

Tesis de Posgrado

Composición en ácidos grasos de aceites de oliva de producción nacional

Venini, Beatriz Ofelia

1957

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

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

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

Cita tipo APA:

Venini, Beatriz Ofelia. (1957). Composición en ácidos grasos de aceites de oliva de producción nacional. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0941_Venini.pdf

Cita tipo Chicago:

Venini, Beatriz Ofelia. "Composición en ácidos grasos de aceites de oliva de producción nacional". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0941_Venini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

**"COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE
ÔLIVA DE PRODUCCION NACIONAL".**

**Trabajo de Tesis presentado por:
Beatriz Ofelia Venini.**

**Para optar al título de
Dr. en Química.**

**Buenos Aires,
1957.**

62121 944

RESUMEN DEL TRABAJO DE TESIS.

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES

DE OLIVA DE PRODUCCION NACIONAL.

Presentado por Beatriz Ofelia Venini.

Se presenta el examen de composición en ácidos grasos, practicado en forma acabada (destilación de ésteres metílicos de ácidos sólidos y líquidos) de 6 aceites de oliva y en ácidos oleico, linoleico y saturados totales de 5, elaborados por presión sobre frutos cosechados en las provincias de Buenos Aires, San Juan, Córdoba y Mendoza.-

Se presenta una discusión de los valores de composición hallados, conjuntamente con los registrados en la literatura sobre aceites de oliva de producción nacional. Se deduce, en base a los análisis hasta el presente dispuestos, que los aceites elaborados con frutos de la Provincia de Buenos Aires son los de mayores contenidos en ácido oleico y menores en linoleico; la zona olivarera de San Juan produce aceites que siguen a los de la de Buenos Aires por su riqueza en oleico y sucesivamente las zonas de Córdoba, Mendoza, La Rioja y Corrientes. Los cuadros que se acompañan resumen los valores de máximo y mínimo (% de ácidos totales) observados en aceites de oliva argentinos y asimismo los márgenes de composición para las diferentes zonas productoras.-

Res. de Tesis: 911

R 9-11

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEI-
TES DE OLIVA ARGENTINOS. VALORES MINIMOS
Y MAXIMOS (% DE ACIDOS TOTALES)

		Mini- mos	Maxi- mos
Acidos Saturados	C ₁₄	0,1	2,4
	C ₁₆	9,8	20,0
	C ₁₈	0,3	2,9
	C ₂₀	0,1	1,3
Palmitoleico		0,2	3,4
Oleico		54,0	78,0
Linoleico		6,0	22,7
Indice de Iodo		79,4	93,2
Acidos Saturados Totales		13,0	23,2
Tocoferoles mg % g		16,0	33,0

COMPOSICION EN ACIDOS DE ACEITES DE OLIVA ARGENTINOS

SEGUN ZONA DE PRODUCCION DE FRUTO/

	Saturados	Oleico	Linoleico
Buenos Aires	13-19	69-78	7-12
San Juan	15-18	70-72	12-13
Córdoba	17-19	62-69	13-17
Mendoza	15-23	54-71	13-23
Corrientes	20	64	14
La Rioja, Jujuy	21-23	56-59	17-19

Sobre la base de todos los valores de composición disponibles para productos argentinos, se han representado gráficamente los contenidos en ácido oleico, linoleico y saturados totales en función de los índices de iodo de los aceites. Matemáticamente se han trazado rectas que vinculan a ~~éstos~~ éstos últimos con los contenidos en ácidos; los contenidos en ácido linoleico crecen al aumentar el índice de iodo mientras que los de oleico y saturados totales decrecen.

Los factores de correlación calculados indican valor muy significativo entre el ácido linoleico é índice de iodo, significativo para el caso del ácido oleico y poco significativo para los saturados totales.

Se discuten los valores de composición en relación a los procesos de oxidación y a la propensión a fenómenos de turbiedad por enfriamiento.-

Beatriz Felicitas

**Mi sincero agradecimiento al Doctor Pedro Cattaneo,
bajo cuya dirección fué realizado este trabajo.-**

Agradecimientos:

**A la Doctora Germaine K. de Satten,
por su valiosa y desinteresada cooperación.**

**A las autoridades de la Dirección
Nacional de Química, por haber permitido realizar
este trabajo en sus laboratorios.-**

- - - - -

En el recuerdo siempre constante de mi abuela.

A mi madre.

I - INTRODUCCION

En 1950 se publicaron los primeros estudios de composición de aceites de olive de producción nacional (1). Esta publicación era el resultado de la compilación de una serie de trabajos de tesis realizados por: Grianta (2), Schiariti (3), Rooney (4), Schmidt (5), Stenberg (6), Brenner (7), Brenner (8), Brero (9), Paladini (10), y Hochman (11). En el mismo se estableció la composición de los ácidos totales de aceites de olive de presión obtenidos a partir de frutos cosechados en las provincias de: Mendoza, Córdoba, Jujuy, La Rioja, Corrientes y Buenos Aires, habiéndose entonces señalado el comportamiento diferencial de los aceites procedentes de frutos de la provincia de Buenos Aires (zonas de Bahía Blanca y de Patagones) en el sentido de sus menores concentraciones en ácido linoleico (6,4 a 11,0 %) y mayores en oleico (69 a 76,3 %). El número de análisis entonces practicado era insuficiente como para sacar conclusiones acerca de las composiciones de aceites procedentes de frutos de las demás provincias señaladas, que aparecerán con valores de composición del orden: linoleico % 14,8 a 19,6; oleico % 53,1 a 67,6%.-

Previamente a estos estudios y en el año 1945 Rosovsky (12) estudió en el caso particular de aceites de olive las variaciones del índice de iodo de sus insaponificables en función del grado de extracción de los mismos mostrando que estos aceites ofrecían la máxima variación, en el sentido de que los insaponificables de bajo grado de extracción eran de elevados índices de iodo en relación a los de mayor grado de extracción. Este comportamiento, bien distintivo

//con el que se registra en aceites de semilla y en grasas sálmicas, era atribuible sin ninguna duda al mayor contenido en escualeno de los aceites de oliva, que es selectivamente extraído en las primeras extracciones del insaponificable, lo que conduce a mayores valores de sus índices de iodo.-

Posteriormente Cattáneo y Herman (13) probaron que los procesos de rancidos oxidativa provocan la disminución del contenido en escualeno de un aceite de oliva (probablemente por ruptura oxidativa) al tiempo que ocurre disminución del contenido en insaponificable total (por transformación en compuestos ácidos).-

En ese mismo trabajo se identificó por primera vez en aceites de oliva argentinos el hidrocarburo escualeno a través de su transformación en el compuesto delecabromado (reconocido por su temperatura de fusión y contenido en bromo) y por transformación en los hexa-cloro-hexa-hidro-derivados (reconocidos por temperatura de fusión y contenido en cloro).-

En relación al hidrocarburo escualeno Rodríguez (14) determinó los números de escualeno de 22 aceites de oliva de producción nacional según la técnica de Pitelson (15), encontrando valores extremos de 193 a 526 (valor promedio 363), expresados en mg de escualeno por cien g de aceite.-

Dado que el grado de maduración de frutos y semillas influye sobre los rendimientos en aceite, sobre sus características físico-químicas y sobre sus valores de composición en ácidos grasos, Cattáneo, Herman ySchmidt (16) estudiaron la influencia del grado de maduración sobre: rendimiento, características físico-químicas y composición en ácidos grasos de los aceites de oliva obtenidos por

//extracción de los frutos cosechados a distintos grados de maduración de dos árboles colindantes entre sí y de la misma edad y variedad. De este modo quedaron anuladas las variables derivadas del tipo varietal y condiciones climáticas de las regiones de cultivo.-

Los resultados mostraron que a medida que avanza el período de maduración aumenta el rendimiento en aceite, el índice de iodo de los mismos y el índice de refracción, disminuyendo los contenidos en insaponificable y los índices de iodo de éstos, la acidez libre disminuye y finalmente aumenta hacia los períodos de maduración y sobremaduración. Así mismo pudo probarse que con la maduración aumenta siempre el contenido en ácido linoleico de los ácidos totales, disminuye el de oleico y se mantiene prácticamente constante el de ácidos saturados totales. Estos resultados se aprecian rápidamente en los gráficos 1 y 2.-

