Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Aceite de gérmen de maíz argentino : determinación de la composición química de un aceite de gérmen de maíz argentino, elaborado en el establecimiento "Refinería de Maíz S.A." (Baradero, Provincia de Buenos Aires)

Fortunato, Andrés D.

1945

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:
Fortunato, Andrés D.. (1945). Aceite de gérmen de maíz argentino : determinación de la composición química de un aceite de gérmen de maíz argentino, elaborado en el establecimiento "Refinería de Maíz S.A." (Baradero, Provincia de Buenos Aires). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0408_Fortunato.pdf

Cita tipo Chicago:
Fortunato, Andrés D.. "Aceite de gérmen de maíz argentino : determinación de la composición química de un aceite de gérmen de maíz argentino, elaborado en el establecimiento "Refinería de Maíz S.A." (Baradero, Provincia de Buenos Aires)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0408_Fortunato.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

T E S I S

FCEFN-BA.

A C E I T E
D E
G E R M E N
D
M A I Z
A R G E N T I N O

Tesis 408

Andrés D. Fortunato

1945

Fortunato

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

ACEITE DE GERMEN DE MAIZ ARGENTINO

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE UN ACEITE DE GERMEN DE MAIZ ARGENTINO, ELABORADO EN EL ESTABLECIMIENTO "REFINERIA DE MAIZ S.A." (BARADERO, Cía. de BUENOS AIRES).

-----ooOoo-----

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

1945

Mi mayor agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo, por su inapreciable ayuda en la dirección de esta tesis y por su dedicación y espíritu de trabajo ejemplares.

A los doctores V. Doulcufou (Cátedra de Química Orgánica de las carreras de Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales, F.C.E.F.N.) y Abel Sanchez Díaz (Oficina Química Municipal) por haberme facilitado elementos de trabajo y a la doctora Germaine Karrman, eficaz colaboradora en algunas etapas, mi sincero agradecimiento.

FCEFN-BA.

P R O C E D E N C I A

El presente estudio ha sido hecho sobre un aceite refinado de gérmen de maíz, obtenido en el establecimiento "REFINERIA DE MAIZ S.A." (Baradero, Pcia. de Buenos Aires) por el procedimiento de degerminación húmedo.

En breve síntesis, el proceso de elaboración consiste en la elaboración del gérmen seco, sometido luego a proceso de prensado en caliente. El aceite bruto obtenido, es sometido a proceso de refinación, que comprende: neutralización, blanqueo y desodorización.

El rendimiento de extracción pudo ser calculado en base a los siguientes datos suministrados por la fábrica: 3.261.717 kilos de maíz, produjeron 202.083 kilos de gérmen seco (rendimiento en gérmen 6,19%). Esa cantidad de gérmen produjo 95.288 kilos de aceite, lo que representa un rendimiento de 47,15% de gérmen seco y de 2,92% de maíz entero. El rendimiento así calculado es muy próximo al de 50% (sobre gérmen) dado por Hilditch (1) y comprendido dentro de los límites señalados por Bailey (2) de 40 a 50% para gérmen obtenido por el método húmedo.

FCEFN-BA.

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

En la primera etapa del análisis, se determinaron las principales constantes físicas y químicas que a continuación se detallan:

TABLA I

Peso específico (25°/25°)	0,9151
Indice de refracción (Abbe) a 20°	1,4735
" " " " a 25°	1,4716
Indice de iodo (Hanus)	108,1
Indice de saponificación (A.O.A.C.)	190,9
Indice de acidez (mgr.KOH para 1 gr.de aceite)	0,2
Indice de acidez (en ácido oleico)	% 0,1
Indice de acetilo (A.O.A.C.)	9,04
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	0,7
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	1,7
Insaponificable %	1,26
Acidos grasos totales %	94,15
Acidos grasos "sólidos"(Twitchell)	13,67
Acidos grasos "líquidos" (Twitchell)	80,48
Indice de iodo de los ácidos totales	115,1
Indice de iodo de los ácidos "sólidos"	11,9

Indice de iodo de los ácidos "líquidos"	132,2
Indice de saponificación de los ácidos totales	202,6
Indice de saponificación de los ácidos "sólidos"	211,4
Indice de saponificación de los ácidos "líquidos"	200,4
Peso molecular medio de los ácidos totales	276,8
Peso molecular medio de los ácidos "sólidos"	264,9
Peso molecular de los ácidos "líquidos"	279,9
Indice de iodo del insaponificable (Rosenmund-Kuhnhenn)	112

Debo hacerse notar, que el índice de iodo es inferior a los determinados por otros autores en aceites norteamericanos, así como la densidad y el índice de refracción. Asímismo el índice de iodo resulta ser inferior al mínimo establecido en el Reglamento Bromatológico de la Pcia. de Buenos Aires (3), que es de 115,0.

Como datos comparativos, pueden observarse los que figuran en el siguiente cuadro de valores que han sido extractados de trabajos de Jamieson (4) y Jamieson-Baughman (5).

