

## Tesis de Posgrado

# Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de la variedad "Guaycurú" (blanco y negro) cosechados en la estación experimental agrícola de Cerro azul, Misiones

Simonetti, Delia María P.

1953

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Simonetti, Delia María P.. (1953). Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de la variedad "Guaycurú" (blanco y negro) cosechados en la estación experimental agrícola de Cerro azul, Misiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0751\\_Simonetti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0751_Simonetti.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Simonetti, Delia María P.. "Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de la variedad "Guaycurú" (blanco y negro) cosechados en la estación experimental agrícola de Cerro azul, Misiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0751\\_Simonetti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0751_Simonetti.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS

DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL

"Composición química de Aceites de Maní de la variedad  
"GUAYCURU" (blanco y negro) cosechados en la  
Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul, Misiones"

TESIS : 751

Tesis presentada por  
DELIA MARIA P. SIMONETTI  
para optar al título de Doctora en Química

-Buenos Aires-  
1953

751  
Ses

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL- ACEITE DE MANI " GUAYCURU" (blanco y negro)/ Gob.de MISIONES

TESIS presentada por DELIA MARIA P.SIMONETTI

Este trabajo es una nueva contribución al estudio de composición química de aceites de maní de producción nacional. Se encara el estudio en ese sentido de dos aceites de maní de la variedad "Guaycurú" (blanco y negro) cosechado en la Estación Experimental Agrícola "Cerro Azul" Gob. de Misiones, obtenido en el laboratorio por extracción con éter de petróleo. Se determinan las principales características físico-químicas y las respectivas composiciones en ácidos grasos, a través de procesos de separación de los ácidos totales en ácidos "sólidos" y "líquidos", transformación en ésteres metílicos y fraccionamiento subsiguiente de estos últimos por destilación a 0,5 - 1 mm de presión en un equipo apropiado. Los resultados obtenidos son los siguientes expresados en ácidos % de ácidos totales y para las variedades "Guaycurú" blanco y negro respectivamente:

Mirístico 1,4-0,6; Palmítico 8,2-10,4; Esteárico 1,9-2,9; Araquídico 1,5-1,5; Behénico 4,1-3,3; lignocérico 1,9-1,4; Palmitoleico 0,6-0,8; Oleico 53,1-50,5 y linoleico 27,3-28,6.

Un examen de las composiciones mencionadas y de otras correspondientes a aceites de maní de otras zonas productoras (Córdoba y Santa Fé), previamente estudiados, muestra que los contenidos en ácido oleico disminuyen a medida que aumentan los del ácido linoleico, no existiendo una relación definida entre los contenidos en estos ácidos y los contenidos en ácidos saturados. De los saturados en  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{24}$ , el ácido behénico ( $C_{22}$ ) es el principal componente, siguiendo en orden decreciente el lignocérico ( $C_{24}$ ) y finalmente el araquídico ( $C_{20}$ ).

TESIS 751

Los aceites hasta ahora estudiados, procedentes de semilla cosechada en Misiones se destacan netamente de los obtenidos a partir de semilla cosechada en las Provincias de Córdoba y Santa Fé por ser más ricos en ácido oleico y más pobres en linoleico. Los primeros contienen 27 a 30% de linoleico, los segundos 35 a 38%; inversamente los primeros registran 50 a 53% de ácido oleico contra 43 a 46% en los segundos. Estas verificaciones se consideran de importancia toda vez que recientes estudios realizados en el exterior prueban que en aceites de maní a mayores contenidos en ácidos linoleico corresponden mayores tenores en linoleoglicéridos, aumentando así la propensión a fenómenos de rancidez oxidativa. En ese sentido los aceites de semilla cosechada en la Gob. de Misiones, muestran a través de sus exámenes de composición, ser más resistentes an esos procesos.

Los valores de "temperatura de enturbiamiento" (Bellier modificado) hasta ahora determinados en aceites de maní de composición conocida en ácidos grasos, indican una probable vinculación de esos valores con los contenidos en ácidos saturados  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{24}$ . Esta vinculación debe ser probada en un mayor número de casos y confirmada en ensayos practicados sobre aceites sintéticos, preparados por mezclas de ésteres de los ácidos fundamentales de aceites de maní que comprendan los saturados en  $C_{20}$  a  $C_{24}$ . Un examen en ese sentido permitiría quizás conocer el mecanismo total del ensayo de Bellier modificado).

---

*De la Maria Simons*

---

Agradezco profundamente al Profesor Dr. Pedro Cattaneo, la dirección de este trabajo que hoy presente a la consideración de los Señores Profesores.

Mi reconocimiento a la Dra. Germaine K. de Sutton, por su eficaz y oportuna colaboración.

A la Dirección Nacional de Química, mi agradecimiento por haber permitido realizar este trabajo en sus laboratorios.

---

# CONTENIDO

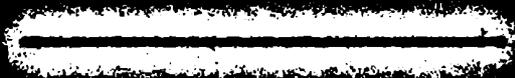
I - RESUMEN BIBLIOGRAFICO

II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

III - PARTE EXPERIMENTAL

IV - CONCLUSIONES

V - BIBLIOGRAFIA



I- SOBRE LA COMPOSICION DE ACIDOS GRASOS DE LOS ACEITES 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 linoleico (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, palmitoleico (9-10 eicosenoico) y ácidos saturados en  $C_{20}$  a  $C_{24}$ , que frecuentemente se expresan 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 Stuewer (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. Asimismo constataron que éste era el ácido presente en aceites de semillas de vegetales pertenecientes a la familia de las "Sapindáceas" (3). En 1930 Jantzen y Tiedcke (4) fraccionaron los

ésteres metílicos de los ácidos de alto peso molecular de aceite de maní, empleando una columna de gran eficacia y en alto vacío, 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 aceite 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 aislen cristales de ácido exabromoesteárico identificable por su punto de fusión y contenido en bromo.

El cuadro 1 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.



1 - COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI DE DISTINTAS PARTES DEL MUNDO

América (Este)	U.S.A.	África (Este)	U.S.A.	América (Este)	India	India	India	U.S.A.	U.S.A.	Filipinas	China	U.S.A.	América (Este)	América (Este)	América (Este)
6,8	6,3	8,2	18,0	9,5	8,3	8,0	9,4	20,0	23,0	8,6	18,0	23,0	9,7	8,7	10,8
4,5	4,9	3,4	18,0	8,3	3,1	4,4	3,1	20,0	23,0	3,6	18,0	23,0	5,6	5,0	4,2
5,1	5,9	6,1	↓	↑	2,4	↓	↑	↓	↓	5,9	↓	↓	8,0	↑	↑
↓	↓	↓	↓	↓	3,1	6,6	5,1	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
-	-	-	-	-	-	1,7	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
60,3	61,1	60,4	60,0	53,4	56,0	52,4	54,9	53,0	50,0	54,5	52,0	45,0	40,8	39,2	39,2
20,3	21,8	21,9	22,0	24,9	26,0	26,2	26,2	27,0	27,0	27,4	30,0	32,0	35,9	37,2	38,2
85,5	94,8	90,2	90,1	90,1	93,3	93,6	91,8	93,1	90,8	101,3	97,0	94,3	95,5	99,2	99,2
17,4	17,1	17,7	18,0	21,7	18,0	19,5	17,9	20,0	23,0	18,1	19,0	23,0	23,3	23,6	22,6
Ford-Hilditch	Frederickson	Wright-Hilditch-Tones	Higgins	Frederickson-Higgins	Hilditch-Ishiguro-Tsukagawa	Hilditch-Riley	Johnson-Ker	Higgins	Higgins	Cruz West	Vizern	Higgins	Crawford-Hilditch	Crawford-Hilditch	Crawford-Hilditch
(16)	(17)	(18)	(19)	(17)	(20)	(21)	(6)	(19)	(19)	(22)	(14)	(19)	(16)	(16)	(16)

En algunos casos ( cuando los ácidos saturados se los expresa en forma conjunta), las composiciones han sido halladas mediante los índices de iodo y de tiocianógeno, y por determinación de los ácidos saturados, según la técnica de Bertram (\*). En la parte inferior del cuadro, figuran los índices de iodo 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 linoleico.

