

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos

Sternberg, Alfredo

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:

Sternberg, Alfredo. (1946). Composición química de aceites de oliva argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0452_Sternberg.pdf

Cita tipo Chicago:

Sternberg, Alfredo. "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0452_Sternberg.pdf

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

"COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE OLIVA
ARGENTINOS"

Tesis: 452

T E S I S
Presentada por Alfredo Sternberg
para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA.

-----0-----

- 1946 -

AGRADECIMIENTO

Ante todo quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor Pedro Cattaneo, bajo cuya dirección se realizó el presente trabajo, y que en todo momento me alentó y aconsejó con sus sanas palabras.

Hago extensivo mi agradecimiento al Doctor Abel Sánchez Díaz, Director de la Oficina Química Municipal de la Capital, por haber permitido la realización del trabajo en los laboratorios de esa dependencia; a la Doctora Germaine Karman, que supo colaborar eficazmente en varias etapas del mismo; al Ingeniero Agrónomo Dante Mársico, de la Sección Olivicultura del Ministerio de Agricultura de la Nación, por haber facilitado la obtención de los frutos; y al Señor Hércules Brero, por haber ejecutado la extracción del aceite en los "Molinos Río de la Plata", (San Lorenzo, Prov. de Santa Fe).

-----0-----

Alfredo Stenberg
A

INTRODUCCION

Este trabajo es una nueva contribución al estudio de la composición química de aceites de oliva argentinos. Anteriormente Schiariti (1), Rooney (2), Paladini (3), Grianta (4), Brero (5) y Schmidt (6), han estudiado la composición de productos procedentes de las regiones de Mendoza, Jujuy, La Rioja, Corrientes, Patagones y Corrientes respectivamente.

El presente trabajo se refiere al estudio de la composición química de un aceite de oliva obtenido por extracción con solventes (nafta de 60 - 80 °C de temperatura de ebullición), sobre frutos maduros, con carozo, procedentes de olivares de la provincia de Córdoba.

El aceite se considera como un aceite crudo, que no fué sometido a ningún proceso de purificación, para evitar cambios de composición en ácidos grasos.

TABLA I - CONSTANTES FISICO-QUIMICAS

Peso específico a 15°/20° C	0,9125
Peso específico a 20°/20° C	0,9075
Índice de refracción a 25° C	1,4650
Índice de refracción a 20° C	1,4670
Índice de Iodo (Hanus)	85,8
Índice de Saponificación (A.O.A.C.)	199,3
Índice De Reichert-Meißl (A.O.A.C.)	0,7
Índice de Polenske (A.O.A.C.)	1,0
Índice de Acetilo (A.O.A.C.)	21,1
Insaponificable % aceite	0,99
Acidez (en oleico) % de aceite	12,6
Índice de peróxidos (en milimoles de O ₂ por kilogramo de aceite) (Riemenschneider(21))	4,6
Ácidos grasos totales % de aceite	94,9
Ácidos grasos "sólidos" % de aceite (Twitchell)	15,61
Ácidos grasos "líquidos" % de aceite (Twitchell)	79,29
Índice de Iodo de ácidos "sólidos"	7,2
Índice de Iodo de ácidos "líquidos"	104,0
Índice de Iodo de ácidos totales	89,3
Índice de saponificación de ácidos "sólidos"	212,8
Índice de saponificación de ácidos "líquidos"	198,6
Índice de saponificación de ácidos totales	201,0
Peso molecular medio de ácidos "sólidos"	263,6
Peso molecular medio de ácidos "líquidos"	282,5
Peso molecular medio de ácidos totales	279,4
Índice de Iodo del Insaponificable (Rosenmund-Kuhnenn)	127,4
Reacción de Bellier (aceite de semilla)	deb. positiva

El aceite objeto del análisis tiene como se puede ver en la Tabla I, una acidez de 12,6 % (en oleico). Este dato es elevado; sin embargo a los efectos de este estudio no es ningún inconveniente, pues se ha demostrado que no han ocurrido fenómenos de oxidación. (Ver valor del Índice de peróxidos, Tabla I).

El valor alto de la acidez se interpreta como consecuencia de acción enzimática, dado el tiempo transcurrido entre la cosecha de los frutos y la extracción del aceite.

El estudio posterior de composición no reveló la existencia de hidroxiaácidos y el valor elevado del Índice de Acetilo se debe exclusivamente a la presencia de mono- y diglicéridos, como consecuencia de la acidez alta y a la influencia que los ácidos libres tienen sobre el valor de este Índice.

TABLA II

Aceites extranjeros

Procedencia	California	Italia (Bit.)	España (Borjas)	Túnez	Grecia Creta	Grecia (Corfú)	Pales-tina
Peso específico 25°/20°C	0,9119	0,9120	0,9116	0,9131	0,9158	0,9174	--
Acidez en oleico %.	1,50	1,80	1,80	1,90	1,72	1,36	--
Indice Iodo	85,1	84,4	83,7	86,0	80,7	85,3	84,0
Indice de saponificación	190,6	190,6	192,4	193,6	189,6	201,0	193,8
Insaponificable %.	1,00	1,10	0,80	0,30	--	--	1,10
Indice de refrac. a 20° C	1,4690	1,4690	1,4689	1,4700	1,4711 a 15°C	1,4715 a 15°C	--

Aceites nacionales

Procedencia	Mendoza	Jujuy	La Rioja	Corr-(a)	Corr.(b)	COR-DOBA	Patagones
Peso específico 25°/20°C	0,9073	0,9084	0,9081	0,9127	0,9080	<u>0,9075 a 19°C</u>	0,9071
Acidez en oleico %.	0,75	3,76	2,32	4,80	1,16	<u>12,6</u>	0,22
Indice Iodo	86,7	82,5	85,9	85,6	83,3	<u>85,8</u>	81,6
Indice de saponificación.	193,2	193,5	191,4	192,3	191,4	<u>189,3</u>	190,3
Insaponificable %.	0,90	0,82	1,12	0,92	1,30	<u>0,99</u>	0,93
Indice de refrac. a 20° C	1,4685	1,4678	1,4684	1,4692	1,4672	<u>1,4670</u>	1,4675

TABLA II

En la tabla II se pueden comparar las características físicoquímicas del aceite estudiado, con las de los aceites analizados por Schmidt, Grianta, Schiariti, Rooney, Paladini y Brero, y también con las de los aceites extranjeros tomados de los trabajos de Jamieson (7) (8), Hilditch y Thompson(9) y Calogereas (10).