TABLA II-CARACTERISTICAS DEL ACEITE DE MAIZ REFINADO

	a) Iowa y Illinois EE.UU. (4)	b) Iowa EE.UU. (4)	a) Central Illinois EE.UU. (4)	a) Maíz blanco Illinois EE.UU. (4)	b) Estudiado por J. y B. EE.UU. (5)	a) Baradero Prov. de Bs. As.
Densidad 25/25 C	0,9197	0,9192	0,9189	0,9201	0,9185	0,9151
Indice de Refrac. $\frac{20}{D}$	1,4746	1,4746	1,4746	1,4750	1,4717	1,4735
Indice de iodo (Hanus)	125,8	126,4	126,7	126,7	117,2	108,1
Indice de Saponific.	190,3	189,5	190,8	191,2	187,3	190,4
Insaponificable %.	1,49	1,6	1,10	1,12	1,72	1,26
Acidos saturados %.	9,5	8,8	10	9,2	11,2	13,7
Acidos no saturados %	85,4	86,4	85,2	86,2	83,3	80,5

a) Degerminado por el procedimiento húmedo.- b) Degerminado por el proc. seco.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Se siguió la técnica indicada por Hilditch (6) en su obra. Se saponificaron aproximadamente 200 gr. de aceite, se extrajo el insaponificable con éter de petróleo en un extractor contínuo; se obtuvieron los ácidos grasos totales y se separaron en "sólidos" y "líquidos" por el procedimiento de Twitchell, modificado por Hilditch(7) pero introduciendo una nuova modificación, que consiste en agregar aproximadamente 5% de ácido acético glacial en la solución de acetato de plomo, obteniéndose así una buena separación, dado que el índice de iodo de los ácidos "sólidos dió 11,9.

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" se esterificaron con alcohol metílico y SO_4H_2, como catalizador y se destilaron fraccionadamente en vacío de 1 a 2 mm. de Hg; empleando una columna de destilación cuyas características son dadas por Longenecker(8) y Whitmore y Lux (9).

Se empleó como material de relleno hélices de una vuelta de 4 mm. de diámetro.

Determinando los índices de saponificación y de iodo de cada fracción destilada se obtuvo por cálculo sus composiciones en ésteres metílicos, que a su vez permitieron el cálculo de composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos" en sus ácidos componentes.

Teniendo el cuenta el porcentaje de ácidos "sólidos" y "líquidos" en el aceite y las composiciones encontradas, se determinó finalmente la composición del mismo en ácidos grasos.

El siguiente cuadro resume las composiciones halladas expresadas % de ácidos totales, % de ácidos "sólidos" % de ácidos "líquidos" y % de aceite.

TABLA III

Acidos	Acidos % de ácidos totales	Acidos % de ácidos "sólidos"	Acidos % de ácidos "líquidos"	Acidos % de aceite
Miristico(C_{14})	0,32	1,65	0,09	0,30
Palmítico (C_{16})	12,99	68,46	3,57	12,23
Estearico(C_{18})	0,92	6,35	- --	0,86
Araquidico(C_{20})	1,53	10,56	- --	1,44
Behenico (C_{22})	0,21	1,44	- --	0,20
Oleico	41,15	11,55	46,17	38,74
Linoleico	41,32	- --	48,34	38,90
Eicosenoico	1,56	- --	1,83	1,47

Con el objeto de comparar la composición de este aceite con la de otros productos extranjeros, se presenta a a continuación el siguiente cuadro de composición en % de ácidos respecto de los ácidos totales :

TABLA VI

Procedencia	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Araquídico	Behénico	Lignocérico	Hexadecenoico	Oleico	Linoleico	Eicosenoico
R. Argentina	0,3	13,0	0,9	1,5	0,2	-	-	41,2	41,3	1,6
E.E.U.U.(5)	-	7,8	3,5	0,4	-	0,2	-	46,3	41,7	-
E.E.U.U.(10)	1,7	11,0	2,9	-	-	-	1,6	48,8	34,0	-
E.E.U.U.(16)	0,1	8,1	2,5	-	-	-	1,2	30,1	56,3	1,7a

a : Acidos de más de 18 átomos de carbono.

Los datos de la cita (5) fueron determinados por Jamieson y Baughman por el método de separación de las sales de plomo-éter y los cálculos se basaron en los I.I., I.S. y derivados bromados de los ácidos no saturados.

Longenecker (cita 10) usó el método de Twitchell modificado, para la separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y destiló los ésteres metílicos.

En el trabajo de Baur y Brown (cita 16) se destilaron los ésteres metílicos de los ácidos grasos sin separarlos. Se calcularon las fracciones con el I.I., I.S. e I.SCN. La fracción de

C_{16} fué estudiada también por el método del menor punto de cristalización desarrollado por los autores.

Puede apreciarse en el aceite estudiado en el presente trabajo, un mayor contenido de ácido palmítico y araquídico. El ácido estéarico lo está en menor proporción, al igual que el oleico, salvo el contenido de este último en el aceite estudiado por Baur y Brown. El ácido behénico (C_{22}) saturado, ha sido calculado en base al P.M. medio del residuo de destilación de los ésteres metílicos "sólidos" (319,9) aunque su caracterización no se ha hecho por falta de material.

