

Tesis de Posgrado

Aceites de maní de producción nacional : Composición de aceites elaborados con frutos cosechados en las provincias de Salta y Tucumán

Corradi, Josefina Susana

1954

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

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

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

Cita tipo APA:

Corradi, Josefina Susana. (1954). Aceites de maní de producción nacional : Composición de aceites elaborados con frutos cosechados en las provincias de Salta y Tucumán. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0803_Corradi.pdf

Cita tipo Chicago:

Corradi, Josefina Susana. "Aceites de maní de producción nacional : Composición de aceites elaborados con frutos cosechados en las provincias de Salta y Tucumán". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0803_Corradi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DEL TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR
JOSEFINA S. CORRADI EN LA FACULTAD DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES.-

Se presenta una nueva contribución al conocimiento de la composición en ácidos grasos de aceites de maní argentinos. Se encara el examen de composición, en ese sentido, de un aceite obtenido por extracción en frío, con éter de petróleo, de semilla de la variedad "Blanco común, tipo erecto, cosechado en la Sub-Estación Experimental de Coronel Moldes (Salta) y de cuatro aceites obtenidos en la misma forma a partir de semillas de las variedades "Negro Tipo Nº 3", "LE 36 - Mf 1293", "Colorado de Córdoba", "Guaycurú rastrero", cosechadas en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán.

Por destilación en vacío de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" del aceite de semilla salteña y por examen del contenido total en ácidos saturados según Bertram, en los aceites de semilla tucumana, se establecieron las composiciones de los ácidos totales, con los siguientes resultados (ácidos % de ácidos totales).

A C I D O S	SALTA	T U C U M A N			
	Blanco común	Negro Nº 3	LE 36 - Mf 1293	Colorado de Córdoba	Guaycurú rastrero
Mirístico	0,4	↑	↑	↑	↑
Palmítico	10,7	↑	↑	↑	↑
Estearico	2,9	21,9	22,9	22,6	24,2
Araquídico	1,4	↓	↓	↓	↓
Behénico	3,2	↓	↓	↓	↓
Lignocérico	1,5	↓	↓	↓	↓
Palmitoleico	0,5	↓	↓	↓	↓
Oleico	46,0	43,4	41,3	36,9	42,8
Linoleico	33,4	34,7	35,8	40,5	33,0

La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de maní argentinos revela:

- 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 inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirístico 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 18,1 y 24,2 %, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico. Es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico, como se observa en aquellos aceites de la misma o de distintas variedades procedentes de semillas cosechadas en el mismo suelo.
- 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}).

Del examen de los valores de composición en ácidos grasos de los aceites de maní argentinos estudiados hasta el presente, se deduce una relación aproximada entre latitud geográfica y contenidos en linoleico para los aceites de semilla cosechadas en Misiones, Presidente Perón, Corrientes, Entre Ríos,

Santa Fe y Mendoza; no así con los procedentes de semilla cosechada en Salta y Tucumán. Esto indicaría que probablemente deben tenerse en consideración todos los factores climáticos de los suelos de cosecha y que el factor varietal posiblemente juega su papel sobre los valores de composición.

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.

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. Pudo 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 13 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-linoleico y los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄, deben ser los principales determinantes de esas temperaturas.

XXXXXXXXXXXX
XXXXXX
X

Josefina S. Corradi

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL

Composición de aceites elaborados con frutos cosechados
en las Provincias de Salta y Tucumán.-

TESIS PRESENTADA POR:

JOSEFINA S. CORRADI

Para optar al título de Doctora en Química

Tesis: 872

BUENOS AIRES 1954

INDICE DE CAPITULOS

Cap.	I.-	Reseña Bibliográfica	Pág.	1 a 3
"	II.-	Discusión de la parte experimental...	Pág.	4 a 16
"	III.-	Parte Experimental	Pág.	17 a 35
"	IV.-	Conclusiones	Pág.	36 a 39
"	V.-	Bibliografía	Pág.	40 a 43

XXXXXXXXXX
XXXXXX
XX

FCFBA.

Al presentar este trabajo,
agradezco sinceramente al Doctor PEDRO CATTANEO
la gentileza de su dirección y de haber puesto
a mi disposición su valiosa y efectiva experien-
cia.-

AGRADECIMIENTOS

**A la Doctora GERMAINE K. de
SUTTON por su valiosa colaboración.**

**A la Dirección Nacional de
Química, por haber permitido la realización de es-
te trabajo en sus laboratorios.**

I.- RESEÑA BIBLIOGRÁFICA

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 Stuever (1) observaron que la temperatura de fusión del ácido araquídico separado de aceites de maní era inferior a la del ácido n-eicosanoico sintético, sugiriendo por ello que el primero no era de estructura normal sino ramificada. Posteriormente Morgan y Holmes (2) examinando el ácido araquídico de aceites de maní con rayos X, encontraron también anomalías de constitución; en cambio los mismos autores y por el mismo procedimiento hallaron que la hidrogenación de los ácidos no saturados en 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

PROCEDENCIA	Africa Costo	Africa Costo	Africa Costo	India	Africa Costo	Africa Costo	U.S.A
Mirístico	--	--	↑	↑	--	--	--
Palmitico	6,5	8,7	↑	↑	7,3	8,8	6,3
Estearico	3,0	3,1	18,0	18,0	2,6	4,5	4,9
Araquídico	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Behénico	6,5	6,6	↑	↑	5,2	6,1	5,9
Lignocérico	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Palmitoleico	--	--	--	--	--	--	--
Oleico	71,5	64,8	64,0	63,0	65,7	60,3	61,1
Linoleico	13,0	16,8	18,0	19,0	19,2	20,3	21,8
Índice de Iod- do del aceite	82,5	86,1	86,0	86,5	88,2	86,5	94,8
Ácidos sat. s no. totales	15,5	18,4	18,0	18,0	15,1	19,4	17,1
Bibliografía	12	13	14	14	15	16	17

Quadro I - Composición en ácidos grasos de aceites de ma

	Africa Coste	U.S.A.	U.S.A.	India	India	India	U.S.A.	U.S.A.	Pi En
	--	↑ 18,0 ↓	--	--	0,5	3,4	↑ 20,0 ↓	↑ 23,0 ↓	
	8,2		0,5	8,3	8,0	9,4			
	3,4		6,3	3,1	4,4	3,1			
	↑ 6,1 ↓		↑ 7,1 ↓	2,4	↑ 6,6 ↓	↑ 5,1 ↓			
	--	--	--	--	1,7	0,9	--	--	
	60,4	60,0	53,4	56,0	52,4	54,9	53,0	50,0	
	21,9	22,0	24,9	26,0	26,2	26,2	27,0	27,0	
	90,2	90,1	90,1	93,3	93,6	91,8	93,1	90,8	1
	17,7	18,0	21,7	18,0	19,5	17,9	20,0	23,0	
	18	19	17	20	21	6	19	19	

ní de distintas partes del mundo

U.S.A.	U.S.S.R.	Philippines	China	U.S.S.R.	Africa Este	Africa Este	Africa Este
↑	↑	--	↑	↑	--	--	--
↓	↓	0,6	↓	↓	9,7	8,7	10,8
3,0	23,0	3,6	18,0	23,0	5,6	5,0	4,2
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
↓	↓	5,9	↓	↓	8,0	9,9	7,6
--	--	--	--	--	--	--	--
3,0	50,0	54,5	52,0	45,0	40,8	39,2	39,2
7,0	27,0	27,4	30,0	32,0	35,9	37,2	39,2
3,1	90,8	101,3	97,0	94,3	95,5	99,2	99,2
10,0	23,0	18,1	18,0	23,0	23,3	23,6	22,6
19	19	22	14	19	16	16	16