Un examen de los valores de este cuadro muestra que los aceites del oeste de Africa contienen menos ácido linoleico 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 oleico, 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 linoleico.

---

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

Del mismo modo existe una tendencia a mayores contenidos en ácido linoleico a medida que aumentan los índices de iodo de los aceites. Esta relación directa entre los contenidos en ácido linoleico 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).

---

## II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

En 1949 Pradines (24) inició el primer estudio de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional, examinando un aceite de maní de la variedad blanca, procedente de la zona norte de la Provincia de Santa Fé. En 1952 Agüero (26) realizó 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, Provincia de Córdoba). Posteriormente Bonne (25) analizó un aceite de maní de la variedad blanca cosechado en Oncativo, Las Junturas y Olive (Provincia de Córdoba). Fígoli (27) estableció la composición de un aceite de maní rojo cosechado en Pampayasta Norte (Provincia de Córdoba). Cantarelli (23) ha establecido la composición de un aceite de maní de la variedad roja cosechado en Avellaneda (Provincia de Santa Fé) y de uno aceite de maní de la variedad "Guaycurú" rojo, cosechado en Cerro Azul (Misiones). A excepción del aceite estudiado por Pradines (Obtenido por presión en caliente, 80°C y 300 atm) todos los demás han sido obtenidos en el laboratorio por extracción en frío con éter de petróleo.

El presente estudio se refiere principalmente al examen de composición en ácidos grasos de aceites de maní de la variedad "Guaycurú" blanco y negro, cosechados en Cerro Azul (Misiones).

Como puede verse en la parte experimental ( ver cuadro 6 ) se determinaron las principales características físico-químicas de ambos aceites, que resultaron estar comprendidas con lo señalado en la norma I.R.A.N. (28) referente a aceites de maní de producción

nacional.

#### DETERMINACION DE LAS COMPOSICIONES EN ACIDOS GRASOS

Operando sobre aproximadamente 600 g. de cada aceite (con el objeto de disponer de suficientes cantidades de ácidos "sólidos" para lograr correctos valores de composición en los ácidos de  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ) y con el detalle que puede verse en la parte experimental, se procedió a la saponificación, separación de la mayor parte del insaponificable, aislamiento de los ácidos totales y fraccionamiento de estos últimos en los ácidos "sólidos" y "líquidos", siguiendo el macro-procedimiento de Twitchell(29) (basado en la menor solubilidad de los jabones de plomo de los ácidos saturados, en etanol de 96<sup>o</sup>). Estas dos últimas fracciones de ácidos se transforman en sus ésteres metílicos (observando en todos los casos, rendimientos de esterificación superiores al 96 %).

Por destilación en vacío de aproximadamente 0,5 mm de mercurio y en un equipo con las características que se mencionan en la parte experimental, los ésteres metílicos sólidos y líquidos de cada aceite se resuelven en series de fracciones cuyas composiciones particulares se calculan sobre las bases de sus pesos, índice de iodo y saponificación. Finalmente se calculan las composiciones finales de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite y con éstas las de sus ácidos totales.

El cuadro 2 resume los valores hallados, expresados en cada caso en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y moles % moles.

	Aceite de maní "Guaycurú blanco"			Aceite de maní "Guaycurú negro"		
	% de aceite	% de ácidos totales	moles moles	% de aceite	% de ácidos totales	moles moles
Mirístico	1,3	1,4	1,72	0,6	0,6	0,73
Palmitico	7,7	8,2	9,03	9,8	10,4	11,39
Estéarico	1,8	1,9	1,89	2,7	2,9	2,87
Araquídico	1,4	1,5	1,36	1,4	1,5	1,35
Behénico	3,9	4,1	3,39	3,1	3,3	2,73
Lignocérico	1,8	1,9	1,44	1,3	1,4	1,07
Palmitoleico	0,6	0,6	0,65	0,8	0,8	0,87
Oleico	49,8	53,1	53,06	47,4	50,5	50,30
Linoleico	25,6	27,3	27,46	26,8	28,6	28,69
Totales	93,9	100,0	100,0	93,9	100,0	100,0

Cuadro 2 - Composición en ácidos grasos de los aceites estudiados (Guaycurú blanco y negro)

DISCUSION DE LOS VALORES DE COMPOSICION

Con el objeto de hacer un examen de la composición en ácidos grasos de aceites de maní argentinos hasta el presente estudiados, se presentan en el cuadro 3 el conjunto de valores, expresados en ácidos % de ácidos totales hasta ahora reunidos, sobre la base de aceites de maní estudiados en el país y en el extranjero.

PROCEDENCIA	MISIONES (Cerro Azul)			SANTA FE (Avellaneda)	?	SANTA FE (Zona norte)	CORDOBA (Oncati vo, Olli- va, Las Junturas)	CORDOBA (Monte Ralo)	?	CORDOBA (Pampa- yasta Norte)
	Blanco	Negro	Rojo							
Variedad Comercial				Rojo	?	Blanco	Blanco	Rojo	?	Rojo
Mirístico	1,4	0,6	1,2	0,7	0,4	0,1	0,3	0,2	↑	0,6
Palmitico	8,2	10,4	8,8	11,9	11,4	10,2	11,2	9,5	↑	9,8
Estearico	1,9	2,9	3,2	3,5	2,8	2,1	1,8	1,7	↑	1,6
Araquídico	1,5	1,5	1,4	1,2	↑	1,5	0,9	1,3	↑	1,4
Behénico	4,1	3,3	2,9	3,9	7,3	2,6	3,3	4,2	↑	3,3
Lignocérico	1,9	1,4	2,0	1,5	↓	2,5	1,8	1,6	↓	1,8
Palmitoleico	0,6	0,8	0,8	0,7	2,4	1,0	0,6	0,9	-	0,2
Oleico	53,1	50,5	49,7	44,0	42,3	44,5	43,7	44,2	46,0	43,3
Linoleico	27,3	28,6	30,0	32,6	33,4	35,5	36,4	36,4	37,0	38,0
I. Iodo del aceite	92,7	93,1	94,2	95,2	96,4	101,0	101,0	102,5	103,0	101,3
Acidos Sat. % Ao. Tot.	19,0	20,1	19,5	22,7	21,9	19,0	19,3	18,5	17,0	18,5
Autor	Estudio presente		Canta- relli	Canta- relli	Hilditch -Riley	Pradi- nes	Bonne	Agüero	Vizern	Figoli
Bibliografía	-	-	(23)	(23)	(21)	(24)	(25)	(26)	(14)	(27)

Cuadro 3 - Composición en ácidos grasos de Aceites de Maní Argentinos

En todos los aceites mencionados en el cuadro 3 son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10 % de los ácidos totales); el ácido palmítico es prácticamente un componente mayor, ya que representa el 8,2 a 11,9 % de los ácidos totales. Si bien de bajos contenidos, los ácidos mirístico y esteárico muestran sensibles variaciones, al igual que el ácido palmitoleico (9-10 exadecenoico) que, en ninguno de los aceites estudiados en el país sobrepasa una concentración del 1%.

Los aceites tabulados en el cuadro 3 han sido ordenados según el orden creciente de sus contenidos en ácido linoleico (en igual forma que el cuadro 1). En general a mayores contenidos en ácido linoleico corresponden menores contenidos en oleico (hacen excepción los aceites cuyas procedencias se ignoran, uno de ellos presenta un contenido anormalmente alto en ácido palmitoleico, mientras que el otro ha sido estudiado por métodos sencillos, que no permiten determinar ácido palmitoleico, quedando este componente incluido en la cifra del ácido oleico. Si se consideran los tres aceites de la variedad "Guaycurú", procedentes de semilla cosechada en el mismo suelo ( Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul, Misiones) se observa menores contenidos en ácido oleico a medida que aumentan los tenores en ácido linoleico.

