

Tesis de Posgrado

Composición de un aceite de maní elaborado con fruto de la variedad roja, cosechado en Pampayasta Norte, Provincia de Córdoba

Figoli, Matilde D.

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Figoli, Matilde D.. (1952). Composición de un aceite de maní elaborado con fruto de la variedad roja, cosechado en Pampayasta Norte, Provincia de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0729_Figoli.pdf

Cita tipo Chicago:

Figoli, Matilde D.. "Composición de un aceite de maní elaborado con fruto de la variedad roja, cosechado en Pampayasta Norte, Provincia de Córdoba". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0729_Figoli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

COMPOSICION DE UN ACEITE DE MANI ELABORADO CON FRUTO
DE LA VARIEDAD ROJA, COSECHADO EN PAMPAYASTA NORTE
(PROVINCIA DE CORDOBA)

Tesis 728

Tesis presentada por
MATILDE D. FIGOLI
para optar al título de Doctora en Química

- Buenos Aires 1952 -

Buenos Aires 1952

Matilde Fígoli: "Composición de un aceite de maní elaborado con fruto de la variedad roja cosechado en Pampayasta Norte (Provincia de Córdoba)

- S U M A R I O -

Esta es una nueva contribución al estudio de composición química en ácidos grasos y características físico-químicas de aceites de maní de producción nacional.

Se ha encarado el estudio de un aceite obtenido en laboratorio, por extracción con éter de petróleo de semilla de maní (variedad comercial "roja") cosechada en Pampayasta Norte, Dto. Tercero Arriba, Prov. de Córdoba. Los valores de las características físico-químicas y de composición en ácidos grasos son acordes con los correspondientes a otros aceites de la Prov. de Córdoba, estudiados con anterioridad.

Preséntase una discusión de los valores de "Temperatura de Enturbiamiento" (Bellier modificado) en relación a distintas técnicas operativas y a los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄.

Se incluye también una puesta al día de los valores de composición en ácidos grasos de aceites de maní de distintas partes del mundo y en especial de la República Argentina.

TESIS: 723

- I - Reseña bibliográfica**
 - II - Discusión de la parte experimental**
 - III - Parte experimental**
 - IV - Conclusiones**
 - V - Bibliografía**
-

Al presentar este trabajo a la consideración de los Señores Profesores, quiero expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo bajo cuya inteligente dirección lo he realizado.

Al mismo tiempo agradezco a la Dra. Germaine K. de Sutton, por su eficiente colaboración.

Me place hacer constar igualmente mi reconocimiento a la Dirección General de la Dirección Nacional de Química, por haber autorizado la realización del presente trabajo en dicha Repartición.

I - SOBRE LA COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE MANI

En la literatura se registran numerosos estudios acerca de la composición química en ácidos grasos de aceites de maní, obtenidos a partir de semillas cosechadas en distintas partes del mundo. Al presente han sido reconocidos como "componentes mayores" de tales aceites, los ácidos oleico y linoléico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales); el ácido palmítico se encuentra por lo general, próximo a este límite y se señalan como "componentes menores" los ácidos mirístico, esteárico, palmitoléico (9-10 eadecanoico) y ácidos saturados en C_{20} a C_{24} , que frecuentemente se los expresa en forma conjunta.

Entre estos últimos ácidos se ha mencionado en forma corriente el ácido araquídico (C_{20}), cuya identificación con el ácido sintético en C_{20} (n-eicosanoico) ha sido objeto de especial atención. Ehrenstein y Stuever (1) observaron que la temperatura de fusión del ácido araquídico separado de aceites de maní era inferior a la del ácido n-eicosanoico sintético, sugiriendo por ello que el primero no era de estructura normal, sino ramificada. Posteriormente Morgan y Holmes (2) examinando el ácido araquídico de aceites de maní con rayos X, encontraron también anomalías de constitución; en cambio los mismos autores y por el mismo procedimiento hallaron que la hidrogenación de los ácidos no saturados en C_{20} , presentes en el aceite de ballena, conducía al ácido n-eicosanoico. Así mismo constataron que éste era el ácido presente en aceites de semilla de vegetales pertenecientes a la familia de las "Sapirédáceos" (3). En 1930 Jantzen y Tiedcke (4) fraccionaron los ésteres metílicos de los ácidos de alto peso molecu-

lar de aceite de maní, empleando una columna de gran eficacia y en alto vacío y lograron separar los ácidos n-eicosanoico (C_{20}), n-docosanoico (C_{22}) y n-tetracosanoico (C_{24}).

Francis, Piper y Malkin (5) repitieron estas experiencias con los mismos resultados, atribuyéndose a la difícil separación de estos ácidos las dificultades ya mencionadas con respecto a la identificación de los ácidos n-eicosanoico y araquídico.

Longenecker (6) fué el primero en señalar la presencia de ácido palmitoleico en aceites de maní, que posteriormente fué identificado con el ácido 9-10 exadecenoico.

Se ha mencionado también por parte de Hilditch y Riley (7) la presencia de 0,3 % de ácido linolénico en un aceite de maní argentino; Hilditch y Shirvastava (8) posteriormente ponen en duda la presencia de pequeñas cantidades de este ácido cuando se lo determina por vía espectrofotométrica, a menos que al propio tiempo se aialen cristales de ácido exabromoesteárico identificable por su punto de fusión y contenido en bromo.

El cuadro I resume los valores de composición en ácidos grasos registrados en la literatura para aceites de maní procedentes de semillas de maní cosechadas en distintas partes del mundo. Los valores de composición han sido obtenidos en la mayoría de los casos por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", previamente separados por el procedimiento de las sales de plomo. En algunos casos (cuando los ácidos saturados se los expresa en forma conjunta) las composiciones han sido halladas mediante los índices de iodo, de tiocianógeno, y por determinación de los ácidos saturados, según la técnica de Bertram ('). En la parte inferior

del cuadro, figuran los índices de todo de los aceites, algunos de los cuales han sido calculados sobre la base de la composición en ácidos y admitiendo un contenido de 94,0 % de ácidos totales en los aceites; figuran también los contenidos en ácidos saturados en forma global. Los aceites han sido ordenados en orden creciente de sus contenidos en ácido linoléico.

(¹) Los análisis más recientes se han logrado por procedimientos de cristalización sistemática de los ácidos totales en distintos solventes.