Se deduce que el peso específico de nuestro aceite es bajo comparado con el de los aceites extranjeros, pero concuerda con el peso específico de los aceites de Jujuy, Mendoza, La Rioja, Corrientes (b) y Patagones.

Además el peso específico a 15 °C: 0,9125, está fuera de los límites que establece el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires (11), que son 0,916 - 0,918 a la misma temperatura. También es positiva la reacción de Bellier, como en los otros aceites argentinos ya estudiados.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

Para dicha determinación se ha seguido en líneas generales la técnica citada en la obra de Hilditch: "The chemical constitution of natural fats", páginas 366 a 404, (12) y cuyos detalles se darán más adelante en la PARTE EXPERIMENTAL.

Se saponificaron alrededor de 200 g de aceite; de la solución de jabones se extrajo el insaponificable con éter de petróleo en un extractor continuo. Luego se extrajo el total de los ácidos grasos con éter etílico, y siguiendo el procedimiento de Twitchell (13), modificado por Hilditch (loc.cit.), se obtuvieron las sales de plomo de dichos ácidos, y se separaron en "sólidos" y "líquidos", basándose en la solubilidad de las sales de plomo correspondientes a los ácidos "no saturados" en alcohol etílico de 96°. Se trabajó en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidaciones, pues debido a la ausencia del insaponificable no existen ya los "inhibidores naturales de la oxidación".

Luego se esterificaron los ácidos grasos con alcohol metílico, empleando ácido sulfúrico como catalizador. Los ésteres obtenidos se fraccionaron por destilación a presión reducida (1 - 3 mm de Hg), en la columna H. F. T. P. de Longenecker (14) y Whitmore y Lux (15), rellena con hélices de vidrio de una vuelta (single turn glass helices), de 4 mm de diámetro.

Se obtuvieron así fracciones en orden creciente de las temperaturas de ebullición. Se determinó: el peso de cada una de ellas, su Índice de Iodo y su Índice de Saponificación (y de aquí el peso molecular medio). Con estos datos se calculó la composición de cada fracción, y luego la composición de los ésteres "sólidos" y "líquidos". Conociendo esta última se pudo calcular la composición en ácidos grasos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", y finalmente el porcentaje de ácidos grasos en aceite, sabiendo su composición en ácidos "sólidos" y "líquidos".

TABLA III

		Acidos % aceite	Ac.% Ac. totales	Ac.% Ac. "sólidos"	Ac. % Ac. "líquidos"
Saturados	C ₁₂ Láurico	0,18	0,19	•	0,23
	C ₁₄ Mirístico	2,00	2,11	1,27	2,27
	C ₁₆ Palmítico	14,34	15,11	78,34	2,66
	C ₁₈ Esteárico	0,71	0,75	4,54	--
	C ₂₀ Araquídico	1,24	1,50	7,96	--
No sat.	C ₁₈ Oleico	58,97	63,09	7,89	73,96
	C ₁₈ Linoleico	15,62	16,46	--	19,70
	C ₂₀ Eicosenoico	0,94	0,99	--	1,18

En esta tabla N° III figuran los porcentajes de ácidos grasos en: aceite, ácidos totales, ácidos "sólidos" y ácidos "líquidos".

-----0-----

TABLA IV

La tabla N° IV sirve para comparar la composición en ácidos grasos de los productos extranjeros y nacionales, estudiados ambos por procedimientos de destilación de ésteres metílicos, excepto los dos citados de Grecia, ya que la bibliografía correspondiente cita únicamente el método empleado para la separación de ácidos "sólidos" y "líquidos" (método de Varrentrapp, que no es otro que el primitivo con sales de plomo, que se fué perfeccionando hasta llegar al de Twitchell, que emplea alcohol etílico y no éter etílico, como aquél).

- 9 -

TABLA IV

Procedencia	Láurico (C ₁₂)	Mirístico (C ₁₄)	Palmítico (C ₁₆)	Estéarico (C ₁₈)	Araquídico (C ₂₀)	Oleico (C ₁₈)	Linoleico (C ₁₈)	Eicosenoico (C ₂₀)
Corrientes a	0,49	1,52	13,21	1,71	1,11	53,54	11,71	16,69
Corrientes b	--	1,67	16,19	1,63	0,65	62,27	14,19	3,40
La Rioja	--	1,72	19,77	1,56	0,94	56,90	19,11	--
Mendoza	0,96	2,43	18,52	0,83	1,18	55,58	20,45	--
Jujuy	0,33	2,89	15,91	1,83	0,64	58,28	17,03	3,09
Patagones	0,60	1,26	8,70	1,97	0,47	77,02	7,18	1,90
<u>CORDOBA</u>	<u>0,19</u>	<u>2,11</u>	<u>15,11</u>	<u>0,75</u>	<u>1,30</u>	<u>63,09</u>	<u>16,46</u>	<u>0,99</u>
It.(Córcega)	--	--	9,4	2,0	0,1	84,5	4,0	--
It.(Toscana)	--	1,1	9,7	1,0	0,9	79,8	7,5	--
Túnez	--	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	--
California	--	--	7,0	2,3	0,2	85,8	4,7	--
Grecia(Creta)	←-----No determinado-----→					76,5	5,7	n.d.
Grecia(Corfú)	←-----No determinado-----→					65,9	13,9	n.d.