En general no existe una relación definida entre los contenidos en ácido linoleico y saturados totales, en el sentido mencionado por Crawford y Hilditch (16)

Los ácidos saturados en  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{24}$  representan en conjunto entre 6,0 y 7,5 % de los ácidos totales. Ha sido confir-

mado que el ácido behénico ( $C_{22}$ ) es el principal componente de este grupo de ácidos, siguiendo el lignocérico y finalmente el araquídico en orden decreciente de concentración. Hace excepción el aceite de la variedad "Guayourd" negro, en el que el ácido araquídico sobrepasa ligeramente al lignocérico en concentración. El único aceite extranjero en el que se mencionan los contenidos particulares de estos tres ácidos, es el estudiado por Hilditch, Ichaporis y Jaspersen (20) en cuyo caso se indica como componente principal el ácido behénico y al lignocérico en menor concentración que el araquídico.

En un reciente estudio Hilditch y Crawford (16) vinculan las composiciones en ácidos grasos de tres aceites de maní de índices de Iodo 86,8 , 95,5 y 99,2 con las correspondientes composiciones glicéridicas (estas últimas determinadas por cristalización sistemática de los aceites en acetona o éter etílico a muy bajas temperaturas).

Los cuadros <sup>V y VI</sup> 4 y 5 se refieren a las composiciones en ácidos (moles % moles) y en glicéridos ( moles % moles).

Es visible que el aceite de índice de Iodo 86,8 y que contiene 20% de ácido linoléico, sólo presenta linóleo radicales en, aproximadamente, el 56 % de sus glicéridos, siendo apenas el 6 % de los mismos los que contienen dos radicales de este ácido. Por el contrario en los aceites de índices 95,5 y 99,2 ( con 35 y 37% de ácido linoleico), aproximadamente el 90 % de sus glicéridos contienen linóleo radicales y un 20 %, dos radicales de este ácido.

Indice de Iodo (aceite)	86,8	95,5	99,2
Disaturado-oleínas	6,8	4,9	1,4
Saturado-dioleínas	31,3	7,1	6,8
Saturado-oleo-linoleínas	15,1	45,3	42,5
Oleo-dilinoleínas	5,1	17,8	18,5
Dioleo-linoleínas	33,5	17,9	22,8
Trioleína	6,2	-	-
Disaturado-linoleínas	-	6,0	8,0
Saturado-dilinoleínas	-	1,0	-
Glicéridos sin linoleico	44,3	12,0	8,2
Glicéridos con linoleico	55,7	88,0	91,8

**Cuadro 4**  
(Hilditch y Crawford)  
Composición en glicéridos de aceites de maní  
(moles  $\times$  moles)

Indice de Iodo (aceite)	86,8	95,5	99,2
Palmítico	9,2	14,0	11,7
Estéarico	5,5	3,9	3,1
Saturados en C <sub>20</sub> a C <sub>24</sub>	5,6	7,2	7,9
Oleico	59,1	39,3	40,5
Linoleico	20,6	35,6	36,8

**Cuadro 5**  
(Hilditch y Crawford)  
Composición en ácidos de aceites de maní  
(moles  $\times$  moles)

La resistencia de los aceites a los procesos de oxidación (rancidez oxidativa) es función del sistema antioxidante natural presente y de su composición en ácidos grasos (principalmente de la riqueza en ácidos di e polietilénicos). Sin tener en cuenta probables diferencias en los sistemas antioxidantes presentes, los aceites de maní ricos en ácido linoleico son más propensos a su-

frir procesos de rancidez oxidativa, ya que en ellos practicamente todas las moléculas de glicéridos contienen linóleo radicales (estos radicales son fácilmente atacables por oxidación). Por el contrario los aceites de maní de bajos contenidos en ácido linoleico y debido a sus bajos tenores en linóleo y sobre todo en dilinóleo glicéridos, son más resistentes y apropiados para fines comestibles. 

De los aceites de maní argentinos estudiados hasta el presente, los obtenidos por extracción de semilla cosechada en Misiones, se destacan netamente de los procedentes de otras zonas, principalmente de Córdoba. Así los primeros contienen entre 27 y 30 % de ácido linoleico y los últimos entre 35 y 38 %. Paralelamente, los contenidos en ácidos oleico de los primeros (50 a 53 %) son sensiblemente superiores a los de los segundos (43 a 46 %).

Un aceite obtenido de semilla cosechada en Avellaneda (Provincia de Santa Fé) tiene características intermedias entre las mencionadas ( linoleico 32 %, oleico 44 % ).

De acuerdo a las vinculaciones entre composiciones en ácidos y en glicéridos mencionadas en los cuadros 4 y 5 los aceites proceden es de la Gobernación de Misiones deben ser superiores a los de la Provincia de Córdoba, desde el punto de vista de su resistencia a la oxidación.

#### SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Sobre la base de los valores de composición hallados (ácidos % de ácidos y % de aceite ) para los dos aceites estudiados en el presente trabajo, se han calculado los índices de iodo y de saponi-

ficación de los ácidos totales y de los aceites, obteniendo valores muy concordantes con los registrados por determinación directa como se vé a continuación.

	Ind.de Saponif.		Indice de Iodo	
	Calc.	Det.	Calc.	Det.
Acidos totales	198,9	198,1	97,8	97,2
Aceite	186,8	186,7	92,1	92,7

**Aceite de maní "Guaycurú Blanco" (Valores de reconstrucción)**

	Ind.de Saponif.		Indice de Iodo	
	Calc.	Det.	Calc.	Det.
Acidos totales	199,5	198,9	98,0	98,5
Aceite	187,3	187,5	92,5	93,1

**Aceite de maní "Guaycurú Negro" (Valores de reconstrucción)**

SOBRE LA TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LOS ENSAYOS DE BELLIER MODIFICADO

El ensayo de enturbiamiento inicialmente propuesto por Bellier ( 30 ) 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 comprenden el de otra leguminosa, aunque este último empleo es de dudosa utilidad.

El ensayo en sí consiste en saponificar aproximadamente 1g. de aceite con solución alcohólica de hidróxido de potasio, diluir

la solución jabonosa con alcohol de 70<sup>o</sup> (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. (31) 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. (32). Agüero (26) experimentó ambas técnicas sobre un mismo aceite de maní cuya composición en ácidos había determinado y encontró temperaturas de enturbiamiento superiores (4<sup>o</sup> 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 deben precipitar jabones ácidos, mientras que a pH 2,3 precipitan ácidos; la menor solubilidad en alcohol de 70<sup>o</sup> de los jabones ácidos, determinaría su prematura precipitación a mayor temperatura. Posteriormente las comprobaciones de Agüero fueron verificadas en otros aceites de maní.

El cuadro siguiente resume las temperaturas de Bellier según las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C., figurando además los contenidos en ácidos saturados totales y en ácidos saturados de C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> % de ácidos totales.

Los valores I.R.A.M. son superiores en unos 4<sup>o</sup> C a los valores de la técnica A.O.A.C. En general se nota una tendencia a mayores temperaturas de enfriamiento en función de las concentraciones en ácidos saturados C<sub>20</sub> - C<sub>24</sub> y no, de los contenidos en

ácidos saturados totales.

	ácidos sat % de ácidos totales	ácidos sat. en C <sub>20</sub> -C <sub>24</sub> % de ácid. tot.	Temperatura Bellier (mod.) °C	
			I.R.A.M.	A.O.A.C
Bonne (25)	19,3	6,0	39,8	35,2
Estudio Presente (Guaycurú Negro)	20,1	6,2	39,2	35,6
Cantarelli (23)	19,5	6,3	39,8	36,0
Pigoli (27)	18,5	6,5	41,0	36,5
Pradines (24)	19,0	6,6	41,0	-
Cantarelli (23)	22,7	6,6	39,5	34,9
Agüero (26)	18,5	7,1	42,3	37,8
Estudio Presente (Guaycurú Blanco)	18,9	7,5	41,8	37,3

Esta correlación no está suficientemente probada y probablemente otros componentes ácidos de los aceites influyen sobre la temperatura de enturbiamiento. El mecanismo del ensayo de Bellier modificado no ha sido aún aclarado y para lograrlo será menester hacer determinaciones sobre mezclas sintéticas de ácidos. De todos modos queda suficientemente probado que es sumamente importante especificar la técnica con la que se efectúan las determinaciones.