CUANTO I. - COMPOSICION DE ACIDOS GRASOS DE ACTIVIDADES

DE MAJÍ DE DISTINTAS PARTES DEL V

	Africa (Oeste)	Africa (Oeste)	Africa (Oeste)	India	Africa (Oeste)	Africa (Oeste)	U.S.A.	Africa (Oeste)	U.S.A.	U.S.A.	India	India	India	U.S.A.	U.S.
Mirfetico	-	-	↓	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,4	↓	-
Palmitico	6,0	8,7	↓	7,3	8,8	6,3	8,2	↓	8,3	8,3	8,0	9,4	↓	8,3	8,3
Estearico	3,0	3,1	↓	2,6	4,5	4,9	3,4	↓	3,1	3,1	4,4	3,1	↓	2,0	2,3
Aracudico	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Dodecico	6,5	6,6	↓	5,2	6,1	5,8	8,1	↓	7,1	7,1	6,6	5,7	↓	3,1	3,1
Almocerico	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Palmitoleico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	0,9	-	-	-
Oleico	71,5	64,9	64,0	63,0	65,7	60,3	61,1	60,4	66,0	52,4	54,9	63,0	60	66,0	60
Linoleico	13,0	16,8	13,0	19,0	19,2	20,3	21,3	21,9	22,0	26,0	28,2	28,2	27,0	26,0	27
Iodo Todo del Aceite	82,5	86,1	86,0	86,5	88,2	86,5	84,8	86,2	90,1	93,3	93,6	91,8	93,1	93,3	93
Acidos sat. % Acidos Totales	15,5	18,4	16,0	18,0	15,1	19,4	17,1	17,7	19,0	19,0	19,6	17,9	20,0	19,0	23
Autor	Hillitch-Vidya R- chl	Jasper- sen	VI- sern	VI- sern	Aras- strong- Alton	Crow- Ford- Hill- ditch	Janie- son	Gr1- Fritas- Hillitch- Jones	Hil- egins	Janie- son- Brugh- man- Jesuna	Hil- ditch- Ichapo Ris-Jas person	Hil- ditch- Riley	Lon- ene- eker	Hil- egins	Hil- egins
Bibliografía- Fila	(12)	(13)	(14)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(17)	(20)	(21)	(6)	(19)	(1)

COLLEGE BORN FOR GRADUOS DE ACTIVOS

U.S.A.	Price (Costo)	U.S.A.	U.S.A.
6.3	8.2		8.3
4.9	3.4	15.0	6.3
5.9	6.1		7.1
61.1	60.4	60.0	53.4
21.5	21.9	23.0	24.9
24.8	20.2	20.1	20.1
17.1	17.7	18.0	21.7
Jones	Cril-	Hil-	Jamle-
-son	ridg-	gins	son-
-	hilditch	gins	ough-
-	-Jones		man-
(17)	(18)	(19)	(17)

DE MEXI DE DISTINTAS PAISES DEL MUNDO

India	India	India	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	India (Uste)	India (Uste)	India (Uste)
0.6	0.4										
8.3	8.0	9.4			9.6				9.7	8.7	10.8
3.1	4.4	3.1	20.0	23.0	3.6	18.0	23.0	5.6	5.0		4.2
2.4											
3.1	6.6	5.1			5.9			8.0	8.9		7.6
1.1											
1.7	0.8										
56.0	52.4	54.8	53.0	50.0	54.5	52.0	45.0	40.8	39.2		39.2
26.0	26.2	26.2	27.0	27.0	27.4	30.0	32.0	35.9	37.2		33.2
93.3	93.6	91.8	93.1	90.8	101.3	97.0	94.3	95.6	99.2		99.2
19.0	19.6	17.9	20.0	23.0	18.1	18.0	23.0	23.3	23.6		22.6
Hil-	Hil-	Lon-	Hil-	Hil-	Cruz-	Vi-	Hil-	Crawford-	Crawford		Crawford
ditch	ditch-	gene-	gins	gins	west	vern	gins	hilditch	hilditch		hilditch
ichapo	Riley	ker									
ris-jae											
person											
(20)	(21)	(6)	(19)	(19)	(22)	(14)	(19)	(16)	(16)		(16)

Un examen de los valores de este cuadro muestra que los aceites del oeste de Africa contienen menos ácido linoléico que los de otros orígenes (los valores extremos de contenido en este ácido oscilan entre 13,0 y 38,2 %). Paralelamente a este incremento ocurren disminuciones de los contenidos en ácido oléico, cuyos valores extremos van desde 71,5 a 39,2 %. Aunque se verifican excepciones se nota una tendencia a mayores contenidos en ácidos saturados totales a medida que aumentan los contenidos en ácido linoléico.

Del mismo modo existe una tendencia a mayores contenidos en ácido linoléico a medida que aumentan los índices de Iodo de los aceites. Esta relación directa entre los contenidos en ácido linoléico y en saturados totales ha sido también notada por Hilditch en aceites de oliva (9), y tiende a verificarse en aceites de oliva argentinos (10) y ha sido señalada en aceites de girasol por Barker y Hilditch (11).

El cuadro II resume los valores de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción argentina logrados en el país. Se incluyen también dos análisis de productos argentinos efectuados en el exterior. El cuadro ha sido ordenado del mismo modo que el cuadro I.

CUADRO IX - COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI ARGENTINOS

Variedad comar- cial	Santa Fé (Avellaneda)		Córdoba (Oncativo, Oliva, Las Junturas)		Córdoba (Monte Ralo)		Córdoba (Pampayas- ta Jorte)	
	?	Blanca	?	Blanca	Blanca	Roja	?	Roja
Mirístico	0,7	0,4	0,1	0,3	0,3	0,2		0,6
Palmítico	11,9	11,4	10,2	11,2	11,2	9,5		9,8
Estéarico	3,5	2,8	2,1	1,8	1,8	1,7	17,0	1,6
Araquídico	1,2	1,5	1,5	0,9	0,9	1,3		1,4
Behénico	3,9	7,3	2,6	3,3	3,3	4,2		3,3
Lignocérico	1,5	2,5	2,5	1,8	1,8	1,6		1,8
Palmitoléico	0,7	2,4	1,0	0,6	0,6	0,2		0,2
Oleico	44,0	42,3	44,5	44,7	44,7	44,2	46,0	43,3
Linoleico	32,6	33,4	35,5	36,4	36,4	36,4	37,0	38,0
I. Iodo del Acei- te	95,2	96,4	101,0	101,0	101,0	102,5	103,0	101,3
Acidos Sat. %								
Acid. Totales	22,7	21,9	19,0	19,3	19,3	18,5	17,0	18,5
Autor	Canta- relli	Hilditch y Riley	Pradines	Bonne	Aglero	Vizera	Vigoli	
Bibliografía	(23)	(21)	(24)	(25)	(26)	(14)	Estudio pre- sente	

De su observación surge la principal vinculación entre los índices de iodo de los aceites con los contenidos en ácido oléico y en ácidos saturados. En general, a menores índices de iodo, corresponden leves incrementos en ácido oléico y menores contenidos en ácidos saturados y en ácido linoleico.

