

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de oliva argentinos

Brenner, Ernesto G.

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:

Brenner, Ernesto G.. (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_0463_Brenner.pdf

Cita tipo Chicago:

Brenner, Ernesto G.. "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_0463_Brenner.pdf

T E S I S

ERNESTO G. BRENNER
1946

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

FORN-BA.

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES
DE OLIVA ARGENTINOS

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

1946

Exis 463

Agradezco sinceramente al Doctor Pedro Cattaneo por haberme honrado con su dirección en la realización de este trabajo.-

Al mismo tiempo agradezco los eficaces y oportunos consejos que me ha dispensado en todo momento.-

Asimismo quiero dejar sentado mi agradecimiento al Director de la Oficina Química Municipal Dr. Abel Sánchez Díaz por haberme permitido realizar los trabajos en los laboratorios de dicha Oficina; a la Dra. Germaine Karman por su eficaz ayuda, al Ingeniero Agrónomo Dante Mársico de la sección de Olivocultura del Ministerio de Agricultura de la Nación por haber facilitado la obtención de los frutos, y también al Sr. Héroules Brero por haber ejecutado la extracción del aceite en los Molinos Río de la Plata S.A. (San Lorenzo - Prov. de Santa Fé).-

INTRODUCCIÓN

Hemos contribuido con este trabajo a ampliar los estudios realizados anteriormente por: Schiariti (1) Rooney (2), Paladini (3), Grianta (4), Schmidt (5), Brero (6), Stenberg (7), y Rodolfo R. Brenner (8), los cuales estudiaron la composición de aceites de oliva argentinos provenientes de Mendoza, Jujuy, La Rioja, Corrientes, Córdoba y Provincia de Buenos Aires.

El trabajo de Brero versó sobre aceites de oliva de Patagones (Provincia de Buenos Aires) y el de Rodolfo R. Brenner sobre aceites de oliva de Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires), es decir distintos lugares de una misma provincia.

Nuestro trabajo consiste en estudiar aceites de oliva de Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires), vale decir frutos cosechados en la misma región en que fueron juntados los de Rodolfo R. Brenner, pero con la diferencia que los de Rodolfo R. Brenner, pertenecían a la variedad "Manzanilla" y los nuestros a las variedades "Leccino" y "Arvequina".

Hemos estudiado la composición química de un aceite obtenido por extracción con solvente (nafta: P.E. = 60°-80° C.) de los frutos maduros y enteros (variedades "Leccino" y "Arvequina") cosechados en la región de Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires).

Para no modificar la composición en ácidos grasos de nuestro aceite, no se lo sometió a ningún proceso previo de purificación. Por lo tanto se lo considera como un aceite crudo.

Determinamos constantes físicas y químicas; la composición química por destilación de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", y además hicimos un estudio comparativo de la composición encontrada, con las correspondientes a productos extranjeros y nacionales de otras zonas de producción.

FOFSA

CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS

Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

TABLA I

Densidad a 15°/20°	0,9125
Densidad a 25°/20°	0,9054
Indice de Refracción a 20° C.	1,4672
Indice de Refracción a 25° C.	1,4658
Indice de Iodo (Hanus)	83,0
Indice de Saponificación (A.O.A.C.)	189,3
Indice de Reichert-Meissl (A.O.A.C.)	1,1
Indice de Polenske (A.O.A.C.)	1,24
Indice de Acetilo (A.O.A.C.)	10,01
Acidez (en oleico % de aceite)	7,27
Indice de peróxido (Riemenschneider)(en milimoles de -O-O- por Kg. de aceite	15,1
Insaponificable %	1,16
Acidos grasos totales % de aceite	93,21
Acidos grasos "sólidos" % de aceite (Twitchell)	12,69
Acidos grasos "líquidos" % de aceite (Twitchell)	80,50
Indice de iodo de ácidos totales	85,1
Indice de iodo de ácidos "sólidos"	8,2
Indice de iodo de ácidos "líquidos"	95,8
Indice de Saponificación de ácidos totales	201,0
Indice de Saponificación de ácidos "sólidos"	213,3
Indice de Saponificación de ácidos "líquidos"	200,8
Peso molecular medio de ácidos totales	279,1
Peso molecular medio de ácidos "sólidos"	263,0

Peso molecular medio de ácidos "líquidos"	279,4
Índice de Iodo del Insaponificable (Rosenmund-Kuhnenn)	139,8
Reacción de Bellier (aceites de semillas)	positiva

Como el valor de la acidez de nuestro aceite es algo elevado (7,27 % en ácido oleico) y eso nos podría hacer suponer que ha tenido lugar un fenómeno de oxidación (aunque ésta no va siempre, necesariamente acompañada de un aumento de acidez) determinamos el Índice de Peróxido que es muy sensible a los fenómenos de rancidez oxidativa.

El método se basa en determinar la presencia de los grupos peróxido, que se forman en los primeros pasos de la oxidación, ya sea como consecuencia de la adición de oxígeno sobre las dobles ligaduras o sobre los carbonos adyacentes a las dobles ligaduras en el caso de ácidos no conjugados (Demostrado por Farmer y sus colaboradores) (9).

El valor de nuestro índice de peróxido es de 15,1 milimoles de agrupación peróxido por kilogramo. Esto nos permite desechar la suposición anterior.

La acidez elevada de nuestro aceite no es un inconveniente para las demás determinaciones, porque se ha demostrado que no han ocurrido fenómenos de oxidación. La elevada acidez se debe a que el tiempo transcurrido entre la cosecha de los frutos y la extracción del aceite, ha permitido que tuviese lugar la acción enzimática.

Esta interpretación concuerda con los estudios realizados en Grecia por Calogeras (10), sobre el aumento de la acidez y del índice de acetilo con el tiempo de conservación de los frutos.

El estudio posterior de la composición no reveló la existencia de hidroxiaácidos y como el valor de nuestro índice de acetilo es elevado (10,01), éste se explica como debido exclusivamente a la presencia de

mono y diglicéridos (consecuencia de la acidez alta) y a la acidez libre elevada (los ácidos libres por ebullición con anhídrido acético producen anhídridos mixtos, que son difíciles de destruir por posterior ebullición con agua y por lo tanto fijan grupos acetilos dando un valor elevado de este índice).