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 linoleico 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 espectrométrica, a menos que al propio tiempo se aislen cristales de ácidos exabromoesteárico identificables 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 (1).

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 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, Crossley y Hilditch (11)

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

**II.- DISCUSION DE LA PARTE
EXPERIMENTAL**

En 1949 Pradinas (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 atm.) de semilla de la variedad "blanca", cosechada en la zona Norte de la Provincia 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 (Departamento Santa María, Provincia de Córdoba); Bonza (25) analizó un aceite de maní de la variedad comercial "blanca" obtenido en igual forma sobre semilla cosechada en Oncativo, Las Junturas y Oliva (Provincia de Córdoba); Figoli (26) estableció la composición de un aceite de semilla de la variedad comercial "roja" cosechada en Pampayasta La Norte (Provincia de Córdoba); Simonetti (27) determinó las composiciones de los aceites de maní de la variedad comercial "Guaycurú", "Blanco" y "Negro" cosechados en La Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul (Misiones). Cantarelli (28) ha estudiado las composiciones de aceites de maní de las variedades "común de la zona", "Guaycurú", "Rojo" y "Rojas" cosechados en Avellaneda (Provincia de Santa Fe), Cerro Azul (Misiones), Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre 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). Charnoff (30) estableció la composición de aceites, también de extracción, de maní de la variedad comercial "blanca", cosechado en Pampa Loca (Roque Saenz Peña, Provincia Presidente Perón) y de la variedad comercial "Roja" cosechado

en Colonia Atuel (San Rafael, Mendoza).

En el presente estudio se efectúan exámenes similares de un aceite, obtenido en laboratorio por extracción con éter de petróleo, de maní de la variedad "Blanco Comán, tipo receto", cosechado en la Sub-Estación Experimental de Plantas Oleaginosas de Coronel Moldes (Salta) y de cuatro aceites, también de extracción, elaborados con maní de las variedades "Negro Tipo No 3", "L E 36 - Mf 1293", "Colorado de Córdoba" y "Guaycurú rastreo", cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán.

El cuadro II se refiere a las principales características fisicoquímicas de estos aceites, incluyéndose también las correspondientes a aceites de maní argentinos cuyas composiciones fueron previamente estudiadas. Los aceites han sido ordenados según los valores crecientes de los índices de iodo. Puede observarse que existe una relación aproximada entre los valores de índice de iodo y latitud, exceptuando los aceites procedentes de las Provincias de Salta y Tucumán, ya que se verifican los más bajos valores en las Provincias de Presidente Perón, Corrientes y Gobernación de Misiones, mientras que en las zonas de Entre Ríos y Santa Fe se observan valores intermedios entre los primeros y los de las Provincias de Córdoba y Mendoza. (Estos últimos registran los valores más altos de índice de iodo; 100,7 a 102,5).

Un aceite procedente del norte de Santa Fe tiene un índice de iodo 101,0 pero en realidad se trata de un aceite obtenido en fábrica y no se tiene seguridad sobre el origen de la semilla.

Los valores anormales del índice de iodo de los aceites procedentes de semilla tucumana indicarían una vincula-

P R O C E D E N C I A	Pto. FERON R. Saona Peña			CORRIENTES Palla Vista	VISIONES Cerro Azul	TUCUMAN
	Blanca	Roja	Negra			
VARIEDAD COMERCIAL				Blanca	Castro- ro	
Rendimiento % de semilla	45,2	42,5	45,8	45,0	34,5	
Peso específico 25/4 °C	0,9097	0,9092	0,9093	0,9082	0,9101	
Indice de Refracción a 25°C	1,4686	1,4682	1,4686	1,4689	1,4687	
Viscosidad Saybolt a 25°C	115	113	292	223	--	
Indice de saponificación (A.O.A.C.)	188,5	188,8	188,5	186,7	186,9	
Indice de Iodo (Hanus)	90,5	91,1	92,3	92,7	93,0	
Nº de Acidez (mg KOH/g)	0,7	1,0	0,7	0,4	1,22	
Nº de peróxido (Wheeler) milímoles O ₂ /kg (31)	1,3	5,0	3,5	5,4	--	
Ensayo de Bellier modificado (A.O.A.C.) (32)	37,3	36,3	34,9	37,3	39,4	
Ensayo de Bellier modificado (I.R.A.M.) (33)	40,8	30,3	39,5	41,8	43,4	
Insaponificable total (34)	0,71	0,84	0,59	0,49	1,72	
Indice de iodo del insaponi- ficable (Rosenmund) (35)	100,1 1	68,0	87,7	77,6	74,1	
Autor	Chernoff	Centar- rolli	Furtado	Simonet- ti	Estudio presen- te	
Bibliografía	30	23	29	27		

Cuadro Nº II - Características físico-químicas

	MISIONES Cerro Azul		MISIONES Concordia	SANTA FE Avellaneda	MISIONES Concordia	TUCUMAN		SALTA
	y curti			Común de la Lona				
re-	Negra	Roja	Blanca		Roja	Negro No 3	LE 35- MF 1293	Blanco común
5	44,5	45,2	43,5	42,9	41,2	--	43,2	44,8
101	0,9036	0,9085	0,9107	0,9097	0,9100	0,9121	0,9104	0,9103
337	1,4587	1,4690	1,4692	1,4697	1,4700	1,4692	1,4691	1,4697
	232	272	304	300	302	--	--	296
9	187,5	186,7	189,9	189,3	189,1	189,9	189,9	190,1
0	93,1	94,2	95,0	95,2	96,2	96,8	96,9	97,8
22	0,3	0,2	0,5	0,8	1,6	0,38	0,28	0,16
	8,7	1,3	2,2	7,3	1,9	--	--	--
4	35,6	36,0	35,2	34,9	35,3	36,8	36,0	34,4
4	39,2	39,8	39,5	39,5	39,3	40,5	39,3	38,4
2	0,63	0,69	0,43	0,72	0,62	1,04	1,27	0,77
1	88,9	92,8	106,1	68,0	98,6	72,4	71,8	98,3
do m- ti.	Simonet - ti.	Canta- relli	Furtado	Cantaralli		Estudio presente		
	27	28	29	28				