Hace excepción el aceite analizado por Hilditch y Riley en lo que se refiere a su contenido en ácido oleico, pero aparentemente el bajo valor registrado estaría vinculado con el contenido demasiado elevado señalado para el ácido palmitoleico.

La diferencia fundamental entre los valores del cuadro II con respecto a los valores del cuadro I se refiere a la relación inversa entre los contenidos en ácido linoleico y saturados, registrados en aceites nacionales. Sin embargo los aceites tabulados en el cuadro II proceden de semilla de una zona limitada del país (Provincias de Córdoba y Santa Fé) por cuya razón antes de emitir juicio alguno se hace necesario estudiar las composiciones de los aceites de semilla de otras regiones del país (Entre Ríos - Corrientes, Misiones y Presidente Perón).

Hilditch y Crawford (16) estudiando las composiciones en glicéridos de aceites de maní a través de procesos de cristalización sistemática han establecido marcadas relaciones entre esos valores y los contenidos en ácido linoleico.

En aceites que contienen el 20 % de ácido linoléico, este ácido entra como componente en alrededor de la mitad de sus moléculas de glicéridos, verificándose en estos casos la presencia de una muy pequeña proporción de dilinoleo-glicéridos.

En aceites con mayores contenidos en ácido linoléico aproximadamente el 90 % de las moléculas de glicéridos contienen ácido linoléico. De ese 90% el 20% está formado por dilinoleo-glicéridos.

De ello deduce que los aceites de maní ricos en ácidos linoléico son más propensos a los procesos de rancidez oxidativa ya que son más ricos en glicéridos que contienen ácido linoléico, que como es sabido son más fácilmente atacados por el oxígeno atmosférico.

II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Este trabajo representa una nueva contribución al estudio de composición en ácidos grasos de aceite de maní argentinos. En 1949 Pradines (24) estudió la composición de un aceite obtenido por presión en caliente (80° C y 300 atm.) de maní de la variedad blanca cosechado en la zona norte de la Prov. de Santa Fé. En 1952 Agüero (26) efectuó un estudio semejante sobre un aceite obtenido en el laboratorio por extracción con éter de petróleo, de maní de la variedad roja, cosechado en Monte Ralo (Dto. Santa María, Prov. de Córdoba). En el mismo año Bonne (25) analizó un aceite obtenido en el laboratorio a partir de maní de la variedad blanca cosechado en Oncativo, Las Junturas y Oliva (Prov. de Córdoba).

En el presente estudio se ha encarado un análisis semejante operando sobre un aceite bruto de extracción de la variedad roja cosechado en Pampayasta Norte, Dto. 3 Arriba, Prov. de Córdoba.

En la parte experimental (ver cuadro IV) se mencionan los valores de las principales características fisicoquímicas del aceite aquí estudiado que están de acuerdo con lo señalado en la norma I.R.A.M. (27) para aceites de maní de producción nacional. El valor del índice de peróxidos(0,9 milimoles O_2 /kilogramo) indica claramente que el aceite no había sufrido proceso apreciable de oxidación hasta el momento de su estudio. No se ha sometido el aceite a procesos de refinación para no introducir cambios significativos de composición en ácidos.

Determinación de la composición química

Según se detalla en el parte experimental y operando aproximadamente sobre 600 gr. de aceite (con el objeto de disponer de canti-

dad suficiente de ácidos "sólidos" para lograr correctos valores de composición de los ácidos en C_{20} , C_{22} y C_{24}) se procedió a su saponificación, separación de la mayor parte del insaponificable, aislamiento de los ácidos totales y fraccionamiento de estos últimos en los ácidos sólidos y ácidos líquidos de acuerdo al macro procedimiento de Twitchell (28).

Estas dos fracciones de ácidos se transforman en sus respectivos ésteres metílicos (observando altos rendimientos de esterificación).

En un equipo de destilación apropiado, los ésteres "sólidos" y "líquidos" se resuelven en series de fracciones cuyas composiciones se encuentran por cálculo en base a sus respectivos pesos, índices de iodo y saponificación.

Con estos valores se calculan las composiciones de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y finalmente los de los ácidos totales y del aceite. El cuadro III resume los valores de composición encontrados, expresados en ácidos % de aceite, % de ácidos totales y en moles % moles.

CUADRO III - COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS

	Acidos % de Aceite	Acidos % de Ac. Totales	Moles % de Moles
Mirístico	0,6	0,6	0,73
Palmitico	9,1	9,3	10,70
Esteérico	1,5	1,6	1,60
Aracídico	1,3	1,4	1,29
Behénico	3,1	3,3	2,70
Lignocérico	1,7	1,8	1,41
Palmitoléico	0,2	0,2	0,25
Oleico	40,4	42,3	43,18
Linoléico	35,4	38,0	38,14

Discusión de los valores de composición hallados

En relación a los valores encontrados por Pradines, Bonne y Agüero, no se han verificado cambios sensibles de composición excepto un valor ligeramente superior del contenido en ácido linoleico y menor en ácidos saturados totales. Con respecto al contenido total en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} se ha observado en este caso un valor similar a los mencionados en esos trabajos.

También en este caso se ha confirmado que el ácido behénico (C_{22}) es el principal componente entre los ácidos de C_{20} a C_{24} y que el ácido lignocérico (C_{24}) está contenido en mayor proporción que el ácido araquídico (C_{20}) en aceites de maní nacionales. De los estudios registrados en la literatura sobre composición de aceite de maní sólo Hilditch, Ichaporla y Jaspersen (20) mencionan valores individuales para estos ácidos, señalando al behénico como principal y al lignocérico como el componente menor de estos ácidos.