Comparamos nuestros datos con los de algunos aceites de oliva nacionales y extranjeros:

TABLA II - CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE ACEITES ARGENTINOS

Procedencia	Mendoza (1)	Jujuy (2)	La Rioja (3)	Corrientes (a) (4)	Corrientes (b) (5)	Córdoba (7)	Patagones (6)	B. Blanca (8)	B. Blanca
Densidad 25°/20°	0.9073	0.9084	0.9081	0.9127	0.9080	0.9075 (20°)	0.9071	0.9045	0.9054
Indice de refracción a 20°	1.4685	1.4678	1.4684	1.4692	1.4672	1.4670	1.4675	1.4649	1.4672
Acidez(oi- leico %)	0.75	3.76	2.32	4.80	1.16	12.6	0.22	10.82	7.27
Indice de iodo	86.7	82.5	85.9	85.6	83.3	85.8	81.6	79.4	83.0
Indice de Sa- ponificación	193.2	193.5	191.4	192.3	189.3	189.3	190.3	190.1	189.3
Insaponifica- ble %	0.90	0.82	1.12	0.92	0.99	0.99	0.93	1.27	1.16

TABLA III - CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE ACEITES EXTRANJEROS

Procedencia	California (11)	Italia (Bionto) (11)	Italia (Luca) (12)	Italia (Ferdino vo) (12)	Italia España (Borjas) (11)	Tunez (11)	Palestina (13)	Grecia (Creta) (14)	Corfú (14)	Lesbos (14)
Densidad 25°/25°	0.9119	0.9120	0.9154 a 15°	0.9150 a 15°	0.9116	0.9131	—	0.9161 ^x	0.9174 ^x	0.9167 ^x
Indice de refracción a 20°	1.4690	1.4690	63.0 ^{xx}	62.8 ^{xx}	61.4689	1.4700	—	1.4708 a 15°	1.4715 a 15°	—
Acidez (% oleico)	1.5	1.8	1.26	1.62	1.80	1.90	—	11.79 ^{xxx}	4.80 ^{xxx}	3.17 ^{xxx}
Indice de iodo	85.1	84.4	82.6	79.5	83.7	86.0	84.0	80.7	85.3	86.4
Indice de saponificación	190.6	190.6	192.3	193.6	192.4	193.6	191	191.8	201.0	199.6
Insaponificable..	1.0	1.1	1.62	1.15	0.8	0.8	1.3	—	—	—

x - No está expresada la temperatura a la cuál se determinó la densidad

xx - En lugar de expresar en índice de refracción, se hizo en grados refractométricos a 25° C

xxx - La acidez está indicada en cm³ N/l

Observando los datos de la tabla II se puede ver que de todos los aceites de oliva argentinos analizados, los dos de la zona de Bahía Blanca son los de menor densidad.

Todos los datos se aproximan bastante (salvo acidez é insaponificable) a los correspondientes al de Patagones.

Los valores obtenidos en los dos aceites de Bahía Blanca son bastante próximos y solo son comprables con el de La Rioja.

Los valores del insaponificable en los dos aceites de Bahía Blanca son los más elevados de todos los argentinos (Tabla II).

Comparando nuestro dato con los datos de insaponificable de los aceites extranjeros (Tabla III) vemos que solo el de Luca y el de Palestina tienen valores más altos que el nuestro.

Por otra parte observando la Tabla I vemos que la densidad de nuestro aceite a 15° C. es 0,9125. Este valor está por debajo de los límites que establece el Reglamento Bromatológico de la provincia de Buenos Aires (15) a dicha temperatura (0,916-0,918, a 15° C.), y lo mismo se observa en los demás aceites argentinos.

Comparando las Tablas II y III, vemos que la densidad de nuestro aceite es baja comparada con la de todos los aceites extranjeros.

También tienen densidad por debajo de la que establece el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires los aceites de Luca y Fordinovo (Tabla III).

El índice de iodo de nuestro aceite comparado con los otros de la Provincia de Buenos Aires (Tabla II) (Patagones y Bahía Blanca) es el que tiene valor más elevado.

Comparamos con el dato de Bahía Blanca (variedad "Manzanilla") encontramos que nuestro índice de iodo es mayor. Dado que las condiciones en que se obtuvieron los frutos fueron semejantes, la diferen-

cia observada podría ser debida a la diferente variedad.

Comparando nuestro dato de índice de iodo con los de los aceites extranjeros vemos que solo los de Luca, Fordinovo y Creta tienen valores más bajos. En otras localidades se llega a valores superiores a 90. Aplicando el método de Hüble, Calogeras encontró en aceites de Canea (Creta), además de muchos valores intermedios entre 80 y 81, dos con índice de iodo 89,8 y 93,6.

En esta variación del índice de iodo, hay que tener muy en cuenta la altura a la cual se desarrolla la planta y es por eso que se observan valores diferentes de dicho índice en aceites de una misma localidad. Mannini (16) y Calogeras observaron un aumento del índice de iodo con la altura.

También el grado de maduración del fruto produce grandes variaciones en el índice de iodo. Así Knishevetskaya (17) en determinaciones realizadas en Criméa observó disminuciones de 150 a 77 con el aumento del grado de maduración del fruto.

La reacción de Bellier es positiva, como en los otros aceites argentinos de la Tabla II.

DETERMINACION DE LA COMPOSICION QUIMICA

En el presente trabajo se ha seguido la técnica expuesta en "The Chemical Constitution of Natural Fats" de Hilditch (18) y que se detalla en la parte experimental. Siguiendo esta técnica vamos a determinar la composición en ácidos grasos de nuestro aceite.

El procedimiento seguido es en pocas palabras el siguiente:

Se saponifican más ó menos 200 grs. de aceite, exactamente pesados, con hidróxido de potasio y en medio alcohólico. Luego con éter de petróleo en extractor continuo, extraemos el insaponificable. Nos quedan por otro lado jabones, de los cuales liberamos los ácidos grasos totales.

A continuación se efectúa la separación de los ácidos grasos totales en ácidos "sólidos" y "líquidos" por el macroprocedimiento de Twitchell (19) modificado por Hilditch (20).

Este método consiste en transformar a los ácidos grasos en sus sales de plomo (con acetato de plomo y alcohol de 96°). Las sales de plomo de los ácidos "sólidos" son insolubles y precipitan mientras que las de los ácidos "líquidos" son solubles y quedan en solución.

En la parte "sólida" de un análisis así realizado en cualquier aceite, encontramos todo el ácido esteárico y ácidos grasos saturados superiores; casi todo el palmítico y una proporción considerable de mirístico. También incluye un cierto porcentaje de oleico y mayores proporciones de ácidos monoetilénicos en C₂₀ y C₂₂.

En la parte "líquida" encontramos ácidos monoetilénicos en C₁₆ ó inferiores; ácidos polietilénicos de cualquier número de átomos de carbono (excepción hecha del eleosteárico y licoánico); ácido oleico (casi todo); ácidos monoetilénicos en C₂₀ y C₂₂ junto con octanoico, decanoico y laúrico y menores proporciones de mirístico y palmítico.

Debido que, al separar el insaponificable se extraen al mismo tiempo los llamados "inhibidores naturales" de la oxidación (principalmente los tocoferoles que se encuentra en el aceite de oliva en proporción de 0,020%)(21), hecho comprobado para muchos aceites, se mantuvieron los ácidos "sólidos" y "líquidos" y también los ésteres de ácidos "sólidos" y "líquidos" en atmósfera inerte de nitrógeno.

Esterificamos luego los ácidos "sólidos" y "líquidos" con cuatro veces su peso de metanol, agregando también 1% (con respecto al metanol) de ácido sulfúrico como catalizador.

Los ésteres así obtenidos fueron posteriormente sometidos a una destilación fraccionada en el vacío (1 a 3 mm. de mercurio) mediante el empleo de la columna cuyas características han descrito Longenecker (22) y Whitmore y Lux (23).

