

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en la Provincia de La Rioja

Paladini, Ricardo A.

1946

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:

Paladini, Ricardo A.. (1946). Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en la Provincia de La Rioja. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0415_Paladini.pdf

Cita tipo Chicago:

Paladini, Ricardo A.. "Composición química de aceites de oliva argentinos : composición química de un aceite de oliva elaborado con frutos cosechados en la Provincia de La Rioja". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0415_Paladini.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

TESIS

"COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE
OLIVA ARGENTINOS"

**"Composición química de un aceite de
oliva elaborado con frutos cosecha-
dos en la Prov. de La Rioja"**

6154 415

Trabajo presentado para optar al grado de
Doctor en Química

Ricardo A. Paladini

1946

Al someter a la consideración de los Señores Profesores la presente tarea, dejo constancia de mi profundo y formal agradecimiento a mi padrino de tesis, Dr. Pedro Cattáneo, por su orientación clara, metódica y su entusiasta colaboración.

Al mismo tiempo, expreso mi reconocimiento :

Al Dr. Venancio Deulofeu (Cátedra de Q. Orgánica, Ing. Ind. y Doct. en C. Natur.) por la gentileza de facilitarnos la columna de destilación de ésteres metílicos.

Al Dr. Abel Sánchez Díaz, Director de la Ofic. Quím. Municipal, por permitirnos realizar los trabajos en la misma.

Al Ing. Agr. Dante Mársico por habernos facilitado el aceite objeto del análisis.

INTRODUCCION

El presente trabajo es una nueva contribución al estudio que sobre composición química de aceites de oliva argentinos, venimos realizando desde hace algunos años, tratando de establecer probables variaciones dependientes de factores climáticos y de los suelos de cosecha.

Anteriormente han sido estudiados por Brianta (1) y Schiariti (2) productos elaborados con frutos de las provincias de Corrientes y Mendoza respectivamente.

En esta oportunidad se presenta la determinación de composición química en ácidos grasos, de un aceite elaborado por presión en frío de los frutos enteros de la variedad "Leccino", cosechados en la provincia de La Rioja.

A título comparativo se adelanta la composición de otro producto actualmente en estudio (3), elaborado con frutos enteros, cosechados en la provincia de Jujuy.-

La tabla II, presenta a título comparativo las características físico-químicas de este aceite frente a la de productos extranjeros, cuyos valores han sido extractados de los trabajos de Jamieson (4) (5), Hilditch y Thompson (6.).

TABLA II

Procedencia	Productos Argentinos				Palestina	Túnez	España (Borjas)	Italia (Bitonke)	California
	Cort.	Mendoza	Jujuy	La Rioja					
Peso espec. (25°/25°C)	0,9127	0,9073	0,9084	0,9081	-	0,9131	0,9116	0,9120	0,9119
Acidez (oleio %)	4,80	0,75	3,76	2,32	-	1,90	1,80	1,80	1,50
Índice de Iodo	85,6	86,7	82,1	85,9	84,0	86,0	83,7	84,4	85,1
Índice de saponif.	192,3	193,2	193,5	191,4	193,8	193,6	192,4	190,6	190,6
Insaponif. %	0,92	0,90	0,82	1,12	1,10	0,80	0,80	1,10	1,00
Índice de refracción 20°C	1,4692	1,4685	1,4678	1,4684	-	1,4700	1,4689	1,4690	1,4690

y a los aceites nacionales ya estudiados por Grianta (loc. cit.) Schiariti, (loc. cit.) y Rooney (loc. cit.).

Puede observarse que el valor del peso específico es bajo, frente a los productos extranjeros y al del aceite de la provincia de Corrientes, aunque concordantes con los correspondientes a los aceites restantes. Debe destacarse que este valor coloca al producto fuera de los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (7) (0,916-0,918 a 15° C) (en nuestro caso 0,9148), anomalía ya observada en los demás productos nacionales tabulados.

Del mismo modo este aceite, al igual que los otros de origen nacional produce reacción positiva de Bellier (aceites de semillas).-

-DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA-

Las normas generales de trabajo fueron tomadas de la obra de Hilditch (8). Se procedió primeramente a la saponificación de aproximadamente 200 gr de aceite de acuerdo a la técnica que puede verse en la parte experimental.