Químicas de aceites de maní argentinos

	SALTA	MENDOZA San Rafael	SALTA FE Monte Norte	TUUCUMAN	C O R D O B A		
					Unicativo Oliva Junturas	Monte Norte	Monte Ralo
3	Blanco común	Roja	Blanca	Colorado de Córdoba	Blanca	Roja	Roja
	44,8	44,5	--	40,2	41,1	41,2	41,7
	0,9103	0,9103	0,9110	0,9116	0,9109	0,9102	0,9109
	1,4697	1,4699	1,4693	1,4698	1,4703	1,4705	1,4695
	296	280	--	--	310	288	300
	190,1	187,6	189,7	189,1	189,5	185,5	189,0
	97,8	100,7	101,0	101,0	101,1	101,3	102,5
	0,16	0,2	1,6	0,44	0,7	0,9	0,5
	--	1,9	3,9	--	6,2	0,9	4,4
	34,4	36,5	--	37,5	35,2	36,5	37,8
	38,4	40,8	41,0	41,4	39,8	41,0	42,3
	0,77	0,70	0,43	1,34	0,53	0,50	0,85
	98,3	95,5	95,9	63,9	71,6	98,0	86,2
d i o e n t e		Cher- nofi	Tradi- ones	Estudio presen- te	Bonne	Figoli	Agüero
		30	23		25	26	24

ción con el factor varietal, ya que la variedad "Guaycurú rastreo" tiene índice de iodo 93,0 coincidente con los valores de índice de iodo de aceites de maní cosechados en Misiones, de la variedad "Guaycurú" (92,7 a 94,2); mientras que el de la variedad "Colorado de Córdoba" es de índice de iodo 101, coincidente con los valores de índice de iodo de los aceites de semilla de la variedad "Roja" procedentes de Córdoba (101,3 a 102,5). Los dos aceites procedentes de semilla Tucumana restantes, presentan índices de iodo intermedios entre los de los anteriores (96,8 a 96,9) sin que podamos, con la información disponible, emitir juicio sobre esos valores.

Los valores de índice de iodo registrados en el cuadro II están comprendidos dentro de los estipulados en la Norma I.R.A.M. (36), para el aceite de maní, correspondiente 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 (0,919 - 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 semilla procedente 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

El aceite obtenido con semilla cosechada en

Salta se sometió a un estudio acabado de composición en ácidos grasos (ver parte experimental), habiendo trabajado sobre aproximadamente 600 gr. de aceite para disponer de cantidad suficiente de ácidos "sólidos", como para lograr valores correctos de composición en los ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄.

Los aceites procedentes de semilla tucumana se dispusieron en cantidades muy inferiores (no mayores de 140gr.) Por ese motivo (ver parte experimental) sólo se determinó la composición de sus ácidos por medios sencillos (determinación conjunta de ácidos saturados según Bertram) y cálculo de los contenidos en los principales componentes no saturados (ácidos oleico y linoleico).

El cuadro III se refiere a los valores de composición de los ácidos totales de estos cinco aceites, expresados en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles para el caso del aceite de semilla de Salta y en ácidos % de ácidos totales y % de aceite en los cuatro restantes.

El cuadro IV comprende todos los valores de composición en ácidos (ácidos % de ácidos totales) de aceites de maní argentinos hasta ahora registrados. Los aceites fueron tabulados según el orden creciente de los contenidos en ácido linoleico (como en el 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

A C I D O S	S A L T A			T		
	Blanco comda			Negro N° 3		L E
	% de aceite	% de ácidos totales	% de moles	% de aceite	% de ácidos totales	% acc
Mirístico	0,4	0,4	0,5	20,7	21,9	21
Palmitico	10,2	10,7	11,9			
Estearico	2,3	2,9	2,9			
Araquídico	1,3	1,4	1,2			
Behénico	3,0	3,2	2,6			
Lignocérico	1,4	1,5	1,2			
Palmitoleico	0,4	0,5	0,5	-	-	
Oleico	43,8	46,0	45,8	41,0	43,4	38
Linoleico	31,9	33,4	33,5	32,7	34,7	33

Cuadro III.- Composición en ácidos grasos de los
en el presente trabajo.

T U C U M A N

Logro Nº 3		L E 36 - Mf1293		Colorado de Córdoba		Guaycurú rastrero	
% de aceite	% de ácidos totales	% de aceite	% de ácidos totales	% de aceite	% de ácidos totales	% de aceite	% de ácidos totales
20,7	21,9	21,5	22,9	21,3	22,6	22,5	24,2
-	-	-	-	-	-	-	-
41,0	43,4	38,8	41,3	34,7	36,9	39,9	42,8
32,7	34,7	33,8	35,8	38,1	40,5	30,9	33,0

idos grasos de los aceites de maní estudiados
abajo.

ORIGEN	ESTACION R. Saenz Peña	CORRIENTES Bella Vista	MISIONES Cerro Azul		CORRIENTES Bella Vista	MISIONES Cerro Azul	ESTACIONES Concordia
VARIEDAD	Blanca	Roja	Guaycurú		Negra	Guaycu- rú roja	Blanca
			Blanca	Negra			
oleico	54,0	50,8	53,1	50,5	47,6	49,7	47,1
oleico	25,7	27,1	27,3	23,6	29,4	30,0	30,7
ácido del acei- te	90,5	91,1	92,7	93,1	92,3	94,2	95,0
ácidos sat. % de ácidos totales	19,9	21,3	19,0	20,1	22,5	20,5	21,4
Autor	Cher- noff	Canta- relli	Simonetti		Furta- do	Canta- relli	Furta- do
Bibliografía	30	28	27		29	23	29