Más tarde Cattaneo, Kermen y Rodríguez (17), examinaron la composición de aceites de orujo de oliva examinando para ello un aceite de orujo refinado del comercio y dos aceites brutos de extracción, obtenidos en laboratorio. En todos los casos encontraron valores de composición similares a los de aceites de oliva de presión y la presencia de 0,9 a 1,8 % de ácidos saturados en más de C18, que comprendían ácidos hasta en C30, como pudo ser probado por cristalización fraccionada de tales ácidos y sus hidroxímas. Esto último constituye un aspecto diferencial con aceites de oliva de presión, que no los contienen; explícito por otra parte el anormal comportamiento de los aceites de orujo frente a los ensayos de temperatura de precipitación según las técnicas de Bellier modificadas, ya señalado por Loew (18).-

II DISCUSION DE LA PARTE

EXPERIMENTAL

El presente estudio puede considerarse tendiente a complementar valores de composición en ácidos grasos de aceites de oliva de producción nacional. He comprendido las determinaciones de composición en ácidos grasos y en forma completa de seis aceites obtenidos por presión de frutos cosechados en las provincias de: San Juan, Mendoza, y Buenos Aires. (Método de la destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos") y de cinco aceites obtenidos de frutos cosechados en las provincias de Mendoza y Córdoba, cuyas composiciones sólo pudieron lograrse en ácidos saturados totales (Método de Bertram) y en ácidos oleico y linoleico (obtenidos por cálculo sobre la base del índice de iodo del aceite, del índice de iodo de su insaponificable total y de los tenores en saturados totales según Bertram).-

Todos los aceites fueron obtenidos a través de la Dirección Nacional de Olivicultura y de establecimientos particulares de elaboración con garantías de genuinidad.-

Con carácter previo se determinaron constantes físico-químicas con los resultados que figuran en el cuadro (1).

Con los detalles que figuran en la parte experimental se encontraron los valores de composición que, expresados en ácidos por ciento de ácidos totales, figuran en el cuadro 2, donde todos los ve-

CUADRO Nº 2: ACNITES DE OLIVA : COMPOSICION DE LOS ACIDOS TOTALES

	Mendo- za	Buenos Aires	Buenos Aires	San Juan	Mendo- za	San Juan	Cordo- ba	Mendo- za	Mendo- za	Mendo- za	
	Dpto. Sar. Marl.	Paro Faro	Lib- coln	-	Dpto. Las Heras	-	Villa Dolo- ras	-	Dpto. Maipu	Dpto. Godoy Cruz	Dpto. Riva- davia
Miristico	0,1	0,9	0,1	-	0,1	0,1	↑	↑	↑	↑	↑
Palmitico	13,6	14,3	17,5	16,1	13,4	13,1	17,3	19,9	18,1	20,2	16,5
Estearico	1,1	0,3	1,5	1,0	1,8	1,5	↓	↓	↓	↓	↓
Arquidico	0,4	0,5	0,1	0,7	0,6	0,4	↓	↓	↓	↓	↓
Palmitoleico	1,3	0,6	0,8	0,2	0,4	0,7	-	-	-	-	-
Oleico	74,0	72,3	68,5	70,0	70,9	71,4	69,2	65,4	66,9	63,3	65,9
Linoleico	9,5	11,1	11,5	12,0	12,6	12,8	13,5	14,7	15,0	16,5	17,6
I.I.-Aceite	83,0	84,2	82,7	82,6	84,9	84,9	84,2	82,6	85,0	84,2	88,2
Acidos Satu- rados Tot. %	15,2	16,0	19,2	17,8	16,1	15,1	17,3	19,9	18,1	20,2	16,5

Valores estén ordenados según contenidos crecientes en ácido linoleico.-

El conjunto de valores de composición logrados en este estudio reunidos con los que ya se disponen en la literatura nacional sobre composición de aceites de oliva argentinos (19), figure en el cuadro 3, donde también los aceites figuren ordenados según contenidos crecientes en ácido linoleico.-

Finalmente, presentamos el cuadro 4 de contenidos mínimos y máximos en cada ácido para aceites de oliva argentinos.-

Discusión de los valores de composición:

Los cuadros 2 y 3 señalan que los aceites de oliva argentinos ofrecen significativos márgenes de oscilación en la proporción de sus principales componentes: los ácidos saturados, el ácido oleico y el ácido linoleico. En efecto, el componente ácido de mayor grado de no saturación (linoleico) ofrece para aceites de las distintas zonas de cultivo una oscilación del 17%.- Ello trae aparejado una variación inversa y amplia (24%), en los contenidos en ácido oleico. Estas circunstancias son de importancia toda vez que tales variaciones de composición en ácidos, se traducen en variaciones sensibles de composición en glicéridos en el sentido que, a mayor contenido en linoleico corresponden mayores concentraciones en linoleoglicéridos (moléculas de glicéridos que contienen por lo menos un radical del ácido linoleico). Consecuentemente aumenta la proporción a la oxidación, desde que el ácido linoleico o sus ésteres

CUADRO Nº 4 : COMPOSICION EN ACIDOS SATURADOS DE ACEITES DE OLIVA ARGENTINOS, VALORES MINIMOS Y MAXIMOS (% DE AC. TOTALES)

		MINI-MOS	MAXI-MOS
ACIDOS SATURADOS	C ₄	0,1	0,4
	C ₆	9,8	20,0
	C ₈	0,3	2,9
	C ₂₀	0,1	1,3
PALMITOLEICO		0,2	3,4
OLEICO		54,0	78,0
LINOLEICO		6,0	22,7
INDICE DE IODO		79,4	93,2
ACIDOS SATURADOS TOTALES		13,0	23,2
TOCOFEROLES mg % g		16,0	33,0

CUADRO Nº 5 : COMPOSICION EN ACIDOS DE ACEITES DE OLIVA ARGENTINOS SEGUN ZONA DE PRODUCCION DE FRUTO.

	SATURADOS	OLEICO	LINOLEICO
BUENOS AIRES	13-19	69-78	6-12
SAN JUAN	15-18	70-72	12-13
CORDOBA	17-19	62-69	13-17
MENDOZA	15-23	54-71	13-23
CORRIENTES	20	64	14
LA RIOJA, JUJUY	21-23	56-59	17-19

//son sensibles a este proceso. Esta circunstancia se vería favorecida en aceites de oliva por ser carentes de sistemas antioxidantes adecuados, desde que son muy pobres en tocoferoles (20) y (21).-

Del mismo modo se registran variaciones sensibles en los contenidos en ácidos saturados totales (10%), ello se traduce en inconvenientes de turbiedad por enfriamiento o por estacionamiento en la época invernal, debido a la mayor riqueza en glicéridos disaturados de los aceites cuyos ácidos totales son ricos en ácidos saturados.- En particular debe destacarse el amplio margen de variación de los contenidos en ácido palmítico que es el principal componente dentro de los saturados y que con sólo una excepción es siempre componente mayor en los aceites de oliva consignados en el cuadro 2.-

Aunque de menor significación son también amplias las oscilaciones que se registran en los valores de composición de los ácidos menores (mirístico, estearico, araquídico y palmítico). Como ácido araquídico (C₂₀ saturado), se expresa un conjunto de ácidos saturados en más de C₁₈ sin que ello signifique que el ácido araquídico haya sido reconocido o sea el único componente en este grupo. No obstante, los términos de oscilación (0,1 e 1,3%), aunque pequeños frente a los demás son de importancia para justificar el amplio ámbito de temperaturas de enturbiamiento según Bellier modificado, que se registran en aceites de oliva argentinos, con un máximo de 18°C, en algunos casos.-

La consideración del cuadro 2 indica que los aceites obtenidos de frutos cosechados en la provincia de Buenos Aires son de bajos contenidos en ácido linoleico (6,0 a 11,5 %) y de bajos contenidos

//en ácidos saturados totales (13 a 19 %) siendo, consecuentemente, ricos en ácido oleico (69 a 78%), lo que desde el punto de vista de su composición en ácidos los señala como de mayor resistencia frente a procesos de oxidación. Del mismo modo, los dos aceites procedentes de frutos cosechados en la provincia de San Juan son relativamente pobres en ácido linoleico (12 a 13%), y en ácidos saturados (15 a 18%), conteniendo el 70 a 72% de ácido oleico. Seguirían los aceites de Córdoba que deben considerarse a continuación de los anteriores por sus valores de composición (linoleico 15 a 17%), oleico 62 a 69 %, y saturados 17 a 19 %).-

La zona mayor de producción en el país es la de Mendoza, debiendo señalar que sus valores de composición oscilan dentro de los siguientes términos: linoleico 13 a 23% oleico 54 a 71 %, y saturados totales 15 a 23 %; estos valores de composición excluyen a un aceite de la provincia de Mendoza, de composición muy distinta (linoleico 9,5 %, oleico 74 % y saturados totales 15,2 %), que por ser un único caso entre los productos mendocinos hasta ahora estudiados nos obliga a su no consideración, en valores extremos, pues se asemeja a los aceites de San Juan y correspondería tener la convicción de si procede de frutos mendocinos o sanjuaninos sometidos a expresión en Mendoza.-

Actualmente se dispone de muy pocos análisis de aceites elaborados con frutos procedentes de las provincias de Corrientes, La Rioja y Jujuy, pero tales aceites se asemejan en composición a los de la provincia de Mendoza.-

Lo expuesto puede verse reunido en el cuadro 5, que se refiere a los valores de composición de aceites de oliva argentinos en fun-

//ción de la zona de cultivo de los frutos.-

Representación gráfica de valores.

