

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : Composición química de aceites de maní de las variedades "blanca" y "roja" cosechadas en Roque Saénz Peña (Presidente Perón) y San Rafael (Mendoza), respectivamente

Chernoff, Enrique

1953

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:

Chernoff, Enrique. (1953). Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : Composición química de aceites de maní de las variedades "blanca" y "roja" cosechadas en Roque Saénz Peña (Presidente Perón) y San Rafael (Mendoza), respectivamente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0765_Chernoff.pdf

Cita tipo Chicago:

Chernoff, Enrique. "Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : Composición química de aceites de maní de las variedades "blanca" y "roja" cosechadas en Roque Saénz Peña (Presidente Perón) y San Rafael (Mendoza), respectivamente". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0765_Chernoff.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

R E S U M E N Y C O N C L U S I O N E S

Del trabajo de Tesis presentado por

ENRIQUE CHERNOFF

Para optar al título de Doctor en Química

TESIS! 765

Buenos Aires

1 9 5 3

Tesis 765.

- 1) - Prosiguiendo estudios de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional se encara el examen de dos aceites obtenidos en laboratorios por extracción en frío con éter de petróleo de semilla de la Var. comercial "Blanca" cosechada en R.S. Peña (Pte. Perón) y de la Var. comercial "Roja" cosechada en San Rafael (Mendoza).
- 2) - Hasta el presente los estudios de composición de aceites de maní realizados, señalan que el grado de no saturación (Índice de Iodo) dependería fundamentalmente de la latitud del suelo de cosecha. Así el aceite de semilla cosechada en Bte. Perón tiene un Índice de Iodo similar a los procedentes de semilla cosechada en Corrientes y Misiones mientras que el obtenido a partir de semilla cosechada en Mendoza presenta un valor de Índice de Iodo semejante a los procedentes de semilla cosechada en la provincia de Córdoba.
- 3) - Por destilación en vacío de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se determinaron las correspondientes composiciones en ácidos grasos, con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales:

PROCEDENCIA	R.S. Peña (Pte. Perón)	San Rafael (Mendoza)
VARIEDAD	"Blanca"	"Roja"
Mirístico	0,1	0,7
Palmítico	8,3	9,0
Estearico	3,8	2,6
Araquídico	1,4	1,3
Behénico	5,0	3,5
Lignocórico	1,3	2,1
Palmitoleico	0,4	0,6
Oleico	54,0	44,5
Linoleico	25,7	35,7

La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de producción nacional, previamente estudiados, permite establecer:

- a) - En todos los aceites son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el ácido palmítico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Entre los "componentes menores" (contenidos en proporción in-

porior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirísticos y esteárico, muestran variaciones sensibles al igual que el ácido palmitoleico, que en ningún caso sobrepasa contenidos del 1%.

- b) - Los contenidos en ácidos saturados totales oscilan entre 18,5 y 22,7%, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico. En general, es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico; esta tendencia es bien visible en los tres aceites de la variedad "Guaycurú" cosechados en el mismo suelo (Cerro Azul - Misiones) y en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y en Concordia (Entre Ríos).
- c) - Los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} (araquídico, behénico y lignocérico) representan en conjunto 6,0 a 7,7 de los ácidos totales, siendo el ácido behénico (C_{22}) el principal componente de este grupo de ácidos en todos los casos. Prácticamente el ácido lignocérico (C_{24}) sobrepasa siempre en concentración al ácido araquídico (C_{20}).
- 4) - De los aceites de maní argentinos hasta el presente estudiados desde el punto de vista de sus composiciones en ácidos, los obtenidos a partir de semilla cosechada en las provincias de Presidente Perón y Corrientes y en la Gobernación de Misiones se destacan
-

netamente por sus mayores contenidos en ácido oleico (47,6 a 54,0%) y menores contenidos en linoleico (24,4 a 30,0%), contra 43,3 a 47,1% de ácido oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico en aceites de semilla cosechada en Entre Ríos, Santa Fé, Córdoba y Mendoza.

Las sustanciales variaciones de composición mencionadas anteriormente no pueden ser ajenas a la resistencia de estos aceites frente a los fenómenos de rancidez oxidativa, pues a mayores contenidos en linoleico corresponden mayores contenidos en lípido-glicerados con los que esa resistencia disminuye.

Se ha continuado el estudio de la vinculación entre los valores de "temperaturas de enturbiamiento Bellier modificada" con los valores de composición en ácidos de los aceites, habiéndose practicado las técnicas (I.R.A.M.) y (A.O.A.C.). Puede confirmarse que la primera (medio acético) proporciona valores superiores en aproximadamente 4°C a la segunda (medio clorhídrico).

Aunque todo indica que son las concentraciones en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ las que determinan los valores de enturbiamiento, las observaciones realizadas sobre 12 aceites de maní de composiciones en ácidos conocidas, muestran que los Índices de Iodo de los aceites influyen sobre esos valores,

Cabe presumir, por lo tanto, que las relaciones oleico-linolico y los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ deben ser los principales determinantes de esas temperaturas.

-.+.-o.o.o-.-

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FCEN-BA.

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS
DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL

"Composición química de Aceites de Maní de las variedades "Blanca" y "Roja", cosechadas en Roque Saenz Peña (Presidente Perón) y San Rafael (Mendoza), respectivamente".

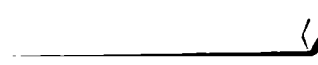
Tesis presentada por :

ENRIQUE CHERNOFF
Para optar al título de
Doctor en Química.

- Buenos Aires -
1 9 5 3

TESIS 765

Luis 765



1944

1944

CONFIDENTIAL

Manifiesto mi profundo
agradecimiento al Doctor PEDRO GATTANEO
bajo cuya dirección fué realizado el pre-
sente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Germaine K. de Sutton
por su efectiva y conciente colaboración.

Al señor Director General de Investigaciones, Ingeniero Agrónomo Ubaldo C. García; al señor Director de Agronomía Regional, Ingeniero Agrónomo Nevio de Bernardis; a los funcionarios del Ministerio de Agricultura y Ganadería de la Nación, y al Sr. Esteban Jiménez Tobar, de la Ciudad de Mendoza, por habernos proporcionado los frutos de maní utilizados para la extracción de los aceites.

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

Al Sr. Marcelo Rodríguez, por su eficaz colaboración en la impresión de esta tesis.

1944

1944

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 exadecenoico) y ácidos saturados en C₂₀ a C₂₄, que frecuentemente se expresan en forma conjunta.

Entre estos últimos ácidos se ha mencionado en forma corriente el ácido araquídico (C₂₀), cuya identificación con el ácido sintético en C₂₀ (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 C₂₀, presentes en el aceite de ballena, conducía al ácido n-eicosanoico. Asimismo comprobaron 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 (C₂₀), n-docosanoico (C₂₂) y n-tetracosanoico (C₂₄).

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 linoléico en un aceite de maní argentino; Hilditch y Shrivastava (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 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 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.

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

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

saturados totales ha sido también notada por Hilditch en aceites de oli
va (9) y tiende a verificarse en aceites de oliva argentinos (10-)
ha sido señalada en aceites de girasol por Barker, Grossley y Hilditch

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY DEPARTMENT

En 1949 Pradines (23) llevó a cabo un primer estudio sobre la composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional examinando un aceite obtenido por expresión en caliente (80°C y 300 mm Hg) de semilla de la variedad "blanca", cosechada en la zona Norte de la Prov. de Santa Fe. En 1952 Agüero (24) realizó un estudio similar sobre un aceite obtenido en el laboratorio por extracción con éter de petróleo (P.E. 30-70°C) de semilla de la variedad comercial "roja" cosechada en Monte Ralo (Dto. Santa María - Prov. de Córdoba); Bonne (25) estudió un aceite de maní de la variedad comercial "blanca" obtenido en la misma forma sobre semilla cosechada en Oncativo, Las Junturas y Oliva (Prov. de Córdoba); Fígoli (26) estableció la composición de un aceite de semilla de la variedad comercial "roja" cosechada en Pampayasta La Norte (Prov. de Córdoba); Simonetti (27) determinó las composiciones de los aceites de maní de la variedad "Guaycurú" "blanco" y "negro", cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul (Misiones). Marcellini (28) ha estudiado las composiciones de aceites de maní de las variedades "común de la zona", "Guaycurú" "Rojo" y "rojas" cosechados en Avellaneda (Prov. de Santa Fe), Cerro Azul (Misiones), Bella Vista (Corrientes) y Concordia (E.Ríos), respectivamente. Furtado (29) determinó las composiciones de aceites de maní de la variedad "Negra" cosechado en Bella Vista (Corrientes) y de la variedad "Blanco" cosechado en Concordia (Entre Ríos).