---

III - PARTE EXPERIMENTAL

1)- Obtención de los aceites

Aproximadamente 2 Kg. de semilla entera (incluyendo la pellicula blanca o negra) se muelen finamente y extraen hasta agotamiento con éter de petróleo (P.Eb. 30<sup>o</sup> -70<sup>o</sup> C) en un macro-extractor.

La mayor parte del éter se recupera por destilación eliminando los últimos restos del mismo por arrastre con vapor. Los aceites brutos se toman por éter etílico (1 litro) y las soluciones etéreas se lavan con agua en ampollas de decantación, secan con sulfato anhidro de sodio, filtran, recupera el éter por destilación y calienta en estufa de vacío a 100<sup>o</sup> C hasta constancia de peso.

	Maní extraído (g)	Aceite obten. (g)	Rend. (%)
Maní "Guaycurú blanco"	1852	833	45,0
Maní "Guaycurú negro"	1882	838	44,5

2)- Características físico-químicas

El cuadro 6. resume algunas características de los aceites en estudio, determinadas antes de efectuar sus exámenes de composición.

	Guaycurú Blanco	Guaycurú Negro
Peso específico a 25/ 4 <sup>o</sup> C.....	0,9082	0,9086
Índice de refracción a 25 <sup>o</sup> C.....	1,4689	1,4687
Viscosidad a 25 <sup>o</sup> C (Saybolt Universal).....	283	282
Índice de Saponificación (A.O.A.C.).....	186,7	187,5
Índice de Iodo ( Hanus ).....	92,7	93,1
Número de acidez ( mg HO.K/g).....	0,4	0,3
Número de peróxidos, Wheeler (33).....milimo- les O <sub>2</sub> /kg.....	5,4	8,7
Ensayo de Bellier modificado (A.O.A.C.).....	37,3	35,6
Ensayo de Bellier modificado (I.R.A.M.).....	41,8	39,2
Insaponificable total ( A.O.C.S.) (34).....	0,49	0,63
Índ.de Iodo del Insaponificable, Rosenmund (35).	77,6	88,9

Cuadro 6- Características físico-químicas

3)- Saponificación- Insaponificable- Acidos totales

Siguiendo las técnicas de Hilditch (36) aprximadamente 620g de cada aceite se saponifican con 200g de hidróxido de potasio en 3 l. de etanol, por reflujo durante 4h. Por destilación en corriente de nitrógeno se recupera 1,5 l. de alcohol y la solución de jabones se diluye con 3 l. de agua. Operando en ampollas de decantación de 4 l. se extrae el material insaponificable mediante 7 extracciones con éter etílico (empleando 1 l. por extracción).

Los extractos etéreos reunidos de cada aceite se concentran por destilación y los extractos concentrados ( con alrededor de 0,5 litros de éter) se lavan a fondo con agua, con solución acuosa al 10 % de hidróxido de potasio y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína ( eliminación de jabones ácidos). Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío (50 mm de mercurio) hasta constancia de peso, se aíslan los insaponificables. Como más adelante se detalla, el contenido total en insaponificable de estos aceites se determina de acuerdo al método A.O.C.S. (34) ; los valores obtenidos en estas macro-extracciones se refieren a la mayor parte del contenido insaponificable. El cuadro siguiente resume los valores obtenidos. (¹)

	Aceite saponi- ficado (g)	Insaponi- ficable obtenido (g)	Insaponi- ficable % de s- ceite	% de in- saponi- ficable extraído
Guaycurú blanco	623,5	2,2772	0,36	73
Guaycurú negro	623	2,3846	0,38	60

Las soluciones hidroalcohólicas de jabones, libres de la mayor parte del insaponificable y reunidas con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del mismo, se tratan con

---

(¹)- La extracción cuantitativa de insaponificables es muy difícil cuando se opera con soluciones concentradas de jabones. A los fines de los estudios de composición basta con separar la mayor parte de los mismos.

ácido sulfúrico (1:1) (heliantina); los ácidos liberados se extraen por éter etílico y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua hasta neutralidad (tornasol) de los líquidos de lavados. Previa deshidratación con sulfato de sodio anhidro, se recupera el éter y los ácidos se calientan a 100<sup>o</sup> C en estufa de vacío (5 mm de Hg) hasta constancia de peso. En el cuadro siguiente se resumen los rendimientos observados y características químicas de los ácidos obtenidos.

	Acidos obten- (g)	Acidos totales % de aceite	I.I. (*)	I.S.	P.M.M.
Guaycurú blanco	585,3	93,9	97,2	198,1	283,1
Guaycurú negro	584,9	93,9	98,5	198,9	282,0

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

Según Twitchell (29) , aproximadamente 550g de los ácidos totales de cada aceite se disuelven a 3 l. de etanol y 45 ml de ácido acético glacial, llevando a ebullición. A estas soluciones se añaden otras ,también hirvientes, conteniendo 390 g de acetato de

---

(\*)- I.I. ( Índice de Iodo); I.S. ( Índice de Saponificación);  
P.M.M. ( Peso molecular medio).-

neutro de plomo en 2,7 l. de etanol y 40 ml de ácido acético. Después de 24h. a 20<sup>o</sup> C los insolubles se recristalizan en 3 l. de etanol y 45 ml de ácido acético y luego de 24 h. de reposo se separan por filtración a la trompa, lavándolos con pequeñas porciones de alcohol.

De los líquidos alcohólicos reunidos se recupera la mayor parte de alcohol por destilación en corriente de nitrógeno; los residuos fuertemente acidificados con ácido acético ( para asegurar la total descomposición de jabones de plomo), se toman por éter y lavan a fondo con agua ( eliminación de sales de plomo, alcohol y ácido acético) hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos acuosos. Previa deshidratación con sulfato de sodio anhidro se recupera el éter y aísla los "ácidos líquidos" por calentamiento a 100<sup>o</sup> C en vacío hasta constancia de peso.

El siguiente cuadro resume los rendimientos observados en ácidos líquidos y las características químicas de los mismos.

	Ácidos totales en separación (g)	Ácidos Líquidos				
		Obtenido (g)	% de Ácidos totales	I.I.	I.S.	P.M.M.
Guaycurú blanco	554,90	458,60	82,65	116,8	200,4	280,0
Guaycurú negro	556,00	450,80	81,10	119,0	199,8	280,8

Los precipitados de jabones de plomo insolubles (jabones "sólidos") se pasan a vasos de precipitados donde se descomponen a baño maría con 150 ml de ácido clorhídrico 1:1 ; el calentamiento

se prolonga hasta obtener una capa sobrenadante de ácidos fundidos. Por enfriamiento se obtienen discos de ácidos sólidos que se separan y disuelven en éter; los líquidos acuosos y los precipitados de cloruro de plomo de estas operaciones se agotan por éter. Todos los implementos contaminados con jabones de plomo sólidos se tratan por clorhídrico caliente y luego por éter, para recuperar cuantitativamente los ácidos sólidos. Los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua hasta neutralidad (tornasol), recuperando el éter por destilación y aislando los "ácidos sólidos" por calentamiento a 100° C en vacío. A continuación se mencionan los rendimientos obtenidos en ácidos sólidos y las características químicas de los mismos.]

	Obte- nido (g)	% de ácidos totales	I.I.	I.S.	P.M.M.
Guaycurú blanco	96,30	17,35	7,3	190,8	294,0
Guaycurú negro	105,20	18,90	7,2	196,2	285,9

5)- Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Seguindo el procedimiento de Hilditch (37) los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se esterifican por reflujo durante 4 h. con cuatro veces sus pesos de metanol puro conteniendo el 2 % en peso de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Previa recuperación del metanol por destilación los ésteres brutos

disueltos en éter sulfúrico se lavan con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico), con solución acuosa al 0,5 % de carbonato de potasio (eliminación de ácidos grasos no esterificados) y finalmente con agua. Los ésteres metílicos sólidos y líquidos se aíslan por recuperación del éter y secado en vacío a 100<sup>o</sup> C.

El siguiente cuadro se refiere a los rendimientos de esterificación observados y a las características químicas de los ésteres sólidos y líquidos.