Como material de relleno de la columna, utilizamos hélices de vidrio de una vuelta y de 4 mm. de diámetro aproximadamente (24). El emplear este material de relleno tiene varias ventajas, una de ellas, producir un bajo H.E.T.P. (altura equivalente a un plato teórico)(25). Así es como conseguimos un alto poder separador para nuestra columna (equivalente a unos 10 platos teóricos; determinados por el método gráfico de Mc.Cabe y Thiele (26) con mezcla benzol-tetracloruro de carbono).

Destilamos por separado los ésteres metílicos "sólidos" y los ésteres metílicos "líquidos" obteniendo series de fracciones en cada caso. Sobre esas fracciones pesadas, determinamos los índices de iodo y saponificación (a partir de estos últimos calculamos los pesos moleculares medios).

Con esos pesos y los índices hallados y por medio de sistemas de ecuaciones para cada fracción pudimos hallar la composición de cada una

de ellas en sus ésteres.

Conociendo estos valores, calculamos la composición en ácidos y con estos nuevos valores y conociendo los porcentajes de ácidos "sólidos" y "líquidos" en los ácidos totales y en el aceite, calculamos el porcentaje de los diferentes ácidos, en ácidos totales y en el aceite.

En algunos cuadros, a continuación, resumimos la composición hallada y la comparamos con la de aceites nacionales y extranjeros:

TABLA IV - COMPOSICIÓN QUÍMICA

A C I D O S		Acidos % de ác."só- lidos".	Acidos % de ác."lí- quidos"	Acidos % de ácidos totales	Acidos % de acei- te
SATURADOS	Láurico C ₁₂	--	0,16	0,14	0,13
	Mirístico C ₁₄	1,35	2,32	2,19	2,04
	Palmítico C ₁₆	75,84	8,15	17,37	16,18
	Esteárico C ₁₈	7,08	--	0,97	0,90
	Araquídico C ₂₀	6,75	--	0,92	0,86
NO SATURADOS	Oleico C ₁₈	8,98	69,06	60,87	56,73
	Linoleico C ₁₈	--	18,17	15,69	14,63
	Eicosenoico C ₂₀	--	2,14	1,85	1,72

TABLA V - COMPOSICION DE ACEITES DE OLIVA ARGENTINOS (1)

Procedencia	Láurico C ₁₂	Mirístico C ₁₄	Palmitico C ₁₆	Estearico C ₁₈	Araquídico C ₂₀	Oleico C ₁₈	Linoleico C ₁₈	Eicosenóico C ₂₀
Corrientes (b)	—	1.67	16.19	1.63	0.65	62.27	14.19	3.40
Corrientes (a)	0.49	1.52	13.21	1.71	1.11	53.54	11.71	16.69
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	—
Jujuy	0.33	2.89	15.91	1.83	0.64	58.28	17.03	3.09
Córdoba	0.19	2.11	15.11	0.75	1.30	63.09	16.46	0.99
Patagones	0.60	1.26	8.70	1.97	0.47	77.92	7.18	1.90
Bahía Blanca (8)	0.50	1.69	11.14	0.65	0.97	75.26	6.65	3.15
Bahía Blanca	<u>0.14</u>	<u>2.19</u>	<u>17.37</u>	<u>0.97</u>	<u>0.92</u>	<u>60.87</u>	<u>15.62</u>	<u>1.85</u>

(1) La composición está expresada en por ciento de ácidos totales.

TABLA VI -- COMPOSICION DE ACEITES DE OLIVA EXTRANJEROS

Procedencia	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₁₈ [≡]	C ₁₈ ^{≡≡}	C ₂₀ [≡]	C ₁₆ [≡]
Italia Bitonto (27)	—	trazas	9.2	2.0	0.2	83.1	3.9	—	—
Italia (28)	—	1.2	15.6	2.0	—	64.6	15.0	—	1.6
Italia Toscana (29)	—	1.1	9.7	1.0	0.9	79.8	7.5	—	—
Tunez (30)	—	0.1	14.7	2.4	0.3	70.3	12.2	—	—
España (31)	—	0.2	9.5	1.4	0.3	84.6	7.0	—	—
Palestina (32)	—	0.5	10.0	3.3	0.1	77.5	8.6	—	—
California (33)	—	—	7.0	2.3	0.2	85.8	4.7	—	—
Cos. (34)	—	0.4	17.1	—	—	68.8	13.7	—	—
Creta x Canea (35)	—	—	—	NO DETERMINADO	—	72.8	7.7	—	—
Corfú ^x (35)	—	—	—	NO DETERMINADO	—	65.9	13.9	—	—

x † Calogeras encuentra un 1.36 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "sólidos"

xi † Calogeras encuentra un 0.95 de un ácido iso-oleico en la fracción de ácidos "sólidos"

En las Tablas V y VI hemos puesto la composición obtenida por destilación de los ésteres metílicos de ácidos grasos, de aceites de oliva de distintas localidades nacionales y extranjeras.-

Solamente en el aceite de Cos (en el Mediterráneo) no sabemos cual es el método seguido para determinar la composición.

En los aceites de Creta y Corfú, para separar los ácidos "sólidos" y "líquidos" se aplicó el método de Warrentrapp (36) en el que se aprovecha la diferente solubilidad de las sales de plomo en éter.

Comparando la composición de nuestro aceite con la de los demás argentinos observamos lo siguiente (Tabla V):

Las cantidades de ácido mirístico y palmítico de nuestro aceite son mucho mayores que las de los aceites de Patagones y Bahía Blanca (Variedad Manzanilla)(8).

Las cantidades de ácido araquídico son casi iguales en los dos aceites de Bahía Blanca y en ambos mayor que en el de Patagones, el cual es de todos los aceites argentinos el que tiene menor cantidad de dicho ácido.

Pero la característica más notable en nuestro aceite es que la cantidad de ácido oleico es mucho menor que la que presentan los aceites de Patagones y de la variedad "Manzanilla" de Bahía Blanca.

Esta diferencia tan grande en la cantidad de ácido oleico de los dos aceites de una misma región (Bahía Blanca), probablemente se debe a que los aceites provienen de variedades diferentes de olivo.

Lo mismo podemos decir del ácido linoleico. La cantidad de ácido linoleico en nuestro aceite es mucho mayor que la del otro aceite de Bahía Blanca y que la del de Patagones.

En cuanto al contenido en ácido linoleico del aceite de oliva de Corfú no puede compararse con los de las demás localidades, porque

como los olivos de Corfú son muy altos, se deja que caigan los frutos y recién se los recolección cuando están en el suelo. Así obtenemos aceites de frutos sobremaduros y según Calogeras, ello modifica la composición, aumentando la proporción de linoleico.

Los aceites extranjeros (Tabla VI) tienen en su gran mayoría mayor contenido en ácido oleico que los argentinos. Solamente se aproximan en su valor en oleico a los extranjeros, los aceites de Patagones y Bahía Blanca (variedad "Manzanilla").

En cuanto al ácido esteárico nuestro aceite tiene menor cantidad que todos los extranjeros. En cuanto a los nacionales, sólo tres, el de Mendoza, el de Córdoba y el de Bahía Blanca (variedad "Manzanilla") tienen menor cantidad que el nuestro. Todos los demás tienen más.