Los valores de contenidos en ácidos saturados totales, en ácido oleico y en ácido linoleico registrados en el cuadro 2, han sido representados gráficamente en función de los índices de iodo de los aceites que figuran en el mismo. En el gráfico 3, las rectas han sido trazadas por el conocido método de los cuadrados mínimos y señalan que a mayor índice de iodo corresponden mayores contenidos en ácido linoleico y menores en oleico y saturados.-

Al mismo tiempo (ver parte experimental) se calcularon los factores de correlación obteniendo el valor $+ 0,87$ para el caso del ácido linoleico (valor muy significativo), $-0,70$ para el oleico - (significativo) y $-0,56$ para los saturados (poco significativo).-

El gráfico 3, resume así los comportamientos de composición en función del índice de iodo de los aceites para productos argentinos y puede servir en primera instancia para obtener valores de composición probables de un aceite, en función del índice de iodo del mismo. Como puede apreciarse en dicho gráfico, las rectas correspondientes a los ácidos linoleico y saturados se cortan, en productos argentinos, para un índice de iodo de aproximadamente 87- 88.

La visión de composición de aceites de olive argentinos que se presenta en este trabajo no puede considerarse concluida ni definitiva pues será necesario proseguir los estudios de composición sobre mayor número de muestras procedentes de frutos cosechados en zonas ya estudiadas y posteriormente vincular los valores de com-

GRAFICO No 1

ACEITE DE OLIVA - VARIACIONES EN COMPONENTES MAYORES.

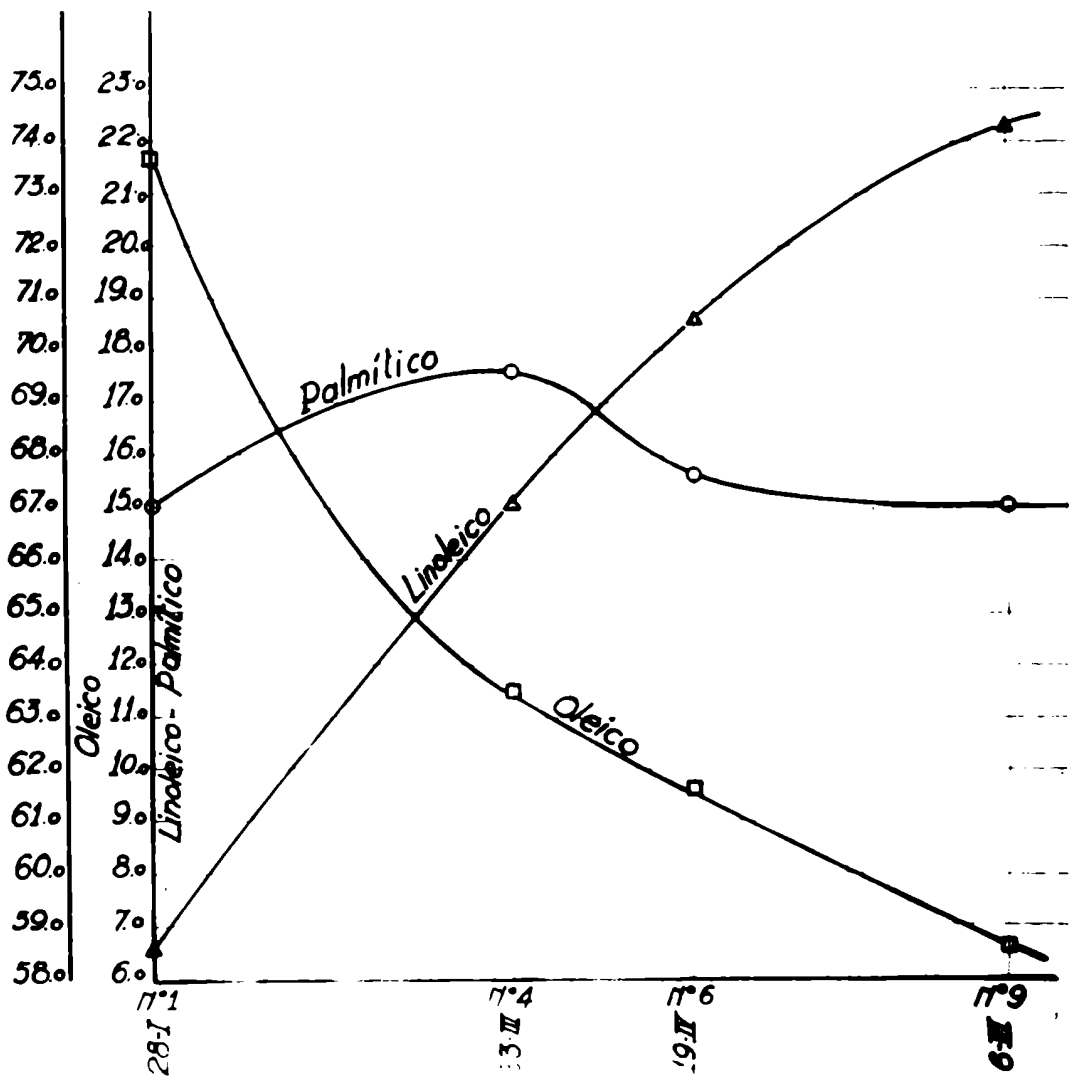
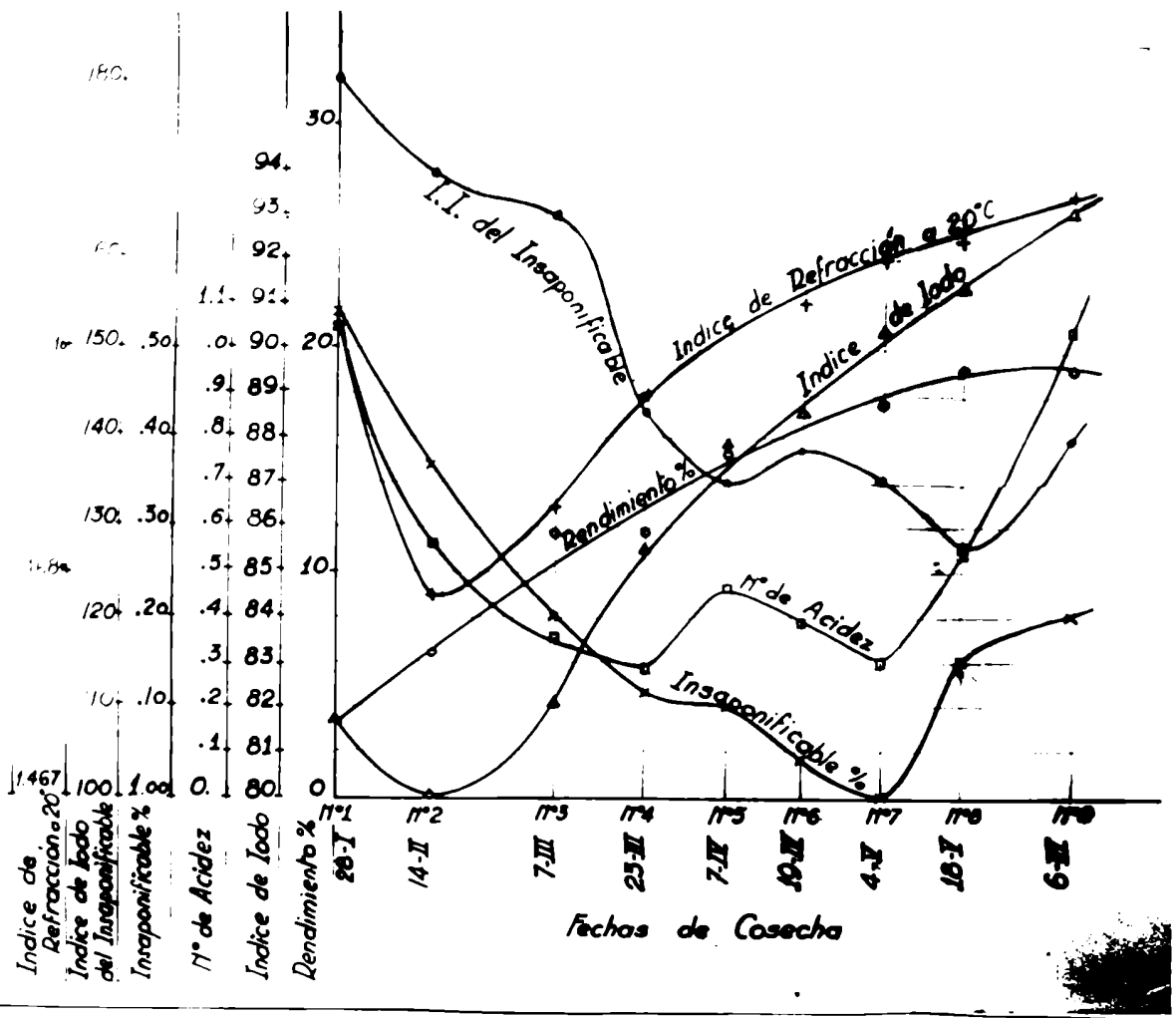