	Acidos "líquidos" en esterificación (g)	Esteres "líquidos" obtenidos (g)	Rend. %	I.I.	I.S.	P.M.M
Guaycurú blanco	102,9	107,0	99,0	111,2	190,8	294,0
Guaycurú negro	104,0	107,4	98,3	113,3	190,6	294,3

	Acidos "sólidos" en esterificación (g)	Esteres "sólidos" obtenidos (g)	Rend. %	I.I.	I.S.	P.M.M
Guaycurú blanco	95,8	98,4	98,1	6,9	182,1	308,1
Guaycurú negro	104,7	105,2	96,0	6,8	187,0	300,0

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

En operaciones separadas los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se resuelven en series de fracciones de menor complejidad, por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5 mm de Hg en un equipo de destilación construido según un esquema de Longenecker (38). Esta columna posee un sistema de calentamiento exterior regulable y como material de relleno lleva hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro. El poder separador del equipo, medido por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (39) con benzol-tetracloruro de carbono, es de doce platos teóricos. Un dispositivo permite separar fracciones sin alterar el vacío de la destilación. Como residuos de destilación se computan los materiales aislados por lavado etéreo de la columna, balón y dispositivo separador de fracciones, una vez finalizadas las destilaciones. Como regulador de la ebullición en el balón que contiene los ésteres, se emplea lana de vidrio. Cada fracción se pesa y se analiza determinando sus índices de iodación, saponificación y con estos últimos se calculan los correspondientes pesos moleculares medios.

Los cuadros 7,8,9,10,11,12,13y 14 se refieren a las marchas de estas destilaciones, contienen los pesos e índices de cada fracción, las correspondientes composiciones en ésteres metílicos de distintos ácidos halladas por cálculo y, en las partes inferiores de los mismos, la composición de los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite.

Fracción Nº	Peso g	Temperaturas (°C)		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	1,58	215-220	185-186	80-105
2	2,76	220-222	186-196	105-131
3	5,35	222-225	196-197	131-145
4	14,09	225-229	197-208	145-150
5	13,38	229-230	208-214	150-150
6	15,53	230-230	214-215	150-150
7	10,67	230-232	215-224	150-150
8	8,78	232-250	224-240	150-
Residuo	7,64	-	-	-
Total	79,78			

**Cuadro 7- Aceite de ma-  
ní "Guaycurú blanco"  
Destilación de los ése-  
teres metílicos "líquidos"**

Fracción Nº	Peso g	Temperaturas (°C)		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	1,94	214-220	180-187	85-115
2	2,66	220-223	187-192	115-135
3	7,11	223-227	192-198	135-145
4	14,51	227-234	198-203	145-157
5	14,22	234-236	203-205	157-157
6	11,34	236-237	205-209	157-157
7	10,95	237-237	209-215	157-157
8	10,37	237-238	215-225	157-157
9	10,66	238-258	225-255	157- ↓
Residuo	6,81	-	-	-
Total	90,57			

**Cuadro 8- Aceite de ma-  
ní "Guaycurú negro"  
Destilación de los ése-  
teres metílicos "líquidos"**

Fracción Nº	Peso g	Temperaturas (° C)		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	3,85	214-214	180-182	105-130
2	8,08	214-220	182-184	130-132
3	10,14	220-224	184-193	132-135
4	11,04	224-232	193-200	135-138
5	9,49	232-237	200-211	138-142
6	6,74	237-241	211-221	142-145
7	5,03	241-260	221-232	145-150
8	3,35	260-268	232-245	150-165
9	5,40	268-271	245-255	165-180
10	6,22	271-272	255-255	180-185
11	6,34	272-274	255-260	185-185
12	5,67	274-280	260-264	185-185
13	4,58	280-285	264-272	185-188
14	2,56	285-287	272-280	188-
Residuo	5,80	-	-	-
Total	94,29			

Cuadro 9 - Aceite de maní "Guaycurú blanco"

Destilación de los ésteres metílicos "Sólidos"

Fracción Nº	Peso g	Temperaturas (° C)		
		Baño	Columna	
			Mitad	Cabeza
1	3,64	211-219	177-179	100-131
2	8,29	219-222	179-182	131-134
3	12,32	222-227	182-185	134-137
4	12,98	227-230	185-186	137-137
5	10,99	230-238	186-202	137-143
6	7,06	238-241	202-204	143-147
7	5,81	241-245	204-205	147-147
8	5,26	245-247	205-215	147-147
9	3,81	247-250	215-230	147-159
10	4,26	250-260	230-240	159-167
11	5,30	260-265	240-248	167-178
12	3,93	265-270	248-251	178-189
13	8,22	270-280	251-270	189-195
14	4,57	280-280	270-275	195- ↓
Residuo	4,66	-	-	-
Total	101,10			

Cuadro 10- Aceite de maní "Guaycurú negro"

Destilación de los ésteres metílicos "sólidos"

Fracción N <sup>o</sup>	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M	Esteres saturados		Esteres no saturados			Insaponificable
					C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	Palmitoleico	Oleico	Linoleico	
1	1,58	15,6	225,6	248,7	1,18	0,14	0,26	-	-	-
2	2,76	54,3	201,2	278,8	-	1,40	0,36	0,64	0,36	-
3	5,35	111,1	192,1	292,1	-	0,24	-	3,31	1,80	-
4	14,09	116,2	190,6	294,4	-	-	-	9,14	4,95	-
5	13,38	116,0	190,2	294,9	-	-	-	8,71	4,67	-
6	15,53	115,8	190,7	294,2	-	-	-	10,15	5,38	-
7	10,67	115,6	190,4	294,6	-	-	-	7,00	3,67	-
8	8,78	114,7	190,1	295,1	-	-	-	5,85	2,93	-
Residuo	7,64	81,7	163,8	342,5	-	-	-	4,99	2,50	0,15
Total	79,78				1,18	1,78	0,62	49,79	26,26	0,15
Esteres % de ésteres "Líquidos"					1,48	2,23	0,78	62,53	32,98	-
Ácidos % de ácidos "Líquidos"					1,46	2,21	0,78	62,57	32,98	-
Ácidos % de ácidos totales					1,21	1,83	0,64	51,72	27,25	-

Cuadro 11 - Aceite de maní "Guaycurú blanco".- Destilación y composición de los ésteres metílicos "líquidos"

Fracción Nº	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M	Esteres saturados		Esteres no saturados			Insaponificable
					C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	Palmitoleico	Oleico	Linoleico	
1	1,94	19,4	215,5	260,3	0,63	0,91	0,40	-	-	-
2	2,66	62,5	200,9	279,2	-	1,15	0,49	0,65	0,37	-
3	7,11	110,3	192,9	290,7	-	0,43	-	4,25	2,43	-
4	14,51	117,3	191,6	292,3	-	-	-	9,23	5,28	-
5	14,22	117,8	190,7	294,1	-	-	-	↑ 16,11	↑ 9,45	-
6	11,34	117,8	191,2	293,5	-	-	-	↓	↓	-
7	10,95	117,7	190,6	294,3	-	-	-	↑ 13,46	↑ 7,86	-
8	10,37	117,7	191,0	293,7	-	-	-	↓	↓	-
9	10,66	117,9	190,5	294,5	-	-	-	6,71	3,95	-
Residuo	6,81	86,7	170,2	329,6	-	-	-	4,16	2,45	0,20
Total	90,57				0,63	2,49	0,89	54,57	31,79	0,20
Esteres % de Esteres "Líquidos"					0,70	2,75	0,98	60,39	35,18	-
Ácidos % de Ácidos "Líquidos"					0,68	2,74	0,98	60,42	35,18	-
Ácidos % de Ácidos Totales					0,55	2,22	0,80	49,00	28,53	-

Cuadro 12 - Aceite de maní "Guaycurú negro"- Destilación y composición de los ésteres metílicos "líquidos":

