que el presente aceite puede considerarse "termoresistente" (poca tendencia a procesos de polimerización térmica). Entre los "componentes menores" se calcularon ácidos mirístico, esteárico, saturados en más de C₁₈ (expresados en araquídico) y ácido palmitoleico (hexadecenoico).

Este último componente que tiene carácter de "mayor" en aceites de pescado, mamíferos marinos y anfibios ha sido reconocido por Hilditch y Jasperon (2) como el ácido 9 - 10 hexadecenoico al cual atribuyen amplia difusión en aceites vegetales en proporción del 1 al 2%.

Esta es la primera información que se registra en la literatura sobre la composición química en ácidos grasos de un aceite de semilla de Aquifoliaceas.

b) Sobre los valores de reconstrucción.

Con el objeto de verificar la corrección de los cálculos de composición, se han calculado los índices de Iodo y de Saponificación de los ácidos totales y del aceite sobre la base de los respectivos valores de composición encontrados. Estos valores figu-

ran en el siguiente cuadro juntamente con los obtenidos por determinación directa.

	Ind. de Sapon.		Ind. de Iodo	
	Determin.	Calculado	Determin.	Calculado
Acidos total.	202,5	201,8	120,7	121,4
Aceite	192,7	191,7	116,7	115,9

c) Composición química de la semilla desgrasada.

La semilla molida, libre de aceite fué analizada siguiendo para ello las técnicas de análisis A.O.A.C.(3). Los valores encontrados expresados en % del producto tal cual y sobre producto seco son los siguientes:

	% Producto tal cual	% Producto seco
Humedad (100-105°)	8,60	-
Cenizas	1,55	1,69
Proteínas (Nx6,25)	7,62	8,34
Fibra cruda	61,87	67,69
Pentosanos	20,18	22,08
Materia grasa	0,18	0,20

Estos valores han sido obtenidos por duplicado.

Este material es rico en pentosanos (tengase presente que el salvado de trigo rinde el 25%(4)(5); el rendimiento en furfural calculado sobre el dato de pentosanos sería de alrededor del 12% para la semilla de Yerba Mate desgrasada.

d) Composición de la semilla entera de "Ilex Paraguayensis".

Sobre la base del rendimiento en aceite por extracción y de la composición encontrada por análisis de la semilla desgrasada se calculó la composición de la semilla entera con los siguientes resultados:

	% Producto tal cual	% Producto seco
Humedad (100-105°C)	7,23	-
Cenizas	1,31	1,41
Proteínas (Nx6,25)	6,41	6,91
Fibra bruta	52,03	56,09
Pentosanos	16,97	18,29
<u>Materia grasa</u>	16,05	17,30

La determinación de humedad practicada sobre semilla entera acusó 7,40% (valor prácticamente coincidente con el calculado).

A.Lendner (6) encontró un contenido acuoso de 7,06%, extracto etéreo 16,18% y cafeína 0,17% asegurando haber confirmado su presencia por ensayos de micro-sublimación.

En nuestro caso y aplicando los métodos corrientes para la determinación de cafeína en café, té y yerba mate se obtuvieron valores de 0,13 y 0,15% sobre semilla desgrasada tal cual y semilla entera respectivamente. Sin embargo los productos finales no son cristalinos, ni dan reacción positiva de la murexida por cuya razón no podemos afirmar que realmente se trate de cafeína. El aceite bruto de extracción tampoco acusó presencia de cafeína en nuestros ensayos.

PARTE II - PARTE EXPERIMENTAL

1°.-Obtención de la semilla.- Se dispuso para efectuar este estudio de una partida de semilla limpia (cosecha 1951) y de frutos maduros. Con el objeto de ver el rendimiento del fruto en semilla se procedió a la separación de ésta a partir de frutos maduros y enteros. Con este fin 770 g. de granos maduros se tratan sobre un tamiz de cobre apropiado y en corriente de agua por suave presión con el objeto de romper las cutículas y eliminar la pulpa por arrastre; finalmente las semillas se separan de las cutículas por suspensión en agua, dejando secar la semilla limpia al aire. Se obtienen 160 g. de semilla (rendimiento 21%).