Al resolver la primera fracción de los ésteres "líquidos" se nos hizo necesario calcular una cierta proporción de ácido láurico y su presencia no fué confirmada experimentalmente.

En esas fracciones livianas de "líquidos", es posible que hubiese habido una pequeña cantidad de palmitoleico. Hilditch ha llegado a la conclusión que dicho ácido es un componente normal de las grasas, aunque en el aceite de oliva se encuentra en general en proporción menor al 1% (13)(28)(37).

No hemos calculado dicho ácido por la pequeña cantidad de fracciones recogidas.

El ácido araquídico que calculamos en el residuo de la destilación de ésteres "sólidos", ha sido caracterizado experimentalmente en Francia por Marcille (38).

Su confirmación podría realizarse en los líquidos que quedan luego de determinar el índice de saponificación del residuo de los "sólidos", en los cuales se observa un precipitado que es posiblemente el araquí-

dato de potasio.

El ácido eicosenoico es otro ácido cuya presencia no ha sido confirmada en forma directa y lo hemos calculado en el residuo de los ésteres "líquidos"; expresando en él, los componentes no saturados de más de 18 átomos de carbono.

TABLA VII - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

No. de Fracción	Índice de Refracción	TEMPERATURA		Índice de Refracción del aceite	Índice de Refracción de la columna °C	del medio de la columna °C	de la cabeza de la columna °C	Indice de Refracción	Indice de Refracción	Peso Mole	Cargas de Esteres saturados	ACIDOS SATURADOS				Acido no saturado
		Baño °C	del medio de la columna °C									C14	C16	C18	C20	
1	1.40	212-225	170-170	118-135	0.9	208.7	268.7	268.7	268.7	0.08	1.31	—	—	—	0.01	
2	2.40	225-230	170-176	135-141	0.3	208.3	269.3	269.3	269.2	0.10	2.29	—	—	—	0.01	
3	2.59	230-236	176-180	141-146	0.3	207.9	269.8	269.8	269.8	0.05	2.53	—	—	—	0.01	
4	2.86	236-240	180-193	146-146	0.2	207.4	270.4	270.4	270.4	—	2.86	—	—	—	—	
5	2.65	240-242	193-213	146-146	0.7	207.0	271.0	271.0	270.9	—	2.58	0.05	—	—	0.02	
6	1.98	242-245	213-240	146-152	19.8	200.6	279.6	279.6	275.0	—	1.25	0.27	—	—	0.46	
Residuo	3.00	—	—	—	28.5	182.3	307.7	313.7	—	—	—	0.87	1.13	1.00	—	
Totales	16.88									0.23	12.82	1.19	1.13	1.51		
Esteres % de ésteres metílicos "sólidos"																
Acidos % de ácidos "sólidos"																
Acidos % de aceite																

TABLA VIII -- DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS"

Frac- ción.	Peso	Temperatura ° C.		Índice de iodo	Índice de saponifi- cación	Peso mo- lecular medio	Esteres de áci- do saturado			Esteres de áci- dos no saturados			Índice refrac- tante	Peso mole- cular de ésteres sa- turados
		Baño	Medio				Cabeza	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈		
1	1.20	210-215	174-183	100-130	47.2	216.6	259.0	0.12	0.57	—	0.36	0.15	—	237.2
2	1.80	215-223	183-187	130-136	40.2	209.3	268.0	—	0.60	0.55	0.46	0.19	—	255.0
3	3.29	223-225	187-196	136-147	47.7	204.5	274.3	—	0.64	1.24	1.00	0.41	—	260.2
4	5.22	225-230	196-200	147-154	95.4	192.1	292.1	—	—	0.74	3.17	1.31	—	—
5	8.07	230.233	200-204	154-157	99.1	191.1	293.5	—	—	0.70	5.43	1.94	—	—
6	12.33	233-235	204-211	157-161	97.8	190.2	294.9	—	—	0.52	9.58	2.23	—	—
7	13.38	235.235	211-211	161-161	95.8	190.9	293.8	—	—	1.06	9.71	2.61	—	—
8	11.20	235-235	211-213	161-162	96.6	190.6	294.4	—	—	0.71	8.38	2.11	—	—
9	11.39	235-236	213-216	162-162	97.0	190.4	294.6	—	—	0.60	8.71	2.08	—	—
10	4.27	236-253	216-240	162- ↓	97.2	190.2	294.9	—	—	0.18	3.34	0.75	—	—
Residuo	5.12	—	—	—	86.5	183.6	305.5	—	—	—	3.00	0.20	1.64	0.28
Totales	77.27							0.12	1.81	6.30	53.14	13.98	1.64	0.28
Esteres % de ésteres líquidos								0.16	2.35	8.18	69.02	18.16	2.13	—
Ácidos % de ácidos líquidos								0.16	2.32	8.15	69.06	18.17	2.14	—
Ácidos % de aceite								0.13	1.87	6.56	55.59	14.63	1.72	—

Los índices de saponificación y pesos moleculares medios subrayados han sido corregidos de insaponificable.

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES
DE LA DESTILACION DE ESTERES SOLIDOS

Cálculo de oleato de metilo.-(x) Cada una de las fracciones obtenidas en la destilación de ésteres metílicos "sólidos", nos dieron un índice de iodo determinado en cada caso. Como ninguna de las fracciones nos dió valor cero en el índice de iodo, quiere decir que en todas ellas hay un ácido no saturado.

Sin embargo observando el cuadro, se ve que el índice de iodo de la fracción 4 es tan bajo, que la cantidad de ácido no saturado es despreciable.

Se calcula como oleato de metilo al contenido no saturado de las distintas fracciones. Para ello se aplica la ecuación:

$$85,7.x = Iw. w.$$

siendo:

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

x = oleato de metilo.

Iw. = índice de iodo de la fracción.

w. = peso de la fracción.

Despejando x en esta ecuación y reemplazando las demás incógnitas por los valores correspondientes, tenemos las cantidades de oleato de metilo que figuran en la Tabla VII.

Así hemos calculado la parte no saturada de las distintas fracciones.

Cálculo de la parte saturada de las distintas fracciones.- Podemos considerar tres cuestiones:

- 1° - La parte saturada de las distintas fracciones(y) se obtiene restando los valores de x (oleato de metilo) antes obtenidos, de los pesos (w) de las fracciones respectivas.

2° - Conocido el valor de y , en cada caso, podemos calcular el índice de saponificación que les corresponde a los ésteres saturados aplicando la siguiente ecuación:

$$w. S_w = x. S_x + y. S_y.$$

siendo:

w = peso de la fracción.

S_w = índice de saponificación de la fracción.

x = cantidad de oleato de metilo.

S_x = índice de saponificación del oleato de metilo. (189,2)

y = cantidad de ésteres saturados que contiene la fracción.

S_y = índice de saponificación de los ésteres saturados de la fracción, que es lo que calculamos.

Se despeja S_y de la fórmula y tenemos:

$$S_y = \frac{w. S_w - x. S_x}{y}$$

fórmula aplicada para calcular en cada una de las fracciones los índices de saponificación de los ésteres saturados.

3° - Con los datos anteriores y aplicando la fórmula:

$$\text{P.M. ésteres saturados (PMy)} = \frac{56,100}{S_y}$$

calculamos los pesos moleculares medios de los ésteres saturados en cada una de las fracciones,

(P.M. = peso molecular).