Se separó el insaponificable por un procedimiento de extracción continua con éter de petróleo y aislaron los ácidos grasos totales por extracción con éter etílico. Posteriormente se separó a estos en ácidos "sólidos" y "líquidos", siguiendo el macro procedimiento de Twitchell (9), modificado por Hilditch (10) que emplea el alcohol etílico 96° como solvente de las sales de plomo de los ácidos grasos "no saturados".

Debe destacarse que en esta oportunidad se ha conseguido una buena separación como lo prueba el bajo índice de iodo registrado para los ácidos grasos "sólidos", atribuyéndose este comportamiento al hecho de haber empleado una mayor concentración de ácido acético (aproximadamente 2,5%) durante la separación.

La totalidad de las operaciones (extracciones, recuperaciones, etc.) fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno para prevenir procesos de oxidación tanto más probables desde que la eliminación del insaponificable importa también la eliminación de los "inhibidores naturales de la oxidación".

Los ácidos "sólidos" y "líquidos" fueron transformados en ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" por esterificación a baño maría con un gran exceso de alcohol metílico y ácido sulfúrico concentrado como catalizador, y los ésteres aislados, librados de las pequeñas cantidades de ácidos no esterificados fueron destilados fraccionadamente en vacío (1-3 mm de Hg), en una columna con las

características dadas por Longenecker (11), Whitmore y Lux (12) equipada con hélices de vidrio de una vuelta (single turn glass helices) de aproximadamente 1/4 in de diámetro.

Este tipo de material se cuenta entre los que poseen mayor poder separador según puede verse en la obra de Morton (13). Empleando esta misma columna pero con un relleno formado por anillos de "Rasching", Comastri (14) determinó su eficiencia por el método gráfico de McCabe y Thiele (15) y (16), encontrándolo equivalente a 7,2 platos teóricos.

Si se tiene en cuenta que este tipo de material es menos eficiente que las espirales (ver Morton, loc. cit.) se deduce que se ha trabajado en este caso con un mayor poder separador.

Ambas destilaciones produjeron series de fracciones obtenidas en orden creciente de temperatura de ebullición y peso molecular medio, sobre las que se determinaron los pesos e índices de iodo y saponificación. Con los valores de estos últimos se calcularon los respectivos pesos moleculares medios. La composición de estas fracciones en ésteres metílicos de ácidos grasos se encontraron por cálculo y con ellos la composición final de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos". A partir de éstas, se pasó a la composición en ácidos grasos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" y finalmente a la composición del aceite para lo cual se tuvo en cuenta los contenidos del mismo en ácidos "sólidos" y "líquidos".

En el siguiente cuadro se indica la composición % de ácidos totales, % de ácidos "sólidos", % de ácidos "líquidos" y % de aceite.

TABLA N°3

		% Aceite	% Acidos Totales	% Acidos Sólidos	% Acidos Líquidos
SATU- RADOS	C ₁₄ Mirístico	1,64	1,72	1,03	1,86
	C ₁₆ Palmítico	18,90	19,77	77,55	7,19
	C ₁₈ Estearico	1,49	1,56	8,73	-
	C ₂₀ Araquídico	0,90	0,94	5,24	-
NO SA- TURA- DOS	Oleico	54,40	56,90	7,45	67,68
	Linoléico	18,27	19,11	-	23,27

Con el objeto de comparar la composición hallada con la de productos extranjeros y nacionales, también estudiados por procedimientos de destilación de ésteres metílicos, presentamos el siguiente cuadro expresado en ácidos grasos, % de ácidos totales.

TABLA N°4

Procedencia	Lau- rico (C ₁₂)	Miris- tico (C ₁₄)	Palmi- tico (C ₁₆)	Esteari- co (C ₁₈)	Araqui- dico (C ₂₀)	Oleico (C ₁₈)	Lino- leico (C ₁₈)	Eico- senoi- co
La Rioja	-	1,72	19,77	1,56	0,94	56,90	19,11	-
Mendoza	0,96	2,48	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	-
Corrientes	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
Jujuy	0,33	2,89	15,91	1,83	0,64	58,28	17,03	3,09
California	-	-	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	-
Ital. (Córcega)	-	-	9,4	2,0	0,1	84,5	4,0	-
" (Toscana)	-	1,1	9,7	1,0	0,9	79,8	7,5	-
Tunes	-	0,1	14,7	2,4	0,3	70,3	12,2	-
España	-	0,2	9,5	1,4	0,3	81,6	7,0	-
Palestina	-	0,5	10,0	3,3	0,1	77,5	8,6	-

Dentro de los productos nacionales debe señalarse en este caso la ausencia de ácido láurico, registrado en todos los demás productos tabulados. A este respecto destacamos que este aceite proviene de frutos de una variedad pura (Leccino), mientras que los demás proceden de olivares formados por muchas variedades.

