

Tesis de Posgrado

Sobre el mecanismo del ensayo de Bellier modificado en aceites de maní

Gímenez, Rodolfo

1955

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:

Gímenez, Rodolfo. (1955). Sobre el mecanismo del ensayo de Bellier modificado en aceites de maní. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0838_Gimenez.pdf

Cita tipo Chicago:

Gímenez, Rodolfo. "Sobre el mecanismo del ensayo de Bellier modificado en aceites de maní". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0838_Gimenez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

" SOBRE EL MECANISMO DEL ENSAYO DE

BELLIER MODIFICADO EN ACEITES DE MANI "

Resumen del Trabajo de Tesis presentado por:

RODOLFO GIMENEZ

Para optar al título de

Doctor en Química

- Buenos Aires -
1 9 5 5

Primeramente se presenta una revisión bibliográfica acerca de la determinación de las temperaturas de enturbiamiento en aceites vegetales (ensayo de Bellier modificado). Se hace una discusión previa sobre las principales técnicas registradas en la literatura y se discuten sus alcances analíticos. A los efectos del presente trabajo se eligen las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C.

Utilizando ambas técnicas, se estudia la influencia del grado alcohólico del alcohol de dilución, sobre un aceite de maní y sobre una solución al 7,17% de una mezcla de araquidato, behenato y lignocerato de metilo en oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6.

Se pudo probar que la técnica A.O.A.C. (medio clorhídrico) puede ser practicada con alcoholes de dilución cuyas graduaciones estén entre 60 y 80 grados. Cuando la graduación es superior a 80 grados, el ensayo es impracticable por precipitar cloruro de potasio, insoluble en el medio restante. Con graduaciones alcohólicas inferiores a 60 grados tampoco puede practicarse, pues los ácidos liberados son insolubles en esas condiciones y no se redisuelven por calentamiento. Tanto en el caso del aceite de maní como cuando se opera sobre la mezcla de ésteres metílicos, se obtienen curvas similares que vinculan las temperaturas de enturbiamiento con el grado alcohólico.

La técnica I.R.A.M. (medio acético) puede efectuarse sin inconvenientes con alcoholes de dilución que van de 50 a 90 grados de graduación alcohólica. Utilizando el aceite de maní o la mezcla de ésteres metílicos se observan comportamientos similares; la representación gráfica de las temperaturas de enturbiamiento en función del grado alcohólico conduce en ambos casos, a máximos de temperatura de enturbiamiento correspondientes a un alcohol de dilución de 63 grados. Para graduaciones alcohólicas inferiores y superiores a 63 grados, las temperaturas de enturbiamiento decrecen en forma lineal.

Se discuten los comportamientos observados, probablemente vinculados a las distintas composiciones de los productos que precipitan y se señalan las variaciones de pH (6,10 para 50 grados alcohólicos y 7,20 para 90 grados alcohólicos del alcohol de dilución, medidos a 20 grados centígrados).

En los ensayos efectuados corresponde un cambio brusco de pH en la zona cercana a los 63 grados alcohólicos del alcohol de dilución, que es también el que conduce a las mayores temperaturas de enturbiamiento.

Empleando soluciones de concentraciones crecientes (2 - a 11%) de una misma mezcla de araquidato, behenato y lignocerato de metilo en oleato-linoleato de metilo, se ha estudiado la influencia de la concentración de los ácidos saturados totales en C₂₀ a C₂₄ sobre las temperaturas de enturbiamiento, según las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C.

Se pudo probar que en ambas técnicas las temperaturas de enturbiamiento, en función de esas concentraciones, crecen, siendo las variaciones de temperatura inferiores para mayores concentraciones. Por lo tanto, no existe una relación lineal que vincule

las temperaturas de enturbiamiento con las concentraciones en ácidos de C20 a C24.

Los comportamientos observados son muy similares para ambas técnicas, pero correspondiendo menores temperaturas de enturbiamiento para la técnica A.O.A.C.

Empleando soluciones de mezclas de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocérico de P.M.M. comprendidos entre 327 y 374 de la misma concentración en peso, en oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, se ha estudiado la influencia del P.M.M. sobre las temperaturas de enturbiamiento, según ambas técnicas.

Los resultados obtenidos muestran que las temperaturas de enturbiamiento crecen con los P.M.M. en función aproximadamente lineal para ambas técnicas.

Utilizando una misma mezcla de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocérico, se prepararon soluciones de una misma concentración en peso, en mezclas oleato-linoleato de metilo de índices de iodo comprendidos entre 86 y 145 (distintas composiciones en oleato-linoleato).

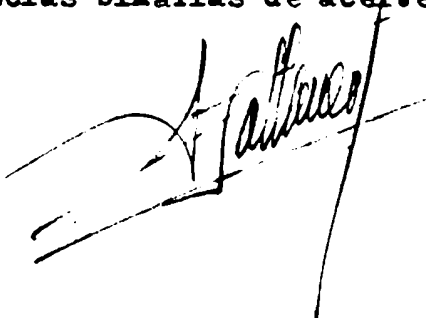
Por aplicación de ambas técnicas, se estudió entonces, la influencia del índice de iodo sobre las temperaturas de enturbiamiento. Se pudo probar que éstas crecen con el índice de iodo en ambas técnicas, siendo mayores las variaciones en el caso de la técnica I. R. A. M.

Las experiencias efectuadas en el curso de este trabajo, con vistas a establecer cuales son los componentes de aceites de maní que determinan los valores de las temperaturas de enturbiamiento en las técnicas I. R. A. M. y A. O. A. C. mostraron que en ese sentido influyen:

- a) El índice de iodo de los aceites.
- b) La concentración en ácidos saturados totales en C20 a C24.
- c) Las distintas relaciones de composición de los ácidos araquídico (C20), behénico (C22), y lignocérico (C24).

Un examen estadístico de temperaturas de enturbiamiento I. R. A. M. y A. O. A. C. practicado sobre quince aceites de maní, cuyas composiciones en ácidos habían sido determinadas, mostró que las temperaturas de enturbiamiento crecen con el contenido total en ácidos saturados de C20 a C24. El mismo examen no permite vincular, en aceites de maní, las influencias de los índices de iodo y de las distintas relaciones de composición en ácidos C20 a C24 con las temperaturas de enturbiamiento, dado que todas las variables influyen al mismo tiempo; sería necesario disponer de un número muy superior de aceites de maní de composición en ácidos conocida, para hacer los estudios estadísticos correspondientes.

Se sugieren estudios semejantes al presente, sobre los distintos tipos de aceites de semilla como condición previa a la aplicación cuantitativa de los ensayos de Bellier modificado en mezclas binarias de aceites.




UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

• SOBRE EL MECANISMO DEL ENSAYO DE
SELLER MODIFICADO EN AGLITES DE MANI •

Trabajo de Tesis presentado por:

RODOLFO CIMENES

Para optar al título de
Doctor en Química

- Buenos Aires -
1955

TESIS 838

10
Tesis 838

1971

A mis Padres

A Natalia

Quiero dejar expresa constancia de mi agradecimiento al Señor Profesor Doctor PEDRO CATTANEO, quien ha velado en la dirección de este trabajo, su profunda experiencia en el tema, lo que me ha permitido salvar las lógicas dificultades, que en la difícil especialidad de los aceites se presentan a quien recién entra en ese complejo campo de la química.

Debe también haber extensivo mi agradecimiento a la Dra. Germaine K. de Sutton y a las autoridades de la Dirección Nacional de Química, quienes han puesto a mi disposición toda su buena voluntad, experiencia profesional, así como también, elementos de trabajo y laboratorios.

INDICE DE CAPITULOS

Cap. I-	RESEÑA BIBLIOGRAFICA	page.	1 a 4
"	II- DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL	"	5 a 21
"	III- PARTE EXPERIMENTAL	"	22 a 32
"	IV- CONCLUSIONES	"	33 a 36
"	V- BIBLIOGRAFIA	"	37 a 38

CAPITULO-I

• BIBLIOTECA BIBLIOGRAFICA •

En 1899, Bellier (1) propuso una técnica para establecer la genuinidad de aceites de oliva. En esencia el procedimiento original de Bellier consistía en saponificar 1 ml de aceite con una solución de potasa alcohólica, neutralizar exactamente el álcali libre con una solución diluida de ácido acético, añadir un determinado volumen de alcohol de 70° conteniendo 1% en volumen de ácido clorhídrico, homogeneizar por agitación y estacionar a 17-19°C. Según Bellier, la mayor o menor precipitación observada en estas condiciones permite determinar la pureza de un aceite de oliva o sus mezclas con alrededor de 10% de aceite de maní; asimismo indicaba los comportamientos correspondientes a los aceites de algodón y sésamo. Con cantidades menores del 10% de aceite de maní en aceites de oliva, el método debía ser complementado por la determinación cuantitativa del ácido araquídico aplicando la técnica de Tortelli y Buglieri (2), basada en el aislamiento de los ácidos totales del aceite, seguido de su separación en ácidos "sólidos" y "líquidos" a través de las sales de plomo en éter etílico, disolución de los ácidos "sólidos" en alcohol de 90° conteniendo ácido clorhídrico y observación de la temperatura de precipitación de los ácidos araquídico y lignocérico, en condiciones normalizadas.

La técnica original de Bellier ha sufrido numerosas modificaciones y no sólo se la ha aplicado para determinar la genuinidad en aceites de oliva, sino que con el correr de los años se le atribuyó un carácter cuantitativo en el sentido de determinar las composiciones de mezclas de aceites, principalmente binarias. Las primeras modificaciones se deben a Mansfield (3), a Adler (4), a Wiers (5) y a Evans (6). Wiers (5) reemplazó el añadido de alcohol de 70° conteniendo ácido clorhídrico según Bellier, por el agregado de alcohol de 70° seguido de tres gotas

de ácido acético glacial. Esta modificación determina, sin duda, una alteración del pH del medio en que ocurre la precipitación. La modificación de Iffera que data de 1912 ha persistido hasta hoy ya que una de las técnicas más difundidas actualmente, utiliza su sistema de acidificación.

Droop Richmond y Powell (7) sugirieron modificaciones para eliminar la probable interferencia de los insaponificables sobre las temperaturas de precipitación, trabajando sobre los ácidos totales libres de insaponificable.

Evera (6) introdujo una substancial modificación a la técnica de Bellier efectuando la acidificación con cantidad suficiente de ácido clorhídrico como para liberar la totalidad de los ácidos grasos de sus jabones. Su técnica, al igual que la de Iffera ha llegado hasta el presente y es también la base de una de las más difundidas actualmente. Las temperaturas de precipitación observadas con esta técnica fueron en todos los casos, señaladas como menores que las de Iffera y de Bellier. Sin duda, esto está condicionado al distinto pH del medio de precipitación, lo que determina en el caso de la técnica de Evera, la precipitación de ácidos que son de mayor solubilidad que los compuestos que precipitan en las técnicas de Bellier y Iffera para las que la acidez es insuficiente para descomponer totalmente los jabones originados en la saponificación. El mismo Evera así lo afirma, ya que se obtienen los mismos valores de temperaturas de precipitación usando de ácido acético o clorhídrico, siempre que se registre el mismo pH del líquido.

Al presente, la técnica original de Bellier se practica fundamentalmente en dos formas: utilizando medio clorhídrico suficiente o medio netamente acético. El medio acético comprende varias técnicas que difieren en detalles, pero basadas todas sobr

la de Iñera y que en nuestro país ha sido normalizada por el Instituto Argentino de Nacionalización de Materiales (I.R.A.M.) (8). El medio clorhídrico está representado, principalmente por la técnica oficial A.O.A.C. (9), que responde al método de Evera.

Agüero (10) comparó las técnicas I.R.A.M. (medio acético) y A.O.A.C. (medio clorhídrico) en aceites de maní argentinos, confirmando que la primera conducía a temperaturas de enturbiamiento superiores en alrededor de 4°C a las de la segunda y estableció también que el pH del medio de precipitación de la técnica I.R.A.M. (medido sobre el líquido filtrado a 20°C) era de 6,4, mientras que en el caso de la técnica A.O.A.C. era de 2,3. Este comportamiento ha sido posteriormente confirmado en numerosos aceites de maní argentinos y Amato y Almeida (11) encontraron idénticos resultados en Brasil comparando las técnicas A.O.A.C. con las del Instituto Adolfo Lutz, que en esencia es similar a la técnica I.R.A.M.

Kirsten (12) reemplazó la medición de 1 ml de aceite en las determinaciones, por la pesada de 0,92g y esta modificación ha sido incluida en la técnica A.O.A.C. y en la norma I.R.A.M.

Lucerda (13)(14) pesa 1g de aceite y reemplaza la solución de hidróxido de potasio en etanol por solución en metanol con lo que evita el oscurecimiento de esa solución por estancamiento. Asimismo, con esta modificación práctica las determinaciones en medios acético y clorhídrico. Ibarra (15) también señaló una modificación sobre la técnica original de Bellier llegando al medio clorhídrico como procedimiento de acidificación y estudia la influencia de la cantidad de ácido clorhídrico sobre las temperaturas de enturbiamiento.

La técnica de Bellier y sus modificaciones han sido utilizadas en el sentido de establecer las proporciones de los componentes en mezclas binarias de aceites, principalmente mezcla

de aceites de oliva y maní. Asimismo los valores de temperaturas de enturbiamiento han sido determinados con las distintas técnicas para otros aceites de semilla e inclusive se ha mencionado su utilización en la resolución de mezclas que los comprendan. No es nuestro propósito referirnos a este aspecto del empleo de las técnicas de Ballier, del que se hacen numerosas menciones en la literatura.

Es fácil comprender que para una determinada técnica y para un tipo de aceite no cabe esperar valores constantes de temperaturas de enturbiamiento, a menos que los aceites contengan los mismos ácidos que determinan la precipitación y en las mismas proporciones. A este respecto cabe señalar que las normas I.R.A.M. que se refieren a aceites vegetales, fijan máximos y mínimos de temperaturas de enturbiamiento para los distintos tipos de aceite y por la aplicación de la técnica I.R.A.M.

Como prácticamente no se registran estudios que vinculen las temperaturas de enturbiamiento con los valores de composición en ácidos grasos determinados por aplicación de las técnicas modernas, decidimos efectuar un estudio tendiente a establecer en aceites de maní, que vinculaciones existen entre los valores de esas temperaturas y las composiciones en ácidos, particularmente con los saturados en C_{20} (araucídico), C_{22} (bebénico) y C_{24} (lignocérico). Este estudio se consideró de interés, toda vez que la norma I.R.A.M. (16) establece que los aceites de maní argentinos dan temperaturas de enturbiamiento según la técnica I.R.A.M. comprendidas entre 38 y 44°C. Para ello se disponía de numerosos aceites de maní cuyas composiciones en ácidos grasos habían sido previamente determinadas. En las páginas que siguen se da cuenta de las experiencias realizadas, que en el sentido señalado han comprendido a las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C. de determinación.

C A P I T U L O - II

• DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL •

INFLUENCIA DEL GRADO ALCOHOLICO DEL ALCOHOL DE DILUCION SOBRE
LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LAS TECNICAS I. R. A. M.
Y A. O. A. C.

Esta influencia se determina para ambas técnicas, sobre un aceite de maní y sobre una solución de una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocérico al 7,17% en una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6. Por lo tanto, se han hecho cuatro exámenes acerca de esta influencia, utilizando etanol, cuyos tenores alcohólicos variaban desde practicamente 50,0 a 90,0° a intervalos de 5 y 10°.

a) Influencia del grado alcohólico sobre los valores de enturbiamiento I. R. A. M.

El quadro I se refiere a los valores registrados por aplicación de la técnica I. R. A. M. (medio acústico), figurando en el mismo, los valores de pH correspondientes observados utilizando potenciómetro Leeds-Northrup con electrodo de vidrio, sobre los líquidos resultantes de la filtración de cada ensayo a la temperatura de 20°C.

La representación de los valores de las temperaturas de enturbiamiento en función del grado alcohólico del alcohol de dilución, conduce a dos gráficas similares como puede apreciarse en el gráfico N° 1a. Estas representaciones han sido obtenidas aplicando el método de los cuadrados mínimos.

En ambas curvas se observa un máximo correspondiente al alcohol de dilución de 63°. Estos máximos concuerdan también con una variación sensible de los valores de pH que se registran para los alcoholes de dilución comprendidas entre 60 y 65°, como puede observarse en el gráfico N° 1b.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 41

Ancho: 32

Descripción: Gráfico N° 1a Gráfico N° 1b

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

Alcohol de dilución Grado Alcohólico	Temperaturas °C		pH
	mezcl al 7,17%	aceite de maní	
49,6	34,8	29,6	6,10 (20°C)
55,0	38,3	35,0	6,12 (20°C)
59,4	42,9	39,5	6,12 (20°C)
61,0	43,3	40,5	6,15 (20,5°C)
65,5	43,7	41,4	6,32 (20,5°C)
69,3	42,2	40,5	6,41 (20°C)
80,4	38,4	36,0	6,82 (20°C)
90,0	36,0	33,1	7,20 (20°C)

Cuadro I - Relaciones entre el grado alcohólico del alcohol de dilución y las temperaturas de enturbiamiento según I.A.A.M.

En efecto, para graduaciones alcohólicas inferiores a 60-65° las variaciones de pH observadas son muy pequeñas, mientras que para graduaciones alcohólicas superiores a 65°, los valores observados de pH crecen con el grado alcohólico en forma prácticamente lineal.

Es notable, el hecho que tanto para el aceite de maní como para los ensayos realizados sobre la mezcla de ésteres, el máximo es prácticamente concordante para el alcohol de dilución de 63°. Este hecho y la similitud de ambas representaciones indican que con los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} presentes en aceites de maní, los responsables de las temperaturas de enturbiamiento. En ambas gráficas las variaciones de temperatura de enturbiamiento para alcoholes de dilución superiores a 63° son muy similares, dado que se observan pendientes semejantes. No ocurre lo mismo en la zona de alcoholes de dilución de graduaciones inferiores a 63°.

Para el ensayo efectuado con aceite de maní la variación de temperatura de enturbiamiento por grado alcohólico, deducida de la recta correspondiente es $0,35^{\circ}\text{C}$ (este valor es el único que consignamos dado que comprende al alcohol de dilución de 70° , que es el empleado en la técnica analítica I.R.A.M.) y señala la conveniencia de tener en cuenta la utilización de alcohol cuya graduación haya sido convenientemente controlada.

Sobre la base de la información que disponemos, no nos es posible explicar adecuadamente el comportamiento observado en estos ensayos que vinculan las temperaturas con el grado alcohólico. Es probable que la composición de los componentes que precipitan varíe en función del pH, el que a su vez está condicionado al grado alcohólico.

Muy probablemente, los insolubles que se separan corresponden a mezclas de jabones neutros y ácidos grasos libres, en proporciones dependientes del pH del medio. Si esto es cierto, en los ensayos efectuados con alcohol de dilución de graduación más elevada precipitarían preferentemente productos más ricos en jabón neutro, que al ser más solubles en los correspondientes alcoholes exigen un mayor enfriamiento, para obtener la saturación y precipitar, con lo que se obtendrían temperaturas de enturbiamiento menores para mayores grados alcohólicos. Inversamente para alcohol de dilución de menor grado alcohólico, los productos que precipitan se enriquecerían en ácidos libres, como consecuencia de una mayor hidrólisis, siendo más solubles en los alcoholes de dilución a medida que la graduación disminuye, dentro de los valores experimentados.

La presencia de los máximos observados correspondería al alcohol de dilución cuya graduación determinara un pH que condujese a la precipitación de productos de solubilidad mínima, en

las condiciones experimentales operadas, quizás sean los llamados jabones ácidos que corresponden a mezclas equimoleculares de jabones neutros y ácidos libres

La comprobación experimental de estas suposiciones exige la separación de los productos que precipitan y su análisis para los distintos alcoholes de dilución. Ello llevaría a ensayos en macro escala y al aislamiento de los productos precipitados, totalmente libres de aguas madres, condición esta última, para la que no hemos encontrado solución experimental.

b) Influencia del grado alcohólico sobre los valores de enturbiamiento A.O.A.C.

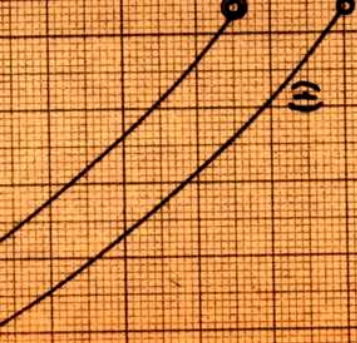
Para el caso de la técnica A.O.A.C. (medio clorhídrico), se ha hecho un examen similar obteniendo los valores que figuran en el cuadro II y que se refieren a un aceite de maní y a la solución de ésteres metálicos en C_{20} a C_{24} a al 7,17% en oleato-linoleato de metilo.

Alcohol de dilución Grado alcohólico	Temperaturas °C	
	mezcla al 7,17%	aceite de maní
59,4	39,7	38,5
69,3	38,0	36,5
80,4	31,0	28,9

Cuadro II - Relaciones entre el grado alcohólico del alcohol de dilución y las temperaturas de enturbiamiento según A.O.A.C.

La representación gráfica de estos valores conduce a dos curvas similares como puede apreciarse en gráfico N° 2. Llamará la atención que no figuren valores de temperaturas para al-

en grados centígrados
cohólica en volumen



alcoholes de dilución de 90° y menores de 60°.

Las experiencias realizadas con alcohol de dilución de 90° produjeron al añadirlo, un precipitado blanco, cristalino, imposible de disolver por calentamiento hasta 70°C. Separado por filtración fué reconocido como cloruro de potasio, que es insoluble por dilución con alcohol de 90°.

Al practicar un ensayo con alcohol de 50°, se observó que al añadirlo se originaba un precipitado que tampoco se resolvía por calentamiento hasta 70°. Sin duda se trata de ácidos grasos que son insolubles en alcohol de 50°.

El ensayo correspondiente a 59,4° del alcohol de dilución es practicable, pero el precipitado que se observa al registrar la temperatura de enturbiamiento es de aspecto lechoso.

Por lo tanto, la técnica A.C.A.C. puede practicarse sin dificultad, empleando alcoholes de dilución de 60 a 80°, siendo, las temperaturas, decrecientes con el aumento de la graduación alcohólica. Para graduaciones alcohólicas inferiores a 60°, precipitan ácidos no solubilizables por calentamiento y para las mayores de 80° precipita cloruro de potasio que tampoco se solubiliza por calentamiento.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ACIDOS EN C₂₀ A C₂₄ SOBRE
LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LAS TECNICAS I.R.A.M. Y
A.C.A.C.

Con los detalles que pueden verse en la parte experi-
mental, se dispuso de una mezcla oleato-linoleato de metilo, obt-
nida a partir de aceites de maní a través de la separación de los
ácidos totales en ácidos "sólidos" y "líquidos" por el método de
Twitchell (17) (jabones de plomo en etanol), esterificación de
los ácidos "líquidos" con metanol y fraccionamiento de éstos últ-
mos, por destilación a 0,5 mm de presión.

La composición de esta mezcla es:

oleato de metilo	35,6%
linoleato de metilo.	64,4%

deducida de su índice de iodo (116,6).

Se dispone también de una mezcla de ésteres metílico
de ácidos saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ de P.M.E. 354,4 e índice d
iodo 1,1; fué aislada por destilación fraccionada, en vacío de 0
mm de mercurio, de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos"
de un aceite de maní y por lo tanto se trata de una mezcla de los
ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocétri-

Según puede verse en la parte experimental se prepar-
ron soluciones de la mezcla de ésteres en C₂₀ a C₂₄, en la mezcl
oleato-linoleato de metilo en concentraciones de 1,93; 3,82; 5,0
6,41; 7,17; 8,21 y 11,11% en peso. Estas soluciones una vez ho-
mogeneizadas se emplean para determinar sobre ellas, las tempera-
turas de enturbiamiento, según las técnicas I.R.A.M. y A.C.A.C.

El cuadro III resume los valores observados.

El gráfico N° 3, es la representación de los valores
de temperaturas de enturbiamiento, según ambas técnicas, en fun-

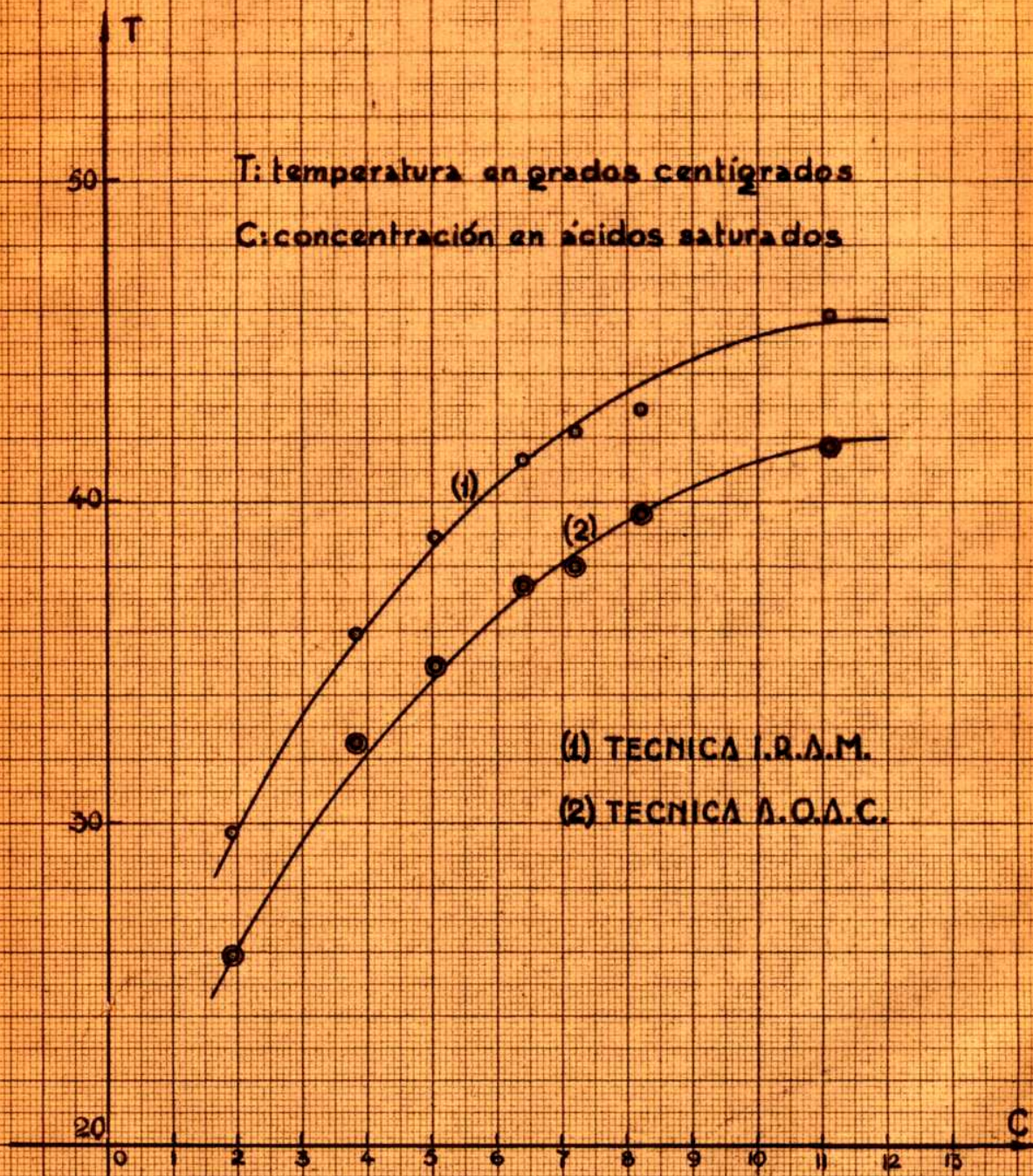


GRAFICO N°3

ción de las concentraciones de los ésteres en C_{20} a C_{24} .

Ésteres en C_{20} a C_{24} (gramos por 100 gramos)	Temperaturas de enturbiamiento °C	
	Técnica I.R.A.M.	Técnica A.O.A.C.
1,93	29,7	25,9
3,82	35,9	32,5
5,06	38,9	34,9
6,41	41,3	37,4
7,17	42,2	38,0
8,21	42,9	39,6
11,11	45,8	41,7

Cuadro III - Temperatura de enturbiamiento I.R.A.M. y A.O.A.C. en función de la concentración de ácidos en C_{20} a C_{24} .

En ambas curvas (que son muy similares) se observa que las variaciones de temperaturas de enturbiamiento son mayores para menores concentraciones e inversamente para concentraciones mayores. De hecho queda probado que manteniendo la constancia de composición de la mezcla de ésteres C_{20} a C_{24} y para una misma mezcla oleato-linoleato de metilo, no existe una relación lineal entre concentración y temperatura de enturbiamiento en ambas técnicas.

INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR MEDIO DE LA MEZCLA DE ESTERES
MÉTILICOS DE LOS ÁCIDOS ARAQUÍDICO, BEHÉNICO Y LIGNOCÉRICO
SOBRE LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO, EN LAS TÉCNICAS
I.H.A.E. Y A.C.A.C.

En una serie de estudios sistemáticos (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24) y (25), se estableció la composición química en ácidos grasos de aceites de maní de semilla argentina cosechada en las distintas zonas de producción. En esos estudios se determinaron los contenidos (expresados en ácidos por ciento de ácidos totales) de los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} estableciéndose que en conjunto oscilaban entre 6,0 y 7,7%.

A su vez se determinaron los contenidos individuales de cada uno de esos ácidos y se pudo probar que se registran los siguientes valores mínimos y máximos de concentración.

	% de ácidos totales	
	mínimo	máximo
Araquídico C_{20}	0,9	2,0
Behénico C_{22}	1,2	5,0
Lignocérico C_{24}	1,3	2,5

Esto equivale a decir que en aceites de maní se registran variaciones de los contenidos totales en ácidos C_{20} a C_{24} y en las relaciones de composición entre estos componentes.

Acercas de la influencia de la concentración total de una determinada mezcla de ácidos en C_{20} , C_{22} y C_{24} sobre las temperaturas de enturbiamiento en ambas técnicas ya hemos informado.

A continuación se resumen, los resultados que vinculan el Peso Molecular Medio (P.M.M.) de mezclas C_{20} a C_{24} sobre las

temperaturas de enturbiamiento, manteniendo constantes la concentración y el índice de iodo de la mezcla oleato-linoleato de metilo.

Se dispuso de fracciones (ésteres metílicos) de la destilación de los ésteres metílicos "sólidos" de un aceite de maní cuyos P.M.M. oscilaban entre 294,2 y 374,5, en las cuales los índices de iodo, en todos los casos era inferior a 1,0.

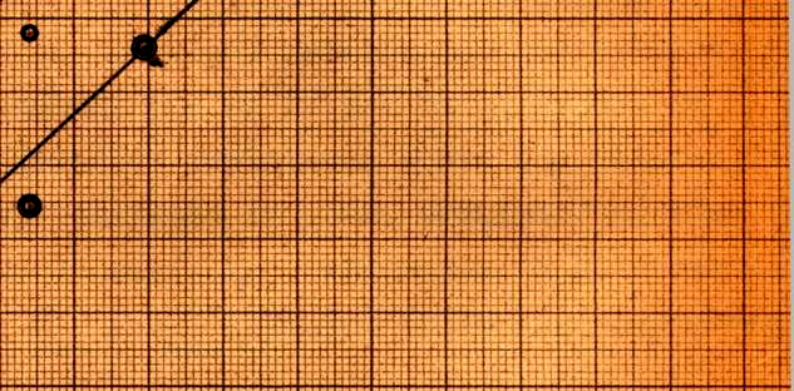
Con estas mezclas se prepararon soluciones de idéntica concentración (5,94% en peso), en una misma mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, aislada por destilación de ésteres metílicos "líquidos" de aceite de maní.

El cuadro IV resume los valores observados por aplicación de ambas técnicas.

Es visible que, salvo excepción, las temperaturas I.R.A.M. y A.C.O.A.C. crecen a medida que se incrementa el P.M.M. de las mezclas de ésteres saturados presentes.

El gráfico N° 4 se refiere a la representación de estos valores y las rectas que figuran han sido trazadas de acuerdo al sistema de los cuadrados mínimos.

Difícilmente en ensayos como los practicados pueda observarse una función lineal sobre la base de los valores experimentales obtenidos, pues no debe olvidarse que se trata de mezcla de ésteres de ácidos de magnitud molecular elevada y que el fraccionamiento por destilación en vacío no es tan eficiente en esos casos. De haber dispuesto de cantidad suficiente de material, habría sido posible uno o más refraccionamientos de cada fracción por destilación, obteniéndose así, mezclas binarias. En el cuadro IV la magnitud molecular ha sido expresada, sobre la base de los P.M.M. en uno o dos componentes indicando el predominante, pero no puede excluirse la presencia de un tercero.



TECNICA I.R.A.M. $T = -82,58 + 0,3479 (P.M)$

TECNICA A.O.A.C. $T = -96,59 + 0,3757 (P.M)$

350 340 350 360 370

GRAFICO Nº4

temperatura en grados centígrados

P.M.M.: peso molecular medio

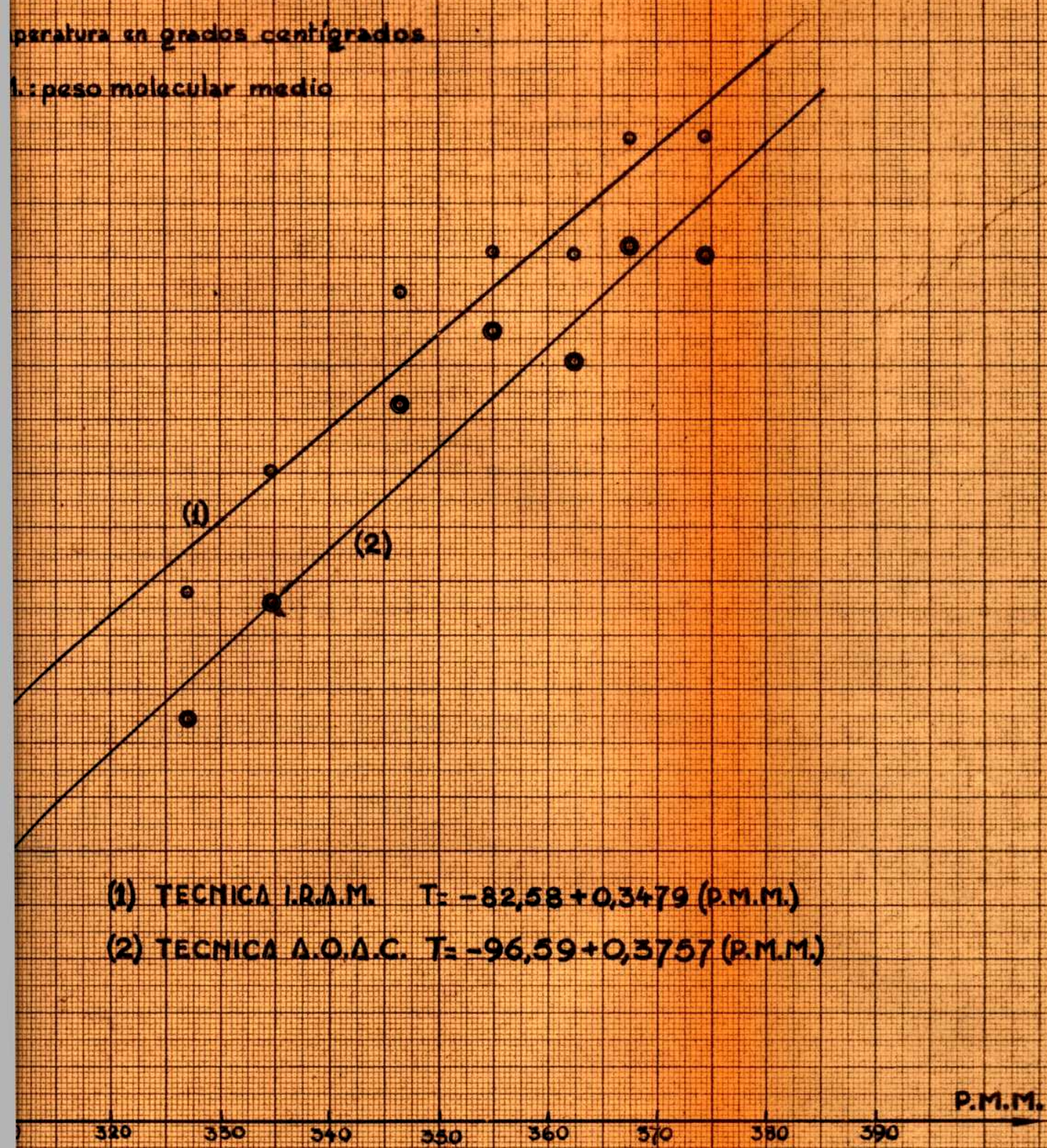


GRAFICO Nº4

P.M.M. de la mezcla: C ₂₀ C ₂₂ + C ₂₄	Magnitud molecular	Temperaturas de enturbiamiento °C	
		Técnica I.A.A.S.	Técnica A.O.S.C.
294,2	C ₁₆ -C ₁₈ (x)	18,6	12,2
326,9	C ₂₀	29,6	24,9
334,8	C ₂₀ -C ₂₂ (x)	34,1	29,2
346,6	C ₂₀ -C ₂₂ (x)	40,7	36,6
354,9	C ₂₂	42,2	39,3
362,6	C ₂₂ (x)-C ₂₄	42,1	38,2
367,4	C ₂₂ (x)-C ₂₄	46,4	42,4
374,5	C ₂₂ -C ₂₄ (x)	46,5	42,1

Cuadro IV - Influencia del P.M.M. de mezclas de ácidos C₂₀ a C₂₄ sobre las temperaturas de enturbiamiento en las técnicas I.A.A.S. y A.O.S.C.

(x).- Indica el componente predominante.

De todos modos se considera suficientemente probado con las experiencias realizadas, que el P.M.M. de la mezcla de ácidos en C₂₀ a C₂₄ tiene decisiva influencia sobre los valores de las temperaturas de enturbiamiento en ambas técnicas, pudiéndose afirmar que en aceites de maní, las relaciones de concentración de los ácidos en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ influyen sobre las temperaturas de enturbiamiento.

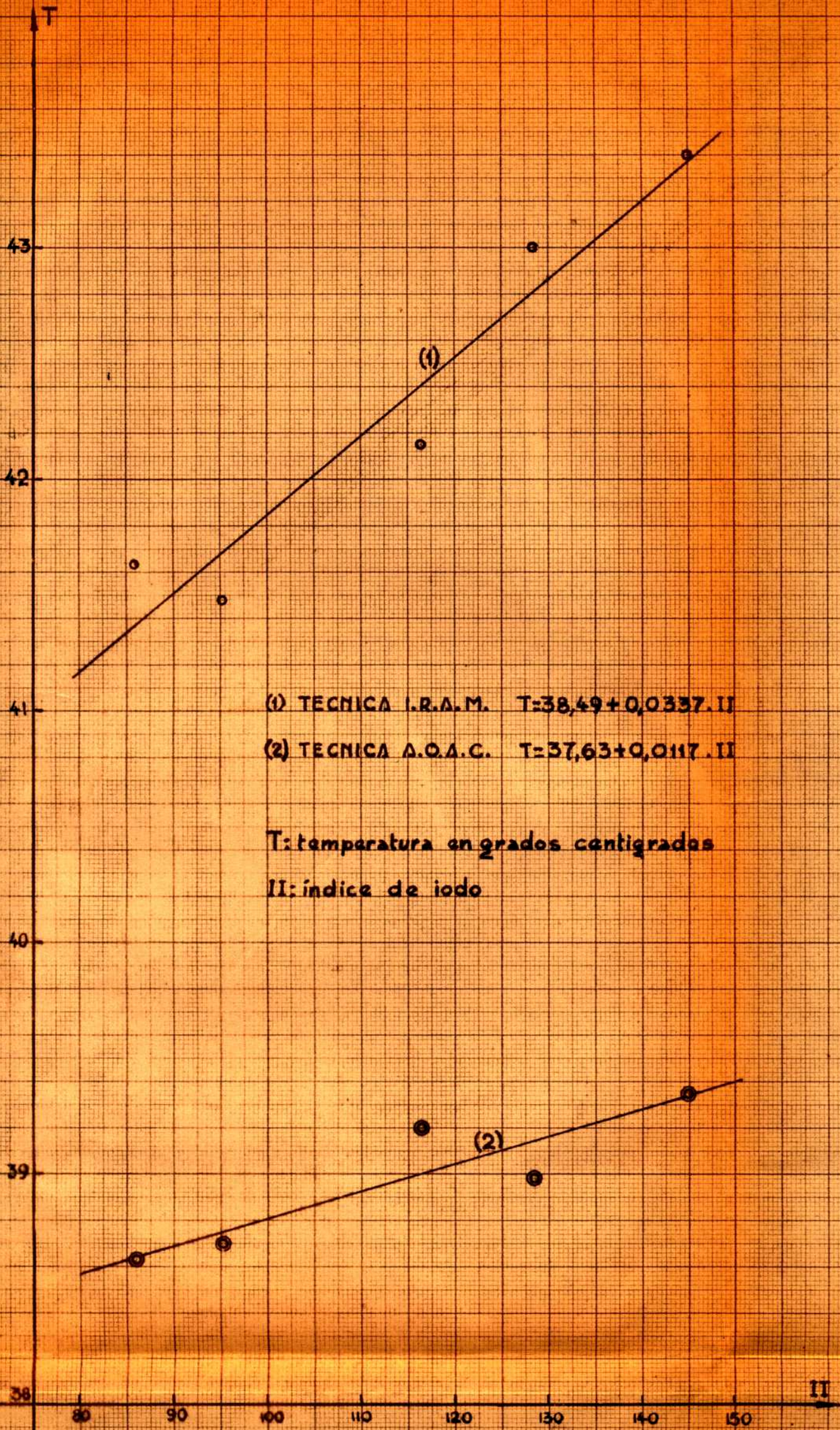


GRAFICO Nº 5

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION EN ACIDOS OLEICO-LINOLEICO SOBRE
LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LAS TECNICAS I.H.A.M.
Y A.O.A.C.

Un examen de las temperaturas de enturbiamiento, obtenidas por la aplicación de las técnicas I.H.A.M. y A.O.A.C. en aceites de maní, mostró que podía presumirse, una influencia del valor del índice de iodo de los aceites, sobre ellas, cuando las concentraciones totales en ácidos C_{20} a C_{24} eran iguales.

Esta observación no carece de excepciones y probablemente las distintas relaciones de composición de los ácidos en C_{20} , C_{22} y C_{24} están vinculadas a las anomalías observadas. Para igual concentración de los ácidos C_{20} a C_{24} en aceites de maní correspondían mayores temperaturas de enturbiamiento para aquellos aceites de mayores índices de iodo (ver cuadro VI).

Como operando sobre aceites de maní, no es posible considerar aquellos de iguales concentraciones totales en ácidos saturados en C_{20} a C_{24} que además cumplan con idénticos valores de composición en estos ácidos, para deducir la influencia del índice de iodo (o sea de la relación de composición en ácidos oleico-linoleico) sobre las temperaturas de enturbiamiento, se decidió realizar las siguientes experiencias aclaratorias.

Influencia del índice de iodo de mezclas oleato-linoleato
de metilo sobre las temperaturas de enturbiamiento según
técnicas I.H.A.M. y A.O.A.C.

Se dispone de mezclas oleato-linoleato de metilo de índices de iodo comprendidos entre 85,9 (prácticamente oleato de metilo) y 144,9, obtenidas por destilación fraccionada en vacío de 0,5 mm, de ésteres metílicos de los ácidos "líquidos" de acii-

tes de maní, maíz, algodón y oleína de origen animal.

En algun caso se ha procedido al fraccionamiento de algunas de estas mezclas por formación de compuestos de inclusión con urea para modificar las relaciones de composición.

Se preparan soluciones al 6,00% de una misma mezcla de ésteres metílicos de ácidos araquídico, behénico y lignocérico (procedente de la destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" de un aceite de maní de P.M.M. 354,2 e II 1,0) en cada una de las mezclas oleato-linoleato de metilo de que se dispone. Sobre las soluciones obtenidas se determinan las temperaturas de enturbiamiento por las técnicas I.R.A.M. y A.C.A.C. . El cuadro V resume los valores obtenidos.

mezcla oleato-linoleato de metilo			Temp. de enturb. en °C	
Indice de iodo	oleato %	linoleato %	Técnica I.R.A.M.	Técnica A.C.A.C.
85,9	99,8	0,2	41,63	38,63
95,2	89,1	10,9	41,48	38,70
116,6	64,4	35,6	42,15	39,20
128,5	50,7	49,3	43,00	38,98
144,9	31,8	68,2	43,40	39,35

Cuadro V - Influencia del indice de iodo de mezclas oleato-linoleato de metilo sobre las temperaturas de enturbiamiento I.R.A.M. y A.C.A.C.

El gráfico N° 5 es la representación de los valores de temperaturas de enturbiamiento según ambas técnicas, en función de los índices de iodo; las rectas han sido trazadas por aplicación del sistema de los cuadrados mínimos.

Para ambas técnicas se observa que las temperaturas de enturbiamiento crecen en función de los índices de iodo de las

mezclas oleato-linoleato de metilo.

Para el caso de la técnica A.O.A.C. la variación en función del índice de iodo resulta ser sensiblemente menor que para la técnica I.R.A.M. Hay mayor concordancia de valores aplicando la técnica A.O.A.C. (medio alcohólico), en donde los precipitados están constituidos por ácidos grasos.

En el caso de la técnica I.R.A.M. se observa una manifestación anormalidad para el ensayo que comprende la mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 95,2 (obtenida a partir de una oleína animal). Es probable la influencia del origen de los ácidos oleico y linoleico sobre las temperaturas de enturbiamiento I.R.A.M., debido a que con esta técnica se precipitan ácidos libres, sino probablemente, asociaciones de composición no conocida.

Por lo tanto, las experiencias anteriores al mantener fijas las concentraciones y la composición de la mezcla de ácidos araquídico, behénico y lignocérico han permitido confirmar que la relación de composición de los macro componentes (ácidos oleico y linoleico) tienen influencia sobre los valores de las temperaturas de enturbiamiento determinados por las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C en el sentido señalado.

SOBRE LOS VALORES DE TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO DE ACEITES
DE MANÍ ARGENTINOS SEGUN LAS TÉCNICAS I.R.A.M. Y A.O.A.C.

En una serie de estudios sistemáticos, Pradines (18), Bonne (19), Figoli (20), Simonetti (22), Aguero (10), Purtado (21) Cantarelli (24), Chernoff (23) y Corradi (25) establecieron la composición química en ácidos grasos de aceites de maní argentinos procedentes de semillas cosechadas en distintas zonas productoras del país.

Paralelamente determinaron los valores de las principales características fisicoquímicas y de las temperaturas de enturbiamiento según las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C.

El cuadro VI resume los valores de esas temperaturas y comprende también, para cada aceite, los contenidos totales en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} y los valores de composición de esos ácidos (expresados en ácidos por ciento de ácidos totales). Se incluyen también los valores del P.M.M. de las mezclas de estos ácidos y los índices de iodo de los aceites.

De la observación del cuadro surge:

a) La diferencia máxima de temperatura de enturbiamiento según ambas técnicas es de $4,6^{\circ}C$ y la mínima es $3,5^{\circ}C$.

b) Los valores extremos de temperaturas de enturbiamiento I.R.A.M. registrados en aceites de maní argentinos son: $39,2$ y $42,3^{\circ}C$, habiéndose registrado un valor de $43,4^{\circ}C$ en un aceite de semilla procedente de Tucumán (25), no consignado en este cuadro. Estas variaciones justifican plenamente los valores extremos fijados por la norma I.R.A.M. (16).

c) Los valores extremos de temperaturas de enturbiamiento de aceites de maní argentinos según la técnica A.O.A.C. han sido $34,4$ y $37,8^{\circ}C$, habiéndose señalado un valor de $39,4^{\circ}C$ para un aceite no consignado, obtenido de un aceite procedente de semilla

cosecuada en Tucumán (25).

d) Sin pretender un comportamiento total, existe tendencia a mayores valores de temperaturas de enturbiamiento según ambas técnicas en función del contenido total en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} . El gráfico N° 6 así lo demuestra. En él y por el procedimiento de los cuadrados mínimos, se han trazado rectas sobre la base de esos valores.

Un examen del cuadro VI deja entrever una tendencia a mayores valores de temperatura de enturbiamiento, en aceites de igual concentración en ácidos C_{20} a C_{24} , con el aumento del índice de iodo de los aceites. Sin duda hay excepciones, pero ello debe atribuirse a que paralelamente ocurren variaciones de composición en los ácidos C_{20} a C_{24} . En experiencias ya mencionadas, fue probado que fijando la concentración y la composición en ácidos C_{20} a C_{24} , las temperaturas de enturbiamiento crecen en función del índice de iodo de las mezclas oleico-linoleico presentes.

Resulta difícil encontrar vinculaciones estrechas entre temperaturas de enturbiamiento y valores de composición en aceites de maní, debido al juego, simultáneo de las distintas variables que influyen. No obstante, las experiencias realizadas han puesto de manifiesto que las variaciones que contribuyen a determinar esas temperaturas son: la concentración en ácidos saturados totales en C_{20} a C_{24} , el índice de iodo de los aceites y las relaciones de composición de los ácidos araquídico (C_{20}), behénico (C_{22}) y lignocérico (C_{24}). No es improbable que los demás componentes ácidos (principalmente el ácido palmítico) también influyan, pero no se han realizado experiencias tendientes a demostrarlo.

Acercos de los valores de temperaturas de enturbiamien

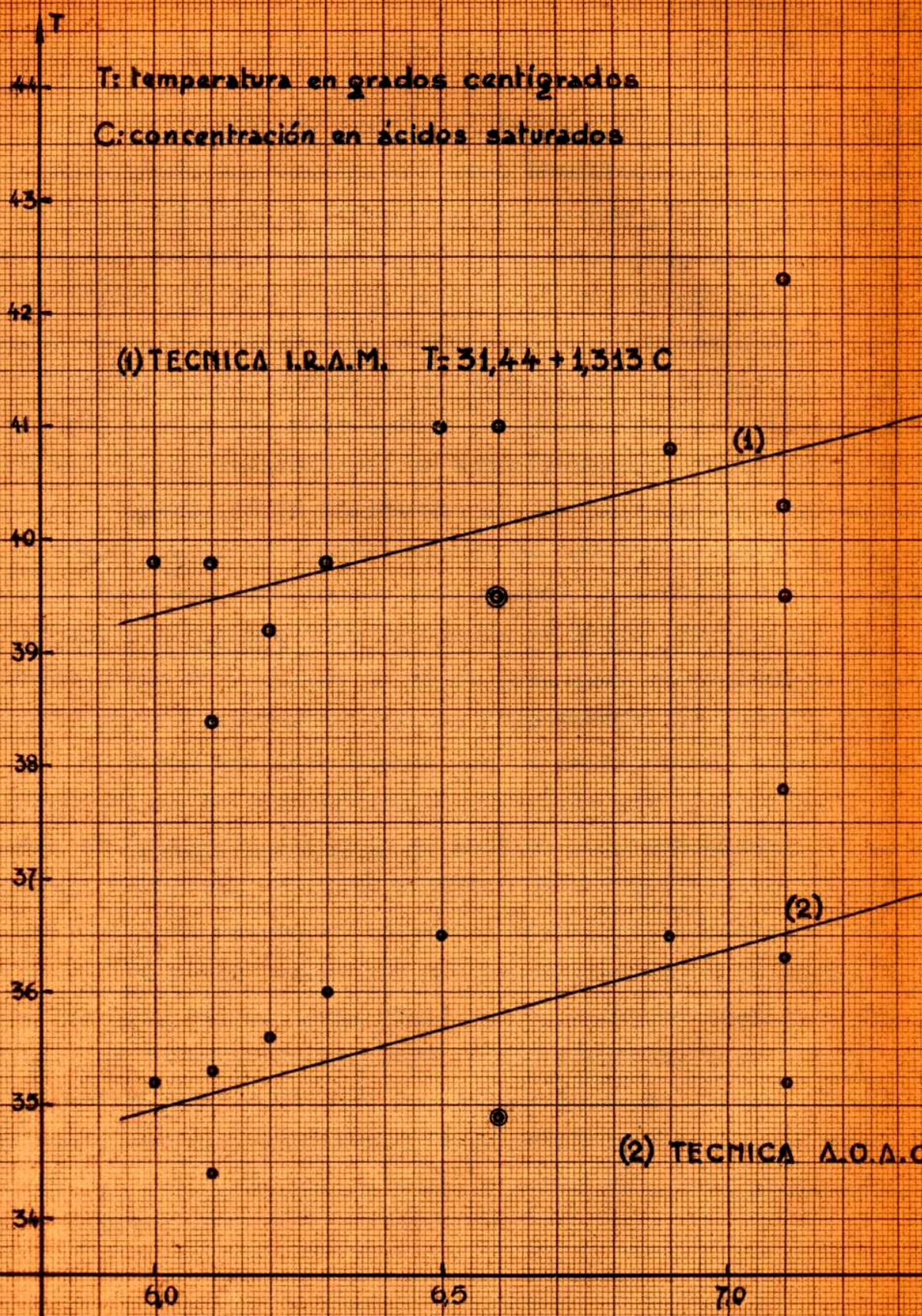


GRAFICO N° 6

temperatura en grados centígrados
concentración en ácidos saturados

TECNICA I.R.A.M. $T = 31,44 + 1,313 C$

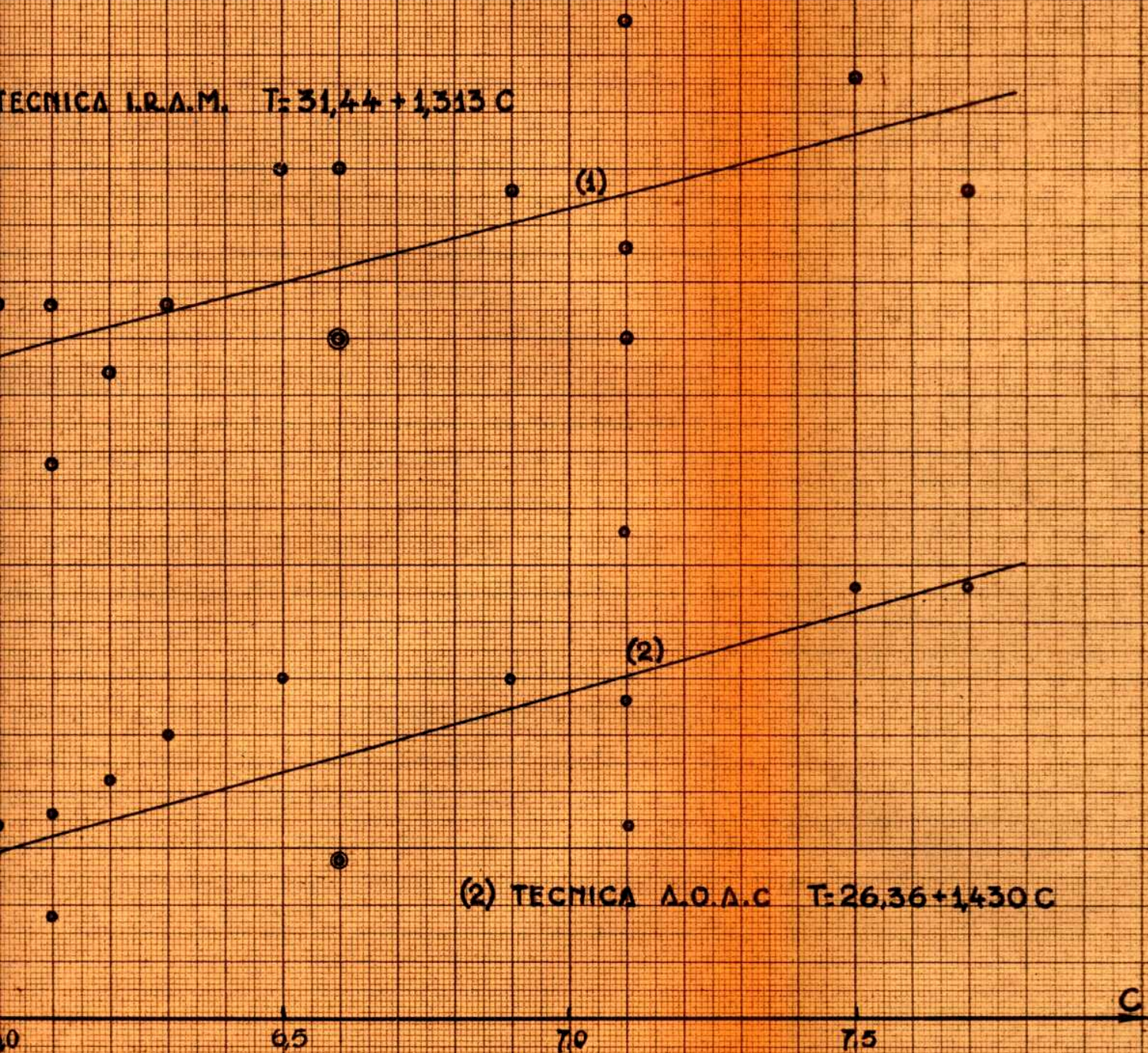


GRAFICO Nº 6

te en otros aceites, principalmente de semilla, sería conveniente determinar cuales son los componentes ácidos que precipitan en ambas técnicas.

En aceites de semilla la tecnología hace uso de procesos de extracción con solventes y como resultado, quedan incorporados a los productos, materiales ajenos a los glicéridos, entre ellos ceras, que comprenden ácidos de elevado peso molecular. Si bien la refinación los elimina en gran parte, cuando se practican procesos de enfriamiento para precipitarlos ("winterizing"), el grado de eliminación depende de la temperatura y tiempo de enfriamiento, por cuya razón corresponde justificar variaciones sensibles de los valores de temperaturas de enturbiamiento, según los casos.

Acercos de la influencia de los solventes de extracción en las temperaturas de enturbiamiento de aceites de orujo de oliva Loew (26) ha hecho referencias interesantes y posteriormente Cattaneo, Sutton y Rodriguez (27) separaron de tales aceites, ácidos saturados hasta en C_{30} , que no están presentes en aceites de oliva de presión y que determinan mayores temperaturas de enturbiamiento.

Estas consideraciones son de importancia, toda vez que las temperaturas de enturbiamiento obtenidas por aplicación de la reacción de Bellier modificada se utilice para establecer las composiciones de ciertas mezclas binarias de aceites, acerca de cuyo tema se registran numerosas informaciones bibliográficas.

El hecho comprobado de que un mismo tipo de aceite (algodón, girasol, oliva, maní, etc.) pueda presentar distintas temperaturas de enturbiamiento, según ambas técnicas, hace pensar que la aplicación cuantitativa de las temperaturas de enturbiamiento pueda tener correcta utilización para mezclas cuyos componentes pueda disponer el químico, pues de lo contrario, toda generalización es peligrosa.

Bonne (19)	6,0	0,9	3,3	1,8	3
Corradi (25)	6,1	1,4	3,2	1,5	2
Cantarelli(24)	6,1	2,0	2,3	1,8	3
Simonetti (22)	6,2	1,5	3,3	1,4	3
Cantarelli(24)	6,3	1,4	2,9	2,0	3
Figoli (20)	6,5	1,4	3,3	1,8	3
Pradines (18)	6,6	1,5	2,6	2,5	3
Furtado (21)	6,6	1,8	3,1	1,7	3
Cantarelli(24)	6,6	1,2	3,9	1,5	3
Chernoff (23)	6,9	1,3	3,5	2,1	3
Cantarelli(24)	7,1	1,7	3,5	1,9	3
Furtado (21)	7,1	1,7	3,6	1,8	3
Agüero (10)	7,1	1,3	4,2	1,5	3
Simonetti (22)	7,5	1,5	4,1	1,9	3
Chernoff (23)	7,7	1,4	5,0	1,3	3

Quadro Nº VI - Composición y valores de temperaturas de enturbiamiento

tales	P.M.M. ácidos C ₂₀ a C ₂₄	I.I. del aceite	Temperaturas de enturbiamiento °C	
			Técnica I.R.A.M.	Técnica A.O.A.C.
1,8	343,8	101,0	39,8	35,2
1,5	340,0	97,8	38,4	34,4
1,8	338,1	96,2	39,8	35,3
1,4	339,0	93,1	39,2	35,6
2,0	342,2	94,2	39,8	36,0
1,8	341,2	101,3	41,0	36,5
2,5	345,5	101,0	41,0	--
1,7	339,0	92,3	39,5	34,9
1,5	341,0	95,2	39,5	34,9
2,1	342,7	100,7	40,8	36,5
1,9	340,2	91,1	40,3	36,3
1,8	339,8	95,0	39,5	35,2
1,5	340,8	102,5	42,3	37,8
1,9	343,8	92,7	41,8	37,3
1,3	339,5	90,5	40,8	37,3

de enturbiamiento I.R.A.M. y A.O.A.C. en aceites de maní argentinos

S A P I E N T I A

• P A R T E X P E R I M E N T A L •

1) - OBTENCION DE MEZCLAS DE ESTERES METILICOS

En el curso de las experiencias realizadas, fué necesario disponer una serie de mezclas de ésteres metílicos de ácidos saturados y no saturados de composiciones determinadas. Casi todas ellas han sido obtenidas aprovechando los ésteres que resultan de los análisis de composición de aceites de maní, de maíz y de algodón argentinos que se encuentran en estudio. Por esta razón hacemos mención resumida de las obtenciones en cada caso.

a) Obtención de una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iode 116,6.

En los análisis de composición de aceites de maní se obtienen un conjunto de fracciones, procedentes de la destilación fraccionada en vacío de 0,5 a 1,0 mm, de los ésteres metílicos de los ácidos "líquidos" de los mismos.

En estas destilaciones se emplea un equipo de fraccionamiento aproximadamente adiabático según Longenecker (28), cuya eficacia es de doce platos teóricos, medida por el método gráfico de Hg. Cope y Thiels (29).

La destilación fraccionada de ésteres metílicos de ácidos grasos tiene éxito en la separación de ésteres consecutivos pero, no es efectiva en el fraccionamiento de ésteres de la misma magnitud molecular y de distinto grado de no saturación. Por esa razón, se opera la separación en ácidos "sólidos" y "líquidos" por el método de Fritchell (17) (jabones de plomo en etanol), que excluye en forma prácticamente total el ácido esteárico y ácidos saturados de mayor número de átomos de carbono, de los ácidos "líquidos".

En el fraccionamiento de los ésteres de ácidos "lí-

"líquidos" se separa una cabeza que comprende a los ésteres metílicos de los ácidos mirístico, palmítico y palmitoleico (9-10 hemidecanoico) y luego destila en forma prácticamente anisotrópica el grueso de oleato-linoleato de metilo.

Estas fracciones no saturadas en C_{18} se reúnen y se redestilan en el mismo equipo para asegurar la exclusión total de ésteres en C_{16} . El material obtenido en C_{18} es una mezcla de oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6 (oleato de metilo: 64,4% ; linoleato de metilo: 35,6%).

b) Obtención de una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 128,5.

Como en el caso anterior, se procede a la destilación y redestilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos líquidos de aceites de germen de maiz, cuyas composiciones se encuentran en estudio. Como en los aceites de germen de maiz los ácidos no saturados en C_{18} son el oleico y el linoleico, las fracciones finalmente obtenidas de la redestilación constituyen una mezcla de oleato y linoleato de metilo de índice de iodo 128,5 (oleato de metilo: 50,7% ; linoleato de metilo: 49,3%).

c) Obtención de una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 144,9.

Se obtiene al igual que las anteriores, partiendo de los ésteres metílicos de los ácidos "líquidos" de aceites de semilla de algodón. La mezcla de ésteres en C_{18} corresponde a oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 144,9 (oleato de metilo : 31,8% ; linoleato de metilo : 68,2%).

4) Obtención de una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 95,2.

100g de ácido oleico comercial (origen animal) se disuelven en 500ml de etanol conteniendo 7,5ml de ácido acético glacial. A esta solución hirviente, según Twitchell (17), se añade otra solución hirviente de 70g de acetato neutro de plomo en 500ml de etanol, adicionado de 7,5ml de ácido acético glacial. Después de 24 horas a temperatura ambiente, se filtra a la trompa, recuperando el etanol de los filtrados por destilación en corriente de nitrógeno.

El residuo de esta destilación (formado por los jabones de plomo de los ácidos no saturados en C_{18} , en C_{16} y saturados en C_{14} y C_{16}), se toma con 500ml de éter etílico y la solución se lava varias veces con agua hasta eliminación total del etanol, del acetato de plomo y del ácido acético. Por recuperación del éter y calentamiento a $100^{\circ}C$ y 50 mm en estufa de vacío se obtienen 65,4g de ácidos "líquidos". El total obtenido se esterifica con 300ml de metanol conteniendo 2,5ml de ácido sulfúrico concentrado, a reflujo durante 3 horas. Después de recuperar el metanol por destilación, los ésteres brutos se disuelven en 300ml de éter etílico, lavando con agua y con solución al 0,5% de carbonato de potasio (eliminación de metanol, de ácido sulfúrico y de ácidos no esterificados). Por recuperación del éter y calentamiento a constancia de peso a $100^{\circ}C$ y 50 mm en estufa de vacío, se obtienen 67,4g de ésteres metílicos de ácidos "líquidos" que se fraccionan por destilación en el equipo mencionado, recogiendo una fracción en C_{18} de P.M.M. : 295,9 (10g) de índice de iodo 95,2 (oleato de metilo 89,1% ; linoleato de metilo 10,9%).

e) Obtención de oleato de metilo

Para obtener oleato de metilo se ha seguido la técnica de De Luca (30). Para ello, 60g de una mezcla de oleato-linoleato de metilo (obtenida mezclando remanentes de mezclas oleato-linoleato de metilo procedentes de aceites de maní y maíz) de índice de iodo 120,8 (oleato de metilo: 59,5% ; linoleato de metilo: 40,5%) se disuelven en 600ml de metanol, se adicionan 190g de urea y se hierve a reflujo.

Por enfriamiento a 25°C se separan los compuestos de inclusión de urea con los ésteres de los ácidos oleico y en menor proporción linoleico, en forma cristalina. Se aíslan por filtración y se recrystalizan por tres veces de metanol, empleando 310; 270 y 230 ml respectivamente.

Los compuestos de inclusión finalmente obtenidos se descomponen por agua hirviendo y los ésteres liberados se extraen por éter, se recupera el solvente por destilación y se seca en estufa de vacío a 100°C y 50mm.

Se obtienen 22,2 g de oleato de metilo de índice de iodo 85,9 (oleato de metilo: 99,8 ; linoleato de metilo: 0,2%). Rendimiento respecto del oleato de partida : 62%.

f) Obtención de mezclas de los ésteres metílicos de ácidos saturados en C₂₀ a C₂₄ (araquídico, behénico y lignocérico).

Se dispone de estos materiales como remanentes de estudios de composición de aceites de maní argentinos. Proviene de la destilación fraccionada en vacío de 0,5mm de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" de tales aceites y son en general mezclas de araquidato(C₂₀), behenato(C₂₂) y lignocerato(C₂₄) de

metile. Contienen muy pequeña proporción de ésteres no saturados, como lo prueban sus índices de iodo inferiores a 1,0.

Los valores de P.M.N. de las fracciones empleadas en este estudio, se mencionan en el capítulo II del presente trabajo. Estos valores indican, en cada caso, la probable composición.

2) - PREPARACION DE ALCOHOL ETILICO DE DILUCION DE DISTINTAS GRADUACIONES

En el curso de estas experiencias se han empleado alcoholes (etanol) de graduaciones alcohólicas comprendidas entre 50 y 90°. Fueron preparadas por dilución con agua destilada de alcohol etílico (redestilado) de 96°, habiéndose controlado el grado alcohólico de los productos finales por determinación del peso específico de los mismos, a 15°C y referido al agua a 15°C, utilizando una balanza hidrostática del tipo Mohr-Westphal.

Las graduaciones alcohólicas correspondientes en función del peso específico, están consignadas en la tabla de Win-disch y se expresan en nuestro caso, en volúmenes de alcohol absoluto por 100 volúmenes.

3) - TECNICAS PARA LA DETERMINACION DE TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO

a) Técnica I.R.A.M. (8)

Para determinar el índice de Ballier modificado debe utilizarse:

- I) Termómetro graduado al 0,1°C entre 0 y 30°C.
- II) Solución alcohólica al 8% de hidróxido de potasio. Se disuelven 85g de hidróxido de potasio en 80ml de

agua destilada y se lleva a 1000ml con etanol de 90%. Esta solución debe conservarse en lugar obscuro a fin de que no cambie de color.

III) Acido acético diluido 1:2 (1,5ml de esta solución deben neutralizarse con 5ml de la solución II) en presencia de feniltaleína (si así no ocurriera, debe calcularse el correspondiente factor).

IV) Acido acético glacial.

V) Etanol 70%.

Procedimiento:

I) En un balón de 100ml se introducen , con pipeta, 0,92g del aceite en examen y 5ml de la solución alcohólica de hidróxido de potasio. Se acopla un tubo refrigerante de altura no menor de un metro y se calienta a bañomaría, agitando constantemente, hasta saponificación completa, en la cual se emplea de 4 a 5 min.

II) Se enfría a una temperatura de alrededor de 25°C y se agrega 1,5ml del ácido acético 1:2 o el respectivo equivalente según lo ya dicho. Luego se agregan tres gotas del ácido acético glacial y 50 ml del etanol de 70%, calentando a 25° y se agita. Si la mezcla se enturbia, se calienta con precaución hasta obtener una solución límpida.

III) Luego se cierra el balón con un tapon atravesado por el termómetro, cuyo bulbo se sumerge en el líquido y se va enfriando, agitando suavemente el balón mediante un movimiento de rotación , hasta alcanzar la temperatura de precipitación de los cristales. El enfriamiento debe efectuarse a una velocidad de 1°C por minuto hasta llegar a una temperatura mayor en 5°C a la

temperatura probable de precipitación, determinada mediante un ensayo previo y luego se prosigue al enfriamiento a una velocidad de $0,5^{\circ}\text{C}$ por minuto.

b) Técnica $\text{A}_2\text{O}_2\text{A}_2\text{C}_2$ (9)

Para determinar el índice de Bellier modificado debe utilizarse los siguientes reactivos:

I) Solución alcohólica de hidróxido de potasio 1,5 N. Disolver 10g de hidróxido de potasio en alcohol etílico purificado (libre de aldehídos) y llevar a 100ml con alcohol etílico purificado.

II) Ácido clorhídrico P.e.= 1,16. Diluir 8ml de ácido clorhídrico concentrado (P.e.= 1,19) a 100ml con agua destilada. Usar densímetro.

III) Alcohol de 70%.

Procedimiento:

Pesar 0,92g del aceite en un Erlenmeyer de 125ml con pesavilado standard. Añadir 5 ml de la solución alcohólica de hidróxido de potasio y calentar a baño María durante 5 minutos usando un tubo pararrayes. Agitar una o dos veces durante la saponificación. Añadir luego 50ml del etanol de 70% y 0,8ml del ácido clorhídrico de P.e.= 1,16. Calentar para disolver el precipitado que pueda haberse formado.

El enfriamiento se realiza lentamente a razón de 1°C por minuto, agitando constantemente hasta alcanzar la temperatura de precipitación que será observada mediante un termómetro graduado al $0,1^{\circ}\text{C}$.

Las determinaciones con ambas técnicas fueron realizadas en baloncitos de 125ml con esmeril normal 24/40 y utilizando un tubo pararrayes adaptado con esmeril, como refrigerante de aire. Como termómetro se ha utilizado, en todos los casos, un Fisher Titer Test con certificado, graduado al quinto de grado. Como el bulbo de este termómetro tiene una longitud de alrededor de 1,5cm, se decidió el uso de los baloncitos mencionados, con el objeto de que el mismo estuviese totalmente sumergido en los líquidos objeto de las determinaciones.

Todos los alcoholes de dilución y las soluciones de potasa alcohólica utilizadas en las saponificaciones fueron cuidadosamente filtradas y prolongadamente decantadas, con el objeto de eliminar en lo posible, pequeñas partículas en suspensión, principalmente derivadas del papel de filtro.

En cada determinación y ajustándose a las técnicas, se hizo una lectura inicial de temperatura de enturbiamiento con carácter de tanteo. Posteriormente se calentó sobre bañomaria con agitación constante hasta redisolución total de las partículas precipitadas y hasta que la temperatura del líquido fuese 10°C superior a la temperatura de enturbiamiento registrada inicialmente, procediéndose entonces a una determinación más precisa.

Registrada la nueva temperatura, el precipitado fue redisoluente en la forma indicada, haciendo nuevas lecturas. Así cada determinación fue objeto de tres a cinco lecturas, tomándose los valores promedio que figuran en los cuadros del capítulo II de este trabajo.

Como resumen del conjunto de lecturas efectuadas en todas las determinaciones, puede señalarse que en la técnica I.R.A.M. , las distintas determinaciones oscilaron en $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ respecto del valor promedio; en la técnica A.O.A.C. en $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$

(este, para un mismo experimentador, con el mismo criterio de apreciación y para el mismo material analítico utilizado).

4) - INFLUENCIA DEL GRADO ALCOHOLICO DEL ALCOHOL DE DILUCION
SOBRE LOS VALORES DE TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO EN LAS
TECNICAS I.R.A.M. Y A.O.A.C.

En los cuadros I y II se hace referencia a los valores de temperaturas de enturbiamiento, según ambas técnicas, registradas en función del grado alcohólico del alcohol de dilución, para un aceite genuino de maní, obtenido en laboratorio por extracción con éter de petróleo (punto de ebullición: 40-70°C).

Operando sobre una solución al 7,17% de una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocérico procedentes de un aceite de maní, en una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, se obtuvieron las temperaturas de enturbiamiento según ambas técnicas en función del grado alcohólico.

Para la preparación de la solución de ésteres utilizada, la mezcla de ésteres de los ácidos C_{20} a C_{24} fue fundida a baño María, pesándose la cantidad necesaria como para preparar unos 12g de solución final (a partir del producto fundido, para asegurar homogeneidad). Una vez añadida la cantidad necesaria de oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, el producto fue homogeneizado por agitación sobre baño María hasta disolución total de los ésteres saturados. La concentración total fue calculada sobre la base de las pesadas correspondientes y correspondió a 7,17%.

A partir de esta solución homogénea se hicieron las pesadas correspondientes a cada determinación.

5) - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ACIDOS EN C₂₀ A C₂₄ SOBRE LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO

Partiendo de una misma mezcla de ésteres metílicos de ácidos saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄, aislada de aceites de maní se preparan soluciones en una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, en las concentraciones que figuran en el cuadro III. De cada solución se prepararon unos 10g para proveer ensayos duplicados, correspondientes a ambas técnicas.

La forma de preparar estas soluciones es análoga a la mencionada recientemente. De cada uno de ellas se hacen las pesadas correspondientes a cada determinación según ambas técnicas, determinando las temperaturas de enturbiamiento, que figuran en el cuadro III.

6) - INFLUENCIA DEL P.M.M. DE LAS MEZCLAS DE ESTERES METILICOS EN C₂₀ A C₂₄ SOBRE LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO

En estas experiencias se mantiene constante la concentración total de la mezcla en C₂₀ a C₂₄, pero registrando valores crecientes del P.M.M. de las mismas.

Se dispuso de una serie de fracciones de ésteres metílicos de los ácidos C₂₀ a C₂₄, procedentes de la destilación de ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" de aceites de maní, de índices de iodo inferiores a 1,0 y P.M.M. comprendidos entre 127 y 374,5.

Cada una de estas mezclas fué fundida a baño-maria y homogeneizada por agitación. Del material fundido se pesa, en cada caso, cantidad necesaria para preparar unos 5g de solución en una mezcla oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6.

El producto una vez frío solidifica, se pesa entonces exactamente y se calcula que cantidad de mezcla oleato-linoleato es necesario añadir para obtener en todos los casos, la misma concentración (5,94%).

Dado que el producto de ésteres saturados es sólido a la temperatura ambiente, la mezcla oleato-linoleato se añade ajustando la cantidad exactamente a lo requerido por el cálculo.

Finalmente se provoca la solubilización por agitación sobre bañomaría y de las distintas soluciones se practican ensayos cuyos resultados están consignados en el cuadro IV.

7) - INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS OLEICO Y LINOLEICO SOBRE LAS TEMPERATURAS DE ENTURBIAMIENTO

Con la misma técnica que se termina de describir, se preparan soluciones al 6,00% de una misma mezcla de ésteres metílicos en C_{20} a C_{24} procedente de un aceite de maní, en mezclas oleato-linoleato de metilo de distintas composiciones, cuyas preparaciones se han descrito al comienzo del capítulo III del presente trabajo.

Sobre las soluciones obtenidas, se practican determinaciones según ambas técnicas, con los resultados que figuran en el cuadro V.

CAPITULO-IV

"CONCLUSIONES"

1) - Se presenta una revisión bibliográfica acerca de la determinación de las temperaturas de enturbiamiento en aceites vegetales (ensayo de Ballier modificado). Se hace una discusión previa sobre las principales técnicas registradas en la literatura y se discuten sus alcances analíticos. A los efectos del presente trabajo se eligen las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C.

2) - Utilizando ambas técnicas, se estudia la influencia del grado alcohólico del alcohol de dilución, sobre un aceite de maní y sobre una solución al 7,17% de una mezcla de araquidato, behenato y lignocerato de metilo en éterato-linoléato de metilo de índice de iodo 116,6.

Se puede probar:

a) - La técnica A.O.A.C. (medio clorhídrico) puede ser practicada con alcoholes de dilución cuyas graduaciones estén entre 60 y 80°. Cuando la graduación es superior a 80°, el ensayo es impracticable por precipitar cloruro de potasio, insoluble en el medio restante. Con graduaciones alcohólicas inferiores a 60° tampoco puede practicarse, pues los ácidos liberados son insolubles en esas condiciones y no se redisuelven por calentamiento. Tanto en el caso del aceite de maní, como cuando se opera sobre la mezcla de ésteres metílicos, se obtienen curvas similares que vinculan las temperaturas de enturbiamiento con el grado alcohólico.

b) - La técnica I.R.A.M. (medio acético) puede efectuarse sin inconvenientes con alcoholes de dilución que van de 50 a 90° de graduación alcohólica. Utilizando el aceite de

maní e la mezcla de éteres metílicos se observan comportamientos similares; la representación gráfica de las temperaturas de enturbiamiento en función del grado alcohólico conduce en ambos casos, a máximos de temperatura de enturbiamiento correspondientes a un alcohol de dilución de 63°. Para graduaciones alcohólicas inferiores y superiores a 63°, las temperaturas de enturbiamiento decrecen en forma lineal.

Se discuten los comportamientos observados, probablemente vinculados a las distintas composiciones de los productos que precipitan y se señalan las variaciones de pH (6,10 para 50° alcohólicas y 7,20 para 90° alcohólicas del alcohol de dilución, medidas a 20°C). En los ensayos efectuados corresponde un brusco cambio de pH en la zona cercana a los 63° alcohólicas del alcohol de dilución, que es también el que conduce a las mayores temperaturas de enturbiamiento.

- 3) - Empleando soluciones de concentraciones crecientes (2 a 11%) de una misma mezcla de araquidato, behenato y lignocerato de metilo en alcano-linalcato de metilo, se ha estudiado la influencia de la concentración de los ácidos saturados totales en C₂₀ a C₂₄ sobre las temperaturas de enturbiamiento, según las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C.

Se pudo probar que en ambas técnicas las temperaturas de enturbiamiento, en función de esas concentraciones, crecen, siendo las variaciones de temperatura inferiores para mayores concentraciones. Por lo tanto, no existe una relación lineal que vincule las temperaturas de enturbiamiento con las concentraciones en ácidos de C₂₀ a C₂₄.

Los comportamientos observados son muy similares para ambas técnicas, pero correspondiendo menores temperaturas de enturbiamiento para la técnica A.O.A.C.

- 4) - Empleando soluciones de mezclas de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocárico de P.M.M. comprendidos entre 327 y 374 de la misma concentración en peso, en oleato-linoleato de metilo de índice de iodo 116,6, se ha estudiado la influencia del P.M.M. sobre las temperaturas de enturbiamiento, según ambas técnicas.

Los resultados obtenidos muestran que las temperaturas de enturbiamiento, crecen con los P.M.M., en función aproximadamente lineal para ambas técnicas.

- 5) - Utilizando una misma mezcla de ésteres metílicos de los ácidos araquídico, behénico y lignocárico, se prepararon soluciones de la misma concentración en peso, en mezclas oleato-linoleato de metilo de índices de iodo comprendidos entre 86 y 145 (distintas composiciones en oleato-linoleato).

Por aplicación de ambas técnicas, se estudió entonces, la influencia del índice de iodo sobre las temperaturas de enturbiamiento. Se pudo probar que éstas crecen con el índice de iodo en ambas técnicas, siendo mayores las variaciones en el caso de la técnica I.R.A.M.

- 6) - Las experiencias efectuadas en el curso de este trabajo, con vistas a establecer cuales son los componentes de aceites de maní que determinan los valores de las temperaturas de enturbiamiento en las técnicas I.R.A.M. y A.O.A.C. mostraron que en ese sentido influyen:

- a) El índice de iodo de los aceites.
- b) La concentración en ácidos saturados totales en C_{20} a C_{24} .
- c) Las distintas relaciones de composición de los ácidos araquídico (C_{20}), behénico (C_{22}) y lignocérico (C_{24}).

Un examen estadístico de los valores de las temperaturas de enturbiamiento I.R.A.M. y A.O.A.O. practicadas sobre quince aceites de maní, cuyas composiciones en ácidos habían sido determinadas, mostró que las temperaturas de enturbiamiento crecen con el contenido total en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} . El mismo examen no permite vincular, en aceites de maní, las influencias de los índices de iodo y de las distintas relaciones de composición en ácidos C_{20} a C_{24} con las temperaturas de enturbiamiento, dado que todas las variables influyen al mismo tiempo. Sería necesario disponer de un número muy superior de aceites de maní de composición en ácidos conocida, para hacer los estudios estadísticos correspondientes.

- 7) - Se sugieren estudios semejantes al presente sobre los distintos tipos de aceites de semilla como condición previa a la aplicación cuantitativa de los ensayos de Bellier modificado en mezclas binarias de aceites.

CAPITULO V

• BIBLIOGRAFIA •

BIBLIOGRAFIA

- (1) .- Bellier J. - Ann. Chim. Anal. - 4 - 4 - (1899). Abst. Analyst. - 24 - 98 - (1899).
- (2) .- Tortelli M.M. y Buglieri - Moniteur Scientifique Queneville p. 725-732 - (1898). Ver tambien Halphen G. - Huiles et Graisses Vegetales Comestibles - Paris pag. 306 - (1912).
- (3) .- Mansfield - Z. Unters Nahr-Gemuss - 17 - 97 - (1905).
- (4) .- Adler L. - Z. Unters Nahr-Gemuss - 24 - 676 - (1912).
- (5) .- Idera - Z. Unters Nahr-Gemuss - 24 - 683 - (1912). Abst. Analyst - 38 - 58 - (1913).
- (6) .- Evora H. - Analyst - 50 - 182 - (1925).
- (7) .- Droop Richmond H. y Powell A.D. - Analyst - 50 - 265, 395 - (1925).
- (8) .- I.R.A.M. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales - Norma 5326 - Método de determinación del índice de Bellier modificado.
- (9) .- A.O.A.C. - Official and Tentative Methods of Analysis - 6a. Ed. 1945 pag. 506.
- (10) .- Adlere I. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de Buenos Aires - 1952.
- (11) .- Agato G. y Almeida M.E.F. - Rev. Inst. Adolfo Lutz - San Pablo - Brasil - 11 - 107.
- (12) .- Kirsten G. - J. Assoc. Off. Agr. Chem. - 32 - 363.
- (13) .- Lacerda A. - Rev. Soc. Brasileira Quim. - 16 - 153 - (1947)
- (14) .- Lacerda A. - Rev. Soc. Brasileira Quim. - 17 - 29 - (1948)
- (15) .- Ibarrá A. - Rev. Assoc. Quim. Arg. - 89 - 290 - (1953).
- (16) .- I.R.A.M. - Instituto Argentino de Racionalización de Materiales - Norma 5331 - Aceite de maní.

- (17) .- Twitchell E. - J. Ind. Eng. Chem. - 13 - 806 - (1921).
- (18) .- Frades M.H. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1949).
- (19) .- Donne A.H. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1952).
- (20) .- Picoli M.D. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1952).
- (21) .- Purtado J.I. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1953).
- (22) .- Simonetti D. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1953).
- (23) .- Chernoff E. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1953).
- (24) .- Gantarelli A. - Tesis - Facultad de Química y Farmacia.- Universidad Nacional de Eva Peron - (1953).
- (25) .- Corradi J.S. - Tesis - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales ; Universidad de Buenos Aires - (1954).
- (26) .- Loew G. Industria y Química - 9 - (1947).
- (27) .- Cattaneo P., Sutton G.K. de y Rodriguez J. An. Asoc. Quim. Arg. - 38 - 383 - (1950).
- (28) .- Longenecker H.E. - J. Soc. Chem. Ind. - 56 - 1997 - (1937).
- (29) .- McCabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. - 17 - 605 - (1929).
- (30) .- De Luca L. - Tesis - Facultad de Química y Farmacia - Universidad Nacional de Eva Peron - (1954).