Fracción No	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de metilo	- Esteres saturados -						Insaponificable	
						C 14	C 16	C 18	C 20	C 22	C 24		
1	3,64	0,63	208,6	269,0	0,03	0,19	3,42	-	-	-	-	-	-
2	8,29	1,22	207,5	270,3	0,12	0,10	8,07	-	-	-	-	-	-
3	12,32	3,67	206,0	272,2	0,53	-	11,36	0,43	-	-	-	-	-
4	12,98	5,92	204,6	274,1	0,90	-	11,03	1,05	-	-	-	-	-
5	10,99	6,74	204,5	274,2	0,86	-	9,25	0,88	-	-	-	-	-
6	7,06	30,01	190,2	294,9	2,47	-	0,66	3,93	-	-	-	-	-
7	5,81	20,45	188,9	296,9	1,38	-	0,20	4,23	-	-	-	-	-
8	5,26	12,94	188,2	298,0	0,79	-	0,02	4,45	-	-	-	-	-
9	3,81	5,14	175,4	319,9	0,23	-	-	0,60	2,98	-	-	-	-
10	4,26	3,16	172,4	325,4	0,16	-	-	-	4,10	-	-	-	-
11	5,30	2,34	161,2	348,0	0,14	-	-	-	0,83	4,33	-	-	-
12	3,93	1,20	159,0	352,7	0,05	-	-	-	0,11	3,77	-	-	-
13	8,22	0,92	157,8	353,4	0,09	-	-	-	-	7,42	0,71	-	-
14	4,57	0,67	151,5	370,1	0,03	-	-	-	-	2,15	2,39	-	-
Residuo	4,00	5,04	145,5	385,4	0,27	-	-	-	-	-	4,32	0,07	-
Total	101,10				8,05	0,29	44,01	15,57	8,02	17,67	7,42	0,07	-
Esteres % de Esteres "Sólidos" →					7,97	0,29	43,57	15,41	7,93	17,49	7,34	-	-
Acidos % de Acidos "Sólidos" →					7,96	0,28	43,35	15,41	7,95	17,63	7,42	-	-
Acidos % de Acidos Totales →					1,51	0,05	8,20	2,91	1,50	3,33	1,40	-	-

-Cuadro 13-  
 Aceite de Maní  
 "Guayourd negro"  
 Ventilación y  
 composición de  
 los ésteres de  
 ácidos sólidos

Fracción No	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M.	oleato de metilo	ESTERES SATURADOS						Insaponificable	
						C 14	C 16	C 18	C 20	C 22	C 24		
1	3,85	0,67	209,2	268,2	0,03	0,30	3,52	-	-	-	-	-	-
2	8,08	0,58	208,2	269,4	0,05	0,30	7,73	-	-	-	-	-	-
3	10,14	2,03	207,8	270,0	0,24	0,33	9,57	-	-	-	-	-	-
4	11,04	4,79	206,8	271,3	0,62	0,17	10,25	-	-	-	-	-	-
5	9,49	27,98	194,4	288,6	3,10	-	2,95	3,44	-	-	-	-	-
6	6,74	23,39	189,8	295,6	1,84	-	0,53	4,37	-	-	-	-	-
7	5,03	11,32	182,1	308,1	0,67	-	-	2,49	1,87	-	-	-	-
8	3,35	4,83	173,5	323,4	0,19	-	-	0,14	3,02	-	-	-	-
9	5,40	2,17	164,4	341,1	0,14	-	-	-	2,13	3,13	-	-	-
10	6,22	1,39	160,3	350,1	0,10	-	-	-	0,72	5,40	-	-	-
11	6,34	1,40	159,3	352,1	0,10	-	-	-	0,27	5,97	-	-	-
12	5,07	1,35	157,7	355,7	0,09	-	-	-	-	5,10	0,48	-	-
13	4,58	1,32	152,3	368,2	0,07	-	-	-	-	1,98	2,53	-	-
14	2,56	2,25	148,4	378,1	0,07	-	-	-	-	0,13	2,36	-	-
Residuo	5,80	4,98	144,1	369,4	0,32	-	-	-	-	0,27	5,01	0,20	-
Total	94,29				7,63	1,10	34,35	10,44	8,01	21,98	10,38	0,20	-
Esteres % de Esteres "Sólidos" →					8,11	1,17	36,72	11,10	8,51	23,36	11,03	-	-
Acidos % de Acidos "Sólidos" →					8,10	1,15	36,50	11,08	8,53	23,51	11,13	-	-
Acidos % de Acidos Totales →					1,41	0,20	6,33	1,92	1,48	4,08	1,93	-	-

-Cuadro 14-

Acicte de maní

"Guaycurú blanco"

Destilación y composición de los esteres metílicos "Sólidos"

7)- Detalle de los cálculos de composición de las fracciones de destilación "sólidas"

Teniendo en cuenta que la no consideración de pequeñas cantidades de ésteres no saturados en  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  y  $C_{24}$  no afecta significativamente los valores de composición, como ha sido probado por Agüero <sup>24</sup> (25), sólo se considera como componente no saturado en todas las fracciones "sólidas", el oleato de metilo, cuya cantidad ( $x$ ) presente en cada fracción, se calcula según:

$$85,7 x = w \cdot I_w$$

donde 85,7 e  $I_w$  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:

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

donde  $S_w$  y 189,2 son los índices de saponificación de cada fracción y del oleato de metilo respectivamente.

Los cuadros 13 y 15 resumen los valores de  $x$ ,  $y$ ,  $S_y$  y  $M_y$  (peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción) de las diferentes fracciones de destilación "sólidas" de cada aceite.

Fracción n <sup>o</sup>	x	y	S <sub>y</sub>	H <sub>y</sub>	Insepar- fiable
1	0,03	3,82	209,3	268,0	-
2	0,05	8,03	208,3	269,3	-
3	0,24	9,90	208,2	269,4	-
4	0,62	10,42	207,8	270,0	-
5	3,10	6,39	196,9	294,9	-
6	1,84	4,90	190,0	295,2	-
7	0,57	4,37	181,0	310,0	-
8	0,19	3,16	172,5	325,2	-
9	0,14	5,26	163,7	342,6	-
10	0,10	6,12	159,8	351,0	-
11	0,10	6,24	158,8	353,2	-
12	0,09	5,58	157,2	356,9	-
13	0,07	4,51	151,7	369,7	-
14	0,07	2,49	147,2	381,0	-
Residuo	0,32	5,28	147,2	381,0	0,20

Quadro 15 - Guaycurú blanco.- Cálculo de composición de fracciones "sólidas"

Fracción Nº	x	y	S <sub>y</sub>	H <sub>y</sub>	Insaponi- ficable
1	0,03	3,61	208,7	268,8	-
2	0,12	8,17	207,7	270,1	-
3	0,53	11,79	206,7	271,4	-
4	0,90	12,08	205,7	272,7	-
5	0,86	10,13	205,7	272,7	-
6	2,47	4,59	190,7	294,1	-
7	1,38	4,43	188,6	297,2	-
8	0,79	4,47	188,0	298,4	-
9	0,23	3,58	174,5	321,5	-
10	0,16	4,10	171,7	326,8	-
11	0,14	5,16	160,4	349,7	-
12	0,05	3,88	158,6	353,7	-
13	0,09	8,13	157,2	356,8	-
14	0,03	4,54	152,1	368,7	-
Residuo	0,27	4,32	144,8	387,4	0,07

Cuadro 16 - Guaycurú negro.- Cálculo de composición de fracciones "sólidas".

Los valores  $y$  se reparten, en cada caso, entre dos ésteres metílicos consecutivos  $z$  y  $p$ , cuyos índices de saponificación  $S_z$  y  $S_p$  comprendan al  $S_y$  correspondiente, resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{cases} z + p = y \\ z.S_z + p.S_p = y.S_y \end{cases}$$

En los casos de los residuos "sólidos", y con la técnica que más adelante se detalla, se aíslan los ácidos libres de insaponificable, sobre los que se determinan los correspondientes índices de saponificación. Con éstos se calculan los respectivos pesos moleculares medios y adicionando 14,1 se obtienen los pesos moleculares medios de los ésteres reales presentes en los residuos. Con estos valores y los pesos moleculares medios obtenidos directamente en los residuos (incluyendo el insaponificable) se calcula el contenido en ésteres reales de cada residuo, según:

$$\frac{\text{P.M.M. del Residuo}}{\text{P.M.M. ésteres en Residuo}} = \frac{\text{Peso de Residuo}}{\text{Esteres}}$$

y por diferencia se obtienen los contenidos en insaponificable de estos residuos, que figuran en los cuadros 15 y 16.