De igual modo no se ha observado la presencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono, como fuera señalado por Orianta y posteriormente por Rooney (loc. cit.)

Los demás valores pueden considerarse parejos en todos los casos.

En relación a los productos extranjeros resulta notable la disminución del contenido en ácido oléico que por otra parte es muy constante para todos los productos nacionales estudiados. Por el contrario se observa un aumento apreciable del contenido en ácido linoléico, lo cual explica que tanto en productos nacionales como extranjeros no se observan diferencias apreciables en los índices de iodo como puede apreciarse en la tabla II.

También se destaca mayores contenidos en ácidos palmítico, mirístico y araquídico.-

Los cuadros que siguen presentan los detalles de las destilaciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

Nº	Peso de la fracción (g.)	Temp. del baño (C°)	Temp. del med. columna (°C)	Temp. de cabeza columna (°C)	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Molecular Medio	Oleato metilo	Esteres metilicos de acidos saturados				
									C 14	C 16	C 18	C 20	
1	1,83	213-226	171-181	109-133	1,2	208,2	269,0	0,02	0,08	1,73	-	-	-
2	2,70	226-226	181-195	133-135	0,4	206,4	269,7	0,01	0,03	2,66	-	-	-
3	3,49	226-228	195-200	135-137	0,1	207,8	269,5	0,01	0,13	8,24	-	-	-
4	4,89	228-239	200-208	137-137	0,1	207,8	269,5	-	-	-	-	-	-
5	4,16	239-250	208-212	137-138	1,1	206,4	269,7	0,05	-	3,95	0,16	-	-
6	3,71	250-258	212-249	138-150	28,3	194,3	288,2	1,22	-	1,36	1,13	-	-
R	2,33	-	-	-	15,1	179,8	311,5	0,41	-	-	-	0,72	1,20
Total	23,11							1,72	0,24	17,94	2,01	1,20	1,20
Esteres % de ésteres "sólidos" →													
Acidos % de ácidos "sólidos" →													
Acidos % de aceite →													

TABLA Nº 5 - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

Frac ción Nº	Peso de frac- ción (g)	Temp. del baño (°C)	Temp. del med. oo- luna (°C)	Temp. de cabeza columna (°C)	Indi- ce de Iodo	Indi- ce de Sapo- nif.	Peso Mole- cular Medio	Esteres de		Esteres de acid. satur. C 16	Esteres de acid. insat. C 18	Insa- ponif.
								C 14	C 16			
1	0,97	207-216	186-195	90-146	50,8	215,6	259,7	0,55	0,11	0,06	0,25	-
2	2,26	216-232	195-204	146-160	45,5	206,8	270,7	0,41	1,20	0,13	0,52	-
3	5,80	232-240	204-217	160-174	92,6	197,3	289,0	-	2,38	0,61	2,81	-
4	9,62	240-242	217-221	174-178	106,0	↑	↑	-	-	7,37	2,25	-
5	11,02	242-244	221-222	178-179	106,6	5,81	5,62	-	-	8,38	2,64	-
6	9,74	244-252	222-223	179-176	104,8	↓	↓	-	-	7,58	2,16	-
7	7,83	252-260	223-255	176-	98,2	↓	↓	-	-	6,70	1,13	-
R	4,06	-	-	-	88,4	178,7	313,4	-	-	3,70	0,12	0,24
Total 51,30								0,96	3,69	34,53	11,88	0,24
Esteres % de esteris "liquidos"								1,87	7,19	67,31	23,16	0,47
Acidos % de ácidos "liquidos"								1,86	7,19	67,68	23,27	-
Acidos % de aceite								1,46	5,64	53,13	18,27	-

(x) Corregido por insaponificable (295,8).-

TABLA N° 6 - DESTILACION DE LOS ESTERES FETILICOS "LIQUIDOS"

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

Fracción 1 y 2 : se calcula oleato de metilo aplicando la fórmula

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

en la cual I_w es el índice de Iodo de la fracción; W el peso de la fracción; x el valor buscado y 85,7 el índice de iodo del oleato de metilo puro.