En el aceite de Córdoba estudiado, análogamente a los de Corrientes (a), Mendoza, Jujuy, y Patagones, aparece ácido láurico, aunque no fué determinado directamente sino por cálculo. (Ver cálculo de la fracción N°1 "líquida".)

Como en los aceites de Jujuy y Corrientes, se nota la presencia de ácido eicosenoico, aunque en cantidad

mucho menor. Este ácido tampoco ha sido caracterizado, y se expresan en él, los componentes no saturados de más de 18 átomos de carbono. Sin embargo, un indicio que su presencia sea real, lo constituye el hecho de que se verifiquen las ecuaciones que se plantean para la resolución de la fracción en que aparece.

El contenido en ácido oleico es siempre muy inferior al registrado en los aceites extranjeros, aunque en nuestro caso es el mayor de los nacionales hasta ahora estudiados, exceptuando el de Patagones, que se acerca a los extranjeros. En el aceite de Corfú, sin embargo, el contenido en oleico es menor, y Calogereas (10) lo explica diciendo que esas olivas se cosechan después de haber caído al suelo y no directamente del árbol, en razón de que éstos son muy altos, con lo cual indicaría que durante la sobremaduración disminuye el contenido en ácido oleico.

En cuanto al ácido linoleico, se mantiene el aumento observado en los aceites nacionales respecto de los extranjeros, (con la misma excepción del de Corfú, por las razones arriba anotadas). Esto explica que el índice de iodo se mantenga más o menos constante en los aceites de las dos procedencias, a pesar de disminuir el ácido oleico. También son mayores los contenidos en ácidos palmítico, mirístico y araquídico.

Frac- ción No.	Peso frac- ción	Temperaturas °C			I I	I S	P M M	Est. Saturados				Oleato de G. metilo
		Beno	Medio	Cabeza				C14	C16	C18	C20	
1	1,55	215-218	167-175	110-138	1,6	209,4	267,9	0,15	1,37	--	--	0,03
2	2,09	218-220	175-183	138-141	0,6	207,6	270,2	0,03	2,04	--	--	0,02
3	3,12	220-220	183-186	141-141	0,4	208,0	259,7	0,08	3,03	--	--	0,01
4	2,62	220-224	186-186	141-143	0,3	207,1	270,9	--	2,57	0,04	--	0,01
5	3,02	224-230	186-192	143-143	0,6	207,5	270,4	0,01	2,99	--	--	0,02
6	2,47	230-238	192-200	143-143	1,0	206,8	271,3	--	2,38	0,06	--	0,03
7	3,45	238-251	200-250	143-151	19,7	200,1	280,4	--	2,09	0,57	--	0,79
R	2,68				23,8	178,3	314,6	--	--	0,28	1,650	74
Tot.:21,00												
Esteres % Esteres "Sólidos"								0,27	16,47	0,95	1,661	65
Acidos % Acidos "Sólidos"								1,29	78,43	4,52	7,907	86
Acidos % Aceite								1,27	78,34	4,54	7,957	89
								0,20	12,23	0,71	1,241	25

TABLE V - DISTILLATION OF THE ESTERS FRACTIONS "SOLIDS"

Frac ción No.	Peso frac ción	Temperaturas °C		I I	I S	P M L	Esteres. sat.				Esteres no sat.				
		Baño	Medio				Caabeza	C12	C14	C16	C18	C20	C18	C18	C20
1	1,15	210-215	180-180	100-132	48,1	218,5	256,8	0,21	0,43	--	--	0,38	0,13	--	--
2	1,79	215-220	180-189	132-139	39,0	210,0	257,1	--	0,66	0,50	--	0,47	0,16	--	--
3	2,34	220-222	189-190	139-142	31,9	207,3	270,6	--	0,50	1,15	--	0,51	0,18	--	--
4	3,50	222-225	190-200	142-157	79,7	197,3	284,4	--	0,44	0,47	--	1,93	0,66	--	--
5	5,94	225-226	200-203	157-158	104,3	190,1	295,1	--	--	0,19	--	4,29	1,46	--	--
6	8,06	226-232	203-205	158-160	104,8	189,7	295,8	--	--	0,06	--	6,13	1,84	--	--
7	12,05	232-232	205-212	150-159	104,6	188,9	297,0	--	--	--	--	9,42	2,63	--	--
8	15,26	232-232	212-213	159-160	104,4	188,9	297,0	--	--	--	--	10,40	2,86	--	--
9	13,50	232-232	213-215	160-160	104,1	189,4	295,2	--	--	--	--	10,62	2,88	--	--
10	13,01	232-233	213-213	160-160	103,2	189,0	295,9	--	--	--	--	10,38	2,63	--	--
11	8,20	233-245	213-245	160-161	101,7	188,9	297,0	--	--	--	--	5,66	1,52	--	0,02
R	6,27				92,3	178,4	314,5	--	--	--	--	4,42	0,54	1,04	0,29
Tot.: 89,04								0,21	2,03	2,37	65,51	17,41	1,04	0,29	
Esteres % Esteres "Líquidos"								0,24	2,29	2,67	73,92	19,71	1,17		
Acidos % Acidos "Líquidos"								0,23	2,27	2,66	73,96	19,70	1,18		
Acidos % Aceite								0,18	1,80	2,11	58,64	15,62	0,94		

TABLA VI - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS".
P m m corregido por ins ponificable: x = 296,1 ; xx = 300,8

DETALLE DEL CALCULO DE LAS FRACCIONES DE LA DESTI-
LACION DE ESTERES METILICOS "SOLIDOS".