Sobre la temperatura de enturbiamiento según los ensayos de Bellier modificado.

El ensayo de enturbiamiento inicialmente propuesto por Bellier (29) y sometido más tarde a numerosas modificaciones, tiene por principal finalidad establecer la pureza de aceites de maní. Ha sido también aplicado para determinar groseramente el contenido en aceite de maní de aceites que no comprendan el de otra leguminosa, aunque este último empleo es de dudosa utilidad.

El ensayo en sí consiste en saponificar aproximadamente 1 g. de aceite con solución alcohólica de hidróxido de potasio, diluir la solución de jabones con alcohol de 70° (en condiciones establecidas) y

acidificar el medio.

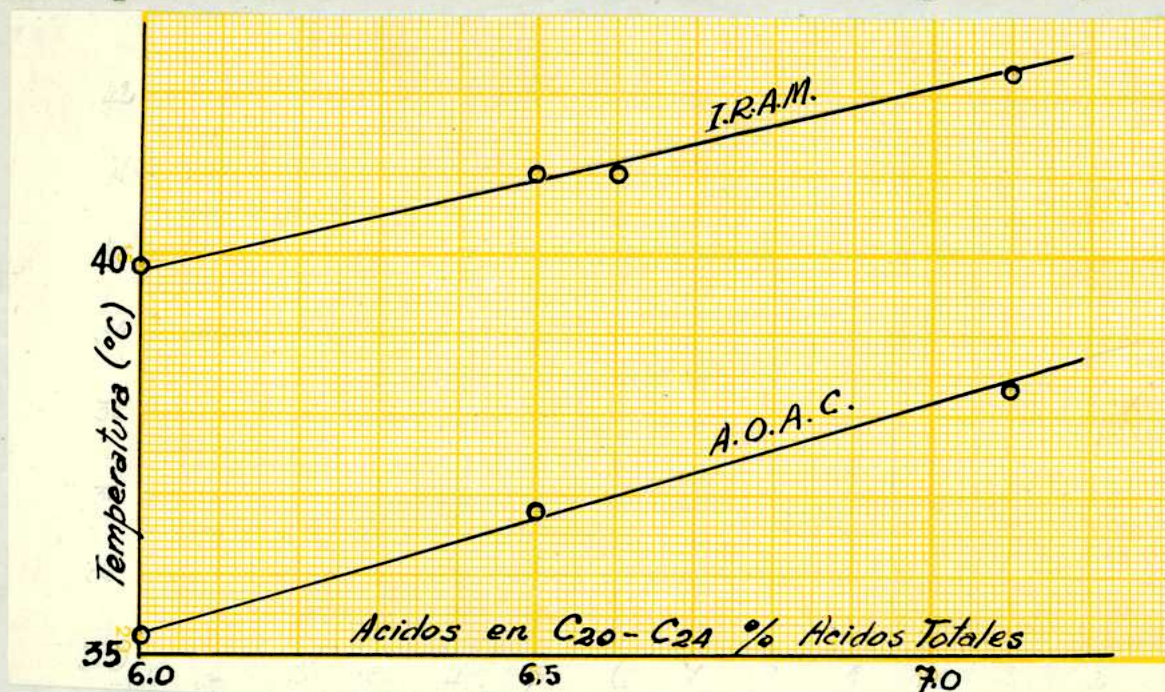
Las técnicas más difundidas difieren fundamentalmente en la forma de llevar a cabo esta acidificación y así el método A.O.A.C. (30) emplea ácido clorhídrico, mientras que otro grupo de técnicas hace uso del ácido acético, como en el caso de la norma I.R.A.M (31). Agüero (26) experimentó ambas técnicas sobre un mismo aceite de maní cuya composición en ácidos había determinado y encontró temperaturas de enturbiamiento superiores (4° C más alta) en el caso de la técnica I.R.A.M (medio acético). También estableció que el pH reinante en el medio acético era de 6,4, mientras que en el caso de acidificación clorhídrica era de 2,3, Tratando de explicar en base a estas comprobaciones la mayor temperatura de enturbiamiento registrada en el caso I.R.A.M, supone que a pH 6,4 debe precipitar jabones ácidos, mientras que a pH 2,3 precipitan ácidos; la menor solubilidad en alcohol de 70% de los jabones ácidos, determinaría su prematura precipitación a mayor temperatura. En el presente caso y practicando ambas técnicas, hemos llegado a idénticas conclusiones.

El cuadro siguiente resume los contenidos en ácidos saturados totales, en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ y los valores de las temperaturas de enturbiamiento según las técnicas I.R.A.M y A.O.A.C.

	Acidos saturados % de Acidos totales	Acidos saturados en C ₂₀ a C ₂₄ % ácidos totales	Temperaturas de enturbiamiento	
			I.R.A.M	A.O.A.C
Pradinos (24)	19,0	6,6	41,0	-
Agüero (26)	18,5	7,1	42,3	38,3
Bonne (25)	19,3	6,0	39,8	35,2
Estudio presente	18,5	6,5	41,0	36,8

Es visible que los valores de enturbiamiento según ambas técnicas son función de los contenidos totales en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ y no del contenido total en ácidos saturados.

Las diferencias de temperatura de enturbiamiento según ambas técnicas oscilan según los casos entre 4^o,0 y 4^o,6 C. Las conclusiones anteriores pueden verse fácilmente observando el siguiente gráfico.



Sobre los valores de reconstrucción

Sobre la base de los valores de composición hallados para los ácidos totales y para el aceite, se han calculado los índices de iodo y saponificación de estos últimos, obteniéndose valores muy concordantes con los registrados por determinación directa, como se ve a continuación.