Del mismo modo, el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos" dió por determinación directa un P.M. de 321,7 que corregido del insaponificable se transformó en 300,6. Este valor indica, además del oleato y linoleato de metilo, deducidos del índice de iodo, 104,0 la presencia de algún ácido no saturado en C_{20} o superior . Siendo imposible su caracterización se calculó en eicosenoato de metilo (C_{20} monoetilénico) de donde deriva el valor de 1,47 % que figura en el cuadro de valores anterior (de ácido eicosenoico). No ha sido investigado en el aceite la presencia de ácido palmitoleico (hexadecenoico) mencionado por Longenecker y Baur y Brown.

A continuación se detallan las destilaciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

TABLA VI-DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS "LIQUIDOS"

Fracción	Peso de la fracción	Temperatura del baño en C°.	Media Columna C°.	Cabeza de Columna C°	Indice de Iodo.	Indice de Saponificación.	Peso molecular medio.	Esteres de ácidos saturados		Estores de ácidos no saturados.		
								C_{14}	C_{16}	Oleico	Linoleico	Eicosenoico
1	1,20	220-225	190-200	97-150	39,9	203,2	276	0,045	0,79	0,17	0,20	
2	1,46	225-228	200-201	150-160	102,5	193,3	290,2	---	0,28	0,62	0,56	
3	3,54	228-230	201-201,5	160-161	133,9	190,9	293,9	---	0,15	1,28	2,11	
4	3,72	230-240	201,5-205	161-161	133,9	191,8	292,7	---	0,31	1,05	2,37	
5	4,79	240-245	205-214	161-162	132,6	190,1	295,2	---	---	2,20	2,59	
6	8,42	245-247	214-216	162-162	130,5	191,1	295,6	---	---	4,08	4,33	
7	6,46	240-250	216-220	162-163	126,8	190,6	295,2	---	---	3,39	3,07	
8	9,10	250-262	220-260	163-	125,5	190,2	295,0	---	---	4,92	4,18	
R	4,40				104,4	186,6	300,6	---	---	2,04	1,28	0,78
	43,09							0,045	1,53	19,75	20,69	0,78
Esteres % de ésteres "líquidos"								0,10	3,59	46,15	48,34	1,82
Acidos % de ácidos "líquidos"								0,10	3,57	46,17	48,34	1,83

TABLA V-DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS DE LOS ACIDOS GRASOS "SOLIDOS"

Fracción	Peso de la fracción	Temperatura del baño C°	Media Columna C°	Cabeza de Columna C°	Indice de Iodo	Indice de Saponificación.	Peso molecular medio	Oleico.	Esteres de ácidos saturados.				
									C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}	C_{22}
1	1,78	230-233	185-185	80-125	0,56	207,1	270,9	0,01	--	1,77	--	--	--
2	2,16	233-236	185-189	125-140	0	208,5	269,0	--	0,10	2,06	--	--	--
3	3,35	236-240	189-196	140-145	0	208,3	269,2	--	0,12	3,23	--	--	--
4	3,33	240-24[illegible]	196-229	145-161	2,12	207,5	270,2	0,08	0,06	3,19	--	--	--
5	3,41	248-280	229-276	161	27,8	194,5	288,4	1,10	--	1,25	1,06	--	--
R	2,74				23,2	175,[illegible]	319,9	0,74	--	--	--	1,76	0,24
16,77								1,93	0,28	11,50	1,06	1,76	0,24
Esteres% de ésteres "sólidos"								11,51	1,67	68,57	6,32	10,49	1,43
Acidos % de ácidos "sólidos"								11,54	1,65	68,46	6,34	10,59	1,44

Detalle del cálculo de composición de las fracciones de la destilación de los ésteres sólidos.

En todas las fracciones de ésteres sólidos, se calculó la parte no saturada como oleato de metilo, dado que los valores de los índices de iodo de las mismas son bajos ; y además porque el índice de iodo de los ácidos líquidos, asegura que la separación del ácido linolénico ha sido total.

Fracciones 1-2-3-4-5-6 y residuo.

Se calcula la cantidad de oleato de metilo con la siguiente expresión:

$$85{,}7\ x = w \cdot I_w \quad \text{en la que}$$

85,7 = Indice de iodo del oleato de metilo

x = Oleato de metilo

w = Peso de la fracción

I_w = Indice de iodo de la fracción

Para calcular la parte saturada de la fracción, se halla el paso molecular medio de los ésteres metílicos saturados, presentes en cada fracción, utilizando la expresión:

$$189{,}3\ x + IS_y\ y = IS_w\ w \quad \text{en la que}$$

189,3 = Indice de saponificación del oleato de metilo.

x = Oleato de metilo.

y = w-x = Ésteres metílicos saturados.

w = Peso de la fracción.

IS_w = Indice de saponificación de la fracción

IS_y = Indice de Saponificación buscado.

Luego se calcula el P.M. medio con la fórmula:

$$\frac{56,1 \cdot 1000}{IS_y} = PM_y$$

El siguiente cuadro resume los valores hallados.