GRAFICO Nº 2

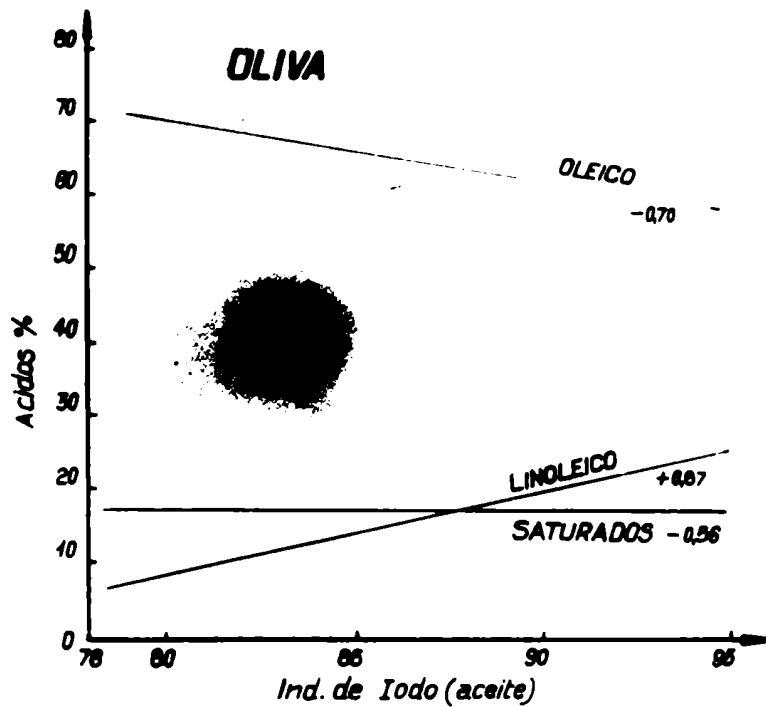
INFLUENCIA DEL GRADO DE MADURACION DE LOS FRUTOS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ACEITES DE OLIVA.-



// posición con las condiciones climáticas generales de las zonas de cultivo.-

GRAFICO Nº 3

COMPOSICIÓN EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE OLIVA
EN FUNCIÓN DE LOS RESPECTIVOS INDICES DE IODO.-



III- PARTE EXPERIMENTAL

1) Obtención de los aceites: - En el presente trabajo se ha determinado la composición en ácidos grasos de 10 aceites de oliva, obtenidos por presión sobre frutos cosechados en distintas localidades de las provincias de Buenos Aires, San Juan, Córdoba y Mendoza.- Se trata de aceites remitidos por la Dirección Nacional de Olivicultura y por firmas productoras particulares que reúnen garantías de genuinidad. En general, y como es norma corriente en la producción nacional, han sido elaborados con frutos procedentes de distintas variedades o menudo mezclados; por esta razón no se especifica variedad en cada caso.-

Las muestras se presentan limpias a 15°C, y no han sufrido proceso alguno de refinación con el objeto de no introducir cambios significativos de composición. Estos aceites se han dispuesto en 6 casos en cantidad suficiente como para efectuar exámenes completos de composición (contenidos individuales en cada ácido graso y en otros en cantidad menor lo que ha obligado a su análisis en ácidos oleico, linoleico y en saturados totales.-

2) Características físico-químicas:- Con carácter previo a los exámenes de composición se determinan algunas características físico-químicas con los resultados que pueden verse en el cuadro 1, - donde todos los valores figuren ordenados según índices de 100 en cientos.-

3) Determinación de la composición en ácidos grasos por destilación:- Seis de los aceites se dispusieron en cantidad suficiente,

//para hacer análisis completos de composición a través de la destilación fraccionada de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", Con este fin se procedió según el siguiente detalle:

a) Saponificación- Insaponificable- Ácidos-Totales.-Según Hilditch (22): 120 a 200 g. de aceite se saponifican por reflujo durante 3 horas con hidróxido de potasio en etanol, empleando 30 g. de hidróxido y 500 ml de etanol por cada 100 g de aceite a saponificar. En cada caso se recupere por destilación sobre baño maría, la mitad del alcohol utilizado, se diluye con un volumen de agua equivalente al volumen inicial de alcohol y se extree con éter etílico en ampollas de decantación empleando 400 ml por extracción.

De los extractos etéreos reunidos se aísla el insaponificable previo tratamiento por lavado con agua con solución diluida de hidróxido de sodio finalmente con agua a los efectos de eliminar jabones ácidos, seguido de recuperación del éter por destilación y calentamiento en estufa de vacío a 50 mm. de mercurio y 100°C, hasta constancia de peso^(I).-

La solución hidroalcohólica de jabones libre de la mayor parte de insaponificable se descompone con ácido sulfúrico (1: 2 en volumen), hasta vireje del rojo de metilo; los ácidos grasos totales liberados se extreen hasta agotamiento con éter etílico, se la-

(I) Este procedimiento no permite la extracción total de insaponificable presente. En el cuadro 6, figuran los % de insaponificable - total extraídos, calculados sobre la base de los contenidos en insaponificable total determinado por la técnica A.O.C.S. (23).-

//va la solución etérea, con agua, hasta neutralidad al tornasol, de los líquidos de lavado, se recupere el éter por destilación y se calienta en estufa de vacío a 100°C, y 50 mm de mercurio hasta constancia de peso. El cuadro 6 se refiere a los contenidos y características de insaponificable y ácidos totales de estos aceites.

b) Obtención de los ácidos "sólidos" y "líquidos": Según Tritscholl (24) 112 a 190 g de ácidos totales se fraccionan a través del método de los jabones de plomo en etanol. Con este fin se disuelven en 500 ml de etanol de 96 % conteniendo, 1,5 % en peso de ácido acético glacial por cada 100 g de ácidos en separación. A esta solución hirviendo se añade otro, también hirviendo, conteniendo 70 g de acetato neutro plomo y 500 ml de etanol de 96% por cada 100 g. de ácidos (esta solución también contiene 1,5 % de ácido acético glacial). Después de 24 horas de estacionamiento a 20° C. se separa el insoluble por filtración al vacío y se lo recristaliza en una solución de etanol de 96% conteniendo 1,5 % de ácido acético glacial equivalente al utilizado en la disolución de los ácidos en separación. Después de 24 horas a 20°C, se separa el insoluble por filtración al vacío, lavándolo con pequeñas porciones de etanol.-

Los filtrados alcohólicos reunidos se concentran por destilación a Baño María en corriente de nitrógeno, recuperando la mayor parte del etanol; el residuo se toma por éter etílico, se lava repetidamente con agua (eliminación de etanol, ácido acético y acetato de plomo) hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos de lavado. Por recuperación del solvente por destilación al Baño María y el calentamiento en estufa de vacío a 100° C y 50 mm de mercurio hasta constancia de peso, se aíslan los ácidos "líquidos".

Los jabones de plomo insolubles se transfieren a un vaso de pre

CUADRO Nº 6 : INSAPONIFICABLE Y ACIDOS TOTALES.