CUADRO Nº IV - Composición en ácidos grasos de aceites de

	SANTA FE Avellaneda	TUCUMAN	ENTRE RIOS Concordia	?	SALTA	TUCUMAN	SANTA FE Zona Norte	MENDOZA San Rafael
sa	Común de la Zona	Guaycu- rú	Roja	?	Blanca común	Negro Nº 3	Blanca	Roja
2	0,7	24,2	0,3	0,4	0,4	21,9	0,1	0,7
1	11,9		12,9	11,4	10,7		10,2	9,0
0	3,5		2,4	2,8	2,9		2,1	2,6
7	1,2		2,0	1	1,4		1,5	1,3
6	3,9		2,3	7,3	3,2		2,6	3,5
3	1,5		1,3	+	1,5		2,5	2,1
3	0,7	+	0,3	2,4	0,5	-	1,0	0,6
1	44,0	42,8	44,9	42,3	46,0	43,4	44,5	44,5
7	32,6	33,0	33,1	33,4	33,4	34,7	35,5	35,7
0	95,2	93,0	96,2	96,4	97,3	96,8	101,0	100,7
4	22,7	24,2	21,7	21,9	18,1	21,9	19,2	19,2
3-	Canta- relli	Estudio presen- te	Canta- relli	Hilditch y Riley	Estudio presente		Pradi- nes	Cher- noff
	23		28	21		23	30	

de maní argentinos

Zona Norte	MENDOZA San Rafael	TUCUMAN	CORDOBA		?	Cordoba Paraguaya Norte	TUCUMAN
			Onativo Oлива Junturas	Monte Relo			
noa	Roja	LE 36- MP 1293	Blanca	Roja	?	Roja	Colora- do de Cordoba
0,1	0,7	22,9	0,3	0,2	17,0	0,6	22,6
0,2	9,0		11,2	9,5		9,8	
2,1	2,6		1,8	1,7		1,6	
1,5	1,3		0,9	1,3		1,4	
2,6	3,5		3,3	4,2		3,3	
2,5	2,1		1,8	1,6		1,8	
1,0	0,6	-	0,6	0,9	-	0,2	-
4,5	44,5	42,3	43,7	44,2	46,0	43,3	36,9
15,5	35,7	35,3	36,4	36,4	37,0	38,0	40,5
11,0	100,7	96,2	101,0	102,5	103,0	101,3	101,0
9,2	19,2	22,9	19,3	18,5	17,0	18,5	22,6
di-	Cher- noff	Estudio presen- to	Bonne	Agliero	Vizern	Ficoli	Estudio presen- te
23	30		25	24	14	26	

esteárico muestran variaciones sensibles; los contenidos en ácido palmitoleico (9-10 exadocenoico) son en todos los 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 C_{20} , C_{22} , C_{24} , representan en conjunto 6,0 a 7,7% de los ácidos totales. En todos los aceites el ácido behénico (C_{22}) es el principal componente en este grupo de ácidos, lo que concuerda con lo señalado por Hilditch Ichaporria y Jaspersen (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 menos ácidos araquídico (C_{20}) que lignocérico (C_{24}).

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.

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 (Cerro 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 trate de variedades distintas. Lo mismo sucede si se consideran los cuatro aceites cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán, donde con una excep

ción se cumple la relación señalada.

Debe destacarse que el aceite de maní de la variedad comercial "Blanca" cosechado en Roque Saenz Peña (Provincia Presidente Perón), es el más rico en ácido oleico y el más pobre en linoleico entre todos los aceites tabulados en el cuadro IV.

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

		<u>Mínimos</u>	<u>Máximos</u>
Mirístico	C ₁₄	0,1	1,4
Palmitico	C ₁₆	8,2	12,9
Estéarico	C ₁₈	1,6	3,8
Araquídico	C ₂₀	0,9	2,0
Behénico	C ₂₂	1,2	5,0
Lignocérico	C ₂₄	1,3	2,5
Palmitoleico	C ₁₆	0,2	1,0
Oleico	C ₁₈	36,9	54,0
Linoleico	C ₁₈	25,7	40,5

Variaciones extremas de composición (% de ácidos 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 glicerídicas (éstas 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 glicéridos (moles % moles)

Es visible que el aceite de índice de iodo 86,8 y que contiene 20% de ácido linoleico, 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.

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 diapolietilénicos). Sin tener en cuenta probables diferencias en los sistemas antioxidantes presentes, los aceites de maní ricos en ácido linoleico son más propensos a sufrir procesos de rancidez oxidativa, ya que en ellos prácticamente todas las moléculas de glicéridos contienen 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 hasta el presente estudiados desde el punto de vista de sus composiciones en ácidos, los obtenidos a partir de semilla cosechada en la Provincia ~~Presidente Perón~~ y Corrientes y en la Gobernación de Mio

siones 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 fe, 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 Presidente Perón, Corrientes y Misiones, presentarán una mayor resistencia a los procesos de rancidez oxidativa.

Indice de iodo (aceite)	86,2	95,5	99,2
Disaturado-oleinas	6,8	4,9	1,4
Saturado-dioleinas	31,3	7,1	6,8
Saturado-oleo-linoleinas ..	16,1	45,3	42,5
Oleo-dilinoleinas	6,1	17,8	18,5
Dioleo-linoleinas	33,5	17,9	22,8
Trioleina	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).- Composición en glicéridos de aceites de maní (moles % moles).

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

Cuadro VI.- (Hilditch y Crawford).- Composición en ácidos de aceites de mani (moles % moles)

Frente a la información que se registra en la literatura que vincula la composición de los aceites de semilla con los valores del índice de Iodo (37), (38), (39), (40), (41), para los casos principales de aceites de lino y girasol, los resultados obtenidos hasta el presente con aceites de mani argentinos, mostrarían que los valores de índice de Iodo y consecuentemente los contenidos en ácidos oleico y linoleico son función quizás de las condiciones climáticas totales que caracterizan los suelos de cultivo, más que de la latitud en sí y que probablemente también tenga influencia el factor varietal.

SOBRE LA TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LOS ENSAYOS DE BELLIER MODIFICADOS

La temperatura de enturbiamiento fué propuesta inicialmente por Bellier (42) y posteriormente modificada, para establecer la pureza de aceites de mani. Ha sido empleada con distintas modificaciones para determinar aproximadamente el conte-

nido en aceite de maní en mezclas con aceites de semillas que no comprendan el de otra leguminosa (43), (44), (45), (46), (47), (48) y (49).

El ensayo en sí consiste en saponificar 1 ml. (0,92 gr.) 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. (32) emplea ácido clorhídrico, mientras que otro grupo de técnicas hace uso del ácido acético, como en el caso del método I.R.A.M. (33).

Agüero (24) experimentando ambas técnicas, sobre un mismo aceite de maní cuya composición en ácidos había determinado, encontró temperaturas de enturbiamiento cuatro grados centígrados más elevadas 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 era 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 (50) han encontrado idénticos resultados en Brasil. Lacerda (51) 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 (50) 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.., encontrando que esta última produce valores superiores en aproximadamente 4° C a la té

nica del Instituto Adolfo Lutz y que la técnica de Lacerda proporciona valores superiores en 2 a 3° C a los de esta última.

El cuadro VII 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 de enturbiamiento y los contenidos totales en ácidos saturados en 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 VII 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 de 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. (33) fija entre 38 y 44° C para aceites de maní argentinos, determinados por la técnica I.R.A.M. (medios 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 influyan 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 ésteros metílicos sintéticos que comprendan ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ 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 en el cuadro es de 4,6° C y la mínima de 3,5° C.

Los valores extremos de temperatura de enturbiamiento I.R.A.M. registrados en aceites de maní argentinos mencionados en este trabajo son: 39,2 y 43,4° C y los de A.O.A.C. 34,9 y 39,4° C.