N°de fracción	Oleato de metilo	Esteres saturados	PM_y	IS_y
1	0,01	1,77	270,5	207,4
2	0,0	2,16	269,0	208,5
3	0,0	3,35	269,2	208,3
4	0,08	3,33	269,8	207,9
5	1,10	2,31	284,7	197,0
Residuo	0,74	2,00	329,6	170,2

El valor del $P.M._y$ de la primera fracción indica que los ésteres metilicos "sólidos" están constituidos exclusivamente por palmitato de metilo, el de las fracciones 2 y 3, por una mezcla de miristato y palmitato de metilo y el de las 4 y 5, por palmitato y estearato de metilo. El residuo se calcula como una mezcla de araquidato y behenato de metilo.

Esto se basa en que el P.M. medio de la fracción, está comprendido entre los de los ácidos saturados consecutivos, que han sido señalados para cada fracción.

El valor de (y) hallado se reparte entre los componentes de cada fracción mediante la resolución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} p + v = y \\ IS_p + IS_v = IS_y\, y \end{cases}$$

Los valores hallados figuran en el cuadro de composición de los ésteres metílicos "sólidos" (tabla 5)

Detalle del cálculo de composición de las fracciones de la destilación de ésteres "líquidos"

La composición de cada fracción se calcula en base a su índice de saponificación e índice de iodo. Esto es posible en los casos en que la fracción esta formada por dos componentes no saturados y uno saturado, o como en el caso de la primera fracción, que contiene dos saturados y dos no saturados suponiendo que estos destilan en la misma proporción que en la fracción de ésteres no saturados puros.

A continuación se detallan los cálculos de cada fracción, pero los resultados figuran en la tabla 4.

Fracciones 5-6-7 y 8

Por sus indices de iodo y peso molecular medio estas fracciones están compuestas por oleato y linoleato de metilo.

Siendo el índice de iodo una función lineal de la composición, cuando se trata dela mezcla de dos componentes , estas fracciones fueron resueltas en base al gráfico de índice de iodo en función de la composición que figura a continuación:

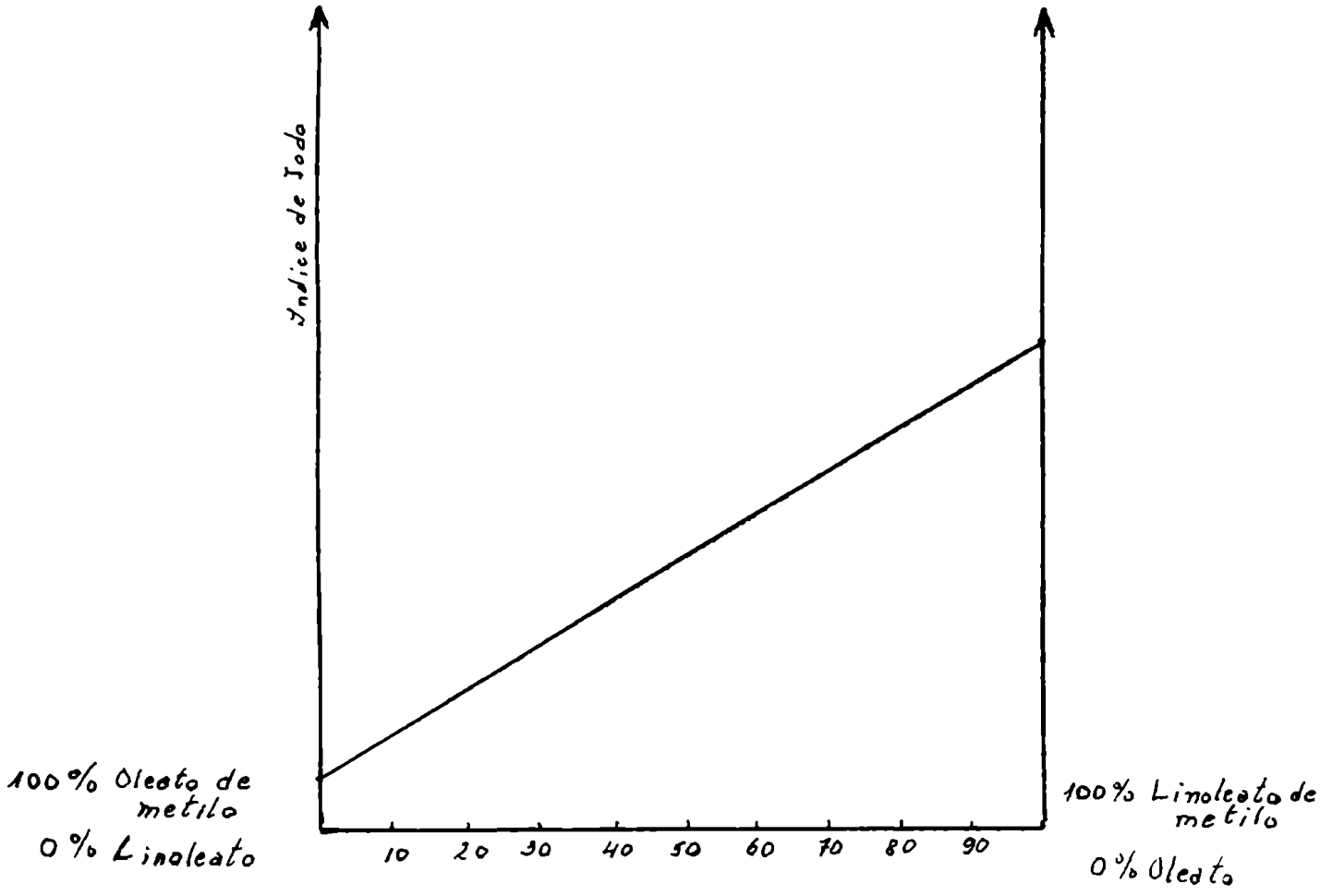


Gráfico de índice de iodo de la mezcla de oleato y linoleato de metilo, en función de la composición