PROCEDENCIA	MENDOZA	BUENOS AIRES	BUENOS AIRES	SAN JUAN	MENDOZA	SAN JUAN
LOCALIDAD	DPTO. SAN MARTIN	FARO	LINCOLN		DPTO. LAS HERAS	
Insaponificable	Acete saponificado (g)	180,1	199,1	199,7	199,7	199,7
	Insaponif. obtenido (g)	1,259	1,472	1,869	1,869	0,999
	Insaponif. %Acete	0,70	0,74	0,93	0,93	0,72
	Insaponif. extraido % Insaponif. total	76,1	83,1	64,7	60,3	72,0
Acidos Totales	Acidos obtenidos (g)	170,7	188,3	189,7	153,0	129,5
	Acidos totales %Acete (g)	95,0	94,6	94,5	94,5	94,7
	Indice de Iodo (Hanus)	85,0	85,7	83,2	84,8	86,3
	Ind. de Saponif. (A.O.A.G.)	201,7	202,1	202,5	202,0	201,4
	Peso Molecular Medio	278,1	277,6	277,0	277,7	278,5

CUADRO Nº 7 : ACIDOS "LIQUIDOS"

Acidos en separacion (g)	170,6	161,7	189,7	153,0	129,5	112,5
Ac. "Liquidos" obtenidos (g)	130,5	135,7	171,2	118,0	98,3	96,8
Ac. "Liquidos" %Ac. Totales	76,50	83,91	90,96	77,09	75,91	86,04
Indice de Iodo (I.I.)	97,3	95,1	91,7	100,1	100,1	100,7
Ind. de Saponif. (I.S.)	199,6	200,0	201,2	199,1	199,6	199,0
Peso Molec. Medio (P.M.M.)	281,0	280,5	278,8	281,7	281,0	281,9

CUADRO Nº 8 : ACIDOS "SOLIDOS"

Acidos en separacion (g)	170,6	161,7	189,7	153,0	129,5	112,5
Ac. "Solidos" obtenidos (g)	40,1	26,0	18,5	35,0	31,2	15,7
Ac. "Solidos" %Ac. Totales	23,50	16,09	9,74	22,91	24,09	13,96
Indice de Iodo (I.I.)	46,02	33,71	5,18	34,70	46,74	8,7
Indice de Saponificacion	206,9	210,7	214,0	210,2	205,6	213,7
Peso Molecular Medio	271,1	266,3	262,1	266,9	272,8	262,5

//cipientes de 500 ml y se descomponen a Baño María con 150 ml de ácido clorhídrico (1: 2 en volumen). Por enfriamiento se obtiene un disco de ácido "sólidos", sobrenadante que se separa y disuelve en éter etílico previamente empleado en repetidos lavados del precipitado del cloruro de plomo y en la extracción de la fase acuosa. Las soluciones etéreas reunidas se tratan del mismo modo sellado para el caso de los ácidos "líquidos", obteniendo así los ácidos "sólidos".-

Los cuadros 7 y 8, se refieren a la marcha de estas operaciones, a los rendimientos en ácidos "sólidos" y "líquidos", y a las características químicas de los mismos.-

c) Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos":- Según Hilditch (25) los ácidos "sólidos" y "líquidos", se esterifican por reflujo durante 4 horas con cuatro veces su peso de alcohol metílico puro conteniendo 1,5 % de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Por destilación se recupera la mayor parte del metanol, y el residuo, tomado por éter, se lava repetidamente con agua (eliminación de ácido sulfúrico y metanol) y posteriormente con solución acuosa al 0,5 % de carbonato de potasio (eliminación de la fracción de ácidos no esterificados). Por recuperación del solvente por destilación sobre Baño María y calentamiento en estufa de vacío a 100 ° C. y 50 mm de mercurio hasta constancia de peso, se aislan los ésteres metílicos respectivos.-

Los cuadros 9 y 10, se refieren a los rendimientos de esterificación y características químicas de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de estos aceites.-

CUADRO No 9 : ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

Ac. "Liq. "en esterif. (g)	81,8	82,2	80,0	84,8	81,4	96,8
Esteres "Liq. "obtenidos (g)	83,4	85,1	82,5	88,7	83,0	100,5
Rendimiento Esterificac. %	97,1	98,6	98,2	99,6	97,1	98,9
Indice de Iodo	92,6	90,5	87,3	95,3	95,3	95,9
Indice de Saponificacion	190,1	190,4	191,5	189,7	190,1	189,5
Peso Molecular Medio	295,1	294,6	292,9	295,8	295,1	296,0

CUADRO No 10 : ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

Ac. "Sol. "en esterif. (g)	40,1	26,0	18,5	35,0	31,2	15,7
Esteres "Sol. "obten. (g)	41,2	27,0	18,7	35,7	32,3	16,4
Rendim. esterificacion %	97,7	98,3	96,0	96,9	98,4	99,3
Indice de Iodo	43,7	32,01	4,91	32,96	44,44	8,26
Indice de Saponificacion	196,7	200,1	203,1	199,6	195,5	202,9
Peso Molecular Medio	285,2	290,4	276,2	281,0	286,9	276,6

// **d) Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"**: En operaciones separadas, los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", de cada aceite se fraccionan por destilación al vacío (0,5 -1,0 mm de mercurio) en un equipo de funcionamiento adiabático según Longenecker (26). La eficacia de este equipo es de 12 platos teóricos, medida por el método gráfico de McCabe y Thiele (27), con mezcla bencol-tetracloruro de carbono, y su material de relleno son hélices de vidrio de una vuelta de cuatro mm de diámetro ("single turn glass helices").-

Se obtienen series de fracciones de destilación originales por valores crecientes de peso molecular medio. Sobre éstas se determinan los pesos, índices de iodo y de saponificación y con los valores de estos últimos, se calculan los respectivos pesos moleculares medios. Como residuos de destilación se computan los materiales obtenidos por lavado etéreo del equipo de fraccionamiento, columna y balón de destilación, luego de dadas por terminadas las destilaciones.

Los cuadros 11 al 22 resumen las marchas de estas destilaciones, características químicas y de composición de cada fracción de destilación y sus respectivas composiciones en ésteres metílicos de distintos ácidos, calculados sobre la base de los pesos e índices de iodo y de saponificación.-

e) Sobre los detalles de cálculo de composición de las fracciones de destilación sólidas.- En todas las fracciones de destilación sólidas las partes no saturadas (X) han sido expresadas en oleato de metilo, aplicando la expresión:

CUADRO Nº 11: ACEBITES DE OLIVA

PROCEDENCIA : PROVINCIA DE MENDOZA

DEPTO. SAN MARTIN : ESTERES METILICOS "SOLIDOS" COMPOSICION

Frac- cion Nº	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M.	Estres no Satur. Oleato de Metilo	Esteres Saturados			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	1,41	3,56	208,6	268,9	0,06	0,12	1,23	-	-
2	1,85	2,50	207,9	269,8	0,05	0,07	1,73	-	-
3	5,97	4,98	206,4	271,8	0,35	-	5,62	-	-
4	15,79	46,05	197,3	284,3	7,41	-	6,15	0,23	-
5	11,10	72,71	190,2	295,0	9,42	-	0,68	1,00	-
Resid.	2,48	48,80	184,7	303,7	1,41	-	-	0,47	0,60
Total	36,60				18,70	0,19	15,41	1,70	0,60
Esteres % Esteres "Solidos"					51,09	0,52	42,10	4,65	1,64
Acidos % Acidos "Solidos"					51,19	0,51	41,99	4,66	1,65
Acidos % Acidos Totales					12,03	0,12	9,87	1,09	0,39

CUADRO Nº 12: ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Frac- cion Nº	Peso g	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Satur. C ₁₆	Esteres no Saturados			Insapo- nifica- ble -
						C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	
1	1,47	57,4	204,5	274,2	0,60	0,58	0,24	0,05	-
2	2,03	75,2	196,1	286,0	0,50	0,23	1,07	0,23	-
3	4,56	87,1	193,9	289,4	0,58	0,51	2,87	0,60	-
4	17,75	89,7	191,4	293,1	1,95	-	13,06	2,74	-
5	17,88	94,6	190,0	295,2	-	-	↑	↑	↑
6	15,87	96,0	190,0	295,3	-	-	40,06	5,22	0,06
7	11,59	97,2	189,7	295,8	-	-	↓	↓	↓
Resid.	4,32	94,8	185,2	302,9	-	-	3,65	0,56	0,11
Total	75,47				3,63	1,32	60,95	9,40	0,17
Esteres % Esteres "Liquidos"					4,81	1,75	80,76	12,45	0,23
Acidos % Acidos "Liquidos"					4,79	1,74	80,79	12,44	0,24
Acidos % Acidos Totales					3,66	1,33	61,81	9,52	0,18

CUADRO Nº 13: ACEITE DE OLIVA

PROCEDENCIA: PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LOCALIDAD: FARO P.C. ROCA