Así se encuentra que en la fracción 1 hay 0,02 y en la fracción 2: 0.01 gr. de oleato de metilo.

Por diferencia entre el peso total de las fracciones (W) y estos valores (x), se determina la cantidad de ésteres metílicos de ácidos saturados (Y) presentes en las mismas, cuyos pesos moleculares medios se calculan empleando la expresión:

$$\frac{W}{PM_w} = \frac{x}{296.2} + \frac{Y}{PM_y}$$

en la cual:

PM_w peso molecular medio de la fracción
296.2 " " del oleato de metilo
 PM_y valor buscado

Finalmente se reparte Y entre los ésteres metílicos de dos ácidos saturados s y p entre cuyos pesos moleculares PM_s y PM_p resulte comprendido PM_y , con un sistema del tipo:

$$\begin{cases} s + p = Y \\ \frac{s}{PM_s} + \frac{p}{PM_p} = \frac{Y}{PM_y} \end{cases}$$

Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla N° 5

Fracciones 3 y 4 :

Teniendo en cuenta que ambas tienen los mismos valores de Peso Molecular Medio e Índice de Iodo se calculan en forma conjunta aplicando estrictamente el criterio descripto para las fracciones 1 y 2-

Fracciones 5, 6 y 7 :

Como en las anteriores, la parte no saturada se calcula en oleato de metilo resolviendo los ésteres metílicos de ácidos saturados en idéntica forma a la ya señalada.

Los valores de P.M._y calculados para estas fracciones, se hallan resumidos en el siguiente cuadro:

Nº de Fracción	Oleato de metilo (x)	Ésteres saturados $y = (w - x)$	P.M. _y
1	0,02	1,81	268,7
2	0,01	2,69	269,7
3 y 4	0,01	8,37	269,5
5	0,05	4,11	271,0
6	1,22	2,49	284,6
7(R)	0,41	1,92	314,9

La presencia de miristato y palmitato de metilo es indicada en las fracciones 1,2,3 y 4 por los valores de P.M._y que les corresponden; en las 5 y 6, palmitato y estearato de metilo. Finalmente en el residuo de la destilación: estearato y araquidato de metilo.

Detalle del cálculo de composición de las fracciones de la destilación de los ésteres líquidos:

Fracciones: 4, 5, 6 y 7

Teniendo en cuenta que en todas ellas los valores de P.M. Medio son idénticos (295,5) y que el mismo está comprendido entre los pesos moleculares del oleato de metilo (296,2) y del linoleato de metilo (294,2), estas fracciones se resuelven tan sólo en esos componentes aplicando en cada caso el sistema de ecuaciones que sigue:

$$\begin{aligned} x + y &= W \\ 85,7 x + 172,6 y &= W \cdot I_w \end{aligned}$$

en el cual:

85,7 Índice de Iodo del oleato de metilo
172,6 " " " " linoleato de metilo

Los resultados obtenidos figuran en la tabla N° 6.-

Fracción 3:

Por su P.M. ^{medio} (289) debe admitirse la presencia de palmitato de metilo siendo los otros componentes oleato y linoleato de metilo.

Su composición se resuelve con el sistema:

$$\begin{aligned} x + y + z &= 5,80 \\ \frac{x}{270,2} + \frac{y}{296,2} + \frac{z}{294,2} &= \frac{5,80}{289,0} \end{aligned}$$

$$85,7 x + 172,6 z = 5,80 \times 92,6$$

en el cual:

x palmitato de metilo; y oleato de metilo;
z linoleato de metilo.

////

Fraciones 1 y 2:

En ellas es probable la existencia de ésteres metílicos de dos ácidos saturados y dos no saturados. Tal complejidad imposibilita la resolución; pero sin introducir un error grande (dado el poco peso de estas fracciones) se las resuelve admitiendo que las partes no saturadas están formadas por oleato y linoleato de metilo que en ellas han destilado en la misma relación que en la fracción 3.

A esta relación (17,83 % de oleato y 82,17 % de linoleato) le corresponde un Índice de Iodo 157,1 y un P.M. Medio de 294,4.-

Se calcula entonces en cada fracción la cantidad de esa mezcla haciendo uso de la ecuación:

$$157,1 \cdot x = W \cdot I$$

encontrándose así 0,31 y 0,65 gr. en las fracciones 1 y 2 respectivamente. Estas cantidades se reparten en oleato y linoleato de metilo sobre la base de la composición centesimal encontrada en la fracción 3.