2°.-Obtención del aceite.- Operando en aparato Soxhlet (capacidad 300 g.) se agotan con eter de petróleo (P.E. 50 - 70°C) 1493 g. de semilla limpia previamente molida. La mayor parte del disolvente se recupera por destilación y las últimas trazas se eliminan por arrastre con vapor de agua. El aceite así tratado se disuelve en eter etílico, lava con agua, seca con SO_4Na_2 anhidro, filtra, recupera el eter por destilación y finalmente se calienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 238 g. de aceite (rendimiento sobre semilla: 15,9%). El aceite obtenido es de un color amarillo verdoso claro, totalmente líquido a 15°C y de aroma agradable.

3°.-Características físico-químicas.- El Cuadro II resume algunas características físico-químicas del aceite determi-

nadas antes de proceder a los análisis de composición.

CUADRO II - CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS

Peso específico a 25 con respecto a 4°C	0,9152
Indice de refracción a 20°C(Abbe)	1,4732
Indice de refracción a 25°C	1,4720
Indice de Saponificación(A.O.A.C.)	192,7
Indice de Iodo(Hanus)	116,7
Indice de Peróxidos(milimoles O ₂ /Kg)(7)	60,4
Número de Ácidos(mg.HOK/g.)	4,4
Indice de Acetilo(A.O.A.C.)	8,0
Reacción bromada de Halphen(ácidos triterpénicos)	Negativa
Reacción de Bellier(aceites de semilla)	Grisácea
Reacción de Kreiss directa(rancidez oxidativa)	Negativa

4°.-Saponificación - Ácidos Totales - Insaponificable.-Según Hilditch(8), 200,2 g. de aceite se saponifican por reflujo durante cuatro horas con 68 g. de HOK en un litro de etanol de 96°. Por destilación en corriente de Nitrógeno se recupera medio litro de etanol; la solución alcohólica de jabones se diluye con 1,7 litros de agua extrayendo entonces el Insaponificable con eter etílico(cinco extracciones con 700 ml de eter por vez). Los extractos etéreos reunidos se concentran por destilación hasta aproximadamente medio litro, se lava con agua por dos veces y luego con solución de HOK al 10% (eliminación de jabones). Se sigue lavando con agua hasta reacción neutra al tornasol, seca con SO₄Na₂ anhidro, filtra, recupera el eter por destilación y calienta a 100°C en va-

ofo parcial hasta constancia de peso. Se obtiene 1,099 g de insaponificable.

La solución hidroalcohólica de jabones, libre de insaponificable, reunida con los líquidos acuosos y alcalinos procedentes de la purificación del insaponificable se acidifican con SO_4H_2 (1:1) hasta reacción ácida a la heliantina; 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). Por secado con SO_4Na_2 anhidro, recuperación del solvente y calentamiento a 100°C en vacío hasta constancia de peso se obtuvieron 192,1 g de ácidos totales. El cuadro siguiente resume los rendimientos y características del insaponificable y Ácidos Totales.

	Rend. %	I.I.	I.S	P.M.M.
Ácidos Totales	95,0	120,7	202,5	277,0
Insaponificable	0,55	106,1(9)	-	-

5°.-Obtención de los Ácidos "Sólidos" y "Líquidos".-Operando de acuerdo al macro-método de Twitchell(1), modificado por Hilditch(10), 186,89 g de ácidos totales se disuelven en 840 ml de etanol de 96°. A esta solución hirviente se añade otra también hirviente de 130 g de acetato neutro de plomo en 840 ml de etanol y 80 ml de acético glacial. Después de 24 horas de reposo a 20°C se separa el insoluble (jabones de plomo de los ácidos "sólidos") que se reprecipitan en un litro de etanol conteniendo 10 ml de acético glacial. Después de 24 horas se separa el insoluble por filtración

lavandolo con 30 ml de alcohol.