Teniendo el peso de la fracción y el % de cada componente, se calcula el peso de estos en la fracción. Los resultados figuran en la tabla 4.

Fracción 1

Fue resuelta suponiendo que el oleato y linoleato de metilo destilan en la misma proporción que en la fracción 5, que es la primera fracción pura de esos componentes.

La cantidad de oleato y linoleato se calcula, teniendo en cuenta que el índice de iodo de la mezcla es 132,6 mediante la expresión:

$132,6 \cdot x = w \cdot I_w$ en la que:

132,6 = Indice de iodo de los ésteres no saturados

x = Oleato y linoleato de metilo

w = Peso de la fracción

I_w = Indice de iodo de la fracción

Para calcular la parte saturada se utiliza la siguiente expresión, que permite calcular el P.M. medio de los ésteres metílicos saturados:

$190,0 \cdot x + IS_y \, y = 203,2$ en la que:

x = Oleato y linoleato de metilo

y = Ésteres saturados = w-x

190,0 = Indice de saponificación de la mezcla de oleato y linoleato de metilo.

203,2 = Indice de saponificación de la fracción

IS_y = Indice de saponificación de los ésteres saturados.

Efectuado el cálculo resulta $IS_y = 208,8$ que corresponde a un peso molecular medio de 268,7. Debe calcularse entonces, miristato y palmitato de metilo, mediante el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} 231,5 \cdot p + 207,5 \cdot v = 208,8 \cdot y \\ p + v = y \end{cases}$$ en la que:

p = Miristato de metilo

v = Palmitato de metilo

y = Ésteres "sólidos"

231,5 = IS del miristato de metilo

207,5 = IS del palmitato de metilo

208,8 = IS de los ésteres "sólidos"

Fracciones 2-3 y 4.-

Debido al peso molecular bajo, inferior al del linoleato de metilo, se calculó en estas fracciones palmitato de metilo. Se utiliza el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} x + y + z = w \\ 207{,}5\,x + 189{,}3\,y + 190{,}6\,z = IS_w\,w \\ 85{,}7\,y + 172{,}6\,z = I_w\,w \end{cases}$$

en donde

x = palmitato de metilo

y = oleato de metilo

z = linoleato de metilo

207,5 = I.S. del palmitato

189,3 = I.S. del oleato

190,6 = I.S. del linoleato

IS_w = I.S. de la fracción

85,7 = I. de iodo del oleato de metilo

172,6 = I. de iodo del linoleato de metilo

Residuo.-

En el residuo de destilación de los ésteres líquidos, queda el insaponificable no extraído. El P.M. determinado(321,7) debe corregirse porque está afectado de ese error. Para eso se determinó el insaponificable del residuo (6,6 %), según la técnica que se describe en la parte experimental. El peso molecular corregido del insaponificable, resultó ser de 300,6 por lo que ésta fracción debe calcularse como oleico, linoleico y eicosenoico.

Se resuelve mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} x + y + z = w \\ 189{,}3\ x + 190{,}6\ y + 173{,}0\ z = 186{,}6\ w \\ 85{,}7\ x + 172{,}6\ y + 78{,}3\ z = 104{,}0\ w \end{cases}$$

donde:

x : Oleato de metilo

y : Linoleato de metilo

z : Eicosenoato de metilo

189,3 : I.S. del oleato de metilo

190,6 : I.S. del linoleato de metilo

173,0 : I.S. del eicosenoato de metilo

85,7 : I. de iodo del oleato de metilo

172,6 : I. de iodo del linoleato de metilo

78,3 : I. de iodo del eicosenoato de metilo

VALORES DE RECONSTRUCCION

Para juzgar la corrección de las determinaciones efectuadas en este tipo de análisis, el procedimiento consiste en determinar los índices de iodo y saponificación sobre los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" antes de la destilación y calcular luego los mismos índices en base a la composición hallada por destilación. Si las operaciones han sido bien conducidas, los valores hallados deben coincidir marcadamente con los obtenidos por determinación directa.