Las partes saturadas de estas fracciones se resuelven calculando primero la cantidad de ésteres saturados (y) en cada una de las fracciones (W - x) donde x cantidad de mezcla de oleato-linoleato de metilo.

Finalmente se calcula el peso molecular medio de estos ésteres saturados (P.M._y) aprovechando la expresión:

$$\frac{W}{P.M._y} = \frac{x}{294,4} + \frac{y}{P.M._y}$$

El siguiente cuadro ilustra sobre estas fracciones:

////

Nº de fracción	Mezcla oleato-linol. (x)	Esteres saturados (w-x) y	P.M. _y
1	0,31	0,66	246,1
2	0,65	1,61	262,3

Como se ve en ambas fracciones debe calcularse miristato y palmitato de metilo lo cual se hizo resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} z + p = y \\ \frac{z}{PM_z} = \frac{p}{PM_p} = \frac{y}{PM_y} \end{array} \right.$$

Fracción 7 (Residuo):

El peso molecular medio determinado para el residuo es de 313,4; este valor es elevado por cuanto la cantidad de materia insaponificable que no fué separada al comienzo del análisis se acumula en esta fracción. Sobre el líquido proveniente de la determinación del índice de saponificación del residuo (conteniendo 2,1186 gr. del mismo) se determina insaponificable por extracción con eter etílico aislándose 0,1189 gr.

Teniendo en cuenta este valor, se corrige al P.M. medio anteriormente hallado (313,4) que se transforma en 295,8.- Este valor indica solamente la presencia de ácidos en C₁₈ que no pueden ser sino no saturados dado que el índice de iodo de la fracción es 88,4 (intermedio entre los índices de iodo del oleato y linoleato de metilo).

La fracción se resuelve, entonces, en oleato y

////

linoleato de metilo aplicando las ecuaciones:

$$\begin{cases} x + y = W \\ 85,7 x + 172,6 y = W \cdot I_W \end{cases}$$

donde W = peso de la fracción (4,06 gr.) menos el insaponificable que le corresponde (0,24 gr.).

SOBRE LOS VALORES DE LA RECONSTRUCCION

La composición encontrada después del análisis debe ser juzgada a través de los valores de reconstrucción. Por tales, se entiende el cálculo de los índices de iodo y saponificación de los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" y del aceite, valores estos que deben resultar concordantes con los de los mismos índices obtenidos por determinaciones directas.

El siguiente cuadro resume el resultado de estos cálculos:

	Ind. de Iodo		Ind. de Saponif.		P.M. Medio	
	Determ.	Calcul.	Determ.	Calcul.	Determ.	Calcul.
Acid. sólidos	7,2	6,7	211,1	213,6	265,2	262,1
Acid. líquidos	103,0	102,9	200,9	201,2	278,6	279,0
Ester. sólidos	7,1	6,4	202,8	202,4	276,1	276,6
Ester. líquidos	96,5 x	96,9	190,9	190,7	293,0	293,6
Aceite	85,0	83,5	191,4	194,4	-	-

TABLA N° 8

Dichos valores se consideran satisfactorios y las diferencias observadas, dentro de los límites aceptables para este tipo de determinaciones.-

PORTE EXPERIMENTAL

1°- Determinación de constantes - Fueron determinadas, empleando las técnicas señaladas en la Tabla I, donde también figuran los resultados obtenidos.

2°- Saponificación - Siguiendo la técnica de Hilditch (8) se saponificaron 207,9 gr. de aceite con 120 gr. de K_2OH y 1 litro de alcohol etílico de 96°, operando por calentamiento a reflujo a baño maría durante 6 horas.

3°- Separación del insaponificable - Con este fin, y teniendo en cuenta que la extracción en ampollas, es lenta e incompleta, se operó con un extractor continuo cuyas características figuran en (17). A la solución alcohólica de jabones obtenida en la saponificación, se agregó 1,5 litros de alcohol y 1 litro de agua, procediendo luego a la extracción con éter de petróleo, durante 30 horas.

La solución etérea fue concentrada a B. M., recuperando parte del disolvente y luego transferida a una ampolla de decantación, donde fue agitada con solución de K_2OH al 12 % por dos veces consecutivas. La capa acuosa fue añadida a la solución jabonosa inicial y la etérea lavada repetidamente con agua hasta reacción negativa a la fenolftaleína. Luego, se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y recuperó el solvente a B.M. Se secó en estufa de vacío a 100° C y pesó.