De los filtrados alcohólicos reunidos se recupera la mayor parte del alcohol por destilación en corriente de nitrógeno; el residuo se toma por éter etílico, lava con agua (eliminación de etanol y acetato de plomo); seca con SO_4Na_2 filtra, recupera el disolvente por destilación y calienta hasta 100°C en vacío hasta constancia de peso. (La cantidad de ácido acético empleada en la separación asegura que los ácidos "líquidos" en solución quedan en libertad). Se obtienen 163,05 g de ácidos "líquidos".

Los jabones de plomo insolubles se transfieren a un vaso de precipitados, añaden 100 ml de ClH (1:1) y calienta en baño maría, hasta obtención de una capa superior de ácidos fundidos y lípidos que por enfriamiento solidifica en un disco que se separa y disuelve en éter etílico. Todo el instrumental contaminado con jabones de plomo insolubles se trata con ClH (1:1) en caliente y luego con éter etílico (recuperación de ácidos "sólidos"). Las capas ácidas acuosas se extraen también por éter previamente empleado en el lavado del precipitado de Cl_2Pb . Los líquidos etéreos reunidos se lavan con agua hasta reacción neutra al tornasol, recupera el solvente, etc. obteniéndose 23,84 g de ácidos "sólidos". El cuadro siguiente resume los rendimientos y características de estas dos fracciones de ácidos.

	Rendimiento		I. I.	I. S.	I. M. M.
	% Aceite	% Ao. Tot.			
Sólidos	12,11	12,75	2,4	209,6	267,7
Líquidos	82,89	87,25	136,4	20,4	279,9

6°.-Obtención de los esteres metílicos "sólidos" y "líquidos".-

En operaciones separadas los ácidos "sólidos" y "líquidos" se esterifican por reflujo durante 4 horas con cuatro veces sus pesos de metanol puro conteniendo el 1% en peso de SO_4H_2 concentrado como catalizador. Por destilación se recupera la mayor parte del metanol, disolviendo los residuos en ester etílico. Por lavado de las soluciones etéreas con agua (eliminación de metanol y SO_4H_2), con solución de CO_3K_2 al 0,5% (eliminación de ácidos no esterificados), recuperación del solvente y secado en vacío a 100°C se obtienen los esteres "sólidos" y "líquidos" con los rendimientos y características que se indican a continuación:

	Acidos en esterific. g.	Esteres obtenidos g.	Rend. %	I.I	I.S.	F.M./M.
Sólidos	22,24	22,60	96,6	2,3	200,8	279,4
Líquidos	91,60	94,20	97,7	132,3	191,6	292,7

7°.-Destilación de los esteres "sólidos" y "líquidos".- En operaciones separadas los esteres "sólidos" y "líquidos" se destilan en vacío de aproximadamente 0,5 mm empleando un equipo fraccionador según Longenecker (11) cuyo material de relleno son espirales de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro. La eficacia de este equipo es de 12 platos teóricos medida por el método gráfico de McCabe y Thiele (12) (con mezcla benzol - tetracloruro de carbono). Ambas destilaciones producen series de fracciones y residuos de destilación (obtenidos al final de cada operación por lavado etéreo

de todas las partes interiores del equipo fraccionador). Sobre cada fracción se determinan los pesos, índices de Iodo, índices de Saponificación calculando con estos últimos los correspondientes Pesos Moleculares Medios. A los fines de los cálculos de composición los índices de Saponificación y Pesos Moleculares Medios de ambos residuos de destilación se corrigen por la presencia de Insaponificable. (La extracción de todo el insaponificable en la operación 4ª. es imposible, se extrae alrededor del 90%. El insaponificable restante se acumula principalmente en el residuo de la destilación de los esteres "líquidos").