El presente estudio se refiere al examen de composición en

ácidos grasos de aceites obtenidos en el laboratorio por extracción con eter de petróleo de maní de la variedad comercial "blanca" cosechado en Pampa Loca, paraje Roque Saenz Peña (Prov. Presidente Perón) y de la var. comercial "Roja" cosechado en Colonia Atuel, distrito Ciénaga Seca, Departamento San Rafael (Provincia de Mendoza).

Con carácter previo a los exámenes de composición se han determinado las principales características físico-químicas de los aceites, cuyos valores figuran en el Cuadro II, en el que también se incluyen los correspondientes a otros aceites de maní de producción nacional, cuyas composiciones en ácidos habían sido previamente estudiadas.

De la observación de este cuadro en el que los aceites han sido tabulados según el orden decreciente de los I. de Iodo resulta evidente que el grado de no saturación de los aceites es, probablemente, resultante de la influencia climática, pues se verifican los más bajos valores en las provincias de Presidente Perón, Corrientes y Gobernación de Misiones, mientras que las zonas de Entre Ríos y Santa Fe presentan valores intermedios entre los primeros y los de las Provincias de Córdoba y Mendoza. (estos últimos se caracterizan por los más altos valores de índice de iodo, 100,7 a 102,5). Un aceite obtenido a partir de maní de la variedad "blanca" cosechado en la zona Norte de Santa Fe acusa índice de iodo 101,0 pero se trata de un aceite obtenido por presión en caliente en fábrica no teniéndose la seguridad del origen de la semilla. En general se nota una tendencia a mayores índices de refracción en función de los índices de iodo, aunque se registran excepciones.

Los valores de Índice de Iodo registrados en el Cuadro II están comprendidos dentro de lo estipulado en la Norma I.R.A.M. (35), para el aceite de maní, correspondiendo destacar que no se ha alcanzado el valor máximo señalado en ésta (106,0) y que aparentemente es algo elevado; los valores de Peso Específico a 25/4°C están prácticamente sobre el valor mínimo mencionado en esa Norma (0,910 - 0,916), mientras que los demás valores caen dentro de lo mencionado en la misma. Como más adelante se explica, el hecho de que los aceites elaborados con se milla procedentes de las zonas de Misiones y Corrientes tengan índices de Iodo menores, no puede ser ajeno a la estabilidad de los aceites frente a la oxidación, pudiéndose adelantar que bajo idénticos procesos de elaboración y estacionamiento, los primeros deben ser más estables que los segundos, frente a los procesos de rancidez oxidativa.

DETERMINACION DE LAS COMPOSICIONES EN ACIDOS GRASOS.

Operando sobre aproximadamente 600 gr. de cada aceite (con el objeto de disponer de cantidad suficiente de ácidos "sólidos" para lograr correctos valores de composición en los ácidos de C₂₀ a C₂₄) 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, separación de éstos según Twitchell (36) en los ácidos "sólidos" y "líquidos" y transformación de estas fracciones de ácidos en los respectivos ésteres metílicos (observando rendimientos de esterificación superiores al 96%).

Por destilación en vacío (aprox. 0,5 mm. Hg.) y en un equipo

cuyas características se mencionan en la parte experimental, los ésteres "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se resuelven en series de fracciones cuyas composiciones particulares se calculan sobre la base de sus pesos o Índices de Iodo y saponificación. Finalmente se calculan las composiciones de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite y con éstas la de sus ácidos totales.

El cuadro III resume los valores encontrados, expresados en cada caso en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles

DISCUSION DE LOS VALORES DE COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL.

Con el objeto de hacer un examen de la composición en ácidos grasos de aceite de maní argentinos hasta el presente estudiados en ese sentido, se presenta el Cuadro IV en el que los valores de composición se expresan en ácidos % de ácidos totales. Los aceites han sido tabulados según el orden creciente de los contenidos en ácidos linoleico (en forma análoga al Cuadro I).

En todos los aceites 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 al 12,9% de los ácidos totales, siendo en la mayoría de los casos, superior al 10%. Entre los "Componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirístico y esteárico muestran variaciones sensibles; los contenidos en ácido palmitoleico (9-10 hexadecenoico) son en todos los

A C I D O S	R. Saenz Peña (Pte. Berón) Variedad Comercial "Blanca"			San Rafael (Mendoza) Variedad Comercial "Roja"		
	% de aceite	% de áci- dos totales	% de moles	% de aceite	% de áci- dos totales	% de moles
· Mirístico	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,6
Falmítico	7,9	8,3	7,5	8,5	9,0	8,3
Esteárico	3,6	3,8	3,8	2,4	2,6	2,7
Araqúidico	1,3	1,4	1,5	1,2	1,3	1,5
Behénico	4,7	5,0	6,0	3,3	3,5	4,3
Lignocérico	1,2	1,3	1,7	2,0	2,1	2,8
Palmitoleico	0,4	0,4	0,3	0,6	0,6	0,5
Oleico	51,3	54,0	53,7	42,1	44,5	45,3
Linoleico	24,4	25,7	25,4	33,7	35,7	34,0
Totales	94,9	100,0	100,0	94,5	100,0	100,0

CUADRO III - COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE LOS ACEITES DE MANI ESTUDIADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.-

casos inferiores al 1% (hace excepción un aceite estudiado en el extranjero por Hilditch y Riley (21) con un valor 2,4% que excede a lo reconocido hasta el presente como contenido máximo en ese ácido de aceite de semilla).

Los ácidos saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ representan en conjunto 6,0 a 7,7% de los ácidos totales. En todos los aceites el ácido benénico (C₂₂) es el principal componente en este grupo de ácidos, lo que concuerda con lo señalado por Hilditch, Ichaporía y Jasperson (20), para el único aceite extranjero en el que se mencionan los contenidos particulares de estos tres ácidos; la mayoría de los aceites argentinos contienen más ácido araquídico (C₂₀) que lignocérico (C₂₄).

No se observan relaciones definidas entre los contenidos en ácido linoleico y en saturados totales en el sentido mencionado por Crawford y Hilditch (16); asimismo, tampoco existe relación inversa entre los contenidos en ácidos linoleico y oleico, aún cuando es visible que en general existe una tendencia a mayores contenidos en linoleico para menores en oleico (las excepciones están justificadas por las variaciones que paralelamente ocurren en ácidos saturados totales). Los dos aceites tabulados en el cuadro IV de procedencias desconocidas, presentan contenidos en ácidos oleico en un caso sensiblemente bajo, el aceite estudiado por Hilditch y Riley, con un contenido anormalmente elevado en ácido palmitoleico, y el aceite estudiado por Vizern, cuya composición ha sido establecida por métodos sencillos, que no permiten calcular ácido palmitoleico, lo que determina una cifra elevada para el contenido en ácido oleico.

PROVENIENCIA	Pto. FREN R. Saens Padra	CORRIEN TES Bella- vista	MISIONES		CORRIEN TES Bella- vista	MISIONES Cerro Azul	CORRIEN TES Bella- vista	MISIONES Cerro Azul	MISIONES Cerro Azul	E. RIOS Concor- dia	SANTA FE Avel- lada	E. RIOS Concor- dia	SANTA FE Concor- dia	SANTA FE Zona No- te	CORDOBA		CORDOBA
			Blanca	Roja											Blanca	Roja	
Variedad	Blanca	Roja	GRAYCURI		Blanca	Roja	Blanca	Roja	Blanca	Roja	Blanca	Roja	Blanca	Roja	Blanca	Roja	Roja
Viristioo	0,1	0,7	1,4	0,6	1,0	1,2	0,2	0,7	0,3	0,3	0,7	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,6
Palmfitioo	6,3	10,2	8,2	10,4	11,8	8,8	11,1	11,9	12,9	11,4	10,2	9,0	11,2	9,5	11,2	9,5	9,8
Estearioo	3,8	3,3	1,9	2,9	3,1	3,2	3,0	3,5	2,4	2,8	2,1	2,6	1,8	1,7	1,8	1,7	1,6
Araquidoo	1,4	1,7	1,5	1,5	1,8	1,4	1,7	1,2	2,0	↑	1,5	1,3	0,9	1,3	0,9	1,3	1,4
Bebénico	5,0	3,5	4,1	3,3	3,1	2,9	3,6	3,9	2,3	7,3	2,6	3,5	3,3	4,2	3,3	4,2	3,3
Lignocéfrio	1,3	1,9	1,9	1,4	1,7	2,0	1,8	1,5	1,8	↓	2,5	2,1	1,8	1,6	1,8	1,6	1,8
Palmitoloo	0,4	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8	0,8	0,7	0,3	2,4	1,0	0,6	0,6	0,9	0,6	0,9	0,2
Oleoo	54,0	50,8	53,1	50,5	47,6	49,7	47,1	44,0	44,9	42,3	44,5	44,5	43,7	44,2	43,7	44,2	43,3
Índice de Iodo	25,7	27,1	27,3	28,6	29,4	30,0	30,7	32,6	33,1	33,4	35,5	35,7	36,4	36,4	36,4	36,4	38,0
Índice de Iodo	90,5	91,1	92,7	93,1	92,3	94,2	95,0	95,2	96,2	96,4	101,0	100,7	101,0	102,5	101,0	102,5	101,3
Acidos saturados	19,9	21,3	19,0	20,1	22,5	19,5	21,4	22,7	21,7	21,9	19,0	19,2	19,3	18,5	19,3	18,5	18,5
Ac. Totales																	
A U T O R	Estudio presente	Cantare- lli	Simionetti		Purtado	Cantare- lli	Purtado	Cantarelli		Halditch Riley	Pradinas	Estudio presente	Bonne	Agüero	Vizern	Figoli	(26)
BIELIOGRAFIA		(28)	(27)		(29)	(28)	(29)	(28)	(28)	(21)	(23)	(25)	(24)	(14)	(26)	(26)	(26)