El siguiente cuadro resume los valores de reconstrucción hallados para los ácidos "sólidos" y "líquidos", ésteres "sólidos" y "líquidos" y para el aceite:

	Ind. de Iodo		Ind. de Saponific.		P. M.	
	Deter.	Calc.	Deter.	Calc.	Deter.	Calc.
Acidos "sólidos"	11,9	10,4	211,8	210,6	264,9	266,4
Acidos "líquidos"	132,2	129,8	200,4	199,7	279,9	280,9
Esteres "sólidos"	10,8	9,8	199,3	200,0	281,4	280,5
Esteres "líquidos"	125,2	123,7	189,1	190,2	296,7	294,9
Aceite	108,1	107,3	190,9	189,5	--	--

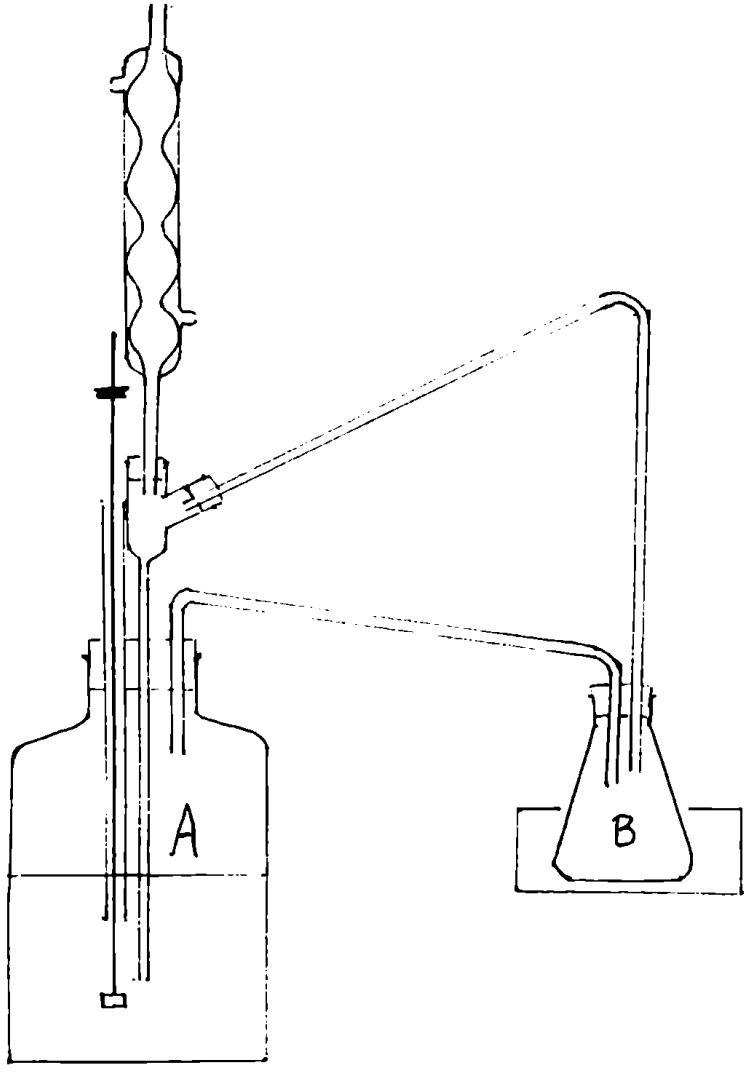
Los valores hallados son aceptables y las diferencias observadas, lo son dentro de los límites de error propios de las técnicas de trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

1°) Determinación de constantes: en la tabla 1 se encuentran los valores obtenidos aplicando los métodos oficiales americanos.

2°) Saponificación: 200 gr. de aceite se saponificaron, de acuerdo a la técnica de Hilditch con 120 gr. de KOH y 1 lt. de alcohol de 96° y reflujo de 3 horas.

Se diluyó con un lt. de alcohol y 1,5 lt. de agua y se extrajo el insaponificable con éter de petróleo empleando un extractor continuo cuyo esquema es el que sigue:



En el frasco A, de 5 lts. de capacidad, se coloca el producto de la saponificación, el alcohol y el agua y se llena hasta arriba con éter de petróleo. Se colocan unos 200 ml. de éter de petróleo en el frasco B, calentando eléctricamente y se procede a agitar con el agitador mecánico regulando la velocidad de manera que la emulsión que se forme no llegue hasta la parte superior del frasco A.

La extracción fué seguida durante 20 horas. El extracto etereo se lavó con agua hasta que no dió más reacción alcalina al tornesol, se secó con sulfato de sodio anhidro y luego se seco en estufa hasta peso constante.

Se obtuvieron así 2,01 gr. de insaponificable que corresponde a 80 % del ins. total. El total de insaponificable fué determinado operando sobre 25 gr. de aceite siguiendo la técnica descripta por Rosovsky (14), que resultó ser 1,26 %. En consecuencia la macro-extracción, solo se arró el 0 % del insaponificable total. Esta indicación es de utilidad por quanto el insaponificable no extraído se acumulará totalmente enlos ácidos "líquidos" y posteriormente en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos" lo que obliga a la determinación en éste, para hacer la corrección del peso molecular medio del mismo que ya ha sido mencionada.

3°) Separación de los ácidos totales.-

La solución de jabones de potasio resultante de la separación del insaponificable, mantenida bajo nitrógeno fué tratada con SO_4H_2 al 40 % hasta reacción ácida al tornasol y se agregó luego un 10 % en exceso. Se extrajeron los ácidos grasos y lavó con agua en ampolla de decantación y luego secó con SO_4Na_2 anhidro, se destiló el éter y se secaron los ácidos grasos en estufa al vacío. Se obtuvieron 188,3 gr. de ácidos grasos lo que representa el 94,15 % del aceite.