Los cuadros III y IV resumen las marchas de estas destilaciones, pesos, índices y composición de cada fracción de destilado, figurando al pie de los mismos las composiciones de los esteres y ácidos "sólidos" y "líquidos".

Haciendo un paréntesis en esta descripción de la Parte Experimental, se incluyen en las páginas siguientes los cuadros III y IV arriba mencionados.

CUADRO III - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES "SOLIDOS"

Temperaturas

Frac. Peso	Temperaturas			I.L.	I.S.	P.M.M.	Oleato de metilo	Esteres Saturados				In por	
	Baño	Mitad	Cabeza					C14	C16	C18	C20		
N°	(g.)												
1	2,17	220-220	174-176	120-132	0,24	207,6	270,2	0,12	2,14	-	-	-	-
2	2,90	220-221	176-178	132-132	0,00	207,6	270,2	0,01	2,88	-	-	-	-
3	3,06	221-230	178-187	132-134	0,12	207,4	270,4	-	3,05	-	-	-	-
4	3,70	230-233	187-203	134-136	0,92	206,4	271,8	0,04	3,51	0,15	-	-	-
5	1,97	233-238	203-212	136-144	7,13	197,7	233,8	0,16	0,97	0,84	-	-	-
6	2,62	238-252	212-214	144-147	5,94	189,1	236,7	0,18	0,15	2,29	-	-	-
Residuo	3,94	-	-	-	5,12	181,3	209,5	0,23	-	2,73	0,91	0,91	0,00
Total	20,35								12,70	6,01	0,91	0,91	0,00
Esteres % de Esteres "Sólidos"									62,62	29,63	4,49	-	-
Acidos % de Acidos "Sólidos"									62,51	29,72	4,61	-	-
Acidos % de Acidos Totales									7,97	3,79	0,58	-	-

Indice de Saponificación del Residuo, corregido por insaponificable 184,2

Peso Molecular Medio del Residuo, corregido por insaponificable 304,5

CUADRO IV - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES " LIQUIDOS "

Fraco. No	Peso (g.)	Temperaturas			I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres			Insoluble	
		Baño	Mitad	Cabeza				Saturados				Esteres no saturados
								C14	C15	C16		
1	1,94	215-224	182-187	100-150	83,9	213,2	263,1	0,39	0,45	1,10	-	-
2	2,82	224-224	187-195	130-150	123,3	193,5	289,9	-	0,47	0,08	0,59	1,68
3	7,49	224-226	195-195	150-150	134,7	191,9	292,4	-	0,76	-	1,76	4,97
4	12,56	226-231	195-205	150-151	136,9	191,4	293,1	-	-	-	5,15	7,41
5	13,27	231-233	205-205	151-152	138,0	190,9	293,8	-	-	-	5,28	7,99
6	11,93	233-240	205-214	152-152	137,7	191,1	293,6	-	-	-	4,78	7,15
7	9,95	240-250	214-234	152-152	136,9	190,6	294,3	-	-	-	4,08	5,87
8	5,66	250-255	234-250	152-	136,2	190,6	294,4	-	-	-	2,37	3,29
Residuo	4,60	-	-	-	106,0	169,0	332,0	-	-	-	3,19	0,89
Total	70,22							0,39	1,68	1,18	27,20	39,25
Esteres % Esteres "Líquidos"								0,55	2,41	1,69	39,03	56,32
Acidos % Acidos "Líquidos"								0,55	2,41	1,68	39,03	56,33
Acidos % Acidos Totales								0,48	2,08	1,47	34,07	49,15

Indice de Saponificación de ésteres del Residuo, corregido por insaponificable 190,6; P.M.M. 294
 Indice de Iodo de ésteres del Residuo, corregido por insaponificable 104,6
 Indice de Iodo del insaponificable en Residuo (cafe.) 116,9

8°.-Detalles de los cálculos de composición de las fracciones de destilación "sólidas".