	Indices de saponificación		Indices de Iodo	
	Determ.	Calcul.	Determ.	Calcul.
Acidos	200,0	199,2	107,0	107,9
Aceite	185,5	185,9	101,3	101,1

III - PARTE EXPERIMENTAL

1) Obtención del aceite

1.815 gr. de semilla, incluyendo la película se muelen finamente y agotan en macroextractor continuo, con éter de petróleo de P.E. 30° - 70° C. La mayor parte del solvente se recupera por destilación y los últimos restos se eliminan por arrastre con vapor de agua. El aceite bruto se toma por éter etílico (aproximadamente: 1 l.), se lava con agua en ampolla de decantación y se seca con sulfato anhídrido de sodio. Después de filtrar, se recupera el éter por destilación y se calienta hasta constancia de peso en estufa de vacío a 100° C. Se obtienen 749 gr. de aceite (41,2 %).

2) Características fisicoquímicas

En el Cuadro IV figuran las principales características fisicoquímicas del aceite en estudio, determinadas antes de proceder al estudio de composición en ácidos.

Peso específico a 25/4° C.	0,9090
Índice de refracción a 25° C.	1,4705
Viscosidad a 25° C (Saybolt Universal)	288
Índice de saponificación (A.O.A.C.)	185,5
Índice de Iodo (Hanus)	101,3
Número de acidez (mg OH.K/g)	0,9
Número de peróxidos, Wheeler () milimoles O ₂ /Kg)	0,9
Reacción de Kreis	negativa
Reacción de Bellier (aceites de semilla)	positiva

Ensayo de Bellier modificado (A.O.A.C.) (30) 36,8° C

Ensayo de Bellier modificado (I.R.A.M.) (31) 41,0° C

CUADRO IV - CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS

3) Saponificación - Insaponificable - Acidos Totales

Según Hilditch (32) 586,8 gr. de aceite se saponifican con 205 gr. de hidróxido de potasio en 3 l de etanol de 96°, por reflujo durante 4 h. Por destilación se recupera 1,5 l. de alcohol y la solución de jabones se diluye con 3 l. de agua. Operando en ampollas de decantación se extrae el insaponificable, mediante 7 extracciones con éter etílico, empleando 1 lit. de disolvente por extracción. De los extractos etéreos reunidos se recupera la mayor parte del éter por destilación; el extracto concentrado se lava a fondo con agua, en ampolla de decantación (eliminación de jabones, álcali y alcohol), luego con solución al 10% de hidróxido de potasio en agua (eliminación de jabones ácidos) y finalmente con agua hasta obtención de líquidos acuosos neutros al tornasol. Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío a 100° C hasta constancia de peso, se obtiene 2,912 g. de insaponificable.

La solución hidroalcohólica de jabones libre de la mayor parte del insaponificable, reunida con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del insaponificable, se trata con ácido sulfúrico (1:1) hasta reacción ácida a la heliantina; los ácidos liberados se extraen por éter etílico y los extractos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos acuosos.

Por recuperación del solvente, y calentamiento a 100° C. en vacío hasta constancia de peso se obtienen 557,1 gr. de ácidos totales. El siguiente cuadro resume las características químicas del insaponifi-

cable y ácidos totales.

	% de Aceite	I.I.	I.S.	P.M.M.
Insaponificable	0,50	98.0(33)	-	-
Acidos totales	93,3	107,0	200,0	280,3

I.I (Indice de Iodo); I.S (Indice de saponificación);
P.M.M. (peso molecular medio).

4) Obtención de los ácidos "sólidos" y "líquidos".

Según la técnica de Twitchell, (28), modificada por Hilditch (34) 557,0 g. de ácidos totales, se disuelven en 3 l de etanol de 96° y 45 ml. de ácido acético glacial, llevando a ebullición. A esta solución se añade otra, también hirviendo de 390 g. de acetato neutro de plomo en 2,7 l. de etanol y 40 ml. de acético glacial. Después de 24 h. de reposo a 20° C el insoluble (jabones de plomo de los ácidos "sólidos") se recristaliza en 4,8 l. de etanol y 68 ml. de acético glacial. Luego de 24 h. de reposo a temperatura ambiente, el insoluble se separa por filtración y se lava con pequeñas porciones de alcohol. De los líquidos alcohólicos reunidos se recupera el alcohol por destilación en corriente de nitrógeno; el residuo acidificado fuertemente con ácido acético, se toma por éter y se lava a fondo con agua hasta reacción neutra de los líquidos acuosos, al tornasol (eliminación de alcohol, acetato de plomo y ácido acético). Por recuperación del solvente y calentamiento en vacío a 100° C hasta constancia de peso, se obtienen 466,8 g. de ácidos "líquidos".

El precipitado de jabones insolubles en alcohol transferido

a un vaso de precipitación, se trata con 150 ml. de ácido clorhídrico (1:1) y se calienta a baño maría hasta obtención de una capa sobrenadante de ácidos "líquidos".

Después de enfriar, la capa solidificada de ácidos se disuelve en éter. El líquido acuoso procedente de esta operación, el precipitado de cloruro de plomo y todos los implementos contaminados con ácidos sólidos se lavan con éter (recuperación cuantitativa de ácidos).

Los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua, y el extracto etéreo se trata del mismo modo que el indicado en el caso de los ácidos líquidos. Se obtienen 90,2 g. de ácidos "sólidos". El cuadro siguiente resume los rendimientos y características de estas dos fracciones de ácidos:

	% de Ácidos Totales	% de Aceite	I.I.	I.S.	P.M.M.
Sólidos	16,2		5,2	192,4	291,5
Líquidos	83,8		124,6	200,2	280,2

8) Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Según Hilditch (25) los ácidos "sólidos" y "líquidos" se esterifican por ebullición a reflujo durante 4 h. con cuatro veces su peso de metanol puro adicionado del 2% en peso de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Después de recuperar el metanol por destilación, los ésteres brutos se toman por éter etílico y lavan a fondo con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico). Se continúa lavando con solución acuosa de carbonato de potasio al 0,5% (eliminación de ácidos grasos no esterificados); los ésteres brutos aislados luego de recuperar el éter por destilación, se calientan en vacío a 100° C hasta constancia de peso.

A continuación se mencionan los rendimientos de esterificación observados y las características químicas de los ésteres "sólidos" y "líquidos".