Sobre ellos se determinaron las siguientes constantes:

Indice de iodo	:	115,1
Indice de saponificación	:	202,6
Peso molecular medio	:	276,8

4°) Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos".-

Se utilizó el macrómetro de Twitchell. 135,05 de ácidos grasos totales se disolvieron en 750 cc. de alcohol de 96°y se mezcló a ebullición, con una solución de 105 gr. de acetato de plomo en 759 cc. de alcohol y 35 cc. de ácido acético glacial. Hilditch recomienda utilizar 1,5 % de ácético respecto del alcohol, pero utilizando en este casp alrededor del 5 %, se obtuvieron mejores resultados que en trabajos anteriores efectuados en estos mismos laboratorios.

Se agitó y dejó enfriar dejando 12 hs. a 15°. Se filtró separando las aguas madres del precipitado de sales de Pb de los ácidos saturados.

Se recristalizaron éstas de 1500 cc de ácido acético glacial. Se dejó enfriar y se mantuvo 12 horas a 15°. Luego se filtró, lavó 3 veces con alcohol y se reunieron los lavados con los líquidos madres de las filtraciones anteriores, de los que se recuperó el alcohol por destilación con burbujeo de N_2. El precipitado constituido por las sales de Pb de los ácidos grasos "sólidos" se pasó cuantitativamente a un vaso de precipitados de 1 lt., con ayuda de agua caliente y Cl H 1/1 que descompone los jabones.

Se calentó a baño maría y agitando, hasta que sobrenadó netamente y límpida la capa de ácidos grasos fundidos. Se dejó enfriar, se separó la capa de ácidos "sólidos" solidificada y se disolvió en 200 mls. de éter sulfúrico en un segundo vaso, de donde se trasvasó cuantitativamente a una ampolla de decantación de 2 lts. La solución acuosa se pasó a otra ampolla y se realizaron 4 extracciones con 300 mls. de éter sulfúrico cada vez, el cual se empleó antes para lavar también el recipiente de cristalización, vasos, precipitado de Cl_2Pb, varilla, etc. que estuvieron en contacto con los jabones. Los extractos etéreos reunidos en una ampolla se lavaron con fracciones de 70 mls. de agua, hasta reacción neutra a la heliantina. Las aguas de lavado, se extrajeron en ampolla con éter etílico, el cual se lavó luego con agua, se reunió con la solución de ácidos "sólidos" en éter y el total se secó con SO_4Na_2 y recuperó el éter en atmósfera de N_2. Se secaron los ácidos en estufa de vacío, obteniéndose 22,23 grs. 1 que representa 14,52 % de los ácidos totales y 13,67 % de aceite.

El filtrado que contiene disueltas las sales de Pb de los ácidos "líquidos" se concentró por destilación hasta unos 200 mls. se añadió igual volumen de éter y extrajo con agua, separando la capa etérea y extrayendo 2 veces más con éter etílico.

Se lavaron los extractos etéreos con agua, se secaron con SO_4Na_2 y concentraron por destilación en atmósfera de N_2, y luego de secarse en estufa al vacío se pesaron obteniéndose 130,82 grs. de ácidos "líquidos" lo que representa 85,48 % de los ácidos totales y 80,48 % del aceite.

Resumiendo:

Acidos	% de aceite	% de acidos tot.	Indice de Iodo.	Indice de Sap.	P.M. medio.
Sólidos	13,67	14,52	11,9	211,8	264,9
Líquidos	80,48	85,48	132,2	200,4	279,9

5°) ESTERIFICACION CON ALCOHOL METILICO.-

Se procedió a esterificar por separado los ácidos "líquidos" y "sólidos" para lo cual se los calentó a reflujo a baño maría durante 6 horas, con 4 veces su peso de alcohol metílico y 2 % de SO_4H_2 concentrado; después de recuperar el exceso de alcohol, se pasó a una ampolla de decantación, se dejó enfriar y diluyó con agua.

Se extrajo con éter sulfúrico y los extractos etéreos se lavaron con agua, luego con solución acuosa al 0,5 % de CO_3K_2 para eliminar los ácidos no esterificados; se lavó nuevamente

con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína, se secó con SO_4Na_2, eliminó el éter por destilación y se secó en estufa al vacío. Los rendimi ntos de esterificación y constantes de los ésteres obtenidos figuran a continuación:

Acidos	Acidos ésteri-ficados grs.	Esteres obteni-dos grs.	Rendi-miento %	Indice de Iodo	Indice de Sapo-nifica-ción	P.M. Medio
Sólidos	19,91	20,37	96,8	10,8	199,3	281,4
Líquidos	60,98	62,13	97	125,2	189,1	296,7

6°) DESTILACION

Se empleó la columna de Longenecker (8) y Whitmore Lux (9) usada por Comastri (11), por Grianta (12) y por Schiariti (13) y Darnés (15) con relleno de helicoides cilíndricos de una vuelta cuyas características y manejo están indicadas en esos trabajos.