a) Parte no saturada: en todas las fracciones la no saturación se calcula como oleato de metilo(x), según

$$85,7 x = w I_w$$

donde 85,7 es el Índice de Iodo del oleato de metilo y w e I_w , los pesos e índices de Iodo de las fracciones

b) Parte saturada: los esteres saturados(y) se calculan según (w-x). Los Índices de Saponificación y Pesos Moleculares Medios de los esteres saturados S_x y M_x se calculan según:

$$w S_w = 189,2 x + y S_y$$

El cuadro siguiente resume los valores de x, y, S_x y M_x

Fración N°	x	y = w-x	S_y	M_y
1			207,6	270,2
2	0,01	8,11	207,6	270,2
3			207,4	270,4
4	0,04	3,66	206,6	271,5
5	0,16	1,81	198,4	282,7
6	0,18	2,44	189,1	296,7
Residuo	0,23	3,64	183,9	305,1

En el caso del residuo el Índice de Saponificación determinado es 181,3 (F.M.M. 309,5). Como es probable la presencia de pequeñas cantidades de insaponificable y operando sobre el líquido resultante de la titulación de este Índice de Sapo-

nificación se separa por extracción etérea previa dilución con 80 ml de agua y alcalinización con potasa concentrada el insaponificable, recuperando luego los ácidos del residuo libre de insaponificable. Sobre estos se determina el Índice de Saponificación 198,2 (P.M.M. 290,4) con cuyos valores se establece para los ésteres metílicos reales del residuo: Índice de Saponificación 184,2 Peso Molecular Medio 304,5. El contenido real (p) en ésteres del residuo se deduce de:

$$\frac{309,5}{3,94} = \frac{304,5}{p} \quad p = 3,87$$

$$\text{Insaponificable} = 3,94 - 3,87 = 0,07$$

Con estos valores se calculan los valores de K_x , S_y y M_y que figuran en el cuadro anterior.

Los valores de y se reparten entre dos ésteres saturados S_x y p cuyos Índices de Saponificación S_x y S_p comprendan a S_y , resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + p = y \\ x S_x + p S_p = y S_y \end{cases}$$

9°.- Determinación de los cálculos de composición de las fracciones de destilación "líquidas".

Fración 1: Según Longenecker (13) cuando se emplean columnas apropiadas en las fracciones de destilación los pesos Moleculares de los ésteres saturados y no saturados son aproximadamente iguales. En esta fracción corresponde calcular ésteres saturados y no saturados en C_{14} y C_{16} . Sin introducir un error apreciable la parte no saturada (x) se expresa en palmitoleato de metilo según:

$$94,6 x = w I_w$$

El resto del cálculo de composición es idéntico al de cualquiera de las fracciones "sólidas".

Fracción 3: se resuelve en palmitato(x), oleato(y) y linoleato (z) de metilo según el sistema:

$$\begin{cases} x + y + z = 7,49 \\ 207,4x + 189,2y + 190,5z = 7,49 \cdot 191,9 \\ 85,7y + 172,5z = 7,49 \cdot 134,7 \end{cases}$$

Fracción 2: Según Hilditch(15) en fracciones líquidas de este tipo con Peso Molecular Medio inferior a 290 corresponde calcular palmitato de metilo(x), palmitoleato de metilo(y) y una mezcla(z) de oleato y linoleato de metilo considerada de la misma composición que la calculada en la fracción siguiente ($I_g \quad 149,8; S_g \quad 190,1$) que corresponden a 26,15% de oleato y 73,85% de linoleato de metilo. El sistema es:

$$\begin{cases} x + y + z = 2,82 \\ 94,6y + 149,8z = 2,82 \cdot 123,3 \\ 207,4x + 209,0y + 190,1z = 2,82 \cdot 193,5 \end{cases}$$

El valor encontrado para g se reparte en oleato y linoleato de metilo teniendo en cuenta la relación de composición señalada.