Reunimos los valores encontrados para cada fracción en la tabla siguiente:

TABLA IX

Fracción	Peso de la fracción(w)	Oleato de metilo(en grs)(x)	Esteres saturados(y=w-x)	I.S.de ésteres saturados.(Sy.)	P.M.medios de los ésteres sat.(PMv)
1	1,40	0,01	1,39	208,8	268,7
2	2,40	0,01	2,39	208,4	269,2
3	2,59	0,01	2,58	207,9	269,8
4	2,86	--	2,86	207,4	270,4
5	2,65	0,02	2,63	207,1	270,9
6	1,98	0,46	1,52	204,0	275,0
Residuo	3,00	1,00	2,00	178,8	313,7

Fraciones 1, 2 y 3.- El peso molecular hallado en cada una de las tres fracciones, correspondiente a la parte saturada (PMy)(ver Tabla IX), es intermedio entre los pesos moleculares de 270,4 y 242,4 valores correspondientes al palmitato de metilo y miristato de metilo respectivamente.

Quiere decir que en estas fracciones encontramos los dos ésteres saturados antes citados. Para averiguar la proporción en que se encuentran presentes en la mezcla, planteamos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$x + u = y$$
$$\frac{x}{270,4} + \frac{u}{242,4} = \frac{y}{P.My.}$$

en el cual es:

x = cantidad de palmitato de metilo

u = cantidad de miristato de metilo

y = cantidad de ésteres saturados

PMy = peso molecular medio de los ésteres saturados

Fración 4.- En esta fracción, el peso molecular saturado calculado, coincide con el peso molecular de la fracción (despreciamos la cantidad de oleato) y coincide también con el peso molecular del palmitato de metilo. Por lo tanto los 2,86 grs. de fracción, son palmitato de metilo.

Fraciones 5 y 6.- En estas fracciones, el peso molecular saturado calculado es algo superior al del palmitato, por lo tanto debemos considerar también la presencia de estearato.

La ecuación aplicada es:

$$x + z = y$$
$$\frac{x}{270,4} + \frac{z}{298,4} = \frac{y}{PMy}$$

siendo:

z = cantidad de estearato de metilo

298,4 = peso molecular del estearato de metilo

Residuo. - En el residuo, el peso molecular saturado calculado, es intermedio entre el del estearato y araquidato, por lo tanto la ecuación que aplicamos es:

$$\begin{array}{rcccccc} z & + & v & = & y \\ \frac{z}{298,4} & + & \frac{v}{326,4} & = & \frac{y}{PM_y} \end{array}$$

siendo:

v = cantidad de araquidato de metilo

326,4 = peso molecular del araquidato de metilo

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

Fraciones 1, 2 y 3.- Se admite, que la parte no saturada, está formada por oleato y linoleato de metilo (ya que el punto de ebullición del linoleato de metilo es muy poco inferior al del oleato y por lo tanto se supone que destilan en la misma proporción) en la misma relación que en la fracción 4 (en esta fracción 4, la suma de oleato y linoleato nos da: 4,48; la cual está formada por: 3,17 de oleato y 1,31 de linoleato. Véase la Tabla VIII. Hallando los porcentajes tenemos: 70,76 % de oleato y 29,24 % de linoleato).

A esta mezcla le corresponde un índice de iodo de 111,1; un índice de saponificación de 189,6 y un peso molecular medio de 295,8.

Cálculo de la cantidad de mezcla oleato-linoleato en las fracciones 1,

2 y 3.- Para efectuar este cálculo, se aplica la expresión:

$$111,1 \times x = w \cdot Iw.$$

siendo:

111,1 = índice de iodo de la mezcla oleato-linoleato

x = cantidad de oleato-linoleato

w = peso de la fracción

Iw = índice de iodo de la fracción

Así tenemos:

$$\text{Fracción 1} - 1,20 \times 47,2 = 111,1 \times x \dots x = 0,51$$

$$\text{Fracción 2} - 1,80 \times 40,2 = 111,1 \times x \dots x = 0,65$$

$$\text{Fracción 3} - 3,29 \times 47,7 = 111,1 \times x \dots x = 1,41$$

Los valores de x se reparten en oleato y linoleato de metilo, teniendo en cuenta la relación conocida. Se escriben sistemas de este tipo:

$$\begin{array}{rcl} z & + & u & = & x \\ 85,7z & + & 172,5u & = & 111,1x \end{array}$$

en los cuales:

z = cantidad de oleato de metilo

u = cantidad de linoleato de metilo

x = cantidad de mezola (Oleato-linoleato)

85,7 = índice de iodo del oleato de metilo

172,5 = índice de iodo del linoleato de metilo

111,1 = índice de iodo de la mezola oleato-linoleato

Los valores encontrados en cada una de las 3 fracciones figuran en la Tabla VIII.

Cálculo del peso molecular medio de los ésteres metílicos de ácidos saturados, en las fracciones 1, 2 y 3.- La cantidad de ésteres saturados en estas fracciones (y), se obtiene por diferencia entre el peso de la fracción (w), y el peso de la mezola no saturada (x).

El valor del índice de saponificación de los ésteres saturados, se calcula con la expresión:

$$w \cdot S_w = x \cdot S_x + y \cdot S_y$$

en la cual:

S_w = índice de saponificación de la fracción

S_x = índice de saponificación de la mezola no saturada
(oleato-linoleato)

S_y = índice de saponificación de los ésteres saturados

Se despeja S_y de la ecuación anterior y tenemos:

$$S_y = \frac{w \cdot S_w - x \cdot S_x}{y}$$

y si en ésta reemplazamos los valores conocidos de cada una de las 3 fracciones podemos calcular S_y para cada una de ellas.

Conocidos estos valores, puedo calcular en cada fracción el peso molecular de los ésteres saturados (PM_y) aplicando la fórmula:

$$PM_y = \frac{56,100}{8y}$$

El siguiente cuadro resume los valores hallados:

Fracción	w	x	y=(w-x)	Sy	PM _y
1	1,20	0,51	0,69	236,5	237,2
2	1,80	0,65	1,15	220,0	255,0
3	3,29	1,41	1,88	215,6	260,2

En la fracción 1, debe calcularse Laurato y miristato de metilo como componentes, mientras que en las fracciones 2 y 3, miristato y palmitato, ya que los pesos moleculares de éstos son:

Laurato de metilo _____ 214,3
 Miristato de metilo _____ 242,4
 Palmitato de metilo _____ 270,4

Como vemos, en la fracción 1, PM_y es = 237,2, valor comprendido entre 214,3 y 242,4 mientras que en las fracciones 2 y 3 es 255,0 y 260,2 respectivamente ó sea valores comprendidos entre 242,4 y 270,4.

La resolución de la parte saturada, se hace repartiendo los valores de (y) entre 2 componentes (z y p), entre cuyos pesos moleculares (PM_z y PM_p) resulte comprendido el valor de PM_y, resolviendo sistemas del tipo:

$$\begin{aligned} z + p &= y \\ \frac{z}{PM_z} + \frac{p}{PM_p} &= \frac{y}{PM_y} \end{aligned}$$

Los valores encontrados figuran en la tabla VIII.