	Acidos en Esterificación (g)	Esteres obtenidos (g)	Rendim. de esterificación %	I.I.	I.S.	F.N.S.
"Sólidos"	87,4	89,2	97,4	4,7	183,6	305,5
"Líquidos"	102,4	106,0	98,6	119,6	190,5	294,5

6) Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Separadamente los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" se resuelven en series de fracciones de menor complejidad por destilación fraccionada en vacío (0,5 mm), efectuadas en un equipo contruido sobre un esquema de Longenecker (6), cuya columna posee un sistema de calentamiento eléctrico regulable y está rellena con hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm. de diámetro. La eficacia de este equipo, medida por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (36) con bencol-tetracloruro de carbono, es de 12 platos teóricos. En ambas destilaciones, se computa como residuo el conjunto de materiales aislados por lavado etéreo de la columna, balón y equipo separador de fracciones, una vez finalizadas las destilaciones.

La composición de cada fracción de destilación se encuentra, teniendo en cuenta su peso y sus índices de iodo y saponificación (ver más adelante).

Los cuadros V, VI, VII y VIII resumen las marchas de estas destilaciones, los índices de iodo, saponificación, peso molecular medio y peso de cada fracción; las composiciones particulares de cada fracción de destilación y las correspondientes a los ésteres y a los ácidos

"sólidos" y "líquidos".

7) Detalles de los cálculos de composición de las fracciones de destilación sólida.

Teniendo en cuenta que la no consideración de pequeñas cantidades de ésteres no saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} no afecta los valores de composición significativamente, como ha sido probado por Agüero (26), sólo se considera como componente no saturado en todas las fracciones "sólidas" el oleato de metilo. La cantidad (x) de oleato presente en cada fracción se calcula según:

$$85,7 x = w. Iw$$

donde 85,7 e Iw son los índices de iodo del oleato de metilo y de cada fracción respectivamente, siendo w el peso de cada fracción. Los contenidos en ésteres saturados (y) de cada fracción están dados por las diferencias $w - x$; los índices de saponificación (S y) de los ésteres saturados de cada fracción se deducen de la expresión

$$w. Sw = 189,2 x + y. Sy$$

donde Sw y 189,2 son los índices de saponificación de cada fracción y del oleato de metilo, respectivamente. A continuación se resumen los valores de x, y, Sy, My (peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción) de las distintas fracciones de destilación.

Fracción N°	(x)	(y)	S _y	M _y	Insaponificable
1	0,04	3,60	207,9	269,8	-
2	0,01	4,85	207,3	270,6	-
3	0,05	8,74	207,4	270,5	-
4	0,15	8,80	207,7	270,1	-
5	0,41	9,40	207,2	270,7	-
6	2,61	5,58	193,6	289,8	-
7	0,64	4,30	188,6	297,5	-
8	0,26	3,89	172,6	326,1	-
9	0,10	3,50	164,2	341,6	-
10	0,05	3,95	161,8	346,8	-
11	0,03	4,79	161,4	347,6	-
12	0,04	4,66	157,9	355,3	-
13	0,05	5,00	153,8	364,8	-
14	0,08	2,42	149,7	374,8	-
Residuo	0,22	5,92	146,9	381,9	0,16

Los cálculos de composición se completan repartiendo en cada caso los valores de y entre dos ésteres saturados consecutivos: a y p , cuyos índices de saponificación S_a y S_p comprendan a S_y , aplicando sistemas del tipo:

$$z + p = y$$

$$z \cdot S_a + p \cdot S_p = y \cdot S_y$$

En el caso del residuo y con la técnica que se detalla más adelante se aislaron los ácidos libres de insaponificable y se determinó su índice de saponificación obteniéndose el valor 148,4 (P.M.M. = 378,3).

Con este último valor, el P.M.M. de la fracción (387,7) y el peso total de la fracción (6,30 g.) se calcula el contenido en ésteres reales del residuo, (x) según:

$$\frac{387.7}{6,30} = \frac{378.3}{x} \quad x = 6,14$$

Por lo tanto el contenido en insaponificable de este residuo es: $6,30 - 6,14 = 0,16$.

La resolución en ésteres del residuo se hace en la forma ya indicada sobre 6,14 g de ésteres de Índice de saponificación: 148,4.

8) Detalle de los cálculos de composición de las fracciones de destilación líquidas.

Fracción 2 - Esta fracción contiene ésteres en C_{18} y en C_{16} . Los primeros no pueden ser sino oleato y linoleato de metilo, ya que la sal de plomo del ácido esteárico es insoluble en alcohol, en las condiciones de separación adoptadas.

Como éster en C_{16} , sólo se considera el palmitato de metilo, pues según Hilditch (37) no corresponde calcular el palmitato en fracciones líquidas de destilación con pesos moleculares medios, superiores a 290. La fracción se resuelve en palmitato (x), oleato (y) y linoleato de metilo (z), según el sistema:

$$x + y + z = w$$

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

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

donde I_y , I_z e I_w son los índices de iodo del oleato, linoleato de metilo y de la fracción; S_x , S_y , S_z y S_w : los correspondientes índices de

saponificación y w el peso total de la fracción.

Fracciones 4,5,6,7 y 8: Los índices de iodo de estas fracciones son prácticamente constantes e intermedios entre el índice de iodo del oleato de metilo (85,7) y del linoleato (172,5); sus pesos moleculares medios están comprendidos entre los valores correspondientes al oleato (296,4) y al linoleato de metilo (294,4). Por lo tanto se resuelven en oleato (x) y linoleato (y) aplicando sistemas del tipo:

$$\begin{aligned}x + y &= w \\x \cdot I_x + y \cdot I_y &= w \cdot I_w\end{aligned}$$

Fracción 2.

Por su peso molecular medio (281,2) contiene ésteres en C_{16} y en C_{18} . Estos últimos son el oleato y el linoleato de metilo. Los ésteres en C_{16} son el palmitato de metilo (cuya presencia se deduce del bajo índice de iodo de la fracción: 57,4) y palmitoleato de metilo, que según Hilditch (37) se debe calcular en fracciones de destilación líquidas con pesos moleculares medios comprendidos entre 270 y 290.

Para poder encontrar una solución se admite que el oleato y linoleato de metilo han destilado en esta fracción con la misma composición que en la fracción 4. Por lo tanto se resuelve en palmitato (x), palmitoleato (y) y una mezcla oleato-linoleato de metilo (z) según fracción 4 (oleato: 54,2 %, linoleato 45,8%; índice de iodo: 125,5 e índice de saponificación: 190,0) Resolviendo el sistema:

$$\begin{aligned}x + y + z &= w \\y \cdot I_y + z \cdot I_z &= w \cdot I_w \\x \cdot S_x + y \cdot S_y + z \cdot S_z &= w \cdot S_w\end{aligned}$$

Finalmente el valor encontrado para Z se reparte en oleato y linoleato de metilo, teniendo en cuenta la composición centesimal considerada.