Fracciones 4, 5, 6, 7 y 8: Están principalmente formadas por oleato y linoleato de metilo pero sus Pesos Moleculares Medios (ligeramente bajos) indicarían la presencia de pequeñas cantidades de palmitato de metilo. La resolución de sistemas ternarios que comprendan a estos tres ácidos no da soluciones reales.

Hilditch(16) explica estos hechos diciendo que en fracciones muy ricas en linoleato los Pesos Moleculares Medios resultan bajos y probablemente debido a la presencia de linoleato autoxidado. Esto determinaría un mayor consumo de álcali en la saponificación obteniéndose así valores altos del Índice de Saponificación y bajos de Peso Molecular Medio. Sin introducir errores significativos aconseja calcular la composición de estas fracciones en oleato(x) y linoleato(y) de metilo según:

$$\begin{cases} x + y = w \\ I_x x + I_y y = I_w w \end{cases}$$

Residuo: Para resolverlo y operando como en el caso del residuo "sólido" se aíslan los ácidos libres de materia insaponificable sobre los que se determinan Índice de Saponificación e Índice de Iodo(I.I. 109,6; I.S. 200,1; F.M.M. 280,3) con estos valores se calculan los correspondientes a los ésteres reales del residuo(I.I. 104,6; I.S. 190,6; F.M.M. 294,4). La cantidad de ésteres presentes en el residuo es:

$$\frac{352}{4,6} = \frac{294,4}{p} \quad p = 4,08$$

$$\text{Insaponificables } 4,60 - 4,08 = 0,52$$

El valor p se reparte en oleato y linoleato de metilo pues el Peso Molecular Medio(294,4) encontrado no indica la presencia de ésteres no saturados en más de C₁₈.

Con los valores de composición finales encontrados para los ácidos "sólidos" y "líquidos" se calculan las composiciones finales de los ácidos totales y del aceite que fueron

mencionadas en el CUADRO I.

10°.-Reconocimiento del ácido linoléico.-El aceite produce reacción bromada de Halphen negativa (ausencia de glicéridos conteniendo ácidos trietilénicos). Como confirmación se vuelve a investigar ácido linoléico en la fracción de ácidos "líquidos". Con este fin aproximadamente un gramo de ácidos "líquidos" se disuelve en 30 ml de éter etílico anhidro; se enfría a 0°C y se añade bromo hasta ligero exceso. Después de tres horas a 0°C no se observa precipitado alguno (ausencia de ácido linoléico); se transfiere la solución etérea a una ampolla de decantación donde se elimina el exceso de bromo por agitación con solución de SO_2NH_4 . De la capa etérea decolorada, luego de lavada con agua se elimina el éter etílico a baño maría, tomando el residuo por 30 ml de éter de petróleo hirviente. Por enfriamiento a 0°C se obtiene un producto cristalino que separado por filtración y lavado con éter de petróleo funde a 114-115°C y que mezclado con ácido 9 - 10 - 12 - 13 tetrabromosteárico de P.F. 115°C, funde sin depresión.

11°.-Reconocimiento del ácido oléico.-Aproximadamente 10 g de los ácidos procedentes de las fracciones 5 y 6 "líquidas" se disuelven en 95 ml de acetona anhidra, se añaden 2,7 ml de solución de hidróxido de amonio (d/15° - 0,910) y una solución conteniendo 1,6 g de cloruro de litio seco en 4,4 ml de agua. Se agita durante 30 minutos y enfría en hielo; el insoluble se aísla por filtración, descompone por ClH y separa los ácidos liberados por extracción etérea. Los ácidos aislados