Se calcula primeramente la cantidad de oleato de metilo presente en la fracción, haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$85,7 \times X = II_w \times W$$

siendo: II_w el Índice de Iodo de la fracción,
 W el peso de la fracción,
 X el valor que se quiere hallar, y
85,7 el Índice de Iodo del oleato de metilo.

Una vez obtenido el peso del oleato de metilo, se calcula el peso de los ésteres metílicos saturados de la fracción, restándolo del peso total de la misma.

Luego se calcula el peso molecular medio de éstos ésteres metílicos saturados. Para ello se comienza por calcular su Índice de Saponificación, de la siguiente manera:

$$W \times IS_w = X \times 189,2 + Y \times IS_y$$

donde: W es el peso de la fracción,
 IS_w el Índice de Saponificación de la misma,
 X la cantidad de oleato de metilo en la fracción,
189,2 el Índice de Saponificación del mismo,
 Y la cantidad de ésteres metílicos saturados ($Y=W - X$),
 IS_y el Índice de Saponificación de los mismos.

Una vez calculado el índice de Saponificación se pasa al Peso molecular medio, así:

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

En posesión de estos datos, se puede emprender el cálculo de los componentes saturados de las fracciones de la siguiente manera:

Se plantea un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que son los dos componentes saturados.

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

donde: PM_Y es el peso molecular medio de la parte saturada, calculado, PM_z y PM_p los pesos moleculares de ésteres metílicos saturados entre los cuales se halle PM_Y .

En el siguiente cuadro están los pesos moleculares medios hallados para los ésteres metílicos saturados de las diferentes fracciones:

N° de la fracción	Oleato de metilo	Esteres saturados	I.S. est. saturados	P M M est. saturados
1	0,03	1,52	209,8	267,4
2	0,02	2,07	207,8	270,0
3	0,01	3,11	208,1	269,6
4	0,01	2,61	207,2	270,8
5	0,02	3,00	207,6	270,3
6	0,03	2,44	207,0	271,0
7	0,79	2,66	203,3	275,9
R	0,74	1,94	174,2	322,1

De acuerdo a lo dicho más arriba los ésteres saturados se reparten de la siguiente manera:

Fracciones: 1, 2, 3 y 5 entre miristato y palmitato de metilo
 Fracciones: 4, 6 y 7 entre palmitato y estearato de metilo
 Fracción Residuo entre estearato y araquidato de met.

DETALLE DEL CALCULO DE LA COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION DE LOS ESTERES "LIQUIDOS"

Fracción 1

En ella 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 la fracción), se la soluciona admitiendo que la parte no saturada está formada por oleato y linoleato de metilo que en ella ha destilado en la misma relación que en la primera fracción en que se han podido calcular directamente. En nuestro caso la fracción número 5. (Oleato de metilo: 74,57 % y linoleato de metilo: 25,43 %).

A esta relación le corresponde un Índice de Iodo de 107,8 y un Peso molecular medio de 295,9.

Se calcula entonces la cantidad de esta mezcla presente en la fracción, empleando la fórmula:

$$107,8 \times X = W \times II_w$$

donde: 107,8 es el Índice de Iodo de la mezcla oleato-linoleato,
X el peso de esta mezcla,
W el peso de la fracción, y
II_w el Índice de Iodo de la fracción.

Una vez hallado X, se reparte de acuerdo a la proporción arriba indicada entre oleato y linoleato de metilo.

La parte saturada de esta fracción se encuentra, calculando primero la cantidad de ésteres saturados (Y), lo que es igual al peso de la fracción (W) menos la cantidad de oleato-linoleato de metilo calculada anteriormente (X).

Finalmente se calcula el peso molecular medio de los ésteres metílicos saturados (PM_y), aprovechando la expresión:

$$\frac{W}{PM_W} = \frac{X}{295,9} + \frac{Y}{PM_Y}$$

Una vez calculado PM_Y , se reparte la cantidad de ésteres saturados (Y) entre los dos ésteres entre los cuales se halle comprendido PM_Y , aplicando sistemas de ecuaciones del tipo:

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

exactamente igual como se hizo en las fracciones "sólidas".

Fracciones 2, 3 y 4.

Se calcularon de la misma manera que la Fracción 1.

En el siguiente cuadro figuran los valores encontrados para el cálculo de las primeras cuatro fracciones:

N° fracc.	Mezcla oleato linoleato	Esteres saturados	PM_y	Se reparte entre
1	0,51	0,64	232,3	Laurato y miristato
2	0,63	1,16	253,7	Miristato y palmitato
3	0,69	1,65	261,2	Miristato y palmitato
4	2,59	0,91	256,1	Miristato y palmitato

Fracciones 5 y 6.

Teniendo en cuenta el Índice de Iodo de las mismas, que es intermedio entre los correspondientes al oleato y linoleato de metilo y que el peso molecular medio es inferior al que corresponde al linoleato de metilo (294,4), se resuelve la

composición de esta fracción admitiendo la presencia de palmitato de metilo, y aplicando sistemas de ecuaciones del tipo:

$$\begin{cases} x + y + z = w \\ 207,5 x + 189,2 y + 190,5 z = w \cdot IS_w \\ 85,7 y + 172,5 z = w \cdot II_w \end{cases}$$

donde: x es la cantidad de palmitato de metilo,
 y es la cantidad de oleato de metilo,
 z la cantidad de linoleato de metilo,
 w el peso de la fracción,

$\left. \begin{matrix} 207,5 \\ 189,2 \\ 190,5 \\ IS_w \end{matrix} \right\}$ los respectivos Indices de Saponificación, y

$\left. \begin{matrix} 85,7 \\ 172,5 \\ II_w \end{matrix} \right\}$ los respectivos Indices de Iodo.