	Acidos sa- turados % de ac. to- tales	Acidos sa- turados C20-C24 % de ac. to- tales	Temp. de entur. Bellier (modif.)		I I Del a- ceite
			I.R.A.M.	A.O.A.C.	
Bonne (25)	19,3	6,0	39,8	35,2	101,0
Estudio presente	18,1	6,1	38,4	34,4	97,8
Cantarelli (28)	21,7	6,1	39,8	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
Chernoff (30)	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
Agüero (24)	18,5	7,1	42,3	37,8	102,5
Simonetti (27)	19,0	7,5	41,8	37,3	92,7
Chernoff (30)	19,9	7,7	40,8	37,3	90,5

Cuadro VII.- Vinculaciones entre composición en ácidos grasos y temperatura de enturbiamiento (Bellier modificado) de aceites de maní.

III.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

OBTENCION DE LOS ACEITES

Se dispone de aproximadamente 2 Kg. de pepas de maní de la variedad "Blanco común, tipo erecto", cosechado en la Sub-Estación Experimental de Plantas Oleaginosas de Coronel Molles (Salta) y cantidades inferiores a 350 gr. de pepas de las variedades "Negro Tipo Nº 3", "LE 36-Mf 1293", "Colorado de Córdoba" y "Guaycurú rastrero", cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán.

Aproximadamente 2 kg. del primero y las cantidades disponibles de los últimos se muelen finamente y extraen, hasta agotamiento, con éter de petróleo (P.E. 30 - 70° C) en un macro-extractor.

La mayor parte del éter se recupera por destilación, eliminando los últimos restos del mismo por arrastre por vapor. Los aceites brutos se toman por éter etílico, lavando las soluciones etéreas con agua y secando con sulfato de sodio anhidro. Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío a 100° C (5 mm de mercurio) hasta constancia de peso, se obtienen los aceites crudos.

El cuadro siguiente resume los rendimientos observados

VARIETADES	En extracción (g)	Aceite obtenido (g)	Rendimiento %
Blanco común, tipo erecto (Salta)	1870	838,4	44,8
Negro tipo Nº 3 (Tucumán)	288	----	--(')
LE 36-Mf 1293 "	320	138,3	43,2
Colorado de Córdoba "	290,4	117,0	40,2
Guaycurú rastrero "	182,7	63,0	34,5

(') Por accidente no se pudo encontrar el rendimiento.-

CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS

Previamente a los estudios de composición en ácidos grasos, se determinaron las principales características fisicoquímicas de los 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 mani de distintas zonas del país, y que fueron motivo de estudios similares).

ACEITE DE MANI DE LA VARIEDAD "BLANCO COMUN" (SALTA)

1) - Saponificación - Insaponificable - Acidos totales

Por disponerse de cantidad suficiente, se estudia este aceite más detalladamente que los procedentes de la Provincia de Tucumán.

Siguiendo las técnicas de Hilditch (52), aproximadamente 620 gr. del aceite se saponifican con 200 gr. de hidróxido de potasio en 3 litros de etanol, por reflujo durante 4 horas. Por destilación en corriente de nitrógeno se recupera 1,5 litro de alcohol y la solución de jabones se diluye con 3 litros de agua. Operando en ampollas de decantación de 4 litros, se extrae el material insaponificable mediante 7 extracciones con éter etílico (empleando 1 litro por extracción).

Los extractos etéreos reunidos, se concentran por destilación y el extracto concentrado (con alrededor de 0,5 litros de éter) se lava a fondo con agua y luego con solución acuosa de hidróxido de potasio al 10% y finalmente con agua hasta reacción neutra de los líquidos de lavado (eliminación de ál-

cali y jabones ácidos). Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío (5 mm de mercurio) hasta constancia de peso, se aísla el insaponificable. Como más adelante se detalla, el contenido total en insaponificable de este aceite se determina de acuerdo al método A.O.C.S. (34); el valor obtenido en esta macro-extracción se refiere a la mayor parte del contenido en insaponificable. El cuadro siguiente resume los valores obtenidos (').

	Aceite sa- ponifica- do (g)	Insaponi- ficable obtenido (g)	Insaponi- ficable % de aceite	Insap.ex- traído % de insap. total
Blanco común (Salta)	624,3	2,4334	0,40	52,0

La solución hidroalcohólica de jabones, libre de la mayor parte de insaponificable y reunida con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del mismo, se trata con 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 lavado.

Previa 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 mercurio) hasta constancia de peso. En el cuadro siguiente se resumen los rendimientos observados y características químicas de los ácidos obtenidos.

(') 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.

	Acidos Obtenidos (g)	Acidos totales % de aceite	I I (')	I S	P M M
Blanco común (Salta)	594,6	95,24	102,0	199,8	280,8

2) - Obtención de los ácidos "sólidos" y "líquidos".

Según Twitchell (53), 551,2 gr. de ácidos totales del aceite se disuelven en 3 litros de etanol y 45 ml de ácido acético glacial, llevando a ebullición. A esta solución se añade otra, también hirviendo, conteniendo 390 gr. de acetato neutro de plomo en 2,7 litros de etanol y 40 ml de ácido acético y luego de 24 horas a 20° C los insolubles se recristalizan en 3 litros de etanol y 45 ml de ácido acético. Después de 24 horas 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 del 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 aíslan los "ácidos líquido" por calentamiento a 100° C en vacío hasta constancia de peso.

El precipitado de jabones de plomo insolubles

(') I I (índice de iodo); I S (índice de saponificación); P M M (peso molecular medio).

(jabones "sólidos") se pasa a un vaso de precipitados donde se descompone a baño maría con 150 ml de ácido clorhídrico 1:1; el calentamiento se prolonga hasta obtener una capa sobrenadante de ácidos sólidos fundidos. Por enfriamiento se obtiene un disco de ácidos "sólidos" que se separa y disuelve 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° en vacío.

Los rendimientos y las características químicas de los ácidos sólidos y líquidos obtenidos, se mencionarán en el cuadro siguiente:

	Obtenido (g)	% de ácidos totales	I I	I S	P M M
Sólidos	109,53	19,9	9,5	197,8	284,1
Líquidos	441,63	80,1	125,4	200,1	280,3

3) - Transformación en los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Siguiendo el procedimiento de Hilditch (54) los ácidos "sólidos" y "líquidos" del aceite se esterifican por reflujo durante 4 horas 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".

	En esterificación (g)	Ésteres Obtenidos (g)	Rendimiento de esterif. %	I I	I S	P M I
Sólidos	109,5	113,3	98,6	9,0	188,1	298,1
Líquidos	104,7	108,5	98,6	118,0	190,6	294,4

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

En operaciones separadas los ésteres metílicos "Sólidos" y "líquidos" del aceite se resuelven en series de fracciones de menor complejidad, por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5 mm de mercurio, 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 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 (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 otéreo 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 y saponificación y con estos últimos se calculan los correspondientes pesos moleculares medios.