Fraciones 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. - Estas fracciones presentan un peso molecular medio menor o ligeramente mayor que el del linoleato de metilo (294,4) y todos ellos menores que el del oleato de metilo (296,4)

La presencia de oleato y linoleato de metilo, queda comprobada por los índices de iodo. El índice de iodo de cada una de las fracciones es mayor que el del oleato de metilo (85,7) pero mucho menor que el del linoleato de metilo (172,5).

Por todas estas consideraciones, debe admitirse que se hallan presentes ésteres saturados con menos de 18 átomos de carbono, en otras palabras: palmitato de metilo.

La composición de estas fracciones se calcula con sistemas del siguiente tipo:

$$\begin{array}{rcccccc} x & + & y & + & z & = & w \\ Sx \cdot x & + & Sy \cdot y & + & Sz \cdot z & = & Sw \cdot w \\ & & Iy \cdot y & + & Iz \cdot z & = & Iw \cdot w \end{array}$$

siendo:

x = cantidad de palmitato de metilo

y = cantidad de oleato de metilo

z = cantidad de linoleato de metilo

w = peso de la fracción

Sx = índice de saponificación del palmitato de metilo (207,4)

Sy = índice de saponificación del oleato de metilo (189,2)

Sz = índice de saponificación del linoleato de metilo (190,5)

Sw = índice de saponificación de la fracción

Iy = índice de iodo del oleato de metilo (85,7)

Iz = índice de iodo del linoleato de metilo (172,5)

Iw = índice de iodo de la fracción

Residuo.- El índice de saponificación del residuo (con insaponificable) es de 174,4 correspondiéndole un peso molecular medio de 321,7.

Una vez librado del insaponificable, el residuo nos dió un índice de

saponificación de 183,6 correspondiéndole un peso molecular de 305,5. Estos valores pueden verse en la Tabla VII.

Considerando el peso molecular del residuo (305,5) vemos que es superior al del oleato (296,4) e inferior al eicosenoato (324,4).

Al mismo tiempo el índice de iodo del residuo nos dá el valor 86,5 y este valor está comprendido entre el índice de iodo del oleato de metilo (85,7) (siendo algo superior a éste) y el del linoleato de metilo (172,5).

Por todas estas consideraciones, nos planteamos un sistema de 3 ecuaciones para ver las cantidades de oleato, linoleato, y eicosenoato existentes en la fracción.

El sistema es el siguiente:

$$\begin{array}{rclclclcl}
 x & + & y & + & z & = & (w - i) \\
 Sx \cdot x & + & Sy \cdot y & + & Sz \cdot z & = & (w-i) \cdot S(w-i) \\
 Ix \cdot x & + & Iy \cdot y & + & Iz \cdot z & = & (w-i) \cdot Iw
 \end{array}$$

en el cual es:

x = cantidad de oleato de metilo

y = cantidad de linoleato de metilo

z = cantidad de eicosenoato de metilo

w = peso de la fracción

i = insaponificable

Sx, Sy, Sz -índices de saponificación del oleato (189,2) linoleato (190,5) y eicosenoato de metilo (172,6) respectivamente.

Ix, Iy, Iz -índices de iodo del oleato (85,7), linoleato (172,5) y eicosenoato de metilo (78,3) respectivamente.

S(w-i) = índice de saponificación de la fracción corregido de insaponificable (183,6).

Iw = índice de iodo de la fracción (86,5).

VALORES DE RECONSTRUCCION

Para comprobar si hemos trabajado bien y poder asegurar que nuestros datos representan la realidad, reconstruimos los índices de iodo y de saponificación de los ácidos y ésteres "sólidos" y "líquidos" y del aceite, en base a la composición hallada.

Estos valores reconstruidos deben ser concordantes con los determinados.

Las condiciones requeridas principalmente para que estos valores concuerden son: que no hayan habido pérdidas ni fenómenos de oxidación en el proceso seguido; que hayan sido altos los rendimientos en las esterificaciones de ácidos "sólidos" y "líquidos"; que en la destilación no se hayan producido polimerizaciones y que fueran correctos los sistemas de ecuaciones aplicados.

Los valores hallados los encontramos en el siguiente cuadro:

TABLA X

	Indice de iodo		Indice de saponificación	
	calculado	determinado	calculado	determinado
Esteres "Sólidos"	7,7	7,6	202,4	203,5
Esteres "Líquidos"	92,1	92,3	191,7	191,2
Acidos "sólidos"	8,1	8,2	213,2	213,3
Acidos "Líquidos"	96,7	95,8	201,3	200,8
Aceite	80,5	83,0	189,1	189,3

Los errores observados son despreciables, pues están dentro de los límites experimentales de este tipo de trabajo, en el cual el número de operaciones requeridas es muy grande.

PARTE EXPERIMENTAL

- 1° - Determinación de constantes.-En la tabla I figuran los valores obtenidos utilizando los métodos oficiales de A.O.A.C. (39).
- 2° - Saponificación.- Se pesaron exactamente 201,66 gramos de aceite que se saponificaron con 120 grs. de hidróxido de potasio y un litro de alcohol etílico de 96° (disolvente). Se hizo hervir la mezola a reflujo durante 5 horas en baño maría.
- 3° - Separación de insaponificable.- El producto de la saponificación, se pasa cuantitativamente con 1 litro de etanol a un frasco de 5 litros de capacidad, que forma parte de un extractor continuo, cuyas características pueden verse en la obra de Hilditch (loc. cit). Se añade 1,5 litros de agua y se extrae con éter de petróleo (P.E. 60°-80° C.), durante 30 horas.

Los extractos etéreos, se concentran recuperando el disolvente por destilación a baño maría, purificándola luego por agitación con solución de hidróxido de potasio al 12 0/00 y finalmente con agua, hasta eliminación total de jabones y álcali. Se seca con sulfato de sodio, filtra, recupera el éter por destilación y seca en estufa de vacío a 100° C. Se obtienen 2,36 grs. de insaponificable, correspondientes al 1,16 % de aceite.

- 4° - Obtención de los ácidos totales.- Los líquidos jabonosos originales y los procedentes del lavado de la solución etérea del insaponificable, se concentran por destilación sobre tela y en corriente de nitrógeno, hasta reducir su volumen en aproximadamente 2/3. Los ácidos totales se liberan por acidificación con 200 ml. de solución de ácido sulfúrico (1:1), extrayéndoselos por agitación con éter. Los extractos etéreos se lavan con agua hasta eliminación de la acidez sulfúrica y

alcohol, secan con sulfato de sodio, filtran y recupera el éter por destilación en corriente de nitrógeno. Por secado hasta constancia de peso en estufa de vacío a 100° C. se obtuvieron 187,98 grs. de ácidos totales (93,2 % de aceite), sobre los que se determinaron las siguientes características:

Índice de Iodo = 85,1

Índice de saponificación = 201,0

y calculamos:

Peso molecular medio = 279,1

5° - Separación de los ácidos "sólidos" y "líquidos". - Pesamos 150,01 grs. de ácidos totales y los disolvemos en 725 ml. de alcohol etílico de 96°. Preparamos otra solución compuesta por 105 grs. de acetato de plomo disueltos en 750 ml. de alcohol y 30 ml. de ácido acético glacial (facilita éste último la disolución del oleato de plomo). Se llevan a ebullición las dos soluciones y se mezclan luego, vertiendo la de acetato sobre la otra. Se agita y deja reposar 24 horas a la temperatura ambiente. Así precipitan las sales insolubles de plomo de los ácidos "sólidos".