Fracciones 7, 8, 9, 10 y 11.

Teniendo en cuenta que en todas ellas el Índice de Iodo indica la presencia de linoleato y oleato de metilo y que los pesos moleculares medios son intermedios entre los que corresponden a estos dos ésteres, las composiciones de estas fracciones se resuelven aplicando sistemas de ecuaciones del tipo:

$$\begin{cases} x + y = w \\ 85,7 x + 172,5 y = w \cdot II_w \end{cases}$$

donde: x es la cantidad de oleato de metilo,
 y la cantidad de linoleato de metilo,
 w el peso de la fracción, y

$\left. \begin{matrix} 85,7 \\ 172,5 \\ II_w \end{matrix} \right\}$ los respectivos Indices de Iodo.

Residuo de la destilación. (Fracción R).

El valor del Peso molecular medio del residuo, obtenido por determinación directa fué de 314,5, que es elevado, debido a que el residuo contiene una pequeña cantidad de insaponificable que no fué extraído al comienzo del análisis, y que por ser soluble en alcohol ha pasado junto con los ácidos "líquidos".

Para corregir ese valor, se extrae con éter etílico el insaponificable existente en el líquido proveniente de la determinación del Índice de Saponificación del residuo. De 2,1138 g de fracción se aislaron 0,0923 g de insaponificable. Teniendo en cuenta este valor se corrige el Peso molecular medio, que entonces se reduce a 300,8.

Este valor indica la presencia de ésteres metílicos de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono y si se tiene en cuenta que el valor del Índice de Iodo de la fracción (92,4), es intermedio entre los del oleato y linoleato de metilo presentes en todas las fracciones anteriores, resolvemos la composición de esta fracción en: oleato, linoleato y eicosenoato (C₂₀ monoetilénico) de metilo, aplicando el sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w - I \\ 189,2 x + 190,5 y + 172,6 z = w \cdot IS_w \text{ (correg.)} \\ 85,7 x + 172,5 y + 778,3 z = w \cdot II_w \end{array} \right.$$

donde: x es la cantidad de oleato de metilo,
 y la cantidad de linoleato de metilo,
 z la cantidad de eicosenoato de metilo,
 w el peso de la fracción,
 I la cantidad de insaponificable en la fracción,

189,2 }
 190,5 } los respectivos Indices de Saponificación, y
 172,6 }
 IS_w)

85,7)
172,5 } los respectivos Indices de Iodo.
78,3 }
II_w }

El hecho de calcular eicosenoato de metilo no significa que este éster haya sido caracterizado sino que los ésteres de ácidos no saturados con más de 18 átomos de carbono han sido calculados como tal.

TABLA DE VALORES UTILES EN EL CALCULO DE COMPOSICION DE FRACCIONES.

NOMBRE	A C I D O			ESTER METILICO			FACT. DE CONV. DE EST. A AC.
	I I	I S	P M M	I I	I S	P M M	
LAURICO	---	280,0	200,3	---	261,7	214,3	0,9345
MIRISTICO	---	245,6	228,3	---	231,4	242,4	0,9418
PALMITICO	---	218,8	256,4	---	207,4	270,4	0,9482
ESTEARICO	---	197,2	284,4	---	187,9	298,4	0,9527
ARAQUIDICO	---	179,5	312,5	---	171,8	326,5	0,9567
PALMITOLEICO	99,8	220,5	254,4	94,6	209,0	268,4	0,9478
OLEICO	89,8	198,6	282,4	85,7	189,2	296,4	0,9527
LINOLEICO	181,0	200,0	280,4	172,5	190,5	294,4	0,9522
EICOSENOICO	81,9	180,9	310,4	78,3	172,6	324,4	0,9568

SOBRE LA EXISTENCIA DE ACIDOS LAURICO Y PALMITOLEICO

Como ha sido establecido por Hilditch y Jasperson (17), los aceites vegetales contienen alrededor de 1 % de ácido hexadecenoico (palmitoleico). El éster metílico de este ácido destila entre las primeras fracciones de los ésteres metílicos "líquidos", es decir conjuntamente con los ésteres de ácidos saturados de bajo peso molecular (C_{12} a C_{16}) y probablemente con oleato y linoleato de metilo. Según el método de cálculo de estas fracciones empleado por nosotros, se admite en ellas sólo la presencia de ésteres no saturados en C_{18} y como consecuencia de ello, debe calcularse un pequeño contenido en ácido láurico (este componente no ha sido registrado en la bibliografía en aceites de oliva).

La demostración de su existencia implicaría su reconocimiento directo o indirecto, a través de la determinación del peso molecular medio de los ésteres saturados presentes en esas fracciones.

Estos pueden aislarse por oxidación con permanganato de potasio en acetona, según el método de Hilditch y Armstrong (16), que aplicado (Ver PARTE EXPERIMENTAL) a las tres primeras fracciones de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos", dió los siguientes resultados:

Constantes de las fracciones 1-2-3 "líquidas"

Frac- ción	Const. de la fracción				Parte sat.			Parte no satur.					
	Peso	I	I	I S	P	M	M	Peso	I	I	P	M	M
1	1,15	48,1	218,5	256,8	0,39	248,0		0,76	72,8		261,6		
2	1,79	39,0	210,0	267,1	0,71	251,7		1,08	64,6		278,3		
3	2,24	31,9	207,3	270,6	1,06	255,5		1,28	58,4		284,5		

De acuerdo a esta tabla los pesos moleculares me-

dios hallados para los ésteres saturados no indican la presencia de ácido láurico, pero tampoco podemos dar crédito absoluto a estos valores, ya que según puede verse los valores del índice de iodo de los ésteres metílicos "líquidos" calculados son muy bajos, e inferiores al correspondiente al oleato de metilo (85,7).