Fracción 1.

El peso molecular medio (250,8) indica ésteres en C_{14} y C_{16} . El primero solo puede ser el miristato de metilo; los ésteres en C_{16} son el palmitoleato y el palmitato de metilo. Esta fracción se resuelve en un todo de acuerdo con lo expuesto para el caso de las fracciones sólidas de destilación.

Residuo.

En esta fracción se acumulan los polímeros por adición originados por acción térmica durante la destilación, principalmente a partir del linoleato de metilo, probablemente productos de oxidación formados a través del proceso de separación de ácidos "sólidos" y "líquidos" y el insaponificable no extraído y el que pudiese provenir de los lubricantes empleados en los esmeriles de la columna de destilación. La presencia de este insaponificable eleva considerablemente el peso molecular medio de estos residuos en ausencia de ácidos no saturados en más de C_{16} como es en el presente caso. Por otra parte, los fenómenos de polimerización por adición hacen disminuir sensiblemente el índice de iodo de los mismos. Por todo ello (38) se ha recomendado calcularlos con los índices de iodo y de saponificación de la penúltima fracción de destilación.

Previamente y admitiendo que el aumento del peso molecular del residuo es debido exclusivamente a la presencia de insaponificable, se calcula el contenido real en ésteres del residuo, según lo indicado para el caso del residuo de destilación de los ésteres "sólidos".

CUADRO V - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

Fracción Nº	Peso (G.)	Temperaturas		
		Baño	Mitad	Cabeza
1	1,62	216-220	182-188	→ 115
2	2,56	220-223	188-193	115 - 130
3	4,42	223-225	193-196	130 - 140
4	9,91	225-226	196-196	140-142
5	14,23	226-228	196-197	142 - 142
6	15,38	228-228	197-201	142 - 142
7	13,92	228-230	201-205	142 - 142
8	12,18	230-250	205-245	142 - ↓
Residuo	6,20	-	-	-
Total	80,42			

CUADRO VI - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

Fracción Nº	Peso (G.)	Temperaturas		
		Baño	Mitad	Cabeza
1	3,64	210-215	178-178	100-120
2	4,86	215-220	178-178	120-120
3	8,79	220-222	178-180	120-126
4	8,95	222-226	180-192	126-126
5	9,81	226-230	192-200	126-130
6	8,19	230-235	200-210	130-135
7	5,14	235-245	210-230	135-145
8	4,15	245-260	230-240	145-155
9	3,60	260-265	240-245	155-165
10	4,00	265-270	245-248	165-175
11	4,82	270-274	248-252	175-180
12	4,70	274-274	252-258	180-182
13	5,05	274-275	258-270	182-187
14	2,50	275-275	270-270	187- ↓
Residue	6,30	-	-	-
Total	84,50			

CUADRO VII

DETERMINACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "LIGANDOS"

Fracción No	Peso (G.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados		Esteres No Saturados		Insat- poni- eable	
					C ₁₄	C ₁₆	Palmito- leico	Olei- co		lino- leico
1	1.62	12.4	215.9	259.8	0.56	0.85	0.21	-	-	-
2	2.56	57.4	192.5	281.2	-	1.39	0.01	0.63	0.53	-
3	4.42	121.8	191.2	293.5	-	0.33	-	1.92	2.17	-
4	9.91	125.5	190.0	295.2	-	-	-	5.37	4.54	-
5	14.23	127.2	189.8	295.6	-	-	-	7.43	6.80	-
6	15.38	126.7	189.7	295.7	-	-	-	8.12	7.26	-
7	13.82	127.0	189.6	295.9	-	-	-	7.30	6.62	-
8	12.18	126.0	189.6	295.9	-	-	-	6.53	6.65	-
Resi- duo	6.20	91.1	171.9	326.3	-	-	-	3.00	2.60	0.60
Total	80.42				0.56	2.57	0.22	40.30	35.57	0.60
Esteres & Esteres "Líquidos"					0.70	3.22	0.27	60.49	45.32	-
Acidos & Acidos "Líquidos"					0.69	3.20	0.26	50.53	45.32	-
Acidos & Acidos Totales					0.58	2.68	0.22	42.34	37.98	-

CUADRO VIII - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METALICOS "SOLIDOS"

Frac- ción Nº	Peso G.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados							Oleato de metilo	Insapo- nifica- ble
					C 14	C 16	C 18	C 20	C 22	C 24			
1	3,64	0,20	207,2	269,8	0,07	3,53	-	-	-	-	-	0,04	-
2	4,26	0,24	207,3	270,6	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
3	8,72	1,54	207,3	270,6	-	22,39	-	-	-	-	-	0,05	-
4	8,95	1,50	207,4	270,5	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-
5	9,81	3,62	206,5	271,8	-	9,30	0,10	-	-	-	-	0,41	-
6	8,19	27,36	192,2	291,9	-	1,62	3,96	-	-	-	-	2,61	-
7	5,14	14,04	188,7	297,3	-	0,15	4,15	-	-	-	-	0,84	-
8	4,15	5,40	172,9	323,2	-	-	0,12	3,70	-	-	-	0,26	-
9	3,60	2,40	164,2	340,1	-	-	-	1,54	1,96	-	-	0,10	-
10	4,00	1,13	162,2	345,9	-	-	-	1,04	2,91	-	-	0,05	-
11	4,82	0,70	161,6	347,2	-	-	-	1,13	3,66	-	-	0,03	-
12	4,70	0,70	158,2	354,7	-	-	-	-	4,54	0,12	-	0,04	-
13	5,05	0,81	154,2	363,2	-	-	-	-	3,10	1,90	-	0,05	-
14	2,50	0,29	151,0	371,0	-	-	-	-	0,66	1,77	-	0,08	-
Residuo	6,30	3,07	144,7	387,7	-	-	-	-	0,15	5,77	-	0,22	0,16
Total	84,50				0,07	36,99	8,40	7,41	16,97	9,56	4,94	0,16	
Esteres % Esteres "Sólidos"					0,08	43,87	9,96	8,79	20,12	11,33	5,85	-	
Acidos % Acidos "Sólidos"					0,07	43,92	9,95	8,82	20,26	11,44	5,84	-	
Acidos % Acidos Totales					0,01	7,07	1,61	1,43	3,23	1,85	0,95	-	