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

La tendencia a menores contenidos en ácido oleico para mayores en linoleico, se observa claramente, en los tres aceites de la variedad "Guaycurú" elaborados con semilla cosechada en el mismo suelo (Corro Azul, Misiones). Comportamientos similares se observan en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), aún cuando en estos casos se trata de variedades distintas.

Debe destacarse que el aceite de maní de la var. Comercial "blanca" cosechado en Roque Saenz Peña (Prov. Presidente Perón) estudiado en el presente trabajo, es el más rico en ácido oleico y el más pobre en linoleico entre todos los aceites tabulados en el cuadro N° IV.

El siguiente cuadro resume los valores máximos y mínimos (en contrados hasta el presente) de concentración para los distintos ácidos presentes en aceites de maní argentinos.

		Mínimos	Máximos
mirístico.	C14	0,1	1,4
palmitico.	C16	8,2	12,9
esteárico.	C18	1,6	3,8
araquídico.	C20	0,9	2,0
bohánico.	C22	2,3	5,0
lignocérico.	C24	1,3	2,5
palmitoleico.	C16	0,2	1,0
oleico.	C18	43,3	54,0
linoleico.	C18	25,7	38,0

VARIACIONES EXTREMAS DE COMPOSICION (% DE ACIDOS TOTALES).

RELACIONES ENTRE COMPOSICIONES EN ACIDOS Y EN GLICERIDOS EN ACEITES DE MANI.

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 V y VI se refieren a las composiciones en ácidos (moles % moles) y en glicéricos (moles % moles).

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

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 a polietilénicos). Sin tener en cuenta probables diferencias en los sistemas antioxidantes presentes, los aceites de maní ricos en ácido linoléico son más propensos a sufrir procesos de rancidez oxidativa, ya que en ellos prácticamente todas las moléculas de glicéridos contienen linóleo radicalos (estos radicalos son fácilmente

Indice de Iodo (aceite)...	86,8	95,5	99,2
Disaturado-oleinas	6,8	4,9	1,4
Saturado-dioloínas	31,3	7,1	6,8
Saturado-oleo-linoleinas..	16,1	45,3	42,5
oleo-dilinoleinas	6,1	17,8	18,5
Diolo-oleo-linoleinas	33,5	17,9	22,8
Trioleína	6,2	-	-
Disaturado-linoleinas	-	6,0	8,0
Saturado-dilinoleinas	-	1,0	-
Glicéridos sin linoleico .	44,3	12,0	8,2
Glicéridos con linoleico .	55,7	88,0	91,8

CUADRO V - (Hilditch y Crawford) - COMPOSICION EN GLICERIDOS DE ACEITES DE MANI (MOLES % MOLES).-

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

CUADRO VI - (Hilditch y Crawford) - COMPOSICION EN ACIDOS DE ACEITES DE MANI (MOLES % MOLES).

atacables por oxidación). Por el contrario los aceites de maní de bajos contenidos en ácido linoleico y debido a sus bajos tonores en linoleico y sobre todo en dilinoleico glicéridos, son más resistentes y apropiados para fines comestibles.

De los aceites de maní argentinos hasta el presente estudiados desde el punto de vista de sus composiciones en ácidos, los obtenidos a partir de semilla cosechada en las Prov. de ^{CHACO} ~~Presidente Perón~~ y Corrientes y en la Gobernación de Misiones se destacaban netamente por sus mayores contenidos en ácido oleico (47,6 a 54,0%) y menores contenidos en linoleico (24,4 a 30,0%); contra 43,3 a 47,1% de ácido oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico en aceites de semilla cosechada en Entre Ríos, Santa Fé, Córdoba y Mendoza.

Dadas las vinculaciones encontradas por Crawford y Hilditch (16), mencionadas en los cuadros V y VI entre las composiciones en ácidos y en glicéridos de aceites de maní, cabe pensar que los aceites argentinos procedentes de semilla cosechada en ^{CHACO} ~~Presidente Perón~~, Corrientes y Misiones, presentarán una mayor resistencia a los procesos de rancidez oxidativa.

RELACIONES ENTRE LATITUD DE LOS SUELOS DE CULTIVO Y COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS.

Los valores de índices de todo hasta ahora registrados en aceites de maní argentinos cuyas composiciones en ácidos grasos han sido establecidos, muestran, en términos generales, que los más bajos valores corresponden a zonas de menor latitud sud y los mayores a los de

mayor latitud. Ivanow (37) fué quien primero hizo notar que el índice de iodo del aceite de lino es mayor cuando procede de semillas cosechadas en zonas frías. Observaciones similares se han registrado en aceites de semilla de otras plantas anuales. Así, Painter y Nosbitt (38) (Cuadro VII), han establecido que en idénticas variedades de lino cosechadas en Estados Unidos y Canadá se observan mayores índices de iodo en los aceites procedentes de semilla de Canadá y concurrentemente mayores contenidos en ácido linolónico. Barker, Crosslay y Hilditch (11) llegan a conclusiones semejantes a través del estudio de la composición en ácidos grasos de aceites de semilla de girasol cosechada en África e Inglaterra, según se observa en el Cuadro VIII. Comprobaciones más terminantes han sido obtenidas por Bridge, Crosslay y Hilditch (39) determinando las composiciones en ácidos de aceites de girasol de la variedad "Sunrise" cultivadas en distintas zonas de Australia, como se aprecia en el cuadro IX.

Estos resultados compilados y analizados por Hilditch (40) le llevan a suponer que en la biosíntesis de ácidos grasos por parte de los vegetales, existirían dos procesos diferentes, uno que se refiere a la biosíntesis de ácidos saturados y otro a la de ácidos no saturados. Este último proceso se realizaría de acuerdo al mecanismo de la " saturación " según el cual los ácidos más no saturados serían inicialmente producidos a partir de hidratos de carbono y luego transformados sucesivamente en ácidos de menor no saturación, a medida que avanza el proceso de maduración de los frutos. En zonas de mayor latitud (más frías), este proceso de saturación avanzaría menos que en zonas de menor

Variedad	Bison	Bison	Redwing	Redwing
Localidad	Minnesota	Saskatchewan	Minnesota	Saskatchewan
Latitud	47°N		.	55°N
Saturados	11	9	10	8
Oleico	31	22	23	17
Linoleico	18	15	15	18
Linolánico	40	54	52	57
I.I. Aceites	160	183	182	192

CUADRO VII - ACEITES DE LINO CULTIVADOS EN MINNESOTA, E.U. Y SASKATCHEWAN, CANADA.
(Paintes y Nasbitt) (38)

Estado	Territorio del Norte	Queensland	Nueva Gales del Sur	Victoria
Latitud	14½° S.	26½° S.	32° S.	36° S.
Saturados	15	13	15	16
Oleico	54	37	27	19
Linoleico	31	50	58	65
I.I. Aceites	99	116	121	127

CUADRO IX - ACEITES DE SEMILLA DE GIRASOL (var. "Sunrise") CULTIVADA EN AUSTRALIA.
(Bridge, Crossley y Hilditch) (39)

	Componentes ácidos				en aceite de semilla		
	Cultivadas en Africa				Cultivadas en Inglaterra		
	Saturado	Oleico	Linoleico		Saturado	Oléico	Linoleico
Rodesia del Sur	14	14	72		9	20	71
Tanganyika (Prov del Sur)	14	21	65		9	22	69
Nigeria (Zaria)	12	30	58		11	15	74
Tanganyika (Kongwa)	12	31	57		11	24	65
Tanganyika (Prov de los Lagos)	13	43	44		9	21	70

CUADRO VIII - ACEITES DE SEMILLA DE GIRASOL DE PLANTAS
CULTIVADAS EN AFRICA E INGLATERRA
(Barker, Crossley y Hilditch) (11)

latitud y por consiguiente al término de la maduración correspondían aceites de mayor índice de iodo para el primer caso y de menor para el segundo.