Se obtuvo 2,342 gr. de insaponificable, que corresponde a 1,12 % de aceite.-

4°- Separación de los ácidos totales - La solución hidro-alcohólica de jabones, libre de insaponificables, se pasó a un balón de 5 litros, donde fue concentrada a más o menos 2 litros por calentamiento a B.M., en corriente de nitrógeno. Esta operación tie-

no además por objeto, eliminar totalmente el éter de petróleo, cuyas fracciones más pesadas molestan luego por ser difíciles de eliminar de los ácidos totales.

La solución obtenida fué tratada despaciosamente con una solución fría de 70 ml. de $80\frac{1}{4}K_2$ ($d = 1,82$) en 70 ml. de agua, después de lo cual se agitó energicamente. Los ácidos liberados fueron extraídos mediante 4 extracciones con éter etílico, empleando 300 ml. por vez. Los extractes se unieron, lavaron repetidamente por agitación con agua, secaron con sulfato de sodio anhidro, filtraron, recuperó el éter por destilación al baño-maría, en corriente de $\frac{1}{2}$ secó en estufa de vacío a $100^\circ C$. Se obtuvieron 198,8 gr. de ácidos totales, lo que representa el 95,62 % de aceite. Sobre los mismos se determinaron las siguientes constantes -

Indice de Iodo..... 89,1

Indice de saponificación 202,0

Peso molecular medio277,2

5°- Separación de los ácidos totales en "sólidos" y "líquidos".- 150,4 gr. de ácidos totales se disolvieron en 750 ml. de alcohol de 96° . Por otra parte se disolvió 105 gr. de acetato neutro de plomo en 750 ml de alcohol de 96° y 35 ml de ácido acético glacial. Ambas soluciones hirvientes, fueron mezcladas, agitando y dejando por 12 horas a $15-20^\circ C$. El precipitado formado fué separado por filtración y recristalizado en 1.500 ml de etanol de 96° conteniendo 10 ml. de ácido acético glacial. Después de 12 horas el precipitado formado por jabones de plomo de los ácidos "sólidos", fué aislado por filtración y lavado con pequeñas porciones de alcohol. El filtrado y los líquidos de lavado se añadieron al primer filtrado, obteniéndose así una solución alcohólica de las sales de

////

plomo de los ácidos "líquidos".

El precipitado fué tratado en un vaso de precipitación, con un exceso de ácido clorhídrico diluido (1:1) y calentado a B.M. hasta separación de los ácidos en una capa sobrenadante limpia. Se dejó enfriar, se separó la capa de ácidos solidificada y se disolvió en 200 ml. de éter etílico en un segundo vaso de donde la solución se pasó cuantitativamente a una ampolla de decantación de 1 litro. La solución clorhídrica se pasó a otra ampolla de 500 ml. donde fué extraída 4 veces con 100 ml. de éter etílico por vez, el cual se empleó antes para lavar también el vaso de precipitados, precipitado de cloruro de plomo, varilla, etc. que estuvieron en contacto con los jabones. Los extractos etéreos reunidos en la ampolla de 1 litro, se lavaron repetidamente con agua hasta reacción neutra al tornasol, secan con sulfato de sodio anhidro, filtró, recuperó el éter por destilación a baño maría y finalmente secó en estufa de vacío a 100°C, hasta constancia de peso; se obtuvieron 26,90 gr. de ácidos "sólidos".-

La solución alcohólica que contiene las sales de plomo de los "ácidos líquidos", fué concentrada a B.M. y en corriente de nitrógeno hasta reducir su volumen a unos 300 ml., se diluyó con agua, añadió 100 ml. de ácido clorhídrico diluido (1:1) y extrajo los ácidos con 3 extracciones de éter etílico, empleando 200 ml por vez. Los extractos etéreos reunidos fueron repetidamente lavados con agua para eliminar alcohol y ácido clorhídrico (reacción neutra al tornasol de los lavados acuosos), se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró, recuperó el éter a B.M. en corriente de nitrógeno y secó a 100°C en estufa de vacío, hasta constancia de peso. Se obtuvieron 123,5 gr. de ácidos "líquidos".

El siguiente cuadro, resume las constantes obtenidas para los ácidos "sólidos" y "líquidos".