I.S. esteres del residuo corregido por insaponificable 148,41 P.M.M. 378,3

CONCLUSIONES

- 1) - Se presenta un nuevo aporte al conocimiento de la composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional. En el presente caso se ha encarado el estudio de un aceite bruto de extracción (éster de petróleo P. Eb. 30-70° C.) obtenido de maní de la variedad roja cosechado en Pampayasta Norte, Departamento Tercero Arriba, Pcia. de Córdoba.
- 2) - Las principales características físico químicas del aceite son acordes con lo señalado en la Norma I.R.A.M 5531 "aceite de maní".
- 3) - Por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" del aceite bruto, se determinó la composición química de sus ácidos grasos totales, con los siguientes resultados:

	Acidos % de Acidos Totales	Moles % Moles
Mirístico	0,6	0,72
Palmítico	9,8	10,70
Estéarico	1,6	1,60
Araquídico	1,4	1,29
Bahénico	3,3	2,70
Lignocérico	1,8	1,41
Palmitoleico	0,2	0,25
Oléico	43,3	43,18
Linoléico	38,0	38,14

Por lo tanto son "componentes mayores" los ácidos, oléico, linoléico y prácticamente el palmítico; los "componentes menores" son los mis-

nos ácidos señalados en estudios anteriores semejantes.

- 4) - Los valores de composición encontrados son muy semejantes a los hallados para otros aceites de maní de la Provincia de Córdoba, anteriormente estudiados.

El contenido global en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} es también semejante. Como en casos anteriores es el ácido behénico (C_{22}) el principal componente de este grupo de ácidos; el ácido araquídico (C_{20}) es, entre ellos, el componente menor.

- 5) - Ha sido nuevamente confirmado que la técnica I.R.A.M. para la determinación de la temperatura de enturbiamiento (Bellier modificado) conduce a valores superiores, en $4^{\circ} C$ a los correspondientes a la técnica A.O.A.C.

- 6) - El examen comparativo de los valores de temperatura de enturbiamiento en cuatro aceites de maní nacionales cuyas composiciones en ácidos fueron previamente determinadas, prueba que esas temperaturas son función de los contenidos en ácidos saturados en C_{20} a C_{24} y no del contenido total en ácidos saturados.



Matilde Figli

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

- (1) - Korenstein y Trauer - J. pr. Chem. 105, (11) 199-(1923)
- (2) - Morgan y Holmes - J. Soc. Chem. Ind. 47- 309 T- (1928)
- (3) - Morgan y Holmes - J. Soc. Chem. Ind. 44- 219 T- (1925)
- (4) - Jantzen y Tiedcke - J. pr. Chem. 127, (11) 277-(1930)
- (5) - Francis, Piper y Malkia - Proc. Royal Soc. London A 123-214(1930)
- (6) - Longenecker - J. Soc. Chem. Ind. 56- 199 T (1937)
- (7) - Hilditch y Riley - Analyst 72- 527 (1947)
- (8) - Hilditch y Shirvastava - J. Soc. Chem. Ind. 64-204 (1945)
- (9) - Hilditch T.P. " The Chemical Constitution of Natural Fats" 2^a ed. (1947) pág. 151 (London: Chapman & Hall)
- (10) - Cattáneo - Anales de la Asoc. Quím. Arg. 33- 83-(1950)
- (11) - Barker y Hilditch - J. Soc. Chem. Ind. 69- 15- (1950); Barker, Crossley y Hilditch - J. Soc. Chem. Ind. 69- 16- (1950)
- (12) - Hilditch y Vidvarthi - J. Soc. Chem. Ind. 46- 172 T (1927)
- (13) - Jasperson H. - University of Liverpool, Tesis 1938. Obra citada en (9), pág. 188
- (14) - Vizorr - Oléagineux 2 - 447-(1947)
- (15) - Armstrong y Allan - J. Soc. Chem. Ind. 43- 216 T- (1924)
- (16) - Crawford y Hilditch - J. of the Sci. of Food and Agr. 1-372(1950)
- (17) - Jamieson, Nauchman y Brauns - J. Am. Chem. Soc. 43-1372 (1921)
- (18) - Griffiths, Hilditch y Jones - J. Soc. Chem. Ind. 53- 13 T, 75 T (1932)
- (19) - Higgins, Holley, Pickett y Wheeler - Georgia exp. Sta., Bulletin Nº 213, pág. 3-(1941)
- (20) - Hilditch, Ichaporria y Jasperson - J. Soc. Chem. Ind. 57-363-(1938)
- (21) - Hilditch y Riley - J. Soc. Chem. Ind. 64- 204- (1945)
- (22) - Cruz y West - Philippine J. Sci 46-199- (1931)
- (23) - Cantarelli - Comunicación privada-

- (24) - Pradines M. H. Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Univ. de Bs.Aires, (1949)
- (25) - Konne A.H. - Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Univ. de Bs.Aires, (1952)
- (26) - Ardiero B.I. - Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Univ. de Bs.Aires (1952).
- (27) - Inst. Arg. de Nacionalización de Materiales (I.R.A.M.) Esquema de Norma 5531 - " método de Bellier".
- (28) - Twitchell - J. Ind. Eng. Chem.- 17- 605 (1925).
- (29) - Bellier - Ann. chim. anal. 4 - 4 (1899); abst., Analyst 24- 98 (1899); Analyst 62- 97 (1937).
- (30) - Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7a ed. pág. 441(1950)
- (31) - Inst. Arg. de Nacionalización de Materiales (I.R.A.M.) - Norma 5536 " Método de determinación del índice de Bellier modificado"
- (32) - Obra citada en (9), pág. 465.
- (33) - Rosenmund- Kuhphenz - Z. Nehr. u. Genussm. 46- 154 (1923)
- (34) - Obra citada en (9), pág. 468
- (35) - Obra citada en (9), pág. 474
- (36) - Mc Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17- 605- (1925)
- (37) - Obra citada en (9), pág. 507.
- (38) - Obra citada en (9), pág. 509.
-