Los cuadros VIII, IX, X y XI se refieren a las marchas de estas destilaciones, a las características analíticas de cada fracción, a sus valores de composición y a los valores finales de composición de los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos".

FRACCION No	P E S O g	T E M P E R A T U R A S		
		B A Ñ O	C O L U M N A	
			MITAD	CABEZA
1	2,64	216-227	182-195	70-132
2	9,21	227-232	195-200	132-155
3	15,53	232-235	200-205	155-160
4	15,70	235-236	205-207	160-162
5	15,92	236-236	207-208	162-162
6	17,41	236-237	208-210	162-165
7	10,54	237-247	210-240	165-
Residuo	4,09			
Total	91,04			

Cuadro VIII.- Destilación de los ésteres metílicos "líquidos"

FRACCION No	P E S O g	T E M P E R A T U R A S		
		B A Ñ O	C O L U M N A	
			MITAD	CABEZA
1	5,92	219-223	180-180	100-125
2	15,78	223-235	180-198	125-140
3	10,20	235-238	198-203	140-146
4	10,62	238-240	203-206	146-147
5	9,51	240-242	206-207	147-155
6	6,39	242-245	207-209	155-159
7	6,26	245-247	209-218	159-161
8	5,70	247-255	218-240	161-168
9	4,96	255-262	240-245	168-176
10	5,66	262-268	245-257	176-187
11	7,07	268-271	257-265	187-190
12	4,20	271-276	265-267	190-192
13	6,00	276-280	267-272	192-
Residuo	2,40			
Total	100,67			

Cuadro IX.- Destilación de los ésteres metílicos "sólidos".

Fracción 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 metilo	
					O14	O16	O18	O20	O22	O24		
1	5,92	1,06	207,7	270,1	0,12	5,73	--	--	--	--	--	0,07
2	15,78	4,20	206,4	271,8	--	15,01	--	--	--	--	--	0,77
3	10,20	9,25	203,3	276,0	--	7,98	1,12	--	--	--	--	1,10
4	10,62	12,95	200,5	279,8	--	6,75	2,27	--	--	--	--	1,60
5	9,51	15,61	199,6	281,0	--	5,58	2,20	--	--	--	--	1,73
6	6,39	18,51	198,3	282,9	--	3,31	1,70	--	--	--	--	1,38
7	6,26	28,40	190,1	295,1	--	0,56	3,63	--	--	--	--	2,07
8	5,70	18,21	186,0	301,6	--	--	3,71	0,78	--	--	--	1,21
9	4,96	4,23	172,5	325,3	--	--	--	4,65	0,07	--	--	0,24
10	5,66	1,82	162,5	345,2	--	--	--	1,50	4,04	--	--	0,12
11	7,07	1,15	158,3	354,4	--	--	--	--	6,80	0,18	--	0,09
12	4,20	0,92	152,2	368,4	--	--	--	--	1,86	2,30	--	0,04
13	6,00	1,18	153,2	366,2	--	--	--	--	3,11	2,31	--	0,08
Residuo	2,40	4,41	149,0	376,4	--	--	--	--	0,06	2,22	--	0,12
Total	100,67				0,12	44,92	14,63	6,93	15,94	7,51	10,62	
Esteres % ésteres "sólidos"												
Acidos % ácidos "sólidos"												
Acidos % ácidos totales												

Quadro XI - Cálculo de composición. Esteres metílicos "sólidos"

Fracción No	Peso G	I I	I S	P I M	Esteres saturados		Esteres no saturados			Insaponificable
					G14	G16	Palmitico	Oléico	Linoléico	
1	2,64	18,7	211,9	264,8	0,44	1,66	0,52	--	--	--
2	9,21	116,8	192,9	290,7	--	0,51	--	4,90	3,80	--
3	15,53	123,6	190,0	295,3	--	--	--	8,75	6,78	--
4	15,70	123,3	189,0	295,5	--	--	--	8,90	6,80	--
5	15,92	123,5	189,7	295,8	--	--	--	8,99	6,93	--
6	17,41	123,3	190,0	295,3	--	--	--	9,87	7,54	--
7	10,54	122,4	189,7	295,5	--	--	--	6,08	4,46	--
Residuo	4,09	88,4	165,3	339,4	--	--	--	2,30	1,67	0,12
Total	91,04				0,44	2,17	0,52	49,79	37,98	0,12
Esteres y ácidos "líquidos"					0,50	2,38	0,57	54,77	41,78	--
Ácidos y ácidos "líquidos"					0,47	2,37	0,57	54,80	42,77	--
Ácidos y ácidos totales					0,39	1,90	0,46	43,89	33,46	--

Cuadro I - Cálculo de composición, Esteres metílicos "líquidos"

5) - 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 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 (M_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.

El cuadro XII resume los valores de x e X , S_y y M_y (peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción) de las diferentes fracciones de destilación sólidas.

FRACCION	x	y	S _y	M _y
1	0,07	5,85	207,9	269,9
2	0,77	15,01	207,3	270,6
3	1,10	9,10	205,0	273,6
4	1,60	9,02	202,5	277,0
5	1,73	7,78	201,9	277,8
6	1,38	5,01	200,8	279,4
7	2,07	4,19	190,5	294,5
8	1,21	4,49	185,1	303,2
9	0,24	4,72	171,6	326,9
10	0,12	5,54	161,9	346,5
11	0,09	6,98	157,9	355,3
12	0,04	4,16	151,8	369,6
13	0,08	5,92	152,7	367,5
Residuo	0,12	2,28	146,9	381,9

Los valores de 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:

$$z + p = y$$

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

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

a) Fracciones 3 a 7 inclusive. Todas estas fracciones 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). Por ello se resuelven estas fracciones en oleato (x) y linoleato de metilo (y) sobre la base de sus índices de iodo (I_v), con sistemas del tipo:

$$x + y = w$$

$$85,7 x + 172,5 y = w \cdot I_v$$

b) Fracción Residuo. En el residuo de destilación de los ésteres metílicos "líquidos", se acumulan los remanentes de insaponificables 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 (57) 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 experi-

mentalmente (ver más adelante). Por lo tanto la resolución se hace con sistemas del tipo:

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

donde i es el contenido en insaponificable del residuo e I el índice de iodo de la fracción inmediata anterior.

c) Fracción 2. Contiene ésteres en C_{16} y C_{18} . En C_{16} sólo se computa palmitato de metilo (58); en C_{18} se calcula oleato y linoleato de metilo suponiéndolos en la misma relación de destilación que la observada en la fracción 3 (oleato 56,34%; linoleato 43,66%; I 123,6). La cantidad x de esta mezcla presente en la fracción 2 se deduce de:

$$\begin{aligned}123,6 x &= 9,21 x 116,8 \\x &= 8,70\end{aligned}$$

que se reparte en oleato y linoleato según la relación centesimal mencionada.