Estos hechos tienen como única explicación el admitir que durante las determinaciones han ocurrido pérdidas de ésteres saturados (probablemente por volatilización), según ya ha sido citado por Hilditch (12) pág. 400.

Por lo tanto consideramos que queda aún por resolver la presencia o ausencia de ácido láurico como componente de aceites de oliva.

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION

Si durante todo el curso del análisis no han ocurrido pérdidas ni fenómenos de oxidación; si en los procesos de esterificación de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se han observado altos rendimientos de esterificación; si durante ambas destilaciones no se han producido polimerizaciones y si en la resolución de las composiciones de las fracciones de destilación se han planteado sistemas correctos, debe existir una marcada concordancia entre los valores correspondientes a los Índices de Iodo y de Saponificación obtenidos por determinación directa y los calculados en base a las composiciones encontradas, para los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos", ácidos totales y aceite de origen.

El siguiente cuadro resume esos valores de reconstrucción:

	Indice de Iodo		Ind. de Sap.	
	Calcul.	Determ.	Calcul.	Determ.
Acidos "Sólidos"	7,1	7,2	213,4	212,8
Acidos "líquidos"	103,1	104,0	200,5	198,6
Acidos totales	87,3	89,3	202,6	201,0
Esteres "Sólidos"	6,7	6,5	202,5	202,8
Esteres "Líquidos"	98,2	98,8	190,0	190,5
Aceite	84,1	85,8	192,3	189,3

Las diferencias observadas se consideran dentro del orden aceptable para este tipo de análisis.

PARTE EXPERIMENTAL

1° - Determinación de constantes.

Se hizo según las técnicas que se especifican en la tabla N° 1. (A.O.A.C.) (18).

2° - Saponificación.

Se trabajó sobre 205,2 g de aceite, con 120 g de KOH y 1 litro de alcohol etílico de 96°, calentando 6 horas a reflujo a baño maría.

3° - Separación del Insaponificable.

La solución alcohólica de jabones proveniente de la saponificación se adicionó de 1,5 litros de alcohol y 1 litro de agua y se extrajo durante 24 horas con éter de petróleo en un extractor continuo. Este extractor se puede ver en la obra citada de Hilditch (pág. 369), y se emplea preferentemente, pues la extracción en ampollas es larga e incompleta. Se obtuvo una solución etérea que se concentró a baño maría con recuperación del disolvente y se pasó a una ampolla de decantación, agitándola 2 veces con solución al 12 % de KOH, para extraer los jabones que pudiera contener. La parte acuosa se añadió a la solución de jabones y la capa etérea, después de lavarla con agua hasta reacción negativa a la fenolftaleína, se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y concentró nuevamente a baño maría. Luego se secó en estufa de vacío a 100 °C y pesó.

Se obtuvieron 2,0298 g de insaponificable, equivalentes a 0,99 % de aceite.

4° - Separación de los ácidos totales.

Se concentró la solución hidroalcohólica libre de insaponificable hasta 2 litros por calentamiento a baño maría en corriente de nitrógeno. Una vez concentrada se le agregó lentamente una solución fría de 70 ml de SO_4H_2 ($d = 1,84$) en 70 ml de agua y luego se agitó fuertemente. Los ácidos así liberados se obtuvieron por extracción con éter etílico, 4 veces consecutivas, con 300 ml cada vez. El total de las 4 extracciones se lavó con agua varias veces hasta reacción neutra al tornasol, secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y recuperó el éter destilando en baño maría en corriente de nitrógeno. Se secó en estufa de vacío a 100 °C y pesó.

Se obtuvieron 194,86 g de ácidos totales, lo que representa un 94,9 % sobre el aceite.

Sobre estos ácidos se hicieron las siguientes determinaciones:

Indice de Iodo	89,3
Indice de Saponificación	201,0
Peso Molecular Medio	279,4

5° - Separación de los ácidos totales en "sólidos" y "líquidos".

Se disolvieron 148,01 g de ácidos totales en 750 ml de alcohol etílico de 96°. Aparte se disolvieron 105 g de acetato de plomo neutro en 750 ml de alcohol de 96° y 35 ml de ácido acético glacial.

Se mezclaron las dos soluciones a ebullición y después de agitar se dejó reposar durante 12 horas a 15 - 20 °C.

El precipitado se filtró por Buchner y se recristalizó de 1500 ml de alcohol de 96°, que contenía 10 ml de

ácido acético glacial.

Los líquidos de filtrado de ambas cristalizaciones, se reunieron, constituyendo la solución alcohólica de las sales de plomo de los ácidos "líquidos".

El precipitado se trató con ácido clorhídrico diluido (1:1) en exceso y se calentó a baño maría hasta separación de los ácidos en una capa sobrenadante que al enfriar solidificó. Esta capa fué separada y disuelta en 200 ml de éter etílico y pasada a una ampolla de decantación de 1 litro. Todas estas operaciones son cuantitativas. Por otra parte la solución clorhídrica se extrae en otra ampolla con 4 porciones de 100 ml de éter etílico que se ha usado antes para lavar el vaso de precipitación, el precipitado de cloruro de plomo y todo lo que estuvo en contacto con los jabones.