Estas estrechas correlaciones entre latitud del suelo de cultivo e índice de iodo de los aceites, solamente son comprobables cuando se trata de la misma variedad vegetal. Estudiando la influencia que el grado de maduración de los frutos tiene sobre la composición en ácidos grasos de aceites de oliva (var. "arbaquina"), Cattaneo, Kerman y Schmidt (11) establecieron que el contenido total en ácidos saturados es independiente de la época de recolección de los frutos, siendo en cambio dependientes de estas fechas los contenidos en ácido oleico y linoleico de los aceites (se verifican ~~mayores~~ contenidos en linoleico y menores en oleico a medida que avanza el período de maduración). En otro estudio sobre la composición de aceites de oliva de producción argentina (42) se estableció que los contenidos en ácidos saturados totales de aceites de vegetales de variedades diferentes y de distintas zonas del país oscilan entre 13,0 y 23,2%, margen este muy amplio que solo puede justificarse como dependiente del factor variedad o climático, ya que no puede atribuirse a un distinto grado de maduración de los frutos en el momento de la recolección. En consecuencia no es dable verificar la correspondencia entre latitud geográfica del suelo de cultivo e índice de iodo de los aceites cuando se verifican variaciones sensibles en los contenidos en ácidos saturados Totales.

Este criterio sería también aplicable a los aceites de maní, pues hasta el presente los contenidos en ácidos saturados totales observados en aceites cuyas composiciones han sido establecidas, oscilan entre 18,5 y 22,7%.

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION.

Teniendo en cuenta los valores de composición en ácidos encontrados en los dos aceites considerados en el presente trabajo, se han calculado los Indices de Iodo y de saponificación de los ácidos totales y de los aceites, obteniendo valores concordantes con los registrados por determinación directa, como se ve a continuación.

	I. de Saponificación		Indice de Iodo	
	Cálc.	Det.	Cálc.	Det.
Acidos totales	198.2	199.1	95.7	94.5
Aceite	188.2	188.5	90.8	90.5

ACEITE DE MANI VAR. "BLANCA" - R. SAENZ PEÑA (Pta. PERON).

	I. de Saponificación		Indice de Iodo	
	Cálc.	Det.	Cálc.	Det.
Acidos totales	198,8	197.8	105.3	105.8
Aceite	187.9	187.6	100.2	100.7

- ACEITE DE MANI VAR. "ROJA" - SAN RAFAEL (MENDOZA).

SOBRE LA TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LOS ENSAYOS DE BELLIER MODIFICADOS,

La temperatura de enturbiamiento fué propuesta inicialmente por Bellier (43) y posteriormente modificada, para establecer la pureza de aceites de maní. Ha sido empleada con distintas modificaciones para determinar aproximadamente el contenido en aceite de maní en mezclas con aceites de semillas que no comprendan el de otra leguminosa (44), (45), (46), (47), (48), (49), (50).

El ensayo en sí consiste en saponificar 1 ml. (0,92 g) de aceite con solución alcohólica (alcohol etílico) 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 del método I.R.A.M. (31).

Agüero (24) experimentando ambas técnicas, sobre un mismo aceite de maní, cuya composición en ácidos había determinado, encontró temperaturas de enturbiamiento cuatro °C más elevada en el caso de la técnica I.R.A.M. (Medio acético). También estableció que el pH reinante en el medio acético final era 6,4, mientras que en el caso del medio clorhídrico, de 2,3. Estas comprobaciones le llevan a suponer que a pH 6,4 deben 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. Amato y Almeida (51) han encontrado idénticos resultados en Brasil. Lacerda (52), sustituye la solución de potasa en alcohol etílico por una solución de potasa en metanol y opera sobre 1 gr. de aceite. Amato y Almeida (51) han efectuado un estudio comparativo de las técnicas A.O.A.C., Lacerda e Instituto Adolfo Lutz que prácticamente coincide con la técnica I.R.A.M., encontrando que esta última produce valores superiores en aproximadamente 4°C a la técnica del Instituto Adolfo Lutz y que la técnica Lacerda proporciona valores superiores en 2 a 3°C a los de esta última.

El cuadro X presenta los valores de temperatura de enturbiamiento según las técnicas A.O.A.C. e I.R.A.M. de los aceites de maní argentinos, cuyas composiciones en ácidos fueron previamente determinadas; los aceites están ordenados según el orden creciente de los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ (araquídico, behénico y lignocérico) y se incluyen además los contenidos en ácidos saturados totales % de ácidos totales y los Índices de Iodo de los aceites.

De la observación de este cuadro surge:

- 1) - Los valores de temperatura de enturbiamiento I.R.A.M. son en todos los casos, superiores a los correspondientes según A.O.A.C., en alrededor de 4°C.
- 2) - No hay vinculación entre las temperaturas de enturbiamiento y los contenidos en ácidos saturados totales.
- 3) - Tampoco se observa una relación directa entre las temperaturas

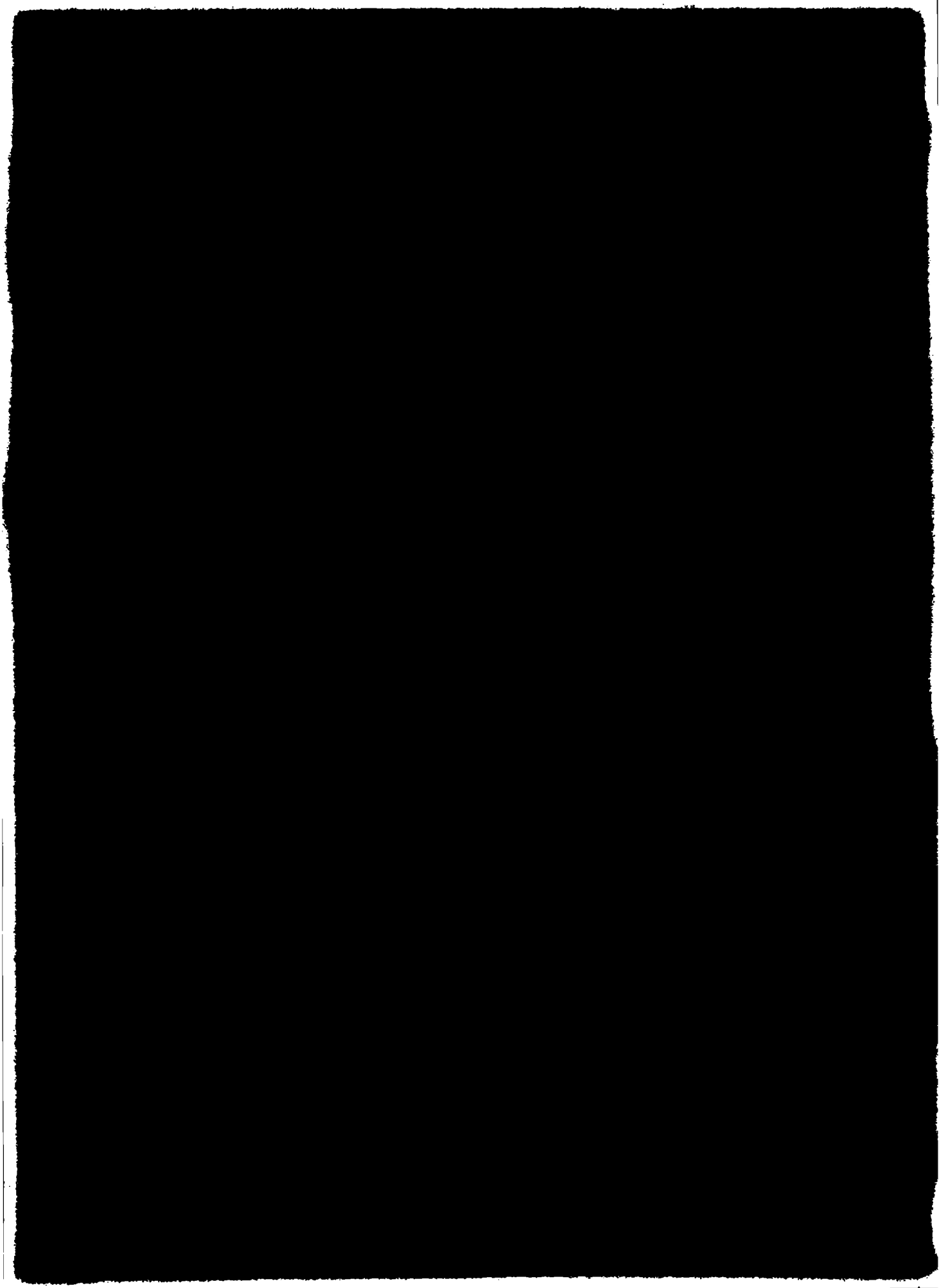
	Acidos sat. % De ácidos totales	Acidos sat. C ₂₀ -C ₂₄ % de ác.tot.	Temp. de Enturb. Bellier (modific.) °C		Indice de Iodo del aceite
			I.R.A.M.	A.O.A.C.	
Bonne (25)	19,3	6,0	39,8	35,2	101,0
Cantarelli (28)	21,7	6,1	39,3	35,3	96,2
Simonetti (27)	20,1	6,2	39,2	35,6	93,1
Cantarelli (28)	19,5	6,3	39,8	36,0	94,2
Fígoli (26)	18,5	6,5	41,0	36,5	101,3
Pradines (23)	19,0	6,6	41,0	---	101,0
Furtado (29)	22,5	6,6	39,5	34,9	92,3
Cantarelli (28)	22,7	6,6	39,5	34,9	95,2
Estudio presente	17,1	6,9	40,8	36,5	100,7
Cantarelli (28)	21,3	7,1	40,3	36,3	91,1
Furtado (29)	21,4	7,1	39,5	35,2	95,0
Aguero (24)	18,5	7,1	42,3	37,8	102,5
Simonetti (27)	19,0	7,5	41,8	37,3	92,7
Estudio presente	19,9	7,7	40,8	37,3	90,5