TABLA 8

ÁCIDOS	% de aceite	% de ácidos totales	Indic. de Iodo	Ind. de saponif.	P.M. medio
"Sólidos"	17,10	17,89	7,2	211,1	265,2
"Líquidos"	78,50	82,11	103,0	200,9	278,6

6°- Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos". Por separado se procedió a esterificar los ácidos "sólidos" y "líquidos" por calentamiento a reflujo a baño maría durante 5 horas, con 4 veces su peso de alcohol metílico puro y 2% de ácido sulfúrico concentrado con respecto al metanol empleado y operando en corriente de nitrógeno en el caso de los "líquidos". Gran parte del metanol, que luego fué recuperado por destilación a baño-maría, y las soluciones de ésteres remanentes, fueron diluidas con igual volumen de agua, extrayendo luego con éter etílico por tres veces con 100 ml. por vez.

Los extractos, se lavaron con agua y luego con pequeñas porciones de solución de CO_2K_2 al 0,5 % para eliminar los ácidos no esterificados. Finalmente se lavó con agua, seccó con sulfato de sodio anhidro, filtró, recuperó el éter a baño-maría en corriente de nitrógeno (líquidos) y seccó en estufa de vacío a 100° C hasta constancia de peso. El siguiente cuadro resume los rendimientos de esterificación y las constantes obtenidas para los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

TABLA N° 9

ACIDOS	Acidos esterif. (gr)	Esteros obtenid. (gr)	Rendim. esterifio.	Ind. de Iodo	Indi- de de sapon.	P.M. medio
"Sólidos"	25,09	25,63	97,2	7,1	202,8	276,1
"Líquidos"	61,15	62,50	99,0	96,5	190,9	293,0

7.- Destilación de los ésteres metílicos "sólidos y "líquidos" - Se empleó la columna de Longenecker (11), Whitmore y Iax (12), con relleno de helicoides de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro (single turn glass helices). Ambas destilaciones se efectuaron manteniendo el vacío entre 1 y 3 mm de Hg y los resultados y marcha de las mismas, figuran detallados en las tablas 5 - 6.-

8.- Determinación de Pesos Moleculares Medios. - Los pesos moleculares medios de ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" como también de las fracciones de destilación de los ésteres metílicos, fueron calculados a partir de los respectivos índices de saponificación, aplicando la fórmula:

$$P.M.M. = \frac{56,1 \times 1000}{I.S.}$$

Para la determinación de los índices de saponificación se operó por saponificación de 1 a 2,5 gr. de producto con 25 ml. de solución de K.OH al 40 por mil en alcohol de 96°, libre de aldehidos, operando a refluxo a baño maría en un Erlenmeyer de 250 ml. de capacidad, unido mediante esmerilado a un tubo refrigerante de 1 metro de largo provisto de un tubo de cal sodada en su extremo libre. La saponificación se prolongó en estas condiciones por 1 hora, después de lo cual se lavó el tubo y el esmeril con 10 ml. de etanol

neutro y tituló con solución 0,5 N de HCl en presencia de fenolftaleína como indicador.

Paralelamente se hicieron 2 ensayos en blanco y las determinaciones por duplicado salvo en aquellos casos en que la escasez de material así lo exigía.

9.- Índice de Iodo del insaponificable: Fue determinado siguiendo exactamente la técnica establecida por Rosovsky (18) y por el método de Rosemund Kuhnern (19) que emplea sulfato de bromopiridina como agente halogenante.

10.- Determinación del insaponificable en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos"- Se efectuó sobre el líquido resultante de la determinación del peso molecular medio de este residuo. El mismo fue transferido a una ampolla de decantación de 500 ml en forma cuantitativa, por lavado con 40 ml de alcohol etílico. Se diluyó con 70 ml de agua y alcalinizó con 5 ml de solución acuosa de Na.OH al 50 %. Luego se extrajo por 4 veces con 50 ml. de éter etílico por vez. Los extractos etéreos reunidos fueron lavados repetidamente con agua, se filtraron, recuperó el éter por destilación a B.M. y secó a 100° C en estufa de vacío, hasta constancia de peso. Se obtuvo 0,1189 gr. de insaponificable, correspondientes a 2,1186 gr. de residuo. Esta determinación tiene, como ya ha sido explicado, importancia para obtener el peso molecular medio de los ésteres metílicos que forman el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos".-

-CONCLUSIONES-

1.- Prosiguiendo con el estudio sobre composición química de aceites de oliva argentinos, se ha efectuado el que corresponde a un aceite obtenido por presión en frío de los frutos maduros con carozo, de la variedad "Leopino" cosechados en la Provincia de La Rioja y elaborado en el Vivero Olivícola Nacional de esa provincia.