Los valores así hallados para ambos residuos, figuran a continuación:

	Residuo (g)	P.M.M. del Residuo	P.M.M ácidos del Residuo	P.M.M ésteres del Residuo	I.S. ésteres del Residuo	Esteres en Residuo (g)	Insapo- nifica- ble en Residuo (g)
Guaycurú blanco	5,80	389,4	361,0	375,1	149,6	5,60	0,20
Guaycurú negro	4,66	385,4	366,1	380,2	147,5	4,59	0,07

Los ésteres metílicos de cada residuo se resuelven sobre la base de los índices de saponificación mencionados en este último cuadro, con los índices de iodo que corresponden a los residuos totales y en la forma ya mencionada para las demás fracciones "sólidas".

B)- Detalle de los cálculos de composición de las fracciones de destilación "líquidas"

a)- Fraciones <sup>3</sup> a penúltima. Todas estas fracciones, en ambas destilaciones, están formadas por ésteres no saturados en  $C_{18}$  que no pueden ser sino oleato y linoleato de metilo. Los índices de iodo son prácticamente constantes y comprendidos entre los correspondientes al oleato (85,7) y linoleato de metilo (172,5). Los pesos moleculares medios son asimismo constantes pero algo inferiores a los valores intermedios. Esto es posible en fracciones ricas en linoleato de metilo, pues como ha sido mostrado por Hil-ditch (40), <sup>50</sup> ello es debido a que una mínima autooxidación del

linoleato, provoca un mayor consumo de hidróxido de potasio en las determinaciones de los índices de saponificación, con lo que consecuentemente disminuyen los pesos moleculares medios. Por ello se resuelve estas fracciones en oleato (x) y linoleato de metilo (y) sobre la base de sus índices de iodo ( $I_w$ ), con sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + y = w \\ 85,7x + 172,5y = w \cdot I_w \end{cases}$$

b)- Fraciones Residuo - En los residuos de destilación de los ésteres metílicos "líquidos", se acumulan los remanentes de insaponificable no extraídos al comienzo de los análisis de composición, los polímeros por adición originados por polimerización térmica del linoleato de metilo durante la destilación y probablemente los productos de oxidación producidos en el curso del análisis. Por todo ello estos residuos presentan pesos moleculares medios elevados, con respecto a las fracciones anteriores de destilación y asimismo menores índices de iodo. En ausencia de ácidos no saturados en  $C_{20}$  o más (como es el caso presente), Hilditch (40)<sup>56</sup> recomienda la resolución de estos residuos sobre la base de los índices de iodo y saponificación de la fracción inmediata anterior, previa determinación de los contenidos en insaponificables. Estos últimos se determinan experimentalmente (Ver más adelante). Por lo tanto la resolución se hace con sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + y = w - i \\ 85,7x + 172,5y = (w - i) I \end{cases}$$

donde  $i$  es el contenido en insaponificable del residuo e  $I$  el

índice de iodo de la fracción inmediata anterior.

e)- Fracciones 3 - Estas fracciones, en ambas destilaciones contienen ésteres en  $C_{18}$  y  $C_{16}$ . Los primeros no pueden ser sino oleato y linoleato de metilo, ya que la sal de plomo del ácido esteárico es prácticamente insoluble en etanol, en las condiciones de separación adoptadas.

Como éster en  $C_{16}$ , sólo se considera el palmitato de metilo, pues según Hilditch (41), no corresponde calcular palmitoleato en fracciones de destilación "líquidas" con pesos moleculares medios superiores a 290. Por lo tanto estas fracciones se resuelven en palmitato y mezclas oleato-linoleato de metilo con la misma composición que en las fracciones 4 correspondientes. Los contenidos de estas últimas se deducen de la expresión:

$$x \cdot I_x = w \cdot I_w$$

donde (x) es el valor buscado e  $I_x$  los índices de iodo de las fracciones 4 correspondientes. Los contenidos en palmitato de metilo quedan dados por las diferencias ( $w - x$ ).

d)- Fracciones 2 - Análogamente a las fracciones 3, contienen ésteres en  $C_{16}$  y  $C_{18}$ . Estos últimos son el oleato y linoleato de metilo que se consideran presentes en las mismas relaciones de destilación que en las fracciones 4 correspondientes. Como ésteres metílicos no saturados en  $C_{16}$ , corresponde considerar el palmitato y el palmitoleato, pues según Hilditch (41) este último éster debe ser computado en fracciones de destilación "líquidas" con pesos moleculares medios comprendidos entre 268,4 y 290,0. Por lo

tanto se resuelven en palmitato (x), palmitoleato (y) y mezclas oleato-linoleato de metilo (z) de composición semejantes a las fracciones 4 correspondientes, resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w \\ 94,6y + z \cdot I_z = w \cdot I_w \\ 207,4x + 209,0y + z \cdot S_z = w \cdot S_w \end{array} \right.$$

Para el caso del maní Guaycurú blanco, los valores de  $I_z$  y  $S_z$  son 116,2 y 189,6 mientras que en el Guaycurú negro son 117,3 y 189,7 respectivamente. Finalmente los valores de  $z$ , se reparten en oleato y linoleato de metilo teniendo en cuenta las composiciones de las respectivas fracciones 4.

e)- Fracciones 1 - Estas fracciones tienen pesos moleculares medios intermedios entre los ésteres metílicos en  $C_{14}$  y  $C_{16}$ . Las partes no saturadas se calculan en palmitoleato de metilo(x) según:

$$94,6 x = w \cdot I_w$$

donde 94,6 es el índice de iodo del palmitoleato de metilo. Los ésteres saturados presentes ( $w - x$ ) = y tienen índices de saponificación que se deducen de :

$$w \cdot S_w = 209,0 x + y \cdot S_y$$

donde 209,0 es el índice de saponificación del palmitoleato de metilo y  $S_y$  el valor buscado. En ambos casos los valores  $S_y$  indican que corresponde el cálculo de miristato ( $C_{14}$ ) y palmitato de metilo ( $C_{16}$ ).

9)- Determinación de Insaponificable en los residuos de destilación "líquidos"

Los reales contenidos en ésteres de estos residuos se calculan descontando, en cada caso, el insaponificable del peso total de residuo. Los contenidos en insaponificable se determinan así:

Los líquidos resultantes de la valoración de los índices de saponificación de los residuos se alcalinizan con solución acuosa de hidróxido de potasio y transfieren cuantitativamente a una ampolla de decantación, con el agregado de 80 ml de agua. Se hacen dos extracciones con 80 ml de éter etílico por vez y los extractos etéreos reunidos, se lavan con solución acuosa al 10 % de hidróxido de potasio y finalmente con agua, hasta reacción neutra a la fenolftaleína de los líquidos de lavado. Por recuperación del éter y secado a 100<sup>o</sup> C, en vacío (5mm de Hg) hasta constancia de peso, se aislan los insaponificables, con los siguientes resultados:

	Residuo (g)	Insaponif. aislados (g)	Insaponif. en Residuo Total (g)
Guaycurú blanco	2,1271	0,0420	0,15
Guaycurú negro	2,1776	0,0640	0,20

10)- Aislamiento de los ácidos de los Residuos de destilación "Sólidos"

Ha sido mencionado que los P.M.M. de estos residuos resultan

elevados por la presencia de insaponificable. El método más correcto para determinar esos valores consiste en separar de los residuos saponificados, los ácidos grasos totales previa eliminación del insaponificable, determinando luego el índice de saponificación, como ya ha sido explicado ( Ver cálculo de composición de los residuos "sólidos" de destilación). El aislamiento de esos ácidos (libres de insaponificable) no está exento de dificultades ya que las sales de potasio de los ácidos en  $C_{20}$  a  $C_{24}$  tienden a ser solubles en éter etílico. El siguiente método da resultados aceptables.