CUADRO X - VINCULACIONES ENTRE COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS Y TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO (BELLIER MODIFICADO) DE ACEITES DE MANI.--

de enturbiamiento y los contenidos totales en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄.

- 4) - En general la observación de los valores de enturbiamiento I.R.A.M. en función de los contenidos en ácidos saturados totales de C₂₀ a C₂₄ tabulados en el cuadro X muestran que el valor de índice de Iodo del aceite tiene influencia sobre esas temperaturas en el sentido de que a igual concentración en ácidos C₂₀ a C₂₄ corresponden mayores temperaturas de enturbiamiento para mayores índices de Iodo de los aceites.

El mecanismo de la reacción de Bellier no ha sido abordado. Es evidente que son los ácidos saturados en C₂₀ a C₂₄ los que determinan las altas temperaturas que se registran en aceites de maní; es evidente también que las temperaturas de enturbiamiento en aceite de maní pueden oscilar dentro de valores que la Norma I.R.A.M. (34) fija entre 38 y 44°C para aceites de maní argentinos, determinados por la técnica I.R.A.M. (medio acético). Fué nuestra intención probar si había una relación directa entre los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ en aceites de maní; los resultados hasta ahora obtenidos y aquí presentados revelan que probablemente influyen junto a esos contenidos las relaciones de composición entre los macro-componentes ácidos (ácidos oleico y linoleico) que determinan los Índices de Iodo de los aceites. Posiblemente deben influir también, las relaciones de composición de los ácidos en C₂₀, C₂₂ y C₂₄.



El mecanismo de este ensayo de Bellier difícilmente podrá ser aclarado operando sobre aceites de maní de composición conocida en ácidos grasos pero sí, haciendo determinaciones sistemáticas en aceites o mezclas de ésteres metílicos sintéticos que comprendan ácidos saturados de C_{20} a C_{24} y de los ácidos oleico y linoleico en distintas relaciones. Un estudio en ese sentido se encuentra en ejecución.

5) - La diferencia máxima de temperatura de enturbiamiento según I.R. A.M. y A.O.A.C. observada es de $4,6^{\circ}C$ y la mínima de $3,5^{\circ}C$.

Los valores extremos de temperatura de enturbiamiento I.R. A.M. registrados en aceites de maní argentinos son $39,2^{\circ}C$ y $42,3^{\circ}C$ y los A.O.A.C. son $34,9^{\circ}C$ y $37,8^{\circ}C$.

1) - OBTENCION DE LOS ACEITES.

Aproximadamente 2 Kg. de semilla entera (incluyendo la película blanca o negra) se muelen finamente y extraen hasta agotamiento con éter de petróleo (P.ob.30° - 70° 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°C hasta constancia de peso.

	Maní extraído (g)	Aceite obtenido (g)	Rend. (%)
Maní "Blanco" - R.Saenz Peña (Pto.Perón)	1.880	850	45,2
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza)	1.897	845	44,5

2) - CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS.

Previamente a los estudios de composición en ácidos grasos, se determinaron las principales características físico-químicas de ambos aceites, según las técnicas y con los resultados que fueron mencionados en el Cuadro II (en el mismo figuran además los valores correspondientes a otros aceites de maní de distintas zonas del país, y que fueron motivo de estudios similares.

3) - SAPONIFICACION - INSAPONIFICABLES - ACIDOS TOTALES.

Seguindo las técnicas de Hilditch (53) aproximadamente 620 g. de cada aceite se saponifican con 200 g. de hidróxido de potasio en 3 l. de etanol, por reflujo durante 4 h. Por destilación en corriente de nitrógeno se recupera 1,5 l. de alcohol y la solución de jabones se diluye con 3l. 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 aislan 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. (33); los valores obtenidos en estas macro-extracciones se refieren a la mayor parte del contenido insaponificable. El cuadro siguiente resume los valores obtenidos.

(1).

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

	Acete Saponificado (g)	Insaponificable obtenido (g)	Insaponificable % de acete	Insaponif. Extraída en % del total.
Maní "Blanco"-Roque S. Peña (Pto. Perón)	608,1	2,1462	0,35	50,0
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza)	600,3	2,7375	0,46	65,7

Las soluciones hidroalcohólicas de jabones, libres de la mayor parte de insaponificable y reunidas con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del mismo, se tratan con ácido sulfúrico (1:1) (holiantina); 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. Provia deshidratación con sulfato de sodio anhidro, se recupera el éter y los ácidos se calientan a 100°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 Obtenidos (g)	Ac. totales % de acete	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Molecular medio
Maní "Blanco"-Roque S. Peña (Pto. Perón)	577,3	94,93	94,5	199,1	281,8
Maní "Rojo"- San Rafael (Mendoza)	567,6	94,54	105.8	197.8	283.6

4) - OBTENCION DE LOS ACIDOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS".

Según Twitchell (36), aproximadamente 550 g. 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 neutro de plomo en 2,7 l. de etanol y 40 ml. de ácido acético. Después de 24 h. a 20°C los insolubles se recristalizan en 5 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. Provia deshidratación con sulfato de sodio anhidro se recupera el éter y aísla los "ácidos líquidos" por calentamiento a 100° C en vacío hasta constancia de peso.

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

	Acidos Totales en sepe- ración (g)	A C I D O S L I Q U I D O S				
		Obteni- dos (g)	% de Ac. totales	Indi- ce de Iodo	Indi- ce de Saponif.	Peso Mole- cular Medio
Maní "Blanco" P. Saenz Peña (Pto. Perón)	551,7	433,9	78,65	117,4	199,7	280,9
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza).	546,0	444,0	81,24	127,0	200,2	280,2

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

	Obteni- do (g)	% de Ac. totalos	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Mole- cular Me- dio.
Maní "Blanco" - R. López Peña (Pta. Parón).	117,8	21,35	14,9	192,6	291,5
Maní "Rojo" - San Rafael (Mendoza)	102,5	18,76	10,5	193,2	290,3

5) - OBTENCION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS".