Luego se lavó con agua la solución etérea hasta reacción neutra al tornasol, se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y recuperó el éter por destilación a baño maría, y finalmente secó en estufa de vacío a 100 °C. El peso de ácidos "sólidos" obtenidos fué de 24,35 g.

Las sales de plomo de los ácidos "líquidos" disueltas en alcohol, se concentraron a baño maría en corriente de nitrógeno hasta 300 ml, se agregó agua para diluir y se hicieron 3 extracciones con 200 ml de éter etílico cada vez. No es necesario acidificar en esta etapa para poner en libertad los ácidos grasos, pues alcanza la acidez que ya trae la solución y que proviene del ácido acético primitivamente agregado al alcohol.

El total del éter se lavó con agua hasta eliminar la acidez y las sales de plomo. A esta altura se agregó una pequeña cantidad de ácido clorhídrico diluido a la ampolla de decantación a fin de asegurar la completa

ausencia de sales de plomo. Como el resultado fué negativo, se continuó lavando hasta eliminar esta nueva acidez agregada, hasta neutralidad al tornasol. Se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró, recuperó el éter a baño maría en corriente de nitrógeno y secó en estufa de vacío a 100 °C. Los ácidos "líquidos" obtenidos fueron 123,66 g.

En la tabla siguiente se dan las constantes obtenidas para los ácidos "sólidos" y "líquidos";

Acidos	% de aceite	% de ác. totales	Ind. de Iodo	Indice de Saponific.	PMM
"Sólidos"	15,61	16,45	7,2	212,8	263,6
"Líquidos"	79,29	83,55	104,0	198,6	282,5

6° - Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

Se esterificaron los ácidos "sólidos" y los "líquidos" calentando a reflujo a baño maría con 4 veces su peso de alcohol metílico puro y 2 % de ácido sulfúrico ($d = 1,84$) con respecto al metílico.

Esta operación se prolongó durante 5 horas (en atmósfera de nitrógeno en el caso de los ácidos "líquidos"). Luego se concentró la solución metílica, recuperando el metanol, se diluyó con agua y se hicieron 3 extracciones con 100 ml de éter etílico cada vez. Las soluciones etéreas reunidas se lavaron con agua hasta eliminar la acidez y los ácidos no esterificados se eliminaron por lavados con solución de CO_2K_2 al 0,5 %. Luego se lavó otra vez con agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína. Se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró y después de recuperar el éter, se secó en estufa de vacío a 100 °C hasta constancia de peso.

En la tabla siguiente se dan los rendimientos de esterificación y las constantes de los ésteres:

Acidos	Acidos esterif.	Esteres obtenidos	Rendim. esterif. %	Ind. de Iodo	Ind. de Sap.	PMM
"Sólidos"	22,79	23,62	98,4	6,5	202,8	276,7
"Líquidos"	100,81	104,21	98,5	98,8	190,5	294,5

7° - Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos".

Se fraccionaron los ésteres mediante la columna de Longenecker (14) y Whitmore y Lux (15) con relleno de hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm de diámetro (single turn glass helices), y usando un vacío de 1 - 3 mm de Hg. (Ver Tablas V y VI).

8° - Determinación de los pesos moleculares medios.

Para su determinación se hace uso de la fórmula:

$$PMM = \frac{56,1 \times 1000}{IS}$$

A su vez la determinación del Índice de Saponificación se hizo sobre 1 a 2,5 g del producto, más 25 ml de solución al 40 % de KOH en alcohol etílico de 96° libre de aldehidos. Se trabajó con Erlenmeyer de 250 ml de capacidad a cuyo cuello esmerilado va unido un refrigerante de 1 metro de largo que lleva en su extremo libre un tubo de cal sodada, para evitar el contacto con el anhídrido carbónico atmosférico.

Se saponificó en baño maría durante 1 hora. Al terminar se lavó el cuello del balón y el extremo esmerilado del tubo con 10 ml de etanol neutro y se tituló con solución 0,5 N de ClH, en presencia de fenolftaleína. Paralelamente se hicieron los respectivos ensayos

en blanco.

9° - Determinación del Índice de Iodo.

Se hizo sobre 0,2 a 0,3 g de producto, siguiendo la técnica de Hanus (A.O.A.C.).

10° - Índice de Iodo del Insaponificable.

Se empleó el método de Rosenmund-Kuhnhen (19), que usa sulfato de bromo-piridina como agente halogenante y se ha seguido la misma técnica de Rosovsky (20).

11° - Determinación del Insaponificable en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos".

El líquido resultante de la determinación del PMM de la fracción residuo de los ésteres metílicos "líquidos", se pasó cuantitativamente a una ampolla de decantación de 500 ml, lavando el matracito con 85 ml de agua que se agregan al líquido primitivo. Se extrajo luego 3 veces consecutivas con 50 ml de éter etílico cada vez. Se reunieron los extractos etéreos, que se lavaron 2 veces con 50 ml de KOH (solución al 12 %), y luego con abundante agua hasta reacción neutra a la fenolftaleína. Se filtró, recuperó el disolvente por destilación a baño maría y finalmente secó en estufa de vacío a 100 °C.

Insaponificable obtenido: 0,0923 g correspondieron a los 2,1133 g empleados en la determinación del PMM del residuo. Se hace esta determinación con el fin de calcular el PMM de los ésteres metílicos que constituyen el residuo de la destilación de los ésteres metí-

licos "líquidos".

12° - Oxidación de las tres primeras fracciones "Líquidas".

Se siguió la técnica de Hilditch y Armstrong (16), que en líneas generales consiste en lo siguiente:

Se oxida el material con permanganato de potasio finamente pulverizado en solución de acetona anhidra, agregando el oxidante lentamente y procurando mantener la mezcla en suave ebullición. Por cada gramo de éster se emplean 10 g de MnO_4K_2 y 20 ml de acetona anhidra.