Por diferencia al peso total de fracción se calcula el palmitato de metilo.

d) Fracción 1. Contiene ésteres en C_{14} y C_{16} . La parte no saturada se expresa en palmitoleato de metilo, cuya cantidad x se deduce de:

$$\begin{aligned}94,6 x &= 2,64 x 18,7 \\x &= 0,52\end{aligned}$$

La parte saturada (y) (2,64 - 0,52) se calcula en palmitato y miristato de metilo, pero previamente es necesario conocer el índice de saponificación de esta mezcla S_y que se deduce de:

$$2,64 \times 211,9 = 0,52 \times 209 + 2,12 S_y$$

$$S_y = 212,6$$

El cálculo se concluye repartiendo la parte saturada en miristato y palmitato teniendo en cuenta el S_y calculado.

En los cuadros X y XI figuran al pie de los mismos las composiciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" expresadas en %. Por cálculo se establece la composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos" en ácidos % y finalmente se calcula la composición de estas dos fracciones en % de ácidos totales. Estos últimos valores son los que permiten calcular la composición final de los ácidos totales que fue mencionada en el cuadro III.

7) - Insaponificable en el residuo de destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

Como mencionamos al referirnos al cálculo de la composición de este residuo, es necesario determinar en el mismo, el contenido en insaponificable para conocer el total de ésteres reales del mismo.

Con ese fin, el líquido resultante de la valoración del índice de saponificación del residuo se alcaliniza con solución acuosa de hidróxido de potasio y transfiere 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 otéoros 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° C, en vacío (5 mm de mercurio), hasta constancia de peso, se aísla el insaponificable, que representa 0,12 gr. en el total de residuo.

XXXXXXXXXX
XXXXXX
XX

ACEITES PROCEDENTES DE SEMILLA COSECHADA EN TUCUMAN

Las cantidades de semilla de que se dispuso para el examen de estos cuatro aceites eran inferiores a los 140 gr. Estas cantidades son insuficientes para lograr un examen de composición en ácidos, a través de la destilación de los ésteres "sólidos" y "líquidos", que sea ilustrativa con respecto a los ácidos saturados de C_{20} a C_{24} . No pudiéndose realizar esto último, se ha procedido a un examen de composición de los ácidos totales en sus componentes principales, a saber: ácido oleico, ácido linoleico y ácidos saturados (determinados conjuntamente por el método de Bertram modificado).

Con éste fin se procedió a las siguientes determinaciones

1) - Determinación del contenido en insaponificable.

Se ha empleado la técnica A.O.C.S. (34) que opera sobre 5 gr. de aceite y emplea éter etílico como líquido de extracción del insaponificable, luego de saponificación con potasa alcohólica y purificación de los extractos etéreos para liberarlos de jabones y jabones ácidos.

Los resultados obtenidos figuran en el siguiente cuadro, incluyéndose además, los valores de índice de iodo de los insaponificables, determinados por la técnica Rosenmund - Kunzmann (35).

	En saponificación (g)	Insaponif. obtenido (g)	Insaponif. % de aceite	II del insaponif.
Negro No 3	5,0964	0,0530	1,04	72,4
LE 36 - Mf 1293	5,2240	0,0668	1,27	71,8
Colorado de Córdoba	5,1276	0,0690	1,34	63,9
Guaycurú rastrero	5,1220	0,0882	1,72	74,1

2) - Determinación del contenido en ácidos totales.

Aproximadamente 2 gr. de aceites se saponifican por reflujo durante media hora con 25 ml de una solución de potasa alcohólica al 40%. Previa dilución con 80 ml de agua se acidifica con ácido sulfúrico (1:1) a la heliantina. Los ácidos liberados y el insaponificable se extraen con éter etílico (3 extracciones con 60 ml por vez) y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua hasta neutralidad al tornasol. Por recuperación del solvente y secado en estufa de vacío hasta constancia de peso, se obtienen los ácidos totales más el insaponificable, y descontando el contenido en insaponificable % se obtienen los valores de ácidos totales. El siguiente cuadro resume las determinaciones.

	En saponificación (g)	Obtenido (g)	Acidos totales más insaponif. %	Acidos totales %
Negro No 3	2,1120	2,0148	95,40	94,36
IE 36 - Mf 1293	2,3138	2,2066	95,37	94,10
Colorado de Córdoba	2,2166	2,1150	95,41	94,07
Guaycurú rastrero	2,1648	2,0590	95,12	93,40

3) - Determinación del contenido en ácidos saturados totales.

Con este fin se emplea una semimicro técnica adaptada y modificada por Sarano (59) y basada sobre la técnica original de Bertram (60).

La técnica se funda en la saponificación de aproximadamente 1 gr. de aceite seguida de la destrucción oxidativa de los ácidos no saturados con permanganato de potasio en medio alcalino, destrucción del exceso de permanganato en medio ácido con ácido fórmico, extracción por éter de petróleo de los ácidos saturados originales y de los productos de ruptura oxidativa, transformación en jabones de amonio y precipitación de los ácidos saturados originales como jabones de magnesio. Se prosigue con la separación de este insoluble y su redisolución y reprecipitación como sal de magnesio; finalmente y previa filtración, se descomponen en medio ácido y se aíslan los ácidos saturados liberados cuantitativamente, por extracción etérea. El cuadro siguiente resume los valores obtenidos.

	En determinación (g)	Acidos saturados obtenidos (g)	Acidos saturados % de aceite
Negro Nº 3	1,0588	0,2190	20,68
LE 36 - Mf 1293	1,0734	0,2310	21,52
Colorado de Córdoba	1,0608	0,2258	21,28
Guaycurú rastrero	1,0766	0,2436	22,62

4) - Cálculo de composición en ácidos.

Conociendo el índice de iodo del aceite (I_A), el contenido en insaponificable % de aceite (P), su índice de iodo (I_p) y los contenidos en ácidos no saturados % de aceite (x)

calculados por diferencia entre ácidos totales y saturados % de aceite, es posible calcular los índices de iodo de los ácidos no saturados (I_x) según:

$$100 I_A = P \cdot I_p + x \cdot I_x$$

Conocidos los valores de I_x se calcula la composición de los ácidos no saturados en ácido oleico (v) y linoleico (z), según:

$$v + z = x$$

$$v \cdot I_v + z \cdot I_z = x \cdot I_x$$

donde I_v es el I I del ácido oleico (89,9) e I_z es el I I del linoleico (181,0).

El cuadro siguiente resume los valores así calculados.