2.- Se han determinado las principales constantes físicas y químicas del aceite, comprobándose que el peso específico a 15°C / 15°C de 0,9148 es bajo con respecto a lo establecido por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires, pese concordante con los correspondientes a otros aceites de oliva nacionales ya estudiados. Se comprobó también que el aceite da reacción de Bellier positiva (aceites de semillas), hecho ya verificado con aceites de oliva puros, procedentes de otras zonas del país.

3.- Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se calculó la composición química del aceite, que resultó ser la siguiente, expresada en ácidos % de ácidos totales:

Ácido mirístico (C ₁₄)	1,72
" palmítico (C ₁₆)	19,77
" esteárico (C ₁₈)	1,56
" araquídico (C ₂₀)	0,94
" oleico	56,90
" linoléico	19,11

correspondiendo por lo tanto considerar como componentes ácidos mayores a los ácidos palmítico, oleico y linoléico.

4.- Comparando esta composición con la encontrada por Orianta para un aceite de oliva de Corrientes, se observa la ausencia de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono. Asimismo se nota la ausencia de ácido láurico (C_{12}) encontrado también por Schiariti para un aceite mendocino y por Rooney para un producto elaborado con frutos de la Provincia de Jujuy. El aceite analizado es entre los nacionales ya estudiados, el que registra mayor contenido en ácido palmítico (C_{16}).-

5.- En relación a productos de origen extranjero, cabe señalar la notable disminución del contenido en ácido oleico, tanto más destacable por el hecho de ser muy constante para todos los productos nacionales ya estudiados (53,5 a 58,2%). Los productos europeos y americanos contienen ácido oleico en cantidades superiores al 70,0 %.

Se observa además un aumento apreciable en el contenido de ácido linoléico, por cuya razón no existen diferencias notables entre los índices de iodo de aceite de oliva nacionales y extranjeros. Por otra parte, los ácidos palmítico, mirístico y araquídico, están contenidos en mayor proporción.

- BIBLIOGRAFIA -

- (1) - ORIATA.- Tesis. F. de C. E. P. y N. "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1944) .-
- (2) - SCHIARITI.- Tesis. F. de C. E. P. y N. "Composición química de aceites de oliva argentinos" (1945)
- (3) - ROOBY.- Comunicación privada
- (4) - JAMIESON-BAUGHMAN.- Oil and Fat Ind. 2-40-(1925)
- (5) - JAMIESON-BAUGHMAN.- Oil and Fat Ind. 4- 63 y 426- (1927)
- (6) - HILDITCH-THOMPSON.- J. of the Soc. Chem.Ind. 56-434 T-(1937)
- (7) - REGLAMENTO BROMATOLOGICO DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES.-
3ª Edición (1944), pág. 26.-
- (8) - HILDITCH.- The Chemical Constitution of Natural Fats; Londres (1941), pág. 367 y siguientes.
- (9) - TWITCHELL.- J. Ind. Eng. Chem. 13-806- (1921).-
- (10) - HILDITCH.- Obra citada en (8) - pág. 371.
- (11) - LOEBENECKER.- J. Soc. Chem. Ind. 56 -199 T- (1937)
- (12) - WHITMORE Y LUX.- J. Amer. Chem. Soc. 54 - 3453-(1932).
- (13) - MORTON - Laboratory Technique in Organic Chemistry - International Chemical Series (1938), pág. 80-81
- (14) - COMASTRI.- Tesis. F. de C. E. P. y N. "Composición química del aceite de semilla de uva argentina" (1942)
- (15) - Mc CABE Y THIELE.- Ind. Eng. Chem. 17 - 605 - (1925).
- (16) - C. C. WARD.- Technical paper 600 U.S.Dept. of the Interior. Washington (1939)- Review of the literature on the construction, testing and operation of laboratory fractionating columns.

- (17) - HILDITCH .- Obra citada en (8) , pág. 369.
- (18) - ROZOVSKY.- Tesis. F. de C. E. F. y N. "Sobre el índice de iodo de los insaponificables de aceites vegetales" (1914).
- (19) - ROSEBAUM- KUNZEMAN - Z. Natur. u. Chem. 16-154- (1923)

L. Paladino