Se filtra por Buchner, tratando que caiga sobre el mismo la menor cantidad posible de precipitado, lavando con alcohol varias veces, el cual se agregó a las aguas madres.

Las sales insolubles de plomo, a las cuales hemos dejado en su mayor parte en el erlenmeyer en el que se hizo la precipitación y que ya han sido lavadas con alcohol (que también se reunió a las aguas madres), se tratan (previo agregado del papel de filtro del Buchner, que tiene algo de precipitado), con un litro de alcohol de 96° y 10 ml. de ácido acético glacial. Se calienta el erlenmeyer a reflujo hasta que se disuelve todo el precipitado, se deja enfriar y reposar 24

horas.

El insoluble separado, se aísla por filtración en un Buchner y se lava con pequeñas porciones de etanol. Los líquidos alcohólicos procedentes de ambas cristalizaciones y los provenientes del lavado de precipitados, se reúnen para separar de ellos los ácidos "líquidos".

Tratamos el precipitado con 100 ml. de ácido clorhídrico (1:1) calentándolo al baño maría. Así se liberan los ácidos, que van a la parte superior, mientras el cloruro de plomo va al fondo. Por enfriamiento se solidifica la capa de ácidos grasos, que se separa y disuelve en éter. El líquido que queda de separar la torta de ácidos grasos, es reextraído con éter y también se extraen los ácidos grasos que quedan adheridos en los diversos papeles de filtro, con ácido clorhídrico (1:1). Reunidos todos los extractos etéreos, los lavamos con agua hasta desaparición de reacción ácida, los secamos con sulfato de sodio, filtramos, separamos el éter por destilación y los restos del mismo se eliminan a 100° C. en estufa de vacío. Se obtuvieron 20,44 grs. de ácidos "sólidos" que representan el 12,69 % del aceite.

Para obtener los ácidos "líquidos" evaporamos el alcohol en corriente de nitrógeno, disolvemos en éter y lavamos tres veces con agua. El ácido acético presente, es suficiente para descomponer las sales de plomo de los ácidos "líquidos". Se forma acetato de plomo, el cual es eliminado en la capa acuosa, la cual es reextractada con éter.

Para asegurarnos que la liberación ha sido total lavamos la solución etérea con ácido clorhídrico diluido y luego con agua, terminando como en el caso anterior.

Obtuvimos 129,58 grs. de ácidos grasos "líquidos", correspondientes a 80,50 % del aceite.

TABLA XI

ACIDOS	por 100 grs. de aceite	por 100 grs. de ácidos totales	Indice de iodo	Indice de saponificación.	Peso molecular medio
"Sólidos"	12,69	13,62	8,2	213,3	263,0
"Líquidos"	80,50	86,37	95,8	200,8	279,4

6° - Esterificación con alcohol metílico.- La esterificación de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se hizo por separado. Se agregó a los ácidos cuatro veces su peso de metanol y 1 % con respecto al alcohol de ácido sulfúrico concentrado.

Se calentó a reflujo durante 6 horas.

Eliminamos luego la mayor parte del metanol por destilación y luego colocamos los ésteres en una ampolla de decantación, donde agregamos éter sulfúrico y agua destilada. Después de agitar y dejar reposar, se saca la capa inferior tratándola nuevamente con éter. Así hicimos una vez más. Reunimos los extractos etéreos y tiramos la capa acuosa. La capa etérea se lava con agua hasta eliminación de acidez (se comprueba con tornasol) y luego con solución de carbonato de potasio al 0,5 % para transformar en jabones los ácidos no esterificados. Volvemos a lavar varias veces con agua y luego la secamos con sulfato de sodio, agitamos, filtramos, evaporamos el éter y secamos el residuo en la estufa de vacío a 100° C. hasta constancia de peso. Se determinaron:

TABLA XII

ESTERES	Acidos esterificados (grs.)	Esteres obtenidos (grs.)	Rendimiento %	Indice de Iodo	Indice de saponificación	P.M. medio
"Sólidos"	18,55	19,20	98,3	7,6	203,5	275,6
"Líquidos"	81,05	83,87	97,1	92,3	191,3	293,4

7° - Destilación.- Se empleó la columna de Longenecker y Whitmore y Lux y como material de relleno, helicoides cilíndricos de vidrio de una sola vuelta. Las características y manejo de la columna se hallan especificados en los trabajos mencionados. En las destilaciones realizadas se mantuvo el vacío entre 1 y 3 mm. de mercurio.

Se recoogen varias fracciones y se las va pesando en forma aproximada porque: por la suma de las pesadas de cada una de esas fracciones, por la temperatura de cabeza (termómetro superior) y por la menor rapidez en la destilación podemos saber cuando nos aproximamos al final de la operación.

El residuo que queda en el balón despues de la destilación, está constituido por: las últimas gotas que hubiesen podido destilar y que sin embargo no pasaron porque se detuvo el calentamiento; por una pequeña cantidad retenida por la columna y por una fracción que quedó en el balón y que no destila.

Los resultados obtenidos en la destilación de ésteres "sólidos" y "líquidos" podemos verlos en las Tablas VII y VIII.

8° - Determinación de pesos moleculares medios.- Se sigue la técnica de A.O.A.C. para estas determinaciones del índice de saponificación. Se utilizaron fracciones de alrededor de 2 gramos.

La saponificación la efectuamos en erlenmeyer de boca esmerilada,

al que se adapta un refrigerante de aire de un metro de longitud que lleva en su extremo un tubo con cal sodada. Agregamos 25 ml. de solución de hidróxido de potasio al 40 o/oo, (en etanol libre de aldehidos) y saponificamos por ebullición a reflujo en baño maría durante una hora. Agregamos 10 ml. de alcohol etílico de 96° (neutralizado a la fenolftaleína), lavando previamente con el mismo el refrigerante por su parte interna y el tapón y cuello esmerilados. Agregamos 6 ó 7 gotas de fenolftaleína y titulamos con ácido clorhídrico 0,5 N. Se hicieron paralelamente ensayos en blanco.

Con los valores obtenidos se calcularon los pesos moleculares medios.

9° - Índice de iodo. - Se aplicó el método de Hanus (uno de los métodos oficiales de A.O.A.C.). El peso de las fracciones osciló entre 0,2 y 0,3 grs.

10° - Índice de iodo del insaponificable. - Para determinarlo, aplicamos el método de Rosenmund - Kuhnenn (40) siguiendo la técnica dada por Rosovsky (41).

Como agente halogenante en éste método se emplea sulfato de bromopiridina.

Es un buen método para la determinación del índice de iodo de insaponificable.

El índice de iodo obtenido fué de 139,8.