ESTERES METILICOS "SOLIDOS" COMPOSICION

Frac- cion No	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato d- Metilo	Esteres Saturados			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	2,20	2,15	208,6	207,0	0,05	↑	↑	-	-
2	2,80	2,53	209,4	267,9	0,08	2,25	1,21	-	-
3	5,07	17,65	210,1	267,0	1,04	↓	↓	-	-
4	6,52	41,06	198,8	282,2	3,16	-	3,36	-	-
5	3,93	65,19	192,1	292,1	2,91	-	0,05	0,37	-
Res.	2,60	60,39	183,9	305,1	1,83	-	-	-	0,77
Tot.	23,12				9,07	1,33	11,58	0,37	0,77
Esteres % Esteres "Solidos"					39,23	5,75	50,09	1,60	3,23
Acidos % Acidos "Solidos"					39,34	5,69	50,00	1,60	3,27
Acidos % Acidos "Totales"					6,33	0,91	8,05	0,26	0,54

CUADRO Nº : 14

ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Frac- cion No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Satura- dos	Esteres No Saturados			Insati- fiable
						C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	
1	1,81	55,5	203,6	275,6	0,82	0,55	0,31	0,13	-
2	2,65	79,5	194,6	288,2	0,75	-	1,35	0,55	-
3	7,00	90,5	192,2	291,9	1,97	-	3,58	1,45	
4	18,50	91,2	191,2	293,4	1,82	-	13,70	2,98	-
5	16,66	93,5	189,9	295,4	-	-	15,15	1,49	
6	17,18	95,7	189,7	295,7	-	-	20,47	2,00	↑
7	6,01	95,7	189,9	295,4	-	-	↓	↓	↓
Residue	2,37	85,8	179,8	312,0	-	-	2,01	0,20	0,10
Total	72,18				5,36	0,55	56,57	9,52	0,18
Esteres % Esteres "Liquidos"					7,43	0,76	78,37	13,19	0,22
Acidos % Acidos "Liquidos"					7,40	0,76	78,39	13,19	0,22
Acidos % Acidos "Totales"					6,27	0,03	65,74	11,07	0,18

CUADRO Nº 15: ACEITE DE OLIVA

PROCEDENCIA : PROVINCIA DE BUENOS AIRES

LOCALIDAD: LINCOLN

ESTERES METILICOS "SOLIDOS" COMPOSICION

Fraccion No	Peso (g.)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres No Saturados Oleato de Metilo	Esteres Saturados				Insaponificable.
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	
1	1,30	1,53	208,3	269,3	0,03	0,07	1,26	-	-	-
2	2,05	0,45	207,4	270,4	0,01	-	2,04	-	-	-
3	3,53	0,17	207,4	270,4	0,01	-	3,52	-	-	-
4	2,95	0,50	207,4	270,4	0,02	-	2,93	-	-	-
5	3,21	2,30	206,4	271,0	0,09	-	3,04	0,08	-	-
Res.	3,48	19,72	183,1	306,3	0,79	-	-	2,50	0,15	0,4
Tot.	16,58				0,95	0,07	12,79	2,58	0,15	0,4
Esteres % Esteres " Solidos "					5,74	0,42	77,33	15,00	0,91	-
Acidos % Acidos " Solidos "					5,76	0,40	77,27	15,05	0,91	-
Acidos % Acidos " Totales "					0,56	0,04	7,53	1,52	0,09	-

CUADRO Nº 16

ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Fraccion No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados	Esteres No Saturados			Insaponificable.
						C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	
1	1,93	54,3	201,3	278,6	0,88	0,30	0,55	0,14	-
2	3,62	73,6	195,7	286,6	1,01	0,23	1,91	0,47	-
3	4,72	82,4	193,0	290,6	0,93	-	3,04	0,75	-
4	9,80	85,5	192,1	292,0	↑ 5,00 ↓	-	↑ 30,24 ↓	↑ 5,84 ↓	-
5	16,87	87,2	191,7	292,6		-			-
6	14,41	89,4	191,2	293,5	-	-	11,87	1,09	0,01
7	12,98	93,0	189,9	295,5	-	-	3,72	0,45	0,01
8	4,17	95,0	190,0	295,2	-	-	1,58	0,19	0,01
Resid.	1,78	87,0	189,3	296,3	-	-	0,19	0,01	0,01
Total	70,28				7,82	0,59	52,91	8,97	1,03
Esteres % Esteres " Liquidos "					11,13	0,84	75,20	12,71	-
Acidos % Acidos " Liquidos "					11,08	0,84	75,30	12,76	-
Acidos % Acidos " Totales "					10,00	0,76	67,97	11,53	-

CUADRO Nº 17: ACEITE DE OLIVA

PROCEDENCIA: PROVINCIA DE SAN JUAN

ESTERES METILICOS "SOLIDOS" COMPOSICION

Frac. cion No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres no Sat. Oleato de Met.	Esteres Saturados			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	1,99	3,18	207,1	270,8	0,07	0,02	1,90	-	-
2	2,92	6,11	206,0	272,3	0,21	-	2,71	-	-
3	6,51	21,35	203,2	276,1	1,62	-	4,89	-	-
4	9,36	34,16	198,4	282,8	3,73	-	4,79	0,84	-
5	5,02	43,27	197,4	284,2	2,53	-	2,27	0,22	-
6	4,45	63,30	192,6	291,2	3,29	-	0,85	0,31	-
Resid.	1,91	41,37	179,6	312,4	0,92	-	-	-	0,99
Total	32,16				12,37	0,02	17,41	1,37	0,99
Esteres % Esteres "Solidos"					38,46	0,06	54,14	4,26	3,08
Acidos % Acidos "Solidos"					38,55	0,06	54,02	4,27	3,10
Acidos % Acidos Totales					8,83	0,01	12,38	0,98	0,71

CUADRO Nº 18

ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Frac. cion No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados	Esteres no Saturados			Insaponificable
						C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	
1	1,01	72,5	196,2	285,9	0,50	0,16	0,94	0,21	-
2	2,65	91,3	191,2	293,5	0,26	-	1,96	0,43	-
3	7,00	92,4	190,5	294,5	↑	-	↑	↑	-
4	18,50	94,9	190,7	294,1	2,72	-	32,14	7,30	-
5	16,66	96,6	190,6	294,3	↓	-	↓	↓	-
6	17,18	96,4	189,3	296,3	-	-	14,99	2,11	0,08
7	6,01	98,1	188,5	297,3	-	-	5,11	0,85	0,03
Resid.	2,82	93,3	181,4	309,3	-	-	2,31	0,38	0,13
Total	72,63				3,48	0,16	57,45	11,28	0,26
Esteres % Esteres "Liquidos"					4,79	0,22	79,20	15,77	0,40
Acidos % Acidos "Liquidos"					4,76	0,22	79,11	15,53	0,38
Acidos % Acidos Totales					3,67	0,17	60,99	11,97	0,29

CUADRO Nº 19: ACEITE DE OLIVA

PROCEDENCIA: PROVINCIA DE MENDOZA

DPTO. : LAS HERAS

ESTERES METILICOS "SOLIDOS" COMPOSICION

Frac. cion Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres no Sat. Oleato de Met.	Esteres Saturados			
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀
1	1,25	2,41	208,6	268,9	0,03	0,09	1,13	-	-
2	2,20	1,90	207,4	270,5	0,05	0,03	2,12	-	-
3	2,83	2,62	206,5	271,6	0,09	-	2,70	0,04	-
4	7,38	36,48	199,0	281,9	3,14	-	3,98	0,26	-
5	12,70	67,85	190,4	294,7	10,05	-	0,95	1,70	-
Resid.	2,89	54,09	183,6	305,6	1,82	-	-	0,15	0,92
Total	29,25				15,18	0,12	10,88	2,15	0,92
Esteres % Esteres "Solidos"					51,90	0,41	37,20	7,35	3,14
Acidos % Acidos "Solidos"					51,99	0,42	37,09	7,36	3,15
Acidos % Acidos Totales					12,52	0,10	8,94	1,77	0,76

CUADRO Nº 20

ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Frac. cion Nº	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Satur. C ₁₆	Esteres no Saturados			Insaponificable
						C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	
1	1,21	57,1	201,8	278,0	0,53	0,27	0,31	0,10	-
2	1,72	80,7	195,2	287,4	0,40	0,13	0,90	0,29	-
3	4,65	89,5	192,4	291,5	0,75	-	2,95	0,95	-
4	14,52	94,1	190,9	293,9	↑ 2,42	-	↑ 24,00	↑ 1,02	-
5	17,92	96,4	190,7	294,2	↓	-	↓	↓	-
6	19,89	97,8	189,9	295,6	-	-	↑ 23,98	↑ 4,00	↑ 0,06
7	8,15	98,8	189,9	295,5	-	-	↓	↓	↓
Resid.	2,74	92,4	180,7	310,4	-	-	↓ 2,21	↓ 0,39	↓ 0,14
Total	70,80				4,10	0,40	54,35	11,75	0,20
Esteres % Esteres "Liquidos"					5,80	0,56	76,70	16,50	0,18
Acidos % Acidos "Liquidos"					5,77	0,56	75,78	16,50	0,18
Acidos % Acidos Totales					4,38	0,43	58,28	12,60	0,14