Siguiendo el procedimiento de Hilditch (54) 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°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 esterif. (g)	Esteres "líquidos" obtenidos (g)	Rend. %	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Mole- cular Medio
Maní "Blan- co"-R. Saenz Peña (Pte. Perón).	104,6	107,8	98,2	111,0	189,7	295,8
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza).	103,9	107,3	98,2	120,7	190,4	294,7

	Acidos "sólidos" en esterif. (g)	Esteres "sólidos" Obtenidos (g)	Rend. %	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Mole- cular Medio
Maní "Blan- co"-R. Saenz Peña (Pte. Perón).	117,8	120,3	97,5	14,4	183,9	305,3
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza).	101,9	103,7	97,1	10,1	184,3	304,4

6) - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS".

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 apro

ximadamente 0,5 mm. de Hg en un equipo de destilación construido según un esquema de Longenecker (55). Esta columna posee un sistema de calentamiento exterior regulable y como material de relleno se emplea 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 (56) 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 Iodo, saponificación y con estos últimos se calculan los correspondientes pesos moleculares medios.

Los cuadros XI, XII, XIII, XIV, XV y XVI se refieren a las temperaturas del baño de aceite, parte media de la columna y en cabeza de las destilaciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" del aceite de maní de la variedad "Blanco" - Roque Saenz Peña (Pte. Perón).

Estos cuadros se transcriben a título ilustrativo:

Los cuadros XI, XII, XIII y XIV 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 figuran las composiciones de los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite.

Fracción N°	Peso (g)	TEMPERATURAS °C		
		Baño	COLUMNA	
			Mitad	Cabeza
1	2,17	220-222	189-193	90-127
2	3,61	222-223	193-200	127-150
3	7,93	228-230	200-205	150-160
4	13,58	230-230	205-207	160-163
5	16,77	230-232	207-209	163-164
6	14,14	232-234	209-211	164-165
7	14,74	234-240	211-214	165-165
8	15,55	240-257	214-255	165- ↓
Residuo	3,31	-	-	-
Total	91,84			

CUADRO XI - ACEITE DE MANI VARIEDAD COMERCIAL "BLANCA"
 ROQUE SAENZ PEÑA (Pte. PERON)
 DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS " LIQUIDOS "

Fracción No	Peso (g)	Baño	TEMPERATURAS °C	
			Ccolumna	
			Mitad	Cabeza
1	4,56	220-226	180-181	95-120
2	10,74	226-230	181-183	120-124
3	13,84	230-232	183-194	124-128
4	15,73	232-239	194-198	128-134
5	13,05	239-242	198-204	134-138
6	6,75	242-243	204-216	138-140
7	5,11	243-248	216-225	140-152
8	5,17	248-250	225-245	152-166
9	7,95	250-265	245-250	166-171
10	4,95	265-270	250-260	171-180
11	5,09	270-275	260-265	180-182
12	4,80	275-277	265-270	182-182
13	3,03	277-280	270-275	182- ↓
Residuo	4,94	-	-	-
Total	104,81			

CUADRO XII - ACEITE DE MANI VARIEDAD COMERCIAL "BLANCA" R.S.PEÑA (Pte.PERON)
 DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

Fracción Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Palmito- tato de Metilo	Esteres no saturados			Insaponi- ficable
						Palmito- leico	Oleico	Linolei co	
1	2,17	26,1	206,8	271,2	1,60	0,46	0,07	0,04	-
2	3,61	90,6	193,7	289,6	0,77	0,06	1,83	0,95	-
3	7,93	115,4	189,7	295,8	-	-	5,22	2,71	-
4	13,58	115,8	189,6	295,9	-	-	8,87	4,71	-
5	16,77	115,0	189,5	296,0	-	-	11,11	5,66	-
6	14,14	115,4	189,5	296,0	-	-	9,30	4,84	-
7	14,74	114,8	189,7	295,8	-	-	9,80	4,94	-
8	15,55	114,3	189,7	295,7	-	-	10,43	5,12	-
Residuo	3,31	88,5	161,9	346,5	-	-	2,13	1,04	0,14
Total	91,80				2,37	0,52	58,76	30,01	0,14
Esteres % de Esteres "líquidos"					2,58	0,57	64,11	32,74	-
Acidos % de Acidos "Líquidos"					2,57	0,57	64,13	32,73	-
Acidos % Acidos Totales					2,02	0,45	50,44	25,74	-

CUADRO XIII - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"
 ACEITE DE MANI VARIEDAD COMERCIAL "BLANCA" R.S.Peña (Pte. PERON)

Fracción Nº	Peso g.	I. I.	I. S.	P. M. M.	Esteres Saturados		Esteres no saturados			Insapc nifica ble.
					C ₁₄	C ₁₆	Palmito- leico	Oleico	Linolei co	
1	2,18	13,4	215,5	263,3	0,72	1,15	0,31	---	---	---
2	7,64	104,9	193,5	289,9	---	1,18	0,39	3,26	2,81	---
3	11,81	125,9	189,9	295,4	---	---	---	6,34	5,47	---
4	13,29	125,6	189,5	296,0	---	---	---	7,18	6,11	---
5	16,33	126,6	189,7	295,8	---	---	---	8,64	7,69	---
6	14,11	125,3	189,8	295,6	---	---	---	7,67	6,44	---
7	15,04	124,6	189,7	295,8	---	---	---	8,30	6,74	---
8	8,74	124,0	189,5	296,0	---	---	---	4,88	3,86	---
Residuo	2,95	77,6	164,9	340,2	---	---	---	1,59	1,26	0,10
Total	92,09				0,72	2,33	0,70	47,86	40,38	0,10
Esteres % Esteres "líquidos"					0,77	2,53	0,75	52,05	43,90	---
Acidos % Acidos "líquidos"					0,76	2,52	0,74	52,08	43,90	---
Acidos % Acidos Totales					0,62	2,05	0,60	42,31	35,66	---

CUADRO XIV -- DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS " LIQUIDOS"
ACEITE DE MANI VARIEDED "ROJA" SAN RAFAEL (MENDOZA)

Fraccion Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	E S T E R E S S A T U R A D O S					Oleato de me- tilo.	Insapo- nifica- ble.	
					C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂			C ₂₄
1	5,84	0,49	208,6	269,0	0,31	5,50	-	-	-	-	0,03	-
2	11,90	1,93	206,7	271,4	-	11,45	0,18	-	-	-	0,27	-
3	11,47	7,02	205,0	273,6	-	9,99	0,54	-	-	-	0,94	-
4	14,27	20,17	198,1	283,2	-	7,23	3,68	-	-	-	3,36	-
5	14,29	30,24	191,9	292,4	-	2,61	6,64	-	-	-	5,04	-
6	5,30	15,20	181,0	310,0	-	-	2,39	2,81	-	-	1,10	-
7	5,02	2,86	169,7	330,5	-	-	-	3,85	1,00	-	0,17	-
8	4,65	1,15	158,9	352,9	-	-	-	0,10	4,49	-	0,06	-
9	4,55	1,00	158,4	354,2	-	-	-	-	4,50	-	0,05	-
10	5,10	0,73	155,0	361,9	-	-	-	-	3,53	1,53	0,04	-
11	4,68	0,96	154,4	363,2	-	-	-	-	2,95	1,68	0,05	-
12	6,80	0,90	150,2	373,6	-	-	-	-	1,86	4,87	0,07	-
Residuo	3,23	7,24	144,0	389,6	-	-	-	-	-	2,83	0,27	0,13
Total	98,10				0,31	36,78	13,43	6,76	18,33	10,91	11,45	0,13
Esteres % de Esteres "Sólidos"					0,31	37,54	13,71	6,90	18,71	11,14	11,69	-
Acidos % de Acidos "Sólidos"					0,30	37,32	13,69	6,92	18,84	11,25	11,68	-
Acidos % de Acidos Totales					0,06	7,0	2,57	1,30	3,53	2,11	2,19	-

CUADRO XV - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS".
ACEITE DE Maní "ROJO" San Rafael (MENDOZA)

Fracccion Nº	peso g.	I.S.	P.M.M.	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	de metilo
1	4,56	1,64	208,9	0,33	4,14	-	-	-	-	0,09
2	10,74	3,95	206,8	0,08	10,17	-	-	-	-	0,49
3	13,84	12,87	203,9	-	11,21	0,55	-	-	-	2,08
4	15,73	26,83	192,7	-	3,55	7,26	-	-	-	4,92
5	13,05	36,96	191,3	-	1,90	5,52	-	-	-	5,63
6	6,75	32,77	189,0	-	0,21	3,96	-	-	-	2,58
7	5,11	12,17	177,8	-	-	1,12	3,27	-	-	0,72
8	5,17	4,22	168,7	-	-	-	3,40	1,52	-	0,25
9	7,05	1,96	159,2	-	-	-	0,15	6,74	-	0,16
10	4,95	1,58	159,2	-	-	-	0,14	4,72	-	0,09
11	5,09	1,21	157,1	-	-	-	-	4,32	0,70	0,07
12	4,80	1,28	154,9	-	-	-	-	3,18	1,55	0,07
13	3,03	1,97	154,3	-	-	-	-	1,76	1,20	0,07
Residuo	4,94	4,04	153,2	-	-	-	-	1,95	2,76	0,23
Total	104,81			0,41	31,18	18,41	6,96	24,19	6,21	17,45
Esteres % Esteres "Sólidos"										
Acidos % Acidos "Sólidos"										
Acidos % Acidos Totales										