Una vez añadido todo el permanganato, se calienta suavemente a reflujo en baño maría durante por lo menos 5 horas, para completar la oxidación. Finalizada ésta, se elimina el disolvente por ebullición.

Se disuelven luego los óxidos de manganeso formados en ácido sulfúrico diluido (1:2), y se agrega sulfito de sodio sólido hasta decolorar por completo la solución. Se pasa cuantitativamente a una ampolla de decantación, se extrae 3 veces con éter etílico, y se lava con agua hasta eliminar la acidez sulfúrica. El extracto etéreo se trata repetidas veces con pequeñas cantidades de solución diluida de KOH, para eliminar los productos acídicos formados durante la oxidación. Finalmente se lava con agua hasta neutralidad a la fenolftaleína, filtra, elimina el éter por destilación a baño maría, y seca en estufa de vacío a 100 °C.

Sobre el residuo que se obtiene se efectúa directamente la determinación del Índice de Saponificación.

CONCLUSIONES

- 1° - Se ha proseguido con el estudio de la composición química de aceites de oliva argentinos, estudiándose en esta oportunidad la que corresponde a un producto obtenido por extracción con solventes (nafta de 60 - 80 °C de temperatura de ebullición), sobre frutos maduros, con carozo, procedentes de olivares de la provincia de Córdoba.
- 2° - Se han determinado las principales constantes físicas y químicas, verificándose como en casos anteriores que el peso específico a 15 °C de 0,9125, resulta bajo en relación a los límites establecidos por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires. De igual modo, el aceite estudiado produce reacción de Bellier débilmente positiva, (aceite de semilla), como ha sido observado en otros aceites nacionales puros de oliva.
- 3° - Por destilación fraccionada a presión reducida de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", se determinó la composición química en ácidos grasos con el siguiente resultado, expresado en ácidos % de ácidos totales:
- | | | |
|--------------------------------------|-------|--------------|
| Acido Láúrico (C ₁₂) | | 0,19 |
| Acido Mirístico (C ₁₄) | | 2,11 |
| Acido Palmítico (C ₁₆) | | 15,11 |
| Acido Esteárico (C ₁₈) | | 0,75 |
| Acido Araquídico (C ₂₀) | | 1,30 |
| Acido Oleico (C ₁₈) | | <u>63,09</u> |
| Acido Linoleico (C ₁₈) | | 16,46 |
| Acido Eicosenoico (C ₂₀) | ... | 0,99 |

Corresponde pues considerar como componentes ácidos mayores a los ácidos palmítico, oleico y linoleico.

4° - Con excepción de lo registrado para un aceite procedente de frutos de la región de Patagones, Provincia de Buenos Aires, (77,92 %), el contenido en ácido oleico observado es sensiblemente menor que lo señalado en la literatura para productos extranjeros (Valores superiores al 70 %). Asimismo se nota que el valor observado (63,09 %) es el mayor registrado para productos nacionales y muy semejante al contenido de un aceite de la provincia de Corrientes (62,27 %).

5° - Los contenidos en ácidos palmítico, linoleico y araquídico son en cambio superiores a los de producción extranjera, pero concordantes con los de la mayor parte de aceites nacionales estudiados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - SCHIARITI - "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis. F.C.E.F. y N. 1945.-
- (2) - ROONEY - "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis. F.C.E.F. y N. 1946.-
- (3) - PALADINI - "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis. F.C.E.F. y N. 1946.-
- (4) - GRIANTA - "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis. F.C.E.F. y N. 1944.-
- (5) - BRERO - Comunicación privada.
- (6) - SCHMIDT - "Composición química de aceites de oliva argentinos". Tesis. F.C.E.F. y N. 1946.-
- (7) - JAMIESON-BAUGHMAN - Oil and Fat Ind.- 2 - 40 - (1925).
- (8) - JAMIESON-BAUGHMAN - Oil and Fat Ind. - 4 - 63 - (1927).
- (9) - HILDITCH Y THOMPSON - J.of the Soc.Chem.Ind.- 56 - 434 T- (1937).-
- (10) - CALOGEREAS - Olii minerali, Grassi e saponi, colori e vernici- 20 - N° 10 - 113/7 - (1940).
- (11) - REGLAMENTO BROMATOLOGICO DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES
3a. Edición - pág. 26 - (1944)
- (12) - HILDITCH - "The chemical constitution of natural fats".-
John Wiley and Sons. Londres. 1941.-
- (13) - TWITCHELL - Ind.Eng.Chem.- 13 - 806 - (1921).-
- (14) - LONGENECKER - J.of the Soc. Chem.Ind.- 56 - 199 T -(1937)
- (15) - WHITMORE Y LUX - J.Amer.Chem.Soc. - 54 - 3453 - (1932).-
- (16) - HILDITCH Y ARMSTRONG - J.of the Soc.Chem.Ind.- 44 - 43 T- (1925).-
- (17) - HILDITCH Y JASPERSON - J.of the Soc.Chem.Ind.- 57 - 84 T- (1938).-
- (18) - Official and Tentative METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS.- Washington - (1935).-

COFIBA

- (19) - ROSENMUND-KUHNHENN - Z. Nahr. und Genuss. - 46 - 154 -
(1923).-
- (20) - ROSOVSKY - "Sobre el Indice de Iodo de los Insaponi-
ficables de aceites vegetales",- Tesis.
F.C.E.F. y N. 1944.-
- (21) - RIEMENSCHNEIDER - Oil and Soap - 20 - 169 - (1943).-