Las dos destilaciones se efectuaron en un vacío de 1 a 2 mm. de Hg. Los resultados de la destilación y las constantes de cada fracción figuran en las tablas 4 y 5. El detalle del cálculo de composición también ha sido explicado.

7°) DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES MEDIOS

Se determinaron sobre alrededor de un gr. de sustancia, saponificando con 25 ml. de solución de KOH (40 grs. en 1 lt. de alcohol libre de aldehido) en un Erlenmeyer de 250 ml. con boca esmerilada a la que se adapta un refrigerante de aire de 1 m., terminado en un tubo con cal sodada, calentando a baño maría durante 30 a

45 minutos y titulando luego por retorno con Cl H 0,5 N.

En todos los casos se hicieron 2 ensayos en blanco paralelos a las determinaciones dobles efectuadas sobre cada fracción, salvo en los casos en que lo escaso de la muestra impidió efectuar un duplicado.

8°) INDICE DE IODO

Se efectuaron por duplicado empleando el método de Hanus.

9°) DETERMINACION DEL INSAPONIFICABLE DEL RESIDUO DE LA DESTILACION DE LOS ESTERES "LIQUIDOS"

El producto de la determinación del índice de saponificación (0,8424 g. de ésteres) se pasa a una ampolla de decantación y se añade 85 cc. de agua, extrayendo 3 veces con más o menos 50 cc. de éter etílico por vez, se lava luego con 50 cc. de KOH al 1,2% por 2 veces y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleina. Se filtra y seca al vacío.

Se obtuvieron 0,0556 g. de insaponificable. Este valor se tiene en cuenta para corregir el peso molecular medio del residuo según ha sido explicado.

10°) ACIDEZ EN RESIDUO DE DESTILACION DELOS ESTERES "SOLIDOS"

Se determinó sobre 0,2422 g. de residuo que se disolvieron en alcohol neutro, valorando con solución de NaOH 0,1 N usando fenolftaleina como indicador. Se emplearon 0,15 ml. que equivalen a 3,4 mg. de KOH por 1 g. de residuo. Este valor se tiene en cuenta para corregir el peso molecular del residuo.

CONCLUSIONES

1°) Siguiendo con el estudio de la composición química de aceites argentinos, se estudió la de un aceite de germen de maíz, elaborado en el establecimiento "Refinería de Maíz S.A."

2°) Se determinaron las principales constantes físicas y químicas. Se encontraron valores bajos de índice de iodo, peso específico e índice de refracción, con respecto a aceites de otro origen y a los establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Pvcia. de Bs. As.

3°) Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se estableció la composición química del aceite con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales:

Acido mirístico	———	0,32
" palmítico	———	12,99
" esteárico	———	0,92
" araquídico	———	1,53
" behénico	———	0,21
" oleico	———	41,15
" linoleico	———	41,32
" eicosenoico	———	1,56

De ello se deduce que son componentes "ácidos mayores", los ácidos oleico, linoleico y palmítico.

4°) Comparando esta composición con las de otros productos norteamericanos, se nota una sensible disminución del

contenido en ácido oleico y un muy bajo contenido en ácido esteárico.

Por otra parte, los contenidos en ácidos palmítico y linoleico pueden considerarse semejantes; no así el araquídico que en el aceite estudiado está en mayor proporción.

Así mismo el aceite contiene ácidos saturados en más de 20 átomos de carbono que han sido calculados en C_{22} (Acido behénico). Del mismo modo, el análisis indica la presencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono que han sido calculados en C_{20} monoetilénico (eicosenoico).

FCEFyN

BIBLIOGRAFIA

1) Hilditch T. P. "Industrial Fats and Waxes", Londres (1941) pg. 123.

2) Bailey A. E. Industrial Oil and Fat Products, New York (1945) pg. 117.

3) Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires, 3ª Edición (1944) pg. 28.

4) Jamieson-Baughman, The Coton Oil Prosé 7, N°12, 34(1924)

5) Jamieson-Baughman, J. Am. Chem. Soc. 43, 2696 (1921).

6) Hilditch, The Chemical Constitution of Natural Fats, London (1941) pg. 367.

7) Hilditch, Obra Citada, pg. 371.

8) Longenecker, J. Soc. Chem. Ind. 56, 1995 (1937).

9) Whitmore y Lux, J. Am. Chem. Soc. 54, 3453 (1932).

10) Longenecker, J. Biol. Chem. 129, 13.

11) Comastri "Composición química del aceite de semilla de uva argentina". Tesis. F.C.E.F. y N. (1942)

12) Grianta "Aceite de oliva argentino". Tesis. F.C.E.F.N. (1944).

13) Sahiariti "Aceite de oliva argentino". Tesis F.C.E.F.N. (1945).

14) Rosovsky "Sobre el índice de iodo de insaponificables de aceites vegetales". Tesis F.C.E.F.N. (1944)

15) Darnés "Sobre la comp. qca. del aceite de semillas de Maytenus Disticha". F.C.E.F.N. (1945).

16) Baur y Brown J. Am. Chem. Soc. 67, 1899 (1945)