CUADRO Nº 21: ACEITE DE OLIVA

PROCEDECENCIA: PROVINCIA DE SAN JUAN

ESTERES METILICOS "SOLIDOS": COMPOSICION

Frac. cion No	Peso (g)	I.I	I.S	P.M.M.	Esteres no Sat. Oleato de Met.	Esteres Saturados				Insaponificable
						C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	
1	1,52	1,63	208,6	268,9	0,03	0,09	1,40	-	-	-
2	2,34	0,79	207,8	270,0	0,03	0,06	2,25	-	-	-
3	2,22	0,73	207,3	270,6	0,02	-	2,20	-	-	-
4	3,63	1,20	207,1	270,9	0,05	-	3,58	-	-	-
5	3,92	20,37	199,2	281,6	0,93	-	2,20	0,79	-	-
Resid.	1,72	20,65	179,7	312,1	0,41	-	-	0,87	0,41	0,03
Total	15,35				1,47	0,15	11,63	1,66	0,41	0,03
Esteres % Esteres "Solidos"					9,59	0,98	75,91	10,84	2,68	
Acidos % Acidos "Solidos"					9,64	0,97	75,80	10,88	2,71	
Acidos % Acidos Totales					1,35	0,13	10,58	1,52	0,38	

CUADRO Nº 22

ESTERES METILICOS "LIQUIDOS" COMPOSICION

Frac. cion No	Peso (g)	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados	Esteres no Saturados			Insaponificable
						C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	
1	1,38	52,9	202,9	276,5	0,64	0,36	0,30	0,08	-
2	2,19	75,0	196,1	286,2	0,56	0,23	1,13	0,27	-
3	8,35	92,2	191,2	293,4	0,81	-	6,10	1,44	-
4	16,44	95,5	190,0	295,2	-	-	↑ 47,79	↑ 8,27	↑ 0,15
5	17,73	98,3	189,7	295,7	-	-			
6	15,97	100,8	189,6	295,9	-	-	↓ 1,89	↓ 0,40	↓ 0,05
7	6,07	101,0	189,2	296,5	-	-			
Resid.	2,34	89,4	186,1	301,4	-	-			
Total	70,47				2,01	0,59	57,21	10,46	0,20
Esteres % Esteres "Liquidos"					2,85	0,84	81,18	14,85	0,28
Acidos % Acidos "Liquidos"					2,85	0,84	81,20	14,85	0,28
Acidos % Acidos Totales					2,43	0,72	69,87	12,78	0,24

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

donde 85,7 e I_w son los índices de iodo del oleato de metilo y de la fracción, siendo w el peso de ésta.-

El índice de saponificación de las partes saturadas (S_y) se deduce de la expresión:

$$W S_w = 139,2 \quad + \quad y S_y$$

donde W ; S_w ; 139,2 e y son respectivamente el peso de fracción, el índice de saponificación de la fracción, el índice de saponificación del oleato de metilo y el peso de ésteres de ácidos saturados presentes deducidos de ($W-x$).-

Los cálculos de composición se completan repartiendo en cada caso, el valor de y entre ésteres metílicos de ácidos saturados z y p , cuyos índices de saponificación (S_z) y (S_p) comprendan el valor hallado de saponificación para S_y , resolviendo sistemas del tipo.-

$$\left\{ \begin{array}{l} z + p = y \\ z S_z + p S_p = y S_y \end{array} \right.$$

f) Sobre los detalles de cálculos de composición de fracciones de destilación líquidas: estas fracciones comprenden ésteres saturados y no saturados en C_{16} y en C_{18} . Los primeros son: el palmitato de metilo y el palmitoleato de metilo; los segundos: oleato y linoleato de metilo.-

Aquellas fracciones que por sus valores de índice de saponificación y peso molecular molé no justifican el cálculo de ésteres en C_{16} , se resuelven exclusivamente en oleato (x), y en linoleato (y), aplicando sistemas del tipo:

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

//donde 85,7; 172,5 e I.w son respectivamente los índices de iodo, del oleato, del linoleato y de la fracción.-

Las fracciones cuyo peso molecular medio está comprendido entre 290 y 295, contienen ésteres en C_{16} ; se resuelven en oleato (x), linoleato (y) y palmitato de metilo (z) resolviendo sistemas del tipo.

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w \\ x S + y S_y + z S_z = w S_w \\ 85,7 x + 172,5 y = w I_w \end{array} \right.$$

es decir que no se calculó palmitoleato de metilo (20).-

Las fracciones cuyo peso molecular medio es inferior a 290 se resuelven en oleato, linoleato, palmitato y palmitoleato de metilo. Estas fracciones proceden en la destilación a la primera, que se resuelve en: oleato, linoleato y palmitoleato de metilo. En consecuencia se admite que en ellas el oleato y el linoleato de metilo se encuentren en la misma relación de composición que en la primera fracción resuelta en oleato, linoleato y palmitato de metilo.-

Por lo tanto se resuelven sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w \\ 207,4 x + 209,0 y + z S_z = w S_w \\ 246 y + z I_z = w I_w \end{array} \right.$$

donde x ; y ; z ; son los contenidos en palmitato, palmitoleato y en una mezcla de oleato-linoleato de análoga composición a la encontrada para los ésteres citados, en la primera fracción resuelta en palmitato, oleato y linoleato; 207,4 - 209,0 y S_z los respectivos in-

//dices de saponificación y finalmente 94,6 e 12, los índices de iodo del palmitoleato y de la mezcla oleato-linoleato.-

En los residuos de destilación líquidos se acumulan, además de oleato y linoleato de metilo, el insaponificable no extraído durante la macroseparación del mismo, los productos de oxidación originales durante el análisis y los de polimerización que ocurren durante la destilación ésteres líquidos. Por ello el peso molecular medio de estos residuos (deducido del correspondiente índice de saponificación), es superior al que corresponde a mezclas de oleato y linoleato de metilo (2,95) sin que ello signifique que deban calcularse ácidos no saturados en C_{20} , cuya inexistencia en aceites de oliva de presión ha sido demostrada.-

Por ello y según lo señalado por Hilditch (29) se resuelven en insaponificable (x) y en ésteres no saturados en C_{18} (y) cuyos contenidos se deducen de la expresión:

$$\frac{Mw}{w} = \frac{295}{y}$$

donde Mw es el peso molecular medio del residuo deducido de su índice de saponificación. El valor de y se reparte en oleato y linoleato de metilo utilizando el índice de iodo de la fracción definitiva. La diferencia (w - y) se compute como insaponificable (x).-

4) Aceites resueltos en saturados totales, ácido oleico y ácido linoleico:- Cinco aceites fueron resueltos en los componentes citados por no haberse los dispuesto en cantidad necesaria para un

//análisis de composición por destilación fraccionada de ésteres
 Con ese fin, y aplicando una semimicrotécnica de la original de
 Bertres (30), y (31), se determinan los contenidos en ácidos sa-
 turados totales. Esta técnica se funda en la transformación, por
 oxidación con permanganato de potasio en medio alcalino de los á-
 cidos no saturados, en compuestos de ruptura oxidativa cuyas sa-
 les de magnesio son solubles en el agua a diferencia de las co res-
 pondientes a los ácidos saturados de origen, que son insolubles.-

El cuadro 23 se refiere a estas determinaciones y comprende
 los contenidos en ácidos saturados totales expresados en % de sa-
 ceite y en % del ácidos totales (para lo que se ha considerado que
 en aceites de olive el rendimiento en ácidos totales por saponi-
 ficación es de 95 %).-

A los fines del cálculo de composición, se deduce el índice
 de iodo de los ácidos totales de cada aceite (I_x) de la expresión

$$100 I_a = 95 I_x + z I_z$$

donde: I_a e I_z son los índices de iodo del aceite y del insa-
 ponificable correspondiente, siendo z el contenido en insaponifi-
 cable total %.-