CUADRO XVI - DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"
 ACEITE DE MANI VAR. "BLANCA" R.S.Peña (Pte.PERON)

Fracción N°	x	Y	S _y	M _y
1	0,09	4,47	209,2	268,1
2	0,49	10,25	207,6	270,2
3	2,08	11,76	206,5	271,6
4	4,92	10,81	194,3	288,7
5	5,63	7,42	192,9	290,8
6	2,58	4,17	188,9	297,0
7	0,72	4,39	175,9	319,0
8	0,25	4,92	167,7	334,8
9	0,16	6,89	158,5	353,9
10	0,09	4,86	158,6	353,7
11	0,07	5,02	156,6	358,2
12	0,07	4,73	154,4	363,2
13	0,07	2,96	153,5	365,5
Residuo	0,23	4,71	151,4	370,5

CUADRO XVII -- MANI "BLANCO" R.S. Peña (Pte. PERON)
 CALCULO DE LA COMPOSICION DE FRACCIONES
 "SOLUBLE"

Fración	X	Y	S _y	M _y	Residuo
1	0,03	5,81	208,7	268,8	-
2	0,27	11,63	207,1	270,8	-
3	0,94	10,53	206,4	271,8	-
4	3,36	10,91	200,8	279,4	-
5	5,04	9,25	193,4	290,1	-
6	1,10	5,20	179,2	313,0	-
7	0,17	4,85	169,0	331,9	-
8	0,06	4,59	158,5	353,8	-
9	0,05	4,50	158,1	354,8	-
10	0,04	5,06	154,7	362,6	-
11	0,05	4,63	154,0	364,2	-
12	0,07	6,73	149,8	374,5	-
Residuo	0,27	2,83	146,3	383,4	0,13

CUADRO XVIII - MANI "ROJO" San RAFAEL (MENDOZA)
CALCULO DE LA COMPOSICION DE LAS FRACCIONES "SOLIDAS"

7) - DETALLE DE LOS CALCULOS DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION "SOLIDAS".

Teniendo en cuenta que la no consideración de pequeñas cantidades de ésteres no saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ no afecta significativamente los valores de composición, como ha sido probado por Agüero (24), 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 XVII y XVIII 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.

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 sis-

temas del tipo:

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

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 el cuadro XVIII.

El Residuo de la destilación de los ésteres sólidos del aceite de la var. "Blanca" (Pte. Perón), no contiene insaponificable. En el caso del Residuo del aceite de la var. "Roja" - San Rafael (Mendoza), se obtuvieron los valores que figuran a continuación:

	Residuo (g)	P.M.M. del Residuo	P.M.M. ácidos del Residuo	P.M.M. ésteres del Residuo	I.S. Esteros del Residuo	Esteres en Residuo (g)	Insapon. en Residuo (g)
Maní "Rojo" San Rafael (Mendoza).	3,23	389,6	360,3	374,4	149,8	3,10	0,13

Los valores de M_y que figuran en los Cuadros XVII y XVIII para los residuos de destilación "sólidos" de ambos aceites, han sido calculados en la forma mencionada para las demás fracciones "sólidas" sobre la base de los pesos moleculares medios de los ésteres de cada uno de estos residuos corregidos por insaponificables, mencionados en el cuadro anterior. Puede observarse que los valores de M_y así calculados, son superiores a los correspondientes al lignocerato de metilo (382,6); ésto indicaría la presencia en estos residuos de ácidos en más de C_{24} , pero como comportamientos similares no se han observado en otros aceites de maní, los ésteres saturados de ambos residuos se expresan en lignocerato de metilo solamente.

8) - DETALLE DE LOS CALCULOS DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION "LIQUIDAS".

a) - Fracciones 3 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 Indices de Iodo son prácticamente constantes y comprendidos entre los correspondientes al oleato (85,7) y linoleato de metilo (172,5). Por ello se resuelve estas fracciones en oleato (x) y linoleato de metilo (y) sobre la base de sus Indices de Iodo (I_w), con sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = w \\ 85,7x + 172,5 y = w \cdot I_w \end{array} \right.$$

b)- Fracciones Residuo. En los residuos de destilación de los óse-
teres metálicos "líquidos", se acumulan los remanentes de in-
saponificable no extraídos al comienzo de los análisis de com-
posición, los polímeros por adición originados por polimeriza-
ción térmica del linoleato de metilo durante la destilación y
probablemente los productos de oxidación producidos en el cur-
so del análisis. Por todo ello estos residuos presentan pesos
moleculares medios elevados, con respecto a las fracciones an-
teriores de destilación y asimismo menores Indices de Iodo.
En ausencia de ácidos no saturados en C₂₀ o más (como es el
caso presente), Hilditch (57) recomienda la resolución de es-
tos residuos sobre la base de los Indices de Iodo y saponifi-
cación de la fracción inmediata anterior, previa determina-
ción 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.

c)- Fracciones 2. Contienen ésteres en C₁₆ y C₁₈ siendo estos
últimos el oleato y el linoleato de metilo, a los que se con-
sidera presentes en la misma relación de destilación que las

fracciones 3 correspondientes. Como ésteres en C₁₆ correspondo considerar el palmitato de metilo y el palmitoleato pues según Hilditch (58) este último éster debe ser computado en fracciones de destilación "líquidas" con pesos moleculares medios comprendidos entre 270,0 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 respectivas fracciones 3, resolviendo sistemas del tipo:

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

Para el caso del maní "Blanco" (Pte. Perón) los valores de I_z y S_z son: 115,4 y 189,6, mientras que en el maní "Rojo" - San Rafael (Mendoza) 125,9 y 189,8 respectivamente. Finalmente los valores de Z se reparten en oleato y linoleato de metilo sobre la base de las composiciones de las respectivas fracciones N° 3.

- d) - Fracciones 1. En el caso del aceite de la var. "Blanca" (Pte. Perón) el P.M.M. es ligeramente superior al correspondiente al palmitato de metilo (271,2). Por lo tanto hay ésteres saturados en C₁₆ (palmitico), y no saturados en C₁₆ (palmitoleico) y en C₁₈ (oleico-linoleico). Esta frac-

ción se resuelve exactamente como la fracción 2 correspondiente. Para el caso del aceite Var. "Roja" (Mendoza), el P. M. de la fracción 1 indica la presencia de ésteres en C₁₄ y C₁₆. La parte no saturada se calcula en palmitoleato de metilo (x) según:

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

donde 94,6 es el I. Iodo del palmitoleato de metilo. Los ésteres saturados presentes ($w - x = y$) tienen I. de Saponificación que se deduce de:

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

donde 209,0 es el I. de Saponificación del palmitoleato de metilo y S_y el valor buscado. El valor de S_y así calculado indica la presencia de miristato y palmitato de metilo.

9) - DETERMINACION DE INSAPONIFICABLE EN LOS RESIDUOS DE DESTILACION "LIQUIDOS".

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^o/oo 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°C, en vacío (5 mm. de Hg) hasta constancia de peso, se aíslan los insaponificables, con los siguientes resultados:

	Residuos (g)	Insaponificables aislados (g)	Insaponificable en Residuo Total (g)
Maní "Blanco"-R.S. Peña (Pte. Perón)	1,5090	0,0638	0,14
Maní "Rojo"-San Rafael (Mendoza)	2,1500	0,0730	0,10

10) - AISLAMIENTO DE LOS ACIDOS DE LOS RESIDUOS DE DESTILACION "SOLIDOS".

Ha sido mencionado que los pesos moleculares medios 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 (noliatina) 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°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 concentracio

nes elevadas de jabones (ver saponificación - insaponificable - ácidos totales). Los contenidos totales en insaponificable se determinan siguiendo la técnica A.O.C.S. (33), sobre los mismos se determinan los Índices de Iodo, siguiendo la técnica Rosenmund y Kuhnhen (34). Los valores hallados figuran en el Cuadro II.