	I I de ácidos no saturados	Acido oleico % de aceite	Acido linoleico % de aceite
Negro No 3	130,4	40,96	32,72
LE 36 - Mf 1293	132,2	38,84	33,74
Colorado de Córdoba	137,6	34,60	38,10
Guaycurú rastrero	129,6	39,94	30,84

Teniendo en cuenta los contenidos en ácidos oleico y linoleico así encontrados (Bertram), se calculan los valores de composición de los ácidos totales que se mencionan en el cuadro III.

IV.- CONCLUSIONES

1) - Se presenta una nueva contribución al conocimiento de la composición en ácidos grasos de aceites de maní argentinos. Se encara el examen de composición, en ese sentido, de un aceite obtenido por extracción en frío, con éter de petróleo, de semilla de la variedad "Blanco común, tipo erecto", cosechado en la Sub-Estación Experimental de Coronel Moldes (Salta) y de cuatro aceites obtenidos en la misma forma a partir de semillas de las variedades "Negro tipo Nº 3", "LE 36 - Mf 1293", "Colorado de Córdoba", "Guaycurú rastrero", cosechadas en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán.

2) - Por destilación en vacío de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" del aceite de semilla salteña y por examen del contenido total en ácidos saturados según Bertram, en los aceites de semilla tucumana, se establecieron las composiciones de los ácidos totales, con los siguientes resultados (ácidos % de ácidos totales).

	SALTA	T U C U M A N			
	Blanco común	Negro Nº 3	LE 36 - Mf 1293	Colorado de Córdoba	Guaycurú rastrero
Mirístico	0,4				
Palmitico	10,7				
Estearico	2,9	21,9	22,9	22,6	24,2
Araquídico	1,4				
Behénico	3,2				
Lignocérico	1,5				
Palmitoleico	0,5	--	--	--	--
Oleico	46,0	43,4	41,3	36,9	42,8
Linoleico	33,4	34,7	35,8	40,5	33,0

3) - La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de maní argentinos revela:

a) - En todos los aceites son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el ácido palmitico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Entre los "componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirístico y estearico, 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 18,1 y 24,2 %, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico.

Es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico, como se observa en aquellos aceites de la misma o de distintas variedades procedentes de semillas cosechadas en el mismo suelo.

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) - Del examen de los valores de composición en ácidos grasos de los aceites de maní argentinos estudiados hasta el presente, se deduce una relación aproximada entre latitud geográfica y contenidos en linoleico para los aceites de semilla cosechadas en Misiones, Presidente Perón, Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe y Mendoza; no así con los procedentes de semilla cosechada en Salta y Tucumán. Esto indicaría que probablemente deben tenerse

en consideración todos los factores climáticos de los suelos de cosecha y que el factor varietal posiblemente juega su papel sobre los valores de composición.

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 linoleoglicerados 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. Pudo 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 13 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-linoleico y los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄, deben ser los principales determinantes de esas temperaturas

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 128 A-214 - (1930).
- 6.- Longenecker - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T - (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.- 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 Vidvarthi - J. Soc. Chem. Ind. 46 - 172 T - (1927).
- 13.- Jasperson H. - Tesis Universidad e Liverpool (1938) - Obra citada en (9), pág. 188.
- 14.- Vizern - Oleagineux 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, Holley, Pichett y Wheeler - Georgia exp. Sta. Bulletin N) 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.- Pradines M.H. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact., Fís. y Nat., Univers. Nac. de Buenos Aires - (1949).
- 24.- ArDero I.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. Fís. y Nat. Univ. Nac. de Buenos Aires - (1952).
- 25.- Bonne A.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. Fís. y Nat., Univ. Nac. de Buenos Aires - (1952).
- 26.- Figole M.D. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. y Nat., Univ. Nac. de Buenos Aires - (1952).
- 27.- Simonetti - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. y Nat., Univ. Nac. de Buenos Aires - (1953).
- 28.- Cantarelli A. - Comunicación privada.
- 29.- Furtado Jorge I. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. y Nat. Univ. de Buenos Aires - (1953).
- 30.- Chernoff E. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact. y Nat., Univer. de Buenos Aires - (1953).
- 31.- Wheeler - Oil and Soap 2 - 38 - (1924).
- 32.- A.O.A.C. - Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7a. ed. (1950).
- 33.- I.R.A.M. - Inst. Arg. de Racionalización de Materiales - Norma 5526 "Método de determinación del índice de Bellier Modificado".

- 34.- A.O.C.S. - American Oil Chemist's Society, 2a. ed. 1946 of the Official and Tentative Methods; Oficial method Ca 6b - 40.
- 35.- Rosenmund-Kuhnemann - Z. Nahr. u. Genussm. 45 - 154 - (1923).
- 36.- I.R.A.M. - Inst. Arg. de Racionalización de Materiales - Esquema de Norma 5531 - "Aceite de Manf".
- 37.- Ivanov - Ber. Dtsch. Bot. Ges. 44 - 31 - (1926).
- 38.- Painter y Nesbitt - Oil and Soap 20 - 208 - (1943).
- 39.- Bridge, Crossley 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.- Bellier - Ann. Chim. Anal. 4 - 44 (1899).
- 43.- Franz-Adler - J. Soc. Chem. Ind. 30 - 69 - (1912) - Commercial Organic Analysis - 5a. ed. 2 - 129 - (1924).
- 44.- Issoglio G. - "La Chimica degli Alimenti" - 2 - 275 - (1927).
- 45.- Evers - Analyst 62 - 96 - (1937).
- 46.- Marcille - Ann. Chim. Anal. 21 - 311 - (1939).
- 47.- Romano Yalour J.G. - Folleto. El problema del contralor analítico de las mezclas de aceites comestibles. Contribución a su estudio. Oficina Química de la Dirección General de Higiene de la Provincia de Buenos Aires - (1943).
- 48.- Narayanaier - Current. Science 14 - 177 - (1945); C.A. 40 - 747.

- 49.- Kirsten - J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32 - 363 - (1949).
- 50.- Amato y Almeida - Rev. del Inst. Adolfo Lutz, Vol. 11, pág. 107.
- 51.- Lacerda - Rev. Soc. Bras. Quím. 16 - 153 - (1947); 17-29 - (1948).
- 52.- Hilditch - Obra citada en (9) - pág. 468.
- 53.- Twitchell - J. Ind. Eng. Chem. 17 - 605 - (1925).
- 54.- Obra mencionada en (52), pág. 474.
- 55.- Longenecker - J. Soc. Chem. Ind. 56 - 199 T - (1947).
- 56.- Mac Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17 - 605 - (1929).
- 57.- Obra citada en (52), pág. 509.
- 58.- Obra citada en (52), pág. 507.
- 59.- Sarano E.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exactas, Físicas y Nat., Univ. Nac. de Buenos Aires - (1947).
- 60.- Bertram - Z. Unters. Lebensm. 55 - 179 - (1928).

[Handwritten signature]
 XXXXXXXXXXXX
 XXXXXXXX
 XX

Josefina I. Conradi