11° - Insaponificable en el residuo de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos". - Esta determinación la efectuamos sobre el líquido resultante de la determinación del índice de saponificación del residuo de los ésteres "líquidos".

El índice de saponificación del residuo, determinado sobre 1,5344 grs. del mismo fué de 174,39 y el peso molecular de 321,69.

Alcalinizamos con solución de hidróxido de potasio al líquido obtenido en la determinación del índice de saponificación del residuo y extrajimos el insaponificable con éter (hicimos cinco extracciones). Lavamos con agua, secamos con sulfato de sodio, filtramos, evaporamos el éter y pesamos (después de secar a 100° en la estufa de vacío), hasta constancia de peso.

Obtuvimos 0,0773 grs. de insaponificable, los que restados de 1,5344 grs. nos dieron 1,4571 grs. de ésteres que se saponificaron.

Corrigiendo el índice de saponificación (del residuo sin insaponificable), resultó ser 183,6 y calculando el peso molecular medio obtuvimos 305,5, valores que figuran en la Tabla VIII.

Sobre 5,12 grs. de residuo obtenido en la destilación de los ésteres "líquidos", debemos descontar 0,28 grs. de insaponificable.
12° - Índice de peróxido. - Esta es una determinación que se hace sobre el aceite, siguiendo la semi-microtécnica de Riemschneider, Turer, y Speck (42).

Pesamos 0,1793 grs. de aceite y los disolvemos en 20 ml. de una mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (3:2). Después agregamos 1 ml. de solución saturada de ioduro de potasio y agitamos con movimiento circular en la mayor obscuridad posible. Exactamente un minuto después de agregado el ioduro de potasio, añadimos 40 ml. de agua recientemente destilada, 2 ml. de solución de almidón al 1 % y valoramos con solución de tiosulfato de sodio 0,002 N.

Los resultados se expresan en milimoles de agrupación peróxido (-O-O-) por Kg. de aceite.

El valor obtenido para nuestro aceite figura en la Tabla I.

CONCLUSIONES

1° - Con este trabajo hemos hecho un nuevo aporte al estudio de la composición química en ácidos grasos de aceites de oliva argentinos.

Hemos estudiado la composición química de un aceite obtenido por extracción con solvente, de los frutos maduros y enteros (variedades Leccino y Arvequina), cosechados en la región de Bahía Blanca (Prov. de Buenos Aires).

2° - En la determinación de las constantes físicas y químicas se comprobó que es un hecho general que los aceites de oliva argentinos tengan una densidad (a 15° C.) inferior a la establecida por el Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires y además que den reacción de Bellier positiva. (aceite de semillas).

3° - Se determinó la composición química por destilación fraccionada a presión reducida, de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos", resultando como componentes mayores los ácidos palmítico, oleico y linoleico. La composición en ácidos grasos expresada por cien de ácidos totales fué:

Acido láurico _____	0,14
Acido mirístico _____	2,19
Acido palmítico _____	17,37
Acido esteárico _____	0,97
Acido araquídico _____	0,92
Acido oleico _____	60,87
Acido linoleico _____	15,69
Acido eicosenoico _____	1,85

4° - La composición en ácido oleico de nuestro aceite, es bastante coincidente con el contenido en dicho ácido de los demás aceites ar-

gentinos.

Difiere sin embargo del de Patagones y del de Bahía Blanca (variedad "Manzanilla").

Dado que las condiciones en que se obtuvieron los dos aceites de Bahía Blanca fueron semejantes, la diferencia la podemos atribuir a la diferente variedad de planta. Dicha diferencia se observa también en las cantidades de palmítico y linoleico.

5° - Nuestro contenido en ácido linoleico es bastante elevado, y de la observación comparada de los valores obtenidos en todos los aceites de oliva argentinos resulta que, a un aumento del contenido en ácido oleico corresponde una disminución en el contenido en linoleico y viceversa.

6° - El contenido en ácido palmítico es de los más elevados en la Argentina, pudiéndose observar también, una cierta relación entre la cantidad encontrada de dicho ácido y las correspondientes de oleico y linoleico. En general, a mayor contenido de oleico, menor contenido de palmítico.

Ernesto G. Bressner.

BIBLIOGRAFIA

- 1° - Schiariti.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Composició química de aceites de oliva argentinos" (1945).
- 2° - Rooney.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Composició química de aceites de oliva argentinos" (1946).
- 3° - Paladini.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Composició química de aceites de oliva argentinos" (1946).
- 4° - Grianta.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Composició química de aceites de oliva argentinos" (1944).
- 5° - Schmidt.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Composició química de aceites de oliva argentinos" (1946).
- 6° - Brero.- Comunicación privada (1946).
- 7° - Sternberg.- Comunicación privada (1946).
- 8° - Rodolfo R. Brenner.- Comunicación privada (1946).
- 9° - Farmer E.H y Sutton D.A.- J. Chem.Soc., 119-122 (1943).
- 10° - Calogeras S.- Olii minerali, grassi e Saponi, Colori e Vernici, 20 N° 10, 113-117 (1940)(En Francia).
- 11° - Jamieson G.S.- Oil and Fat Industries, 4, 63, 426 (1927).
- 12° - Luochetti E.- Olivocoltore 5, 27, 37.
- 13° - Hilditch T.P.- And Thompson H.M.- J.Soc.Chem. Ind., 56, 434-438 (1937).
- 14° - Calogeras S.- (Obra citada).
- 15°.- Reglamento Bromatológico de la Prov. de Bs.As. 3ª Edición pág.26. (1944).
- 16° - Mannini P.- Olivocoltore N° 10 (1938).
- 17° - Knishevetskaya T.I.- Biokhim Kultur Rastenií 7, 469-75 (1940)
- 18° - Hilditch T.P.- "The Chemical Constitution of Natural Fats (1944) capítulo XI.

- 19° - Twitchell.- J. Ind. Eng. Chem. 13, 806 (1921).
- 20° - Hilditch T.P.-(Obra citada).
- 21° - Bayley.- "Industrial Oil and Fat Products" (1945) pág. 31.
- 22° - Longenecker.- J. Soc. Chem. Ind., 56, 199 (1937).
- 23° - Whitmore y Lux.- J. Amer. Chem. Soc. 54, 3453 (1932).
- 24° - Wilson C.D., Parker G.T. y Laughlin K.C.- J. Am. Chem. Soc. 55 ,
2795 (1933).
- 25° - Morton Avery A.- "Laboratory Technique in Organic Chemistry"
(1938) pág. 79 a 82.
- 26° - Mac.Cabe y Thiele.- Ind. Eng. Chem., 17, 605, (1925).
- 27° - Jamieson G.S.- Oil and Fat Industries 4, 63-426 (1927).
- 28° - Hilditch, T.P. and Maddison.- J. Soc. Chem. Ind., 60, 258-262 (1941).
- 29° - Hilditch, T.P. y Jones E.C.- J. Chem. Soc. 805 (1932).
- 30° - Jamieson, Hann R.M. y Baughman W.F.- Oil and Fat Industries 4,
63, (1927).
- 31° - Jamieson G.S.- Oil and Fat Industries 4, 12-426 (1927).
- 32° - Hilditch y Thompson.-(Obra citada).
- 33° - Jamieