

Tesis de Posgrado

Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón de producción nacional: variedades Güemes 84 y Catamarca 321, cosechadas en La Banda, Santiago del Estero

Silvestroff, León

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:

Silvestroff, León. (1955). Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón de producción nacional: variedades Güemes 84 y Catamarca 321, cosechadas en La Banda, Santiago del Estero. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0859_Silvestroff.pdf

Cita tipo Chicago:

Silvestroff, León. "Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón de producción nacional: variedades Güemes 84 y Catamarca 321, cosechadas en La Banda, Santiago del Estero". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0859_Silvestroff.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE SEMILLA DE ALGODON
DE PRODUCCION NACIONAL" - VARIEDADES "GUEMES 84" Y
"CATAMARCA 321" COSECHADAS EN LA BANDA (SANTIAGO DEL ESTERO)

Resumen de
Trabajo de Tesis
presentado
por

LEON SILVESTROFF

Para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA

7: 859

Buenos Aires, Noviembre 1955.

7859

R E S U M E N

Continuando el estudio de composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón argentinos, se presenta el exámen en ese sentido de dos aceites brutos de extracción con éter de petróleo de semilla de las variedades "Guemes 84" y "Catamarca 321" cosechadas en la Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero).

A través de la destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite, se han establecido las composiciones de sus ácidos totales, con los siguientes resultados en ácidos % de ácidos:

	"Guemes 84"	"Catamarca 321"
Mirístico	1,7	0,3
Palmitico	21,8	24,1
Esteárico	0,3	1,7
Araquídico	1,9	1,0
Behénico	-	0,5
Palmitoleico	1,6	2,0
Oleico	25,4	23,2
Linoleico	47,3	47,2

Son componentes mayores los ácidos palmítico, oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10%). Las composiciones halladas son muy similares verificándose un menor contenido en ácido palmítico para el aceite de la variedad "Guemes 84".

Siendo ambos aceites procedentes de semilla cosechada a igual grado de madurez, en el mismo suelo y en la misma época, cabe señalarse que el factor varietal no tiene influencia sobre los valores de composición para las variedades estudiadas.

FOFBA

Sobre la base de los aceites aquí estudiados, de las composiciones señaladas para las variedades "Guemes 82" y "Stoneville 2B" y para seis otras variedades en estudio, correspondientes todas a aceites de semilla cosechada en La Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero), se deduce, que el factor varietal tiene influencia sensible para las variedades "Stoneville 2B" y "J. Brebbia 72". Estas últimas conducen a aceites de elevados contenidos en ácido linoleico.-

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. P. ...', written over a horizontal line.A handwritten signature in black ink, appearing to be 'R. ...', written in a cursive style.

"COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE SEMILLA DE ALGODON
DE PRODUCCION NACIONAL" - VARIEDADES "GUEMES 84" Y
"CATAMARCA 321" COSECHADAS EN LA BANDA (SANTIAGO DEL ESTERO)

Trabajo de Tesis
presentado
por

LEON SILVESTROFF

Para optar al titulo de
DOCTOR EN QUIMICA

— TESIS 859

Buenos Aires, Noviembre 1955.

79 82 1955

Agradezco al Dr. Pedro Cattaneo su valiosísima e inestimable dirección, bajo la cual se ha realizado este trabajo; así también a las Dras. Germaine Karman de Sutton y María E. Bertoni por su eficiente colaboración.-

~~-----~~

Al mismo tiempo expreso mi reconocimiento a las autoridades de la Dirección Nacional de Química por haber permitido la realización de este trabajo en sus Laboratorios.-

- I - Introducción.
- II - Discusión de la parte experimental.
- III - Parte experimental.
- IV - Conclusiones.
- V - Bibliografía.

PARTE I

INTRODUCCION

Los aceites de semilla de algodón pertenecen al grupo de los aceites semi-secantes. Aunque sus índices de iodo son relativamente bajos (102-115) se caracterizan por sus relativamente elevados contenidos en ácidos linoleico (40-55%). Carecen de ácidos con más de dos dobles ligaduras y ello los señala como poco propensos a procesos de polimerización térmica. En la literatura se registran análisis de composición de sus ácidos totales, que expresados en porciento de los mismos se pueden observar en el Cuadro 1.

De su observación surge que son componentes mayores los ácidos: palmítico, oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Como componentes menores se señalan los ácidos: mirístico, esteárico, araquídico y palmitoleico (9-10 exadecenoico). Solo se ha indicado en la literatura existente, la presencia de 2,1 % de este último componente, pues en la mayoría de los análisis no se lo ha computado en razón principal de haberse establecido las composiciones por procedimientos que no permiten el cálculo de su contenido.

Aunque no se presente en este trabajo una información detallada sobre el particular, la composición de aceites de semilla de algodón es dependiente principalmente de las condiciones climáticas de los suelos de cultivo y del factor varietal. El rendimiento en aceite es, en cambio, dependiente del grado de madurez de los frutos, como ha sido demostrado por Grindley (8); la composición de los ácidos totales es poco influenciada por este factor.

El Cuadro 2 se refiere a los cambios de composición

de la semilla de algodón en función de la edad de la semilla, medida en días después del período de floración. Los valores señalados en dicho Cuadro, debidos a Grindley (8), señalan que a partir de aproximadamente los 35 días subsiguientes a la floración, ocurre disminución acentuada del contenido en hidratos de carbono y aumentos significativos de los contenidos en aceite y fibra cruda. En el Cuadro 3 se establece para los mismos ensayos referidos en el Cuadro 2, las variaciones de composición del aceite de semilla de algodón en función del grado de madurez.

Puede observarse que la acidez libre de los aceites brutos de extracción disminuye desde 13 a 1% (como ácido oleico), valor este último que corresponde al aceite de semilla madura. Asimismo es notable la disminución del contenido en insaponificable que se registra a través de este período; en frutos muy verdes los aceites brutos de extracción contienen un 40% de insaponificable, valor que se reduce a 1,3% en aceite de semilla madura. Este hecho tan notable no ha merecido hasta el presente un análisis acabado en lo que respecta a la composición de esos insaponificables. Con referencia a la composición de los ácidos totales de los aceites brutos de extracción en función del grado de madurez, se observa que este factor no modifica sustancialmente los valores de composición del aceite de semilla de algodón.

Stansbury y Hoffpauir (9), realizaron en los EE. UU. un amplio estudio sobre la composición de aceites de semilla de algodón, que establecieron a través de los índices de iodo y tiocianógeno. Examinaron 312 muestras correspondientes a 8 variedades cultivadas en trece Estaciones Experimentales du

rante tres años (tres cosechas sucesivas). Probaron que los índices de iodo de los aceites oscilaron entre 89,8 y 117,0; los resultados de composición mostraron que a mayores índices de iodo de los aceites, corresponden mayores contenidos en ácido linoleico y menores en saturados totales y en oleico. La composición glicerídica de aceites de semilla de algodón ha sido estudiada por Hilditch y Lea (10); Hilditch y Jones (11) y por Hilditch y Thompson (12), los que determinaron el contenido en triglicéridos saturados y en glicéridos totales por procedimientos que comprenden hidrogenación total, parcial y cristalización fraccionada. Hilditch y Maddison (3) en 1940 establecieron por cristalización fraccionada de un aceite de semilla de algodón en acetona a temperaturas entre 0 y -35°C, cuya composición en ácido había sido previamente determinada, la composición en glicéridos más probable, con los valores que se señalan a continuación:

<u>Glicéridos</u>	<u>Moles % moles</u>
Palmito-oleo-linoleínas	35 - 40
Palmitoilinoleínas	mayor de 20
Oleoilinoleínas	20
Oleo o linoleo glicéridos di-saturados	12 - 13
Glicéridos trisaturados	menos de 1

Estos valores encuadran dentro del sistema de "máxima distribución" ó "even distribution" señalado por Hilditch (12) para la mayoría de los aceites de semilla y que establece que para que un componente ácido forme un triglicérido simple debe figurar en una proporción superior al 70,0% de los ácidos totales (composición molar); que aquellos componentes que representan el 35 a 65% de los ácidos totales pueden figurar dos ve-

ces en cada molécula de glicéridos y que solo los componentes contenidos por lo menos en un 35% de los ácidos totales figuran una vez en cada molécula de triglicérido.

En general no se han realizado, hasta el presente, estudios experimentales que vinculen la composición en ácidos con la composición glicerídica en aceites de semilla de algodón, en el sentido de establecer en qué medida varían estas últimas, al aumentar los contenidos en ácido linoleico. Estas constataciones son de interés, toda vez que en otros aceites de semilla se ha probado que a mayores contenidos en ácido linoleico corresponden con enidos sensiblemente mayores en linoleo glicéridos, con lo que aumenta la propensión a los fenómenos de auto-oxidación. En apariencia, los aceites de semilla de algodón cuyos análisis de composición en ácidos se registran en la literatura, no señalan variaciones importantes del contenido en ácido linoléico, pero debe tenerse en cuenta que el anti-oxidante natural presente en aceites de algodón es el Gossypol, componente que por su toxicidad debe ser excluido en los aceites destinados al consumo, con lo que se anula en parte la resistencia a la oxidación. En ausencia de inhibidores naturales de la oxidación sería de interés establecer, si las variaciones naturales de contenido en ácido linoleico influyen en la resistencia a la oxidación. Es evidente que estos comportamientos se pueden deducir de las vinculaciones entre composición en ácidos y en glicéridos.-

H → destilación a vácuo.
 F → bromuros.
 T → tiocianógeno.
 S → espectrofotometría.

	India	India	India	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	U.S.A.	Sudan An glo Egip cio.
Mirístico	3,3	2,0	1,4	0,3	0,5					
Palmitico	19,9	19,6	23,4	20,2	21,9					
Estearico	1,3	2,7	1,1	2,0	1,9					
Araquídico	0,6	0,7	1,3	0,6	0,1					
Palmitoleico	-	-	2,1	-	-					
Oleico	29,6	24,6	22,9	35,2	30,7					
Linoleico	45,3	50,4	47,8	41,7	44,9					
Autores	Hilditch y Jones	Hilditch y Rhead	Hilditch y Maddison	Jamieson y Baughman	Jamieson y Baughman	Jamieson y Baughman	Arm- strong y Allan	Mitchell et al	Mitchell	Grindley
Bibliografía	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(7)	(7)	(8)
Método de análisis	F	F	F	F,H	F	F	T	T	S	T

Cuadro 1 - Composición en ácidos grasos de aceite de algodón registrados en la literatura.

Semilla edad (días despues de la flora- ción)	Semilla de algodón seco Composición				
	Extracto graso %	Protei- na %	Ceniza %	Fibra %	H. de carb. %
21	2.20	16.09	3.70	2.30	75.71
25	2.46	19.48	3.73	2.56	71.77
31	2.35	14.06	3.76	4.13	75.70
33	3.55	15.92	3.82	4.53	72.18
34	3.58	14.79	3.65	6.84	71.14
41	10.27	17.87	3.71	6.69	61.46
51	21.66	20.29	3.48	19.28	35.29
60 (madurez total)	25.27	20.64	3.70	20.08	30.31

Cuadro 2 - Composición de la semilla de algodón en función del grado de madurez (base seca).

Edad (días)	Insep. %	Acidez Libre (oleico %)	Composición de los ac. totales		
			Sat. %	Oleico %	Linoleico %
21	41.5	12.9	-	-	-
25	31.8	12.5	22.4	28.7	48.7
31	26.7	12.9	23.9	29.3	46.8
33	16.1	7.5	22.4	27.9	49.7
34	14.3	7.5	24.2	29.0	46.8
41	2.7	2.5	22.9	26.4	50.7
51	1.7	1.3	20.5	27.7	51.8
60	1.3	1.1	22.4	25.5	52.1

Cuadro 3 - Composición de aceite de semilla de algodón en función del grado de madurez.

PARTE II

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Este trabajo es una segunda contribución al conocimiento de la composición en ácidos grasos de aceites de algodón de producción nacional. En 1954 Gamiz (14) determinó la composición de dos aceites obtenidos en laboratorio por extracción con eter de petróleo de semilla de las variedades "Guemes 82" y "Stoneville 2B", cosechada en la Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero). Este estudio era el comienzo de una serie tendiente a establecer, en términos generales, los valores de composición en función principal de las variedades vegetales y de las condiciones climáticas de las zonas de cultivo.

En 1947 (15) el algodón se cultivaba en Chaco, Corrientes, Formosa, Santiago del Estero, Santa Fé, Misiones y en menor escala en Tucumán, Córdoba, Salta, Jujuy, Catamarca y La Rioja. Con el objeto de tener seguridades sobre la clasificación de la semilla, sobre el grado de madurez de las mismas en el momento de su recolección y sobre la localidad del cultivo, estos estudios se practican sobre semilla madura remitida por las distintas Estaciones Experimentales Agrícolas dependientes del Ministerio de Agricultura y Ganadería de la Nación.

En el caso presente y continuando estos estudios se aborda el examen de composición de aceites obtenidos también por extracción, de semilla de las variedades "Guemes 84" y "Catamarca 321" cosechada en la misma Estación Experimental Agrícola. (La Banda, Santiago del Estero).

Los aceites crudos de extracción son líquidos oscuros que separan apreciable insoluble por estacionamiento a unos 15°C. No se introduce ningún proceso de refinación con el oje

to de no modificar la composición en ácidos y de establecer la composición de los ácidos totales presentes en aceites brutos de extracción. Esto no significa que algunos componentes que resulten de los cálculos de composición, sean componentes normales de los glicéridos de aceite de algodón (ácidos saturados en más de C_{20} pueden ser componentes de ceras y no de glicéridos). Es propósito futuro estudiar la composición de aceites de algodón refinados y sometidos a procesos de enfriamiento ("winterizing") para eliminar ceras y otros productos que producen el enturbiamiento de estos aceites por estacionamiento a bajas temperaturas, y que comprenden precisamente ácidos saturados de alto peso molecular.

Previa determinación de rendimientos en aceites y de las características Físico-Químicas más importantes de los mismos, se procede (con el detalle que se puede ver en la parte experimental) a la saponificación de aproximadamente 160 g de cada aceite, a la separación de la mayor parte del insaponificable, al aislamiento de los ácidos totales y al fraccionamiento de éstos en los llamados ácidos "sólidos y líquidos", aplicando el sistema de Twitchell adaptado a macro separaciones. Por esterificación se aíslan los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos y líquidos" (verificando altos rendimientos de esterificación) y por destilación de los mismos en vacío en un equipo apropiado, se resuelven en series de fracciones de menor complejidad cuyas composiciones se calculan sobre la base de sus pesos e índices de iodo y saponificación. Esto permite calcular la composición final de los ácidos totales de cada aceite, que expresadas en ácidos % de ácidos totales y en moles % moles

figuran en el Cuadro 4.

Variedad	"Catamarca 321"		"Guemes 84"	
	% de ácidos totales	% moles	% de ácidos totales	% moles
Mirístico	0,3	0,4	1,7	2,0
Palmitico	24,1	25,8	21,8	23,4
Estearico	1,7	1,7	0,3	0,3
Araquídico	1,0	0,9	1,9	1,6
Behénico	0,5	0,4	-	-
Palmitoleico	2,0	2,1	1,6	1,7
Oleico	23,2	22,5	25,4	24,7
Linoleico	47,2	46,2	47,3	46,3
Indice de Iodo del aceite	102,9		103,0	

Cuadro 4 - Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón, estudiados en este trabajo.

En ambos aceites son componentes mayores los ácidos: palmítico, oleico y linoleico y componentes menores los ácidos: mirístico, estearico, araquídico, behénico y palmitoleico. Como ácidos araquídico (C_{20}) y behénico (C_{22}) se computan ácidos saturados en más de C_{18} , no habiendo tenido lugar el cálculo de behénico en el aceite de la variedad "Guemes 84". Esto no significa que tales ácidos hayan sido caracterizados sino

que sus valores resultan de los sistemas de cálculo. Estos com
ponentes se acumulan en los residuos de destilación de los ésteres
metílicos sólidos en cantidades muy pequeñas que no permi-
ten identificación. Los remanentes de tales residuos están sien-
do reservados para someterlos conjuntamente con los de numero-
sas variedades a estudiar, a un proceso de destilación fraccio-
nada que permita identificar su naturaleza. El contenido halla-
do para el ácido palmitoleico (2,0 y 1,6%) está dentro de lo se-
ñalado para éste componente, como contenido en aceites de semi-
lla y es concordante al señalado por Hilditch y Maddison (3)
(2,1%) para el único análisis de composición registrado en la
literatura que lo menciona. Debe tenerse presente que ambos a-
ceites provienen de semilla cosechada a igual grado de madurez
y exactamente en la misma localidad, lo que excluye la influen-
cia que el grado de madurez y las condiciones climáticas pueden
tener sobre la composición de los aceites.

Las composiciones encontradas para ambos aceites
son muy similares en lo que respecta a su contenido en ácido li-
noléico, registrándose un contenido ligeramente menor en ácido
oleico en la variedad "Catamarca 321" y mayor en saturados. Am-
bos aceites tienen prácticamente el mismo índice de iodo, pu-
diéndose afirmar de los valores de composición que el factor va-
rietal no tiene influencia sensible sobre los mismos en estos
casos. Stansbury, Hoffpauir y Hopper (16) en un amplio estudio
realizado en los EE.UU., estudian los valores de índice de iodo
de aceites de semilla de algodón de ocho variedades diferentes
cosechadas en distintas Estaciones Experimentales y a tra-
vés de tres cosechas sucesivas; afirman que una misma varie-

dad conduce a aceites de mayores índices de iodo para menores temperaturas de las zonas de cultivo. Asimismo, la misma variedad cultivada en el mismo sitio produce aceites de distinto índice de iodo en distintas cosechas. La influencia de la temperatura de las zonas de cultivo sobre los valores de índice de iodo ha sido abordada por Ivanow (17) y por Painter y Nesbitt (18) para el aceite de lino y por Barker, Crossley y Hilditch (19) para el aceite de girasol, habiéndose en estos casos señalado que los valores más altos de índice de iodo corresponden a los aceites procedentes de semilla cultivada en las zonas más frías. Esto encuentra justificación a través de los valores de composición, pues se señala que a mayores índices de iodo corresponden en general mayores contenidos en ácido di o tri etilénicos. La formación de ácidos grasos en la semilla corresponde probablemente a dos mecanismos diferentes que conducen a ácidos saturados por una parte y a ácidos no saturados por otra. En este último caso la bio-producción de ácidos grasos comenzaría por los más ricos en do les ligaduras siguiendo por hidrogenación sucesiva hasta la producción de mono-etilénicos. La velocidad de bio-hidrogenación sería función de la temperatura de la zona de cultivo durante el periodo de maduración y por tanto avanzaría menos en aquella semilla que madure a temperaturas inferiores (20). Los autores mencionados en (16) también señalaron que la variedad "Stoneville 2B", es la que conduce a los aceites de mayores índices de iodo, siendo la menos variable en función de la temperatura de las zonas de cultivo. Gamiz (14) señaló que este comportamiento de la variedad "Stoneville 2B", se cumple en aceites de algodón de semilla cultivada en La Banda (Santia-

go del Estero).

Al planear los estudios de composición de aceites de semilla de algodón argentino, se eligieron diez variedades cultivadas en la Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero). Dos de esas variedades han sido estudiadas por Gamiz (14), dos lo son en el presente estudio y las seis restantes han sido estudiadas por Costanzo (21). El cuadro 5 resume los valores de composición encontrados para los aceites de estas diez variedades, consignándose también los contenidos en ácidos saturados totales y los índices de Iodo de los aceites. Los valores de composición han sido ordenados según contenidos crecientes en ácido linoleico. Este criterio ha sido elegido por haber sido señalado en aceites de maní, de oliva y de maíz, que a mayores contenidos en ácido linoleico corresponden menores en oleico y mayores en ácidos saturados totales.

Los valores señalados en el Cuadro 5, muestran una tendencia a menores contenidos en ácido oleico para mayores en linoleico; no ocurre en cambio, una variación paralela de saturados totales en relación a linoleico, las variaciones de contenidos en saturados son muy pequeñas en los ocho primeros aceites tabulados que comprenden una variación de linoleico de 47,2 a 52,0 %. La variedad "Stoneville 2B" se diferencia netamente por su menor contenido en ácidos saturados totales (24,4%) siendo de elevado contenido en linoleico (54,3%). La variedad "J. Brebbia 72" es la de comportamiento más distinto pues es la de mayor contenido en ácido linoleico (54,8%) y mayor en saturados totales (31,4%); su contenido en oleico es sumamente bajo (12,0%). Estos comportamientos indican que ocho de los aceites

estudiados son de composiciones similares aunque de contenidos en linoleico gradualmente crecientes, deduciéndose por tanto que el factor varietal tiene en ellos muy poca influencia, ya que los otros factores de variación no deben considerarse pues se trata de semilla cultivada en el mismo lugar, en la misma época y cosechada a igual grado de madurez. Se deduce también que el factor varietal juega un rol importante en los valores de composición para las variedades "Stoneville 2B" y "J. Brebbia 72".

Solamente cuando se disponga de un gran número de valores de composición, será posible sacar conclusiones estadísticas que vinculen las distintas variables que pueden influir sobre los valores de composición.

	Catamarca 321	Guemes (4	Guemes 82	J. Brebbia 83	Deltapine 15	Guemes 87	Catamarca 86	J. Brebbia 830	Stoneville 2B	J. Brebbia 72
Mirístico	0,3	1,7	1,0	1,4	0,7	0,8	1,2	1,0	0,8	1,3
Palmitico	24,1	21,8	23,9	26,0	24,8	24,2	24,1	24,1	21,6	28,0
Estearico	1,7	0,3	1,4	1,3	1,2	1,5	1,9	1,6	0,8	1,2
Araquídico	1,0	1,9	1,0	0,8	1,0	1,0	1,1	1,3	0,6	0,9
Debénico	0,5	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	0,6	-
Palmitoleico	2,0	1,6	1,0	1,4	1,0	0,9	1,1	0,8	1,4	1,8
Oleico	23,2	25,4	22,8	19,2	20,2	20,4	19,2	19,2	19,9	12,0
Linoleico	47,2	47,3	48,7	49,7	50,9	51,0	51,4	52,0	54,3	54,8
Índice de Iodo del aceite	102,9	103,0	103,2	102,9	105,7	103,1	105,8	105,3	112,4	105,8
saturados totales %	27,6	25,7	27,5	29,7	27,9	27,7	28,3	28,0	24,4	31,4
Bibliografía	Estudio presente	(13)	(20)	(20)	(20)	(20)	(20)	(20)	(13)	(20)

**Cuadro 5 - Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón Argentina (Ácidos % de ácidos totales).
Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero).**

Sobre los valores de reconstrucción.

Teniendo en cuenta los valores de composición señalados en el Cuadro 4, se han calculado los índices de iodo de los aceites computando también la no saturación derivada de los contenidos e índice de iodo de los insaponificables. Los valores obtenidos figuran a continuación juntamente con los determinados:-

	índice de iodo	
	Det.	Calc.
"Guemes 84"	103,0	104,2
"Catamarca 321"	102,9	102,8

El valor ligeramente superior calculado para la variedad "Guemes 84" resulta del cálculo de composición del residuo de desti-

lación de los ésteres "líquidos", donde se admite para ellos un índice de iodo similar al de la fracción de destilación inmediata anterior. En algunos casos ello conduce a un valor de composición ligeramente superior en ácido linoleico, que redundaría en un mayor índice de iodo calculado. Según Hilditch (13), este valor calculado está más de acuerdo con la no saturación de los aceites en la semilla, antes de los procesos de extracción y análisis.-

=====

PARTE III

PARTE EXPERIMENTAL

1) Obtención de los aceites.

Como se ha mencionado, en este trabajo se estudia la composición de los aceites brutos de extracción de semillas de algodón de las variedades "Guemes 84" y "Catamarca 321" cosechadas en la Estación Experimental de La Banda (Santiago del Estero). La semilla llega al Laboratorio recubierta de una capa de "linter", cuya presencia dificulta los procesos de molienda. Por este motivo la semilla recibida se calienta a 130°C en presencia de vapores de ácido clorhídrico. Este tratamiento permite la fácil separación manual del "linter" y la posterior molienda.

La extracción se efectúa con éter de petróleo (P. Eb. 40-60°C) hasta agotamiento; la mayor parte del éter de petróleo se separa por destilación, y los aceites brutos tomados por éter etílico se lavan con agua, deshidrata con sulfato anhídrido de sodio y luego de recuperar el éter por destilación, se calienta en estufa de vacío (5 mm) a 100°C hasta constancia de peso.

El siguiente Cuadro resume los rendimientos observados:-

Variedad	En extracción (g)	Aceite Obtenido (g)	Rendimiento %
"Guemes 84"	1000	189,3	18,9
"Catamarca 321"	1000	170,9	17,1

Los rendimientos señalados en este cuadro se refieren a la semilla tal cual fué recibida en Laboratorio.

2) Características Físico-Químicas.

Previamente a los análisis de composición en ácidos, se determinan algunas características Físico-Químicas con el resultado que figura en el Cuadro 6.

	"Guemes 84"	"Catamarca 321"
Peso específico a 25/4°C.	0,9178	0,9168
Índice de saponificación (A.O.A.C.)	197,2	195,8
Índice de iodo (Hanus)	103,0	102,9
Nº de acidez (mg OHK/g)	5,1	4,4
Insaponificable total (A.O.C.S.) (22)	1,25	1,40
Índice de iodo del insaponificable (Rosenmund) (23)	77,7	82,4

Cuadro 6 - Características Físico-Químicas.

3) Saponificación-Insaponificable-Acidos totales.

Siguiendo la técnica de Hilditch (12) aproximadamente 160 g de cada aceite se saponifican con 50 g de hidróxido de potasio en 700 ml de alcohol etílico, por reflujo durante cuatro horas. Por destilación en corriente de nitrógeno se recuperan 300 ml de alcohol y la solución de jabones se diluye en 800 ml de agua.

Operando en ampollas de decantación de 2 litros se extrae el material insaponificable mediante siete extracciones con éter etílico (empleando medio litro por extracción). Los extractos etéreos reunidos de cada aceite se concentran por des

tilación y los extractos concentrados (con alrededor de 0,5 l de éter) se lavan a fondo con agua, con solución acuosa al 10 o/oo de hidróxido de potasio y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína (eliminación de jabones ácidos). Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío (50 mm de Hg) hasta constancia de peso se aíslan los insaponificables. Se extrae la mayor parte del insaponificable pero no la totalidad, puesto que la extracción cuantitativa es muy difícil cuando se opera con soluciones concentradas de jabón. Las soluciones hidroalcohólicas de jabones, libres de la mayor parte de insaponificable y reunidas con los líquidos acuosos alcalinos procedentes del lavado del mismo, se tratan con ácido sulfúrico (1:1) usando como indicador heliantina. Los ácidos liberados se extraen con éter etílico hasta agotamiento y estos extractos etéreos se lavan con agua hasta neutralidad (tornasol) de los líquidos lavados. Previo secado con sulfato de sodio anhidro se recupera el éter por destilación y los ácidos se calientan a 100°C en estufa de vacío (5 mm de Hg) hasta constancia de peso. El siguiente Cuadro resume los rendimientos en insaponificable y ácidos totales y las características químicas de estos últimos:-

	Ácidos Totales						
	Aceite en saponif. (g)	Ipsap. obtenido. (g)	Obtenido (g)	% de aceite	I.I. (calculado)	I.S. (calculado)	P.M.M. (calculado)
Guevos 84	171,5	2,0249	160,2	93,40	110,5	203,5	275,2
Catamarca 321	153,5	1,6929	144,1	93,87	108,2	204,4	274,0

Los valores de los índices de iodo, índices de saponificación, y peso molecular medio de los ácidos totales no han sido determinados; no obstante se los ha calculado. Esto se debe a que se dispuso utilizar la totalidad de los ácidos totales en los exámenes de composición. El mismo criterio se aplicó para los ácidos "sólidos" y "líquidos" y solo fueron determinados estos índices sobre los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos".

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

Según Twitchell (24) el total de los ácidos totales obtenidos de cada aceite se disuelven en 650 ml de etanol de 96° y 10 ml de ácido acético glacial llevando a ebullición.- A estas soluciones se añaden otras hirvientes conteniendo 91 g de acetato neutro de plomo, 650 ml de etanol y 10 ml de ácido acético glacial. Después de 24 horas a 20°C los insolubles se recristalizan en 700 ml de etanol y 10 ml de ácido acético glacial y luego 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 de alcohol por destilación en corriente de nitrógeno. Los residuos fuertemente acidificados con ácido acético (para asegurar total descomposición de jabones de plomo) se toman por éter etílico y se 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 se aísla los ácidos "líquidos" por calentamiento a 100°C en vacío, hasta constancia de peso. Los jabones sólidos de plomo insolubles se pasan a vasos

de precipitación donde se descomponen a Baño María con 100 ml de ácido clorhídrico (1:1); el calentamiento se prolonga hasta obtener una capa sobrenadante de ácidos fundidos. Por enfriamiento se obtienen discos de ácidos sólidos que se separan y disuelven en éter; los líquidos acuosos y los precipitados de cloruro de plomo de estas operaciones se agotan con éter. Todos los implementos contaminados con jabones de plomo sólidos se tratan con ácido clorhídrico caliente y luego con éter para recuperar cuantitativamente los ácidos "sólidos". Los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua hasta neutralidad al tornasol, recuperando el éter por destilación y aislando los ácidos "sólidos" por calentamiento a 100°C en vacío.

Los cuadros siguientes resumen los rendimientos en ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite y las características Físico-Químicas de estas dos fracciones de ácidos que fueron calculados.

	Acidos "Sólidos" Obtenidos (g)	% de ácidos totales	I.I.	I.S.	P. M. M.
Guemes 84	41,50	25,99	8,7	214,7	261,3
Catamarca 321	39,60	27,75	6,4	214,0	262,1

Acidos "sólidos"

	Acidos "Líquidos" Obtenidos (g)	% de ácidos totales	I.I.	I.S.	P.M.M.
Guemes 84	118,20	74,01	144,8	199,6	281,1
Catamarca 321	103,1	72,25	147,8	199,8	280,8

Acidos "líquidos".

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

Siguiendo el procedimiento de Hilditch (13) los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se esterifican por reflujo durante 4 horas con 4 veces su peso de metanol puro con teniendo 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 calientan en vacío a 100°C hasta constancia de peso. Los siguientes Cuadros resumen los rendimientos de esterificación observados y las características Físico-Químicas de los ésteres obtenidos.

	Acidos en esterificación(g)	Esteres obtenidos (g)	Rendimiento %	I.I.	I.S.	P.M.M.
Guemes 84	41,50	42,6	97,5	8,2	203,7	275,4
Catamarca 321	39,60	40,6	97,4	6,1	203,1	276,2

Esteres "sólidos"

	Acidos en esterificación(g)	Esteres obtenidos (g)	Rendimiento %	I.I.	I.S.	P.M.M.
Guemes 84	102,9	108,3	97,0	137,8	190,0	295,2
Catamarca 321	103,1	105,2	97,2	140,7	190,2	294,9

Esteres "líquidos"

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

Alrededor de 75 g de ésteres "líquidos" y el total disponible de ésteres "sólidos" de cada aceite se resuelven separadamente por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 1 mm de Hg, en series de fracciones de menor complejidad. Se utiliza un equipo construido sobre un esquema de Longenecker (25), con calentamiento regulable sobre la columna y cuyo material de relleno son hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro. La eficacia de este equipo es de 12 platos teóricos medida con el método gráfico de McCabe y Thiele (26), utilizando mezcla benzol-tetracloruro de carbono. Como residuos de cada destilación se computan los materiales aislados por lavado e téreo de la columna, balón y sistema de separación de fracciones. Sobre cada fracción de destilación y sobre cada residuo previamente posados, se determinan los índices de iodo y de saponificación calculando con éstos últimos los correspondientes pesos moleculares medios. Por cálculo sobre la base de estos valores se determinan las composiciones de cada fracción en ésteres metílicos de distintos ácidos, lo que permite establecer la composición de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite, la de los respectivos ácidos "sólidos" y "líquidos" y finalmente la de los ácidos totales. Los Cuadros 7 y 8 se refieren a los registros de temperaturas observados durante la destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de uno de los dos aceites estudiados, que se incluye a título informativo. Los Cuadros 9, 10, 11 y 12 ilustran sobre las cuatro destilaciones practicadas y sobre las características químicas y de composición de las distintas fracciones de destilación. Al

pié de los mismos figuran las composiciones finales de los ésteres y de los ácidos "sólidos" , "líquidos" de cada aceite.

Fracción N°	Peso (g)	Temperaturas (°C)			Puesto en balón (g)
		año	Medio	Cabeza	
1	2,66	212-214	180-183	86-126	↓
2	6,59	214-215	183-185	126-128	
3	7,80	215-217	185-194	128-132	
4	8,64	217-226	194-207	132-137	
5	5,68	226-235	207-210	137-140	
6	3,39	235-245	210-240	140- ↓	
Residuo	4,69	.-	.-	.-	
Total	39,45	.-	.-	.-	39,55

Cuadro 7 - Aceite "Guemes 84" - Destilación de los ésteres metílicos "sólidos".

Fracción N°	Peso (g)	Temperaturas (°C)			Puesto en balón (g)
		Baño	Medio	Cabeza	
1	2,04	208-225	187-190	80-116	↓
2	3,29	225-230	190-198	116-135	
3	11,16	230-230	198-203	135-156	
4	15,18	230-230	203-205	156-158	
5	14,80	230-231	205-205	158-158	
6	10,79	231-244	205-212	158-158	
7	8,53	244-250	212-245	158- ↓	
Residuo	6,90	.-	.-	.-	
Total	72,69	.-	.-	.-	72,70

Cuadro 8 - Aceite "Guemes 84" - Destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

Fracción N°	Peso (g)	I. I.	I. S.	F. M. M.	Oleato de Metilo	Esteres Saturados			
						Mirístico	Palmitico	Estearico	Araquidico
1	2,66	0,63	213,0	263,3	0,02	0,64	2,00	-	-
2	6,59	0,37	208,3	269,3	0,03	0,27	6,29	-	-
3	7,80	1,32	207,6	270,2	0,12	0,19	7,49	-	-
4	8,64	3,89	207,4	270,4	0,39	0,31	7,94	-	-
5	5,68	4,80	206,9	271,1	0,32	-	5,36	-	-
6	3,39	26,10	199,4	281,4	1,03	-	1,92	0,44	-
Residuo	4,69	34,37	178,3	314,7	1,88	-	-	-	2,81
Total	39,45				3,79	1,41	31,00	0,44	2,81
Esteres % ésteres sólidos					9,61	3,57	78,59	1,11	7,12
Acidos % ácidos sólidos					9,64	3,54	78,54	1,11	7,17
Acidos % ácidos totales					2,51	0,92	20,41	0,29	1,86

Cuadro 2 - Aceite "Guemes 84" - Composición de los ésteres metílicos "sólidos".

Fracción Nº	Peso (g)	I. I.	I. S.	P. M. M.	Esteres Saturados			Esteres No Saturados			Insaponi- ficable
					Mirístico	Palmitico	Palmitoleico	Oleico	Linoleico		
1	2,04	47,2	217,7	257,7	0,81	0,21	1,02	-	-	-	
2	3,29	91,5	198,5	282,6	-	1,00	0,56	0,59	1,14	-	
3	11,16	141,9	190,2	294,9	-	0,09	-	3,75	7,32	-	
4	15,18	143,8	189,9	295,4	-	-	-	↑	↑	-	
5	14,80	144,5	189,9	295,5	-	-	-	15,96	33,34	-	
6	10,79	144,9	189,7	295,7	-	-	-	↓	↓	-	
7	8,53	144,6	189,3	296,4	-	-	-	↓	↓	-	
Residuo	6,90	94,6	178,3	314,7	-	-	-	2,09	4,36	0,45	
Total	72,69				0,81	1,30	1,58	22,39	46,16	0,45	
Esteres % ésteres líquidos					1,11	1,78	2,17	30,81	63,51	0,62	
Ácidos % ácidos líquidos					1,09	1,78	2,17	30,82	63,49	0,65	
Ácidos % ácidos totales					0,81	1,31	1,60	22,81	47,00	0,48	

Cuadro 10 - Aceite "Guemes 84" - Composición de los ésteres metílicos "líquidos".

Fracción N°	Peso (g)	I. I.	I. S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	Esteres Saturados				
						Mirístico	Palmitico	Estearico	Araquidico	Behénico
1	3,52	0,27	209,8	267,4	0,01	0,35	3,16	-	-	-
2	6,04	0,46	207,1	270,9	0,03	-	5,94	0,07	-	-
3	9,09	1,28	206,5	271,6	0,14	-	8,67	0,28	-	-
4	9,00	5,06	204,9	273,8	0,53	-	7,82	0,65	-	-
5	4,88	8,74	204,2	274,7	0,50	-	4,04	0,34	-	-
6	1,73	39,30	189,4	296,2	0,79	-	0,08	0,86	-	-
Residuo	2,43	21,16	142,1	326,0	0,60	-	-	-	1,10	0,73
Total	36,69				2,61	0,35	29,71	2,20	1,10	0,73
Esteres % ésteres sólidos										
					7,11	0,95	80,98	5,99	2,99	1,99
Acidos % ácidos sólidos										
					7,13	0,94	80,89	6,02	3,01	2,01
Acidos % ácidos totales										
					1,98	0,26	22,45	1,67	0,83	0,56

Cuadro 11 - Aceite "Catamarca 321" - Composición de los ésteres metilidos "sólidos".

Fracción Nº	Peso (g)	I. I.	I. S.	P.M.M.	Esteres saturados			Esteres No Saturados			Inseparables
					Palmitico	Palmitoleico	Oleico	Linoleico			
1	3,06	66,0	207,9	269,8	0,97	1,99	0,03	0,07	-	-	
2	5,95	135,8	190,9	203,8	0,29	-	1,94	3,72	-	-	
3	12,43	144,8	190,6	294,4	0,33	-	3,31	8,79	-	-	
4	15,89	145,1	189,9	295,4	-	-	9,74	20,79	-	-	
5	14,64	144,4	189,9	295,5	-	-	4,31	9,56	0,03	0,03	
6	13,90	145,5	189,5	296,1	-	-	1,42	3,13	0,27	0,27	
Residuo	4,82	116,6	179,7	312,1	-	-	20,75	46,06	0,30	0,30	
Total	70,69				1,59	1,99	29,35	65,16	0,42	0,42	
Esteres % ésteres líquidos					2,25	2,82	29,36	65,15	0,44	0,44	
Ácidos % ácidos líquidos					2,24	2,81	21,21	47,07	0,32	0,32	
Ácidos % ácidos totales					1,62	2,03					

Cuadro 12 - Aceite "Catamarca 321" - Composición de los ésteres metílicos "líquidos"

7) Detalle de los cálculos de composición de fracciones de destilación "sólidas".

Para ambos aceites la parte no saturada (x) de las fracciones de destilación "sólidas", se calcula en oleato de metilo según:

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

donde w es el peso total de la fracción y $85,7$ e I_w los índices de iodo del oleato de metilo y de cada fracción respectivamente.

Las partes saturadas (y) de cada fracción quedan dadas por las diferencias ($w-x$).

El índice de saponificación de las partes saturadas (S_y) se deduce de expresiones del tipo:

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

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

Los cálculos de composición de las partes saturadas de cada fracción se resuelven aplicando sistemas del tipo:

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

donde z y p son ésteres metílicos consecutivos de ácidos saturados, cuyos índices de saponificación S_p y S_z comprenden a S_y . Los cuadros siguientes resumen los valores de x , y y S_y correspondientes a las fracciones de destilación sólidas de ambos aceites.

Fracción N°	x	y	Sy
1	0,02	2,64	213,2
2	0,03	6,56	208,4
3	0,12	7,68	208,0
4	0,39	8,25	208,3
5	0,32	5,36	207,9
6	1,03	2,36	203,8
Residuo	1,88	2,81	171,0

Cuadro 13 - Composición de las fracciones "sólidas" de aceite de semilla de algodón de la variedad "Guemes 84".

Los valores de Sy de las fracciones 1 a 4 inclusive indican el cálculo de miristato y palmitato de metilo, en la fracción 5 se considera tan solo palmitato, en la 6 palmitato y estearato y en el residuo araquidato.

Fracción N°	x	y	Sy
1	0,01	3,51	209,8
2	0,03	6,01	209,8
3	0,14	8,95	206,8
4	0,53	8,47	205,9
5	0,50	4,38	205,9
6	0,79	0,94	189,6
Residuo	0,60	1,83	166,4

Cuadro 14 - Composición de las fracciones "sólidas" de aceite de semilla de algodón de la variedad "Catamarca 321".

Los valores de Sy indican en la fracción 1 la presencia de miristato y palmitato de metilo, en las fracciones 2

a 6 inclusive palmitato y estearato debiéndose calcular araquidato y behenato de metilo en la fracción residuo.

Debe señalarse que se robó que en ambos residuos de destilación sólidos no ocurría la presencia de material insaponificable.

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

Aceite de la variedad "Guemes 84". Fracciones 4 a 7 inclusive.

Por sus pesos moleculares medios e índices de iodo solo corresponde calcular la presencia de oleato (x) y linoleato (y) de metilo. Se las resuelve en forma conjunta aplicando el sistema

$$\begin{aligned}x + y &= w \\85,7 x + 172,5 y &= w \cdot Iw\end{aligned}$$

donde 85,7; 172,5 e Iw son los índices de iodo del oleato, linoleato y del total de las fracciones 4 a 7 calculado por aplicación de la regla de aligación y mezcla sobre la base del peso de cada fracción y de su correspondiente índice de iodo.

Fracción 3.

Su peso molecular (294,9) indica la presencia de ésteres en C₁₆ en pequeña cantidad. Se resuelve en palmitato (x), oleato (y) y linoleato (z) de metilo aplicando el sistema:

$$\begin{aligned}x + y + z &= w \\85,7 y + 172,5 z &= w \cdot Iw \\207,4 x + 189,2 y + 190,5 z &= w \cdot Sw\end{aligned}$$

donde 207,4; 189,2; 190,5 y Sw son los índices de saponificación del palmitato, oleato, linoleato y de la fracción respectiva. No se incluye en esta fracción al palmitoleato de metilo ya que según Hilditch (13) no corresponde su cálculo en fracciones de destilación "líquidas" con peso molecular medio superior a 290.

Fracción 2.

Por su peso molecular medio (282,6) corresponde considerar ésteres no saturados en C₁₈ que son el oleato y linoleato de metilo y ésteres en C₁₆ (palmitato y palmitoleato de metilo). Se trata de cuatro componentes, dos de los cuales (oleato y linoleato) pueden resumirse a uno considerando que en esta fracción ambos ésteres han destilado en la misma relación de composición que en la fracción 3. La composición se resuelve en palmitato (x), palmitoleato (y) y una mezcla de oleato-linoleato (z) según fracción 3 (índice de iodo para esa mezcla 143,1; índice de saponificación = 190,0), resolviendo el sistema:

$$\begin{aligned} x + y + z &= w \\ 94,6 y + 143,1 z &= w \cdot Iw \\ 207,4 x + 209,0 y + 190,0 z &= w \cdot Sw \end{aligned}$$

donde 207,4 y 209,0 son los índices de saponificación del palmitato y palmitoleato de metilo siendo 94,6 el índice de iodo del palmitoleato. El cálculo se completa repartiendo en oleato y linoleato el valor de z, teniendo en cuenta la relación de composición observada en la fracción 3 (oleato: 33,8%; linoleato 66,13%).

Fracción 1.

Su peso molecular medio (257,7) indica ésteres en C_{14} (miristato) y en C_{16} (palmitato y palmitoleato de metilo). La resolución de composición es sencilla y se rige por lo expuesto en la resolución de cualquiera de las fracciones de destilación "sólidas", calculando la parte no saturada en palmitoleato de metilo.

Fracción de residuo.

En los residuos de destilación "líquidos" se acumulan el insaponificable no extraído en la macro separación del mismo al iniciar el examen de composición, los polímeros por adición originados térmicamente durante el proceso de destilación y los productos de destilación originalmente presentes en el aceite y formados a través del análisis. Como consecuencia, el peso molecular medio de estos residuos calculados sobre la base de sus índices de saponificación, es elevado. En ausencia de ácidos no saturados en C_{20} o más, como ocurre en los aceites de semilla de algodón, Alditch (13) recomienda resolverlos en insaponificable y en oleato-linoleato (en el caso presente) teniendo en cuenta el índice de iodo de la fracción inmediata anterior. La cantidad de ésteres no saturados (x) se deduce de la expresión:

$$\frac{Mw}{w} = \frac{Mx}{x}$$

donde Mw y Mx son respectivamente el peso molecular medio del residuo (deducido de su índice de saponificación) y de la mezcla oleato-linoleato de la fracción inmediatamente anterior, siendo w el peso del residuo. La diferencia (w-x) representa el insa-

ponificable presente en el residuo. El valor de x se reparte en oleato y linoleato de metilo, teniendo en cuenta el indice de iodo de la fracción inmediata anterior.

Aceite de la variedad "Catamarca 321".

Con un criterio similar al que se acaba de exponer las fracciones 4 y 5 se resuelven en oleato y linoleato de metilo. En la fracción 6 se calcula un pequeño contenido en materia insaponificable, oleato y linoleato de metilo y el residuo se resuelve en la forma señalada. Las fracciones 2 y 3 se resuelven en palmitato, oleato y linoleato. La fracción 1 de peso molecular medio 269,8 se calcula en palmitato, palmitoleato y una mezcla oleato-linoleato de composición análoga a la encontrada para la fracción 2 (indice de iodo: 142,7; indice de saponificación: 190,0; oleato: 34,27%; linoleato: 65,73%).

PARTE IV

CONCLUSIONES

- 1) Continuando el estudio de composición en ácidos grasos de aceites de semilla de algodón argentinos, se presenta el examen en ese sentido de dos aceites brutos de extracción con éter de petróleo de semilla de las variedades "Guemes 84" y "Catamarca 321", cosechadas en la Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero).
- 2) A través de la destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite, se han establecido las composiciones de sus ácidos totales, con los siguientes resultados en ácidos % de ácidos:

	"Guemes 84"	"Catamarca 321"
Mirístico	1,7	0,3
Palmitico	21,8	24,1
Estearico	0,3	1,7
Araquídico	1,9	1,0
Behénico	-	0,5
Palmitoleico	1,6	2,0
Oleico	25,4	23,2
Linoleico	47,3	47,2

- 3) Son componentes mayores los ácidos palmitico, oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10%). Las composiciones halladas son muy similares, verificándose un menor contenido en ácido palmitico para el aceite de la variedad "Guemes 84".
- 4) Siendo ambos aceites procedentes de semilla cosechada a igual grado de madurez, en el mismo suelo y en la misma época, cabe señalar que el factor varietal no tiene influencia sobre los valores de composición, para las variedades estudiadas.

5) Sobre la base de las composiciones aquí estudiadas, de las composiciones señaladas para las variedades "Guemes 82" y "Stoneville 2B" y para seis otras variedades en estudio correspondientes todas a aceites de semilla cosechada en La Estación Experimental Agrícola de La Banda (Santiago del Estero), se deduce que el factor varietal tiene influencia sensible para las variedades "Stoneville 2B" y "J. Brebbia 72". Estas últimas conducen a aceites de elevados contenidos en ácido linoleico.-

BIBLIOGRAFIA

- 1) T.P.HILDITCH y E.C.JONES - J.Chem.Soc., pág. 805 (1932).
- 2) T.P.HILDITCH y A.J.RHEAD - J.Chem.Soc.Ind. 51-198T (1932).
- 3) T.P.HILDITCH y L.MADISON - J.Soc.Chem.Ind. 52-162 (1940).
- 4) G.S.JAMISON y W.F.DAUGHMAN - J.Amer.Chem.Soc. 42-1197 (1920).
- 5) G.S.JAMISON y W.F.DAUGHMAN - Oil & Fat Ind. 4-131 (1927).
- 6) E.F.ARMSTRONG y J. ALLAN - J.Soc.Chem.Ind. 43-216T (1924).
- 7) J.H.MITCHELL ET AL - Ind.Eng.Chem.(Anal.) 51-1 (1943).
- 8) D.N.GRINDLEY - J.Of.Sci.Food.Agric. 1-147 (1950).
- 9) M.F.STANSBURY y C.L.HOFFPAUIR - J. Am. Oil Chem. Soc. 29-53 (1952).
- 10) T.P.HILDITCH y C.H.LEA - J.Chem.Soc., pág. 3106 (1927).
- 11) T.P.HILDITCH y E.C.JONES - J.Soc.Chem.Ind. 53-13T (1934).
- 12) T.P.HILDITCH y H.M.THOMPSON - J.Soc.Chem.Ind. 56-43AT (1937).
- 13) T.P.HILDITCH - "The Chemical Constitution of Natural Fats, 2a. Ed. (1947) Londres.
- 14) E.J.GAMIZ - Tesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, (1954).
- 15) SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE LA NACION - Dirección del algodón - "Cartilla para el Cultivo de Algodonero" 7a. Ed. (1947), pág. 35.
- 16) M.F.STANSBURY, C.L. HOFFPAUIR y T.HOPPER - J.Am.Oil Chem.Soc. 30 - 120 (1953).
- 17) S. IVANOW - Ber. - 44 - 31 - (1926).
- 18) E.P.PAINTER y L.L.NESBITT - Oil and Soap - 20 - 208 (1943).
- 19) C.BARKER, H.CROSSLEY y T.P.HILDITCH - J.Soc.Chem.Ind. - 69 - 116 (1950).
- 20) T.P.HILDITCH - Endeavour - 11 - 173 (1952).
- 21) N.COZZANZO - Comunicación privada.
- 22) A.O.C.S. - AMERICAN OIL CHEMIST SOCIETY, (1946), OFFICIAL METHOD Ca. 6b-40.
- 23) OSHMUID - KUHNHEIN - Z.Nahr.u.Genuss. 45 - 154 (1923).
- 24) TWITCHELL - J.Ind.Eng.Chem. 17 - 605 (1925).
- 25) LONGMECKER - J.Soc.Chem.Ind. 56 - 199T (1937).
- 26) MCCABE y THIELE - In . Eng. Chem. 17 - 605 - (1929).