Los líquidos resultantes de la valoración de los índices de saponificación de los residuos "sólidos" de destilación se diluyen con 100 ml de agua y 40 ml de etanol, alcalinizando con 20 ml de solución acuosa de hidróxido de potasio al cien por ciento. Se hacen dos extracciones con 100 ml de éter sulfúrico por vez; los extractos etéreos reunidos se lavan varias veces con 50 ml de solución acuosa al 20% de hidróxido de potasio y posteriormente con porciones de 50 ml de etanol al 50 %. Los líquidos alcalinos e hidroalcohólicos de lavado se reúnen con la solución hidroalcohólica de jabones y la solución resultante se acidifica (heliantina) con ácido sulfúrico ( 1:1 ). Los ácidos liberados se extraen por éter y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua, secan con sulfato anhidro de sodio, etc, etc... Sobre los ácidos aislados (previo calentamiento a  $100^{\circ}C$  en vacío, hasta constancia de peso), se determinan los índices de saponificación. Este procedimiento asegura que los insaponificables separados, no contienen cuerpos acídicos.

11)- Contenido total en insaponificable de los Aceites -

Ha sido mencionado que la macro-extracción de insaponificable no da valores cuantitativos, cuando se opera con concentraciones elevadas de jabones (ver Saponificación- Insaponificable - Acidos totales). Los contenidos totales en insaponificable se determinan siguiendo la técnica A.O.C.S. (34). Sobre los mismos se determinan los índices de iodo, siguiendo la técnica de Rosenmund-Kuhnhen (35). Los valores hallados figuran en el cuadro 6

---

IV - CONCLUSIONES

1)- Se presenta un nuevo aporte al conocimiento de la composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional. Se encara el estudio de composición de dos aceites brutos de extracción (éter de petróleo P.Eb. 40- 70<sup>o</sup> C.) obtenidos en el laboratorio sobre maní de la variedad "Guaycurú" blanco y negro, cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul, Gobernación de Misiones.

2)- Las características físico-químicas de estos aceites están comprendidas dentro de lo especificado en la norma I.R.A.M. 5531 referente al aceite de maní de producción nacional. Los valores de índice de iodo encontrados (92,7 y 93,1) son además de semejantes, sensiblemente inferiores a los que se registran en aceites procedentes de semillas cosechadas en la Prov. de Córdoba (101,0 a 103,0).

3)- A través de separaciones de los ácidos totales en ácidos "sólidos" y "líquidos", transformación de éstos en los ésteres metílicos y subsiguientes resoluciones por destilación fraccionada en vacío, se determinaron las composiciones en ácidos grasos de ambos aceites, con los siguientes resultados (ácidos % de ácidos totales):

	Guayourú blanco	Guayourú negro
Mirístico	1,4	0,6
Palmitico	8,2	10,4
Estearico	1,9	2,9
Araquídico	1,5	1,5
Behénico	4,1	3,3
Lignocérico	1,9	1,4
Palmitoleico	0,6	0,8
Oleico	53,1	50,5
Linoleico	23,7	28,6

Por lo tanto son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el palmítico; los "componentes menores" son los mismos señalados anteriormente en estudios semejantes.

4)- Los valores de composición en ácidos encontrados en este estudio son sensiblemente distintos a los verificados en aceites de maní de la Prov. de Córdoba. Son más ricos en ácido oleico (4 a 10% más) y más pobres en ácido linoleico (9 a 11% menos). Los demás componentes ácidos no ofrecen variaciones sensibles.

5)- Los aceites de maní procedentes de Misiones, por ser más pobres en ácidos linoleico y más ricos en oleico que los de Córdoba tienen composiciones glicerídicas sensiblemente distintas a las de estos últimos. En efecto, son más pobres en lípido-glicéridos y con ello más resistentes a los procesos de rancidez oxidativa.

6)- Los valores de "temperatura de enturbiamiento" (Bellier modificado) hasta ahora determinados en aceites de maní de composición conocida en ácidos grasos, indican una probable vinculación con los contenidos en ácidos saturados en C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub> y C<sub>24</sub>. Esta vinculación debe ser probada en mayor número de casos y confirmada en ensayos sobre aceites sintéticos (preparados con ácidos puros).

---

V - BIBLIOGRAFIA

- 1)- Ehrenstein y Stuewer - 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 Malkin-Proc. Royal Soc. London 128A-214(1930)
- 6)- Longenoker - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199T- (1937)
- 7)- Hilditch y Riley - Analyst 72- 927- (1947)
- 8)- Hilditch y Shirvastava - J. Soc. Chem. Ind. 64- 204- (1945)
- 9)- Hilditch T.P. - "The Chemical Constitution of Natural Fats"  
Londres, 1947, 2a.. ed. pág 151. Chapman & Hall.
- 10)- Ca'taneo - Anales de la Asoc. Quím. Arg. 38 - 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 Vidyarathi - J. Soc. Chem. Ind. 46- 172 T- (1927)
- 13)- Jasperson H - Tesis Universidad de Liverpool (1938)- Obra ci-  
tada en (9), pág. 188.
- 14)- Vizern - Olféagineux 2 - 447 - (1947)
- 15)- Armstrong y Allan - J. Soc. Chem. Ind. 43- 216 T - (1924)
- 16)- Crawford y Hilditch - J. Sci. Food Agric. 1 - 372 - (1950)
- 17)- Jamieson, Baughman y Brauns - J. Am. Chem. Soc. 43- 1372-(1921)
- 18)- Griffiths, Hilditch y Jones- J. Soc. Chem. Ind. 53-13T, 75T-(1934)
- 19)- Higgins, Holley, Pickett y Wheeler- Georgia exp. Sta. Bulletin  
N<sup>o</sup> 213, pág 3 - (1941)-
- 20)- Hilditch, Ichaporria y Jasperson - J. Soc. Chem. Ind. 57-365-(1938)-
- 21)- Hilditch y Riley-J. Soc. Chem. Ind. 64- 204 - (1925)

- 22)- Cruz y West- Phillipine J. Sci., 46 - 199 - (1931)
- 23)- Cantarelli - Comunicación privada.
- 24)- Pradines M. H.- Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Fís. y Nat. Univ. Nac. de Buenos Aires. (1949)
- 25)- Bonne A.F.- Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, Fís. y Nat. Univ. Nac. de Buenos Aires. (1952)
- 26)- Argüero I.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Fís. y Nat. Univ. Nac. de Buenos Aires, (1952)
- 27)- Rigoli M.D.- Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Fís. y Nat. Univ. Nac. de Buenos Aires, (1952)
- 28)- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales(I.R.A.M.)  
Esquema de Norma 5531 "Aceite de Maní"
- 29)- Tritchell - J. Ind. Eng. Chem. 17 - 605- (1925)
- 30)- Bellier- Ann.chim. anal. 4 - 4 4 (1899); Abst. Analyst 24 - 98- (1899); Analyst 62 - 97 - (1937)
- 31)- Official and Tentative Methods of Analysis of Association of Official Agricultural Chemists, 2a. ed., pág 444 (1950)
- 32)- Inst. Arg. de Racionalización de Mat. (I.R.A.M.) Norma 5526 "Método de determinación del índice de Bellier modificado"
- 33)- Wheeler- Oil and Soap 2 - 89 - (1932)
- 34)- American Oil Chemist's Society - 2a. Ed. (1946) of Official and Tentative Methods, Official Method Ca. 6b-40
- 35)- Rosenmund y Kuhnhen - Z. Nahr. u. Genussm 45 - 154 - (1923)
- 36)- Hilditch T. F. Obra citada en (9), pág 468.
- 37)- Hilditch T.F. Obra citada en (9), pág 474.
- 38)- Longenecker - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T (1937)
- 39)- Mac Cabe y Chiele - Ind. Eng. Chem. 17 - 605 - (1925)

40)- Hilditch T.P.- Obra citada en (9), pág. 509.

41)- Hilditch T.P.- Obra citada en (9), pág. 507.

~~Atalaya~~

*Delia Marie Simonetto*