Conociendo I_x en cada caso el cálculo se completa resolvien-
 do sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} v + p = 100 \quad b \\ 89,9 v + 181,0 p = 100 I_x \end{array} \right.$$

donde v y p son los contenidos en ácido oleico y en linoleico; b

CUADRO Nº 23: DETERMINACION DE ACIDOS SATURADOS SEGUN

* BERTRAM *

A C E I T E	g en oxida- cion	Acidos Sat. obten. g	Acidos Sat. % de Aceite	Ac. Sat. % de As. Tot.
Mendoza	1,1018	0,2084	18,91	19,9
Mendoza (Maipu)	1,0611	0,1826	17,21	18,1
Mendoza (Godoy Cruz)	1,0390	0,1996	19,21	20,2
Mendoza (Rivadavia)	1,1012	0,1726	15,71	16,5

CUADRO Nº 24: ACEITES DE OLIVA-VALORES DE RECONSTRUCCION

ACEITE PROVENENCIA	INDICE DE IODO		INDICE DE SAPONIFICACION	
	CALC.	DET.	CALC.	DET.
Mendoza-S. Martin	82,5	83,0	191,6	191,7
Bs. Aires-Faro	83,5	84,2	191,2	190,5
Bs. Aires-Lincoln	82,1	82,7	191,3	190,4
San Juan	82,0	82,6	190,9	191,4
Mendoza-Las Heras	84,4	84,9	191,3	191,3
San Juan	84,8	84,9	190,5	190,9

//el contenido en ácidos saturados % de ácidos totales y 89,9 y 131,0 los índices de iodo de los ácidos oleico y linoleico respectivamente.- De este modo, en estos aceites, la composición de los ácidos totales queda expresada en ácidos saturados totales y ácidos oleico y linoleico.-

5) Sobre el cálculo de los factores de correlación:- En el gráfico 3 (Discusión de la parte experimental), se han trazado rectas que resumen el comportamiento de las composiciones en ácidos saturados totales, en ácido oleico y en ácido linoleico de aceites de olive argentinos en función de los valores de índice de iodo. Cada una de estas rectas va acompañada de un número que es el correspondiente coeficiente de correlación.

Estos fueron calculados aplicando la expresión:

$$r = \frac{\sum (d_x d_y)}{n \sigma_x \sigma_y}$$

donde $\sum (d_x d_y)$ es la suma de los productos de las diferencias entre las determinaciones individuales y su respectivo valor promedio para cada variable; n es el número de determinaciones y σ_x y σ_y las desviaciones estándar de ambas series. Las desviaciones estándar fueron calculadas con la expresión

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}$$

donde: \bar{x} y \bar{y} son los valores de las determinaciones experimentales y el promedio respectivo. Estas fórmulas han sido tomadas de (32).

// Los factores de correlación son números que oscilan entre +1 y -1 según que la vinculación sea directa o inversa. Estos valores se dicen tanto más significativos cuanto más se acercan a 1.- En el gráfico mencionado puede considerarse muy significativa la vinculación entre índices de ácido y ácido linoleico; como significativa la existente entre índice de ácido y ácido oleico y de poca significatividad la de ácidos saturados con los índices de ácido.-

IV - CONCLUSIONES

1) Se presenta el examen de composición en ácidos grasos, practicado en forma escabala (destilación de ésteros metílicos de ácidos sólidos y líquidos) de 6 aceites de oliva y en ácidos oleico, linoleico y saturados totales de 5, elaborados por presión sobre frutos cosechados en las provincias de Buenos Aires, San Juan, Córdoba y Mendoza.-

2) Se presenta una discusión de los valores de composición hallados, conjuntamente con los registrados en la literatura sobre aceites de oliva de producción nacional. Se deduce, en base a los análisis hasta el presente dispuestos, que los aceites elaborados con frutos de la provincia de Buenos Aires son los de mayores contenidos en ácido oleico y menores en linoleico; la zona olivarera de San Juan produce aceites que siguen a los de la de Buenos Aires por su riqueza en oleico y sucesivamente las zonas de Córdoba, Mendoza, La Rioja y Corrientes. Los cuadros que se acompañan resumen los valores de máximo y mínimo (% de ácidos totales) observados en aceites de oliva argentinos y así mismo los márgenes de composición para las diferentes zonas productoras .

3) Sobre la base de todos los valores de composición disponibles para productos argentinos, se han representado gráficamente los contenidos en ácido oleico, linoleico y saturados totales en función de los índices de iodo de los aceites. Matemáticamente se han trazado rectas que vinculan a estos últimos con los con-

///

//tenidos en ácidos; los contenidos en ácidos linoleico crecen al aumentar el índice de iodo mientras que los de oleico y saturados totales decrecen.-

Los factores de correlación calculados indican valor muy significativo entre el ácido linoleico e índice de iodo, significativo para el caso del ácido oleico y poco significativo para los saturados totales .-

4) Se discuten los valores de composición en relación a los procesos de oxidación y a la propensión a fenómenos de turbiedad por enrarecimiento.-

~~A. Cabaco~~
Sebastián V. V. V.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cattaneo P.- Anal. Asoc. Quim. Arg. 38. 83 (1950)
- (2) Griente L.F. Tesis.Fac. de Cienc. Exact. Fis.y Mat.Univ. Nac. de Bs.As. (1944).-
- (3) Schieriti J. Tesis. F^{ac}.de Cienc. Exact.Fisc.y Mat.Univ. Nac. de Bs.As. (1945).
- (4) Pronev H.- Tesis. F^{ac}.de Cienc. Exact.Fis.y Mat. Univ. Nac. de Bs.As. (1946).-
- (5) Schmidt J. Tesis.Fac.de Cienc. Exact.Fis.y Mat.Univ.Nac.de Bs.As. (1947).
- (6) Storberg A. Tesis.Fac.de Cienc. Exact.Fis.y Mat. Univ.Nac. de Bs.As. (1946).-
- (7) Bronner R.B. Tesis Fac.de Cienc. Exact.Fis.y Mat. Univ.Nac.de Bs.As. (1947).
- (8) Pracauer F.C. Tesis Fac. de Cienc. Exact.Fis.y Mat. Univ. de Bs.As. (1946).-
- (9) Pronev H.H. Tesis Fac.de Cienc. Exact. Fis.y Mat. Univ.Nac. de Bs.As. (1946).-
- (10) Saladini R. Tesis Fac.de Cienc. Exact.Fis. y Mat. Univ. Nac. de Bs.As. (1946).-
- (11) Hochman G. Tesis F^{ac}.de Cienc. Exact. Fis. y Mat. Univ. Nac. de Bs.As. (1947).
- (12) Cattaneo P. Kernann G. y Sosovsky R. Anal. Asoc. Quim. Arg. 33. 85 (1945).-
- (13) Cattaneo P. y Kernann G. Anal. Asoc. Quim. Arg. 33 -110.- (1945)

- (14) Rodriguez J.H. Tesis Facultad de Ciencias Exactas Fisicas y Naturales- Univ. Nac. de Bs. As. (1952).
- (15) Fitzler J.L. Assoc. Off. Agr. Chem. 28 283, 284 (1945).
- (16) Gattorno P., Korman G., Schmidt J. Anal. Asoc. Quim. Arg.
- (17) Gattorno P., Korman G. y Rodriguez J. Anal. Asoc. Quim. Arg. 28 383 (1950).
- (18) Levy G. Industria y Defensa 2 - 9 (1947).
- (19) Gattorno P. Sobre la composición en ácidos grasos de aceites de oliva argentines. Conferencia Olivícola Nacional La Rioja (1954).
- (20) Hove S.L. y Harris P.L. J. Am. Oil Chem. Soc. 28 405 (1951).
- (21) Bartoni H.H. Tecofereles en aceites de oliva argentines (comunicación privada).
- (22) Hilditch I.P. "The Chemical Constitution of natural fats". London. 2^a Ed. (1947). pag 468.
- (23) American Oil Chemist Society. 2^a Ed. (1946) of Official and Tentative Methods, Official Method Ca. 6b. 40.
- (24) Twitchell E. I. Ind. Eng. Chem. 17, 605. (1925)
- (25) Hilditch I.P. Obra mencionada en (22) pág. 474.
- (26) Lengwieser H.E. J. Soc. Chem. Ind. 54. 199 (1957).
- (27) McCabe H.L. y Thiele E.H. Ind. Eng. Chem. 17, 608 (1925).
- (28) Hilditch I.P. Obra mencionada en (22). pág. 507.
- (29) Hilditch I.P. Obra mencionada en (22) p-ag. 509.
- (30) Bartoni H.H. Z. Untersuch. Lebensmittel. 55. 179 (1928).
- (31) Sorano B. E. Tesis Fac. de Ciencias Exactas Fisicas y Naturales- Univ. Nac. de Bs. As. (1947).
- (32) Jaclyn H.A. "Methods in Food Analysis Applied to Plant Products" N. York (1950) pág. 18.