ausan índice de Iodo 120, siendo evidente la presencia de ácido linoléico. Para eliminarlo, aproximadamente 0,8 g de los ácidos liberados se añaden de 7,5 ml de etanol puro y estando esta solución en ebullición se adiciona de otra también hirviente formada por un gramo de acetato neutro de plomo en 7,5 ml de etanol. Se enfría a 5°C y el insoluble separado por filtración se recristaliza de 8 ml de etanol a 0°C. El insoluble se descompone por ClH , extrayendo los ácidos con éter etílico, obteniéndose 0,15 g. Sobre este producto y aplicando la técnica de Lapworth y Mottram(14) se efectúa la oxidación en medio alcalino con permanganato de potasio a baja temperatura. Para ello se disuelve en 15 ml de agua, adicionando 1,5 ml de solución de HOK al 10%; se añaden 120 ml de agua y enfría a unos 5°C, agregando entonces 12 ml de solución de permanganato de potasio al 1%. Después de 5 minutos se destruye el exceso con sulfito ácido de sodio y ClH ; los ácidos precipitados se separan por filtración, lavan con agua, secan en desecador de vacío, agotan por éter de petróleo y recristalizan de alcohol. Se obtienen cristales incoloros que funden a 130-132°C. Un punto de fusión mezcla con ácido 9-10 dihidroxiestéarico de P.F. 131-132°C, no produce depresión.

- - - - -

CONCLUSIONES

1°.-La semilla procedente de frutos maduros de "Ilex Paraguayensis" (Yerba Mate), rinde por extracción con éter de petróleo alrededor del 16% de aceite. Los frutos maduros contienen 21% de semilla.

2°.-El aceite obtenido sometido a arrastre con vapor de agua a presión normal se presenta como un líquido límpido a 15°C. Se han determinado sus principales características físico-químicas (aceite semi-secante, I.I.=116,7; I.S.=192,7).

3°.-Por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" del aceite, se determinó la composición de sus ácidos totales con los siguientes resultados:

	Acidos % de Ac.Tot.	Moles % moles
Mirístico	0,8	0,61
Palmítico	10,0	10,90
Estéarico	3,8	3,70
Araquídico	0,6	0,50
Palmitoleico	1,5	1,61
Oleico	34,5	33,93
Linoleico	49,1	48,75

Del examen de esta composición se desprende que los componentes "mayores" son los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

Del examen de esta composición se desprende que los componentes "mayores" son los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

4°.-Como componentes "menores" se calcularon los ácidos mirístico, esteárico, palmitoleico y ácidos saturados en más de C_{18} expresados como araquídico. Han sido reconocidos el ácido oleico como 9-10 dihidroxiesteárico y el linoleico como 9-10-12-13 tetrabromoesteárico.

5°.-Se presentan análisis de composición de semilla desgrasada y de semilla entera. La semilla desgrasada es rica en pentosanos (20,2%), equivalentes a un 12% de furfural.

María Luisa Rodríguez

[Signature]

BIBLIOGRAFIA

- (1) Twitchell - J.Ind.Eng.Chem. 13 - 806 - (1921)
- (2) Hilditch, Jarrerson - J.Soc.Chem.Ind. 58 - 1877 - (1939)
- (3) Methods of Analysis - A.O.A.C. - 6a. Edición (1945)
- (4) Bailey - Constituents of wheat and wheat products, pag.176
(1944)
- (5) Bailey - The Chemistry of wheat flour - pag.135 - (1925)
- (6) Lendner - Schweiz.Apoth.Ztg. - 56 - 565 - (1918); C.A. 13 - 770
- (7) Hiemenschneider, Türer, Speck - Oil and Soap - 20 - 169 - (1943)
- (8) Hilditch T.I. - The chemical constitution of natural fats -
pag. 465 (1947)
- (9) Rosenmund, Kuhnenn - Z.Nahr.u.Genussm. 46 - 154 - (1923)
- (10) Hilditch T.I. - Obra citada en (8) - pag. 468.
- (11) Longenecker - J.Soc.Chem.Ind. 56 - 1997 - (1937)
- (12) Mc Cabe, Thiele - Ind.Eng.Chem. 17 - 608 - (1925)
- (13) Longenecker - Oil and Soap - 17 - 53 - (1940)
- (14) Lapworth, Mottram - J.Chem.Soc. 127 - 1629 - (1925)
- (15) y (16) Obra citada en (8), pág. 507