---0---

CONFIDENTIAL

- 1) - Prosiguiendo estudios de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional se encara el examen de dos aceites obtenidos en laboratorios por extracción en frío con éter de petróleo de semilla de la Var. comercial "Blanca" cosechada en R.S. Peña (Pte. Perón) y de la Var. comercial "Roja" cosechada en San Rafael (Mendoza).
- 2) - Hasta el presente los estudios de composición de aceites de maní realizados, señalan que el grado de no saturación (Índice de Iodo) dependería fundamentalmente de la latitud del suelo de cosecha. Así el aceite de semilla cosechada en Bte. Perón tiene un Índice de Iodo similar a los procedentes de semilla cosechada en Corrientes y Misiones mientras que el obtenido a partir de semilla cosechada en Mendoza presenta un valor de Índice de Iodo semejante a los procedentes de semilla cosechada en la provincia de Córdoba.
- 3) - Por destilación en vacío de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se determinaron las correspondientes composiciones en ácidos grasos, con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales:

PROCEDENCIA	R.S. Peña (Pte. Perón)	San Rafael (Mendoza)
VARIEDAD	"Blanca"	"Roja"
Mirístico	0,1	0,7
Palmítico	8,3	9,0
Estéarico	3,8	2,6
Araquídico	1,4	1,3
Behénico	5,0	3,5
Lignocérico	1,3	2,1
Palmitoleico	0,4	0,6
Oleico	54,0	44,5
Linoleico	25,7	35,7

La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de producción nacional, previamente estudiados, permite establecer:

- a) - En todos los aceites son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el ácido palmítico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Entre los "componentes menores" (contenidos en proporción in-

ferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirísticos y esteárico, muestran variaciones sensibles al igual que el ácido palmitoleico, que en ningún caso sobrepasa contenidos del 1%.

- b) - Los contenidos en ácidos saturados totales oscilan entre 18,5 y 22,7%, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico. En general, es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico; esta tendencia es bien visible en los tres aceites de la variedad "Guaycurú" cosechados en el mismo suelo (Cerro Azul - Misiones) y en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y en Concordia (Entre Ríos).
- c) - Los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} (araquídico, behénico y lignocérico) representan en conjunto 6,0 a 7,7 de los ácidos totales, siendo el ácido behénico (C_{22}) el principal componente de este grupo de ácidos en todos los casos. Prácticamente el ácido lignocérico (C_{24}) sobrepasa siempre en concentración al ácido araquídico (C_{20}).
- 4) - De los aceites de maní argentinos hasta el presente estudiados desde el punto de vista de sus composiciones en ácidos, los obtenidos a partir de semilla cosechada en las provincias de Presidente Perón y Corrientes y en la Gobernación de Misiones se destacan

netamente por sus mayores contenidos en ácido oleico (47,6 a 54,0%) y menores contenidos en linoleico (24,4 a 30,0%), contra 43,3 a 47,1% de ácido oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico en aceites de semilla cosochada en Entre Ríos, Santa Fé, Córdoba y Mendoza.

- 5) - Las sustanciales variaciones de composición mencionadas anteriormente no pueden ser ajenas a la resistencia de estos aceites frente a los fenómenos de rancidez oxidativa, pues a mayores contenidos en linoleico corresponden mayores contenidos en linóleo-glicerados con los que esa resistencia disminuye.
- 6) - Se ha continuado el estudio de la vinculación entre los valores de "temperaturas de enturbiamiento Bellier modificada" con los valores de composición en ácidos de los aceites, habiéndose practicado las técnicas (I.R.A.M.) y (A.O.A.C.). Puede confirmarse que la primera (medio acético) proporciona valores superiores en aproximadamente 4°C a la segunda (medio clorhídrico).

Aunque todo indica que son las concentraciones en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} las que determinan los valores de enturbiamiento, las observaciones realizadas sobre 12 aceites de maní de composiciones en ácidos conocidas, muestran que los Índices de Iodo de los aceites influyen sobre esos valores,

Debe presumirse, por lo tanto, que las relaciones oleico-linoleico y los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ deben ser los principales determinantes de esas temperaturas.

O.O.O.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

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 Tiedecke - J. pr. Chem. 127 - (11) 277 - (1930)
- 5.- Francis, Piper y Malkin - Proc. Royal Soc.London 128 A-214 (1930)
- 6.- Longencker - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T - (1937)
- 7.- Hilditch y Riloy - 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."
Londras, 1947, 2a., ed. pág. 151 - Chapman & Hall.
- 10.- Cattaneo - 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 - 116 - (1950)
- 12.- Hilditch y Vidyarthi - 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 - Oléagineux 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 - 13 T, 75 T
(1934).
- 19.- Higgins, Holloy, Pichett y Wheeler - Georgia exp. Sta. Bulletin
Nº 213, pág. 3 - (1941)
- 20.- Hilditch, Tchaporía y Jasperson - J.Soc.Chem.Ind. 57-365 (1938)
- 21.- Hilditch y Riloy - J.Soc.Chem.Ind. 64 - 204 - (1925)
- 22.- Cruz y West - Phillipino J. Sci., 46 - 199 - (1931)

- 23.- Pradines M.H. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact., Fís. y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires - 1949.
- 24.- Agüero I.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact., Fís. y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires - 1952.
- 25.- Bonno A.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas Fís. y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires, 1952.
- 26.- Fígoli M.D. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires, 1952.
- 27.- Simonetti - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires, 1953.
- 28.- Centarelli A. - Comunicación privada.
- 29.- Furtado Jorge I. - Tesis Fac. de Ciencias Exact. y Nat. Univ. Nac. de Bs. Aires, 1953.
- 30.- Whooler - Oil and Soap 9 - 38 - (1924).
- 31.- A.O.A.C. - Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7a. Ed. (1950) pág. 444.
- 32.- I.R.A.M. - Inst. Arg. de Racionalización de Materiales - Norma 5526 "Método de determinación del índice de Bellier Modificado"
- 33.- A.O.C.S. - American oil Chemst's Society, 2a. Ed. 1946 of the Official and Tentative Methods; Official Method Ca 6b-40.
- 34.- Rosenmund-Kuhnemann - Z. Nahr. u. Genussm. 45 - 154 (1923)
- 35.- I.R.A.M. - Inst. Arg. de Racionalización de Materiales - Esquema de Norma 5531 - "Aceite de Maní".
- 36.- Twitchell - J. Ind. Eng. Chem. 17 - 605 (1925)
- 37.- Ivanow - Ber. dtsh. bot. Ges. 44 - 31 - (1926)
- 38.- Painter y Nesbitt - Oil and. Soap. 20 - 208 - (1943)
- 39.- Bridge, Crossloy y Hilditch - J. Sc. Fd. Agric. 1 - 118 -(1950)

- 40.- Hilditch - Endeavour 11 - 173 - (1952)
- 41.- Cattaneo-Karman y Schmidt - An.Asoc.Quím.Arg.
- 42.- Cattaneo - An. Asoc. Quím. Arg. 38 - 83 - (1950)
- 43.- Bollier - Ann. Chim. Anal. 4 - 44 (1899)
- 44.- Franz-Adler - J. Soc. Chem. Ind. 30 - 69 - (1912) - Commercial Organic Analysis - 5a. Ed. 2 - 129 (1924)
- 45.- Issoglio G. - "La Química de los Alimentos" - 2 - 275 (1927)
- 46.- Evors - Analyst 62 - 96 (1937)
- 47.- Marcello - Ann. Chim. Anal. 21 - 311 (1939)
- 48.- Romano Yalour J.G. - Folleto. El problema del controlador analítico de las mezclas de aceites comestibles. Contribución a su estudio. Oficina Química de la Dirección General de Higiene de la Prov. de Bs. Aires (1943).
- 49.- Narayananar - Current. Science 14; 177 - (1945); C.A. 40 - 747
- 50.- Kirston - J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32 - 363 (1949)
- 51.- Amato-Almeida - Rev. de Inst. Adolfo Lutz, Vol. 11, pág. 107.
- 52.- Lacerda - Rev. Soc. Bras. Quím. 16 - 153 (1947); 17-29 (1948)
- 53.- Obra citada en (9) - pág. 468.
- 54.- Obra citada en (9) - pág. 474
- 55.- Longonecker J. - Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T (1947)
- 56.- Mac Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17 - 605 - (1925)
- 57.- Obra citada en (9) pág. 509.
- 58.- Obra citada en (9) pág. 507.



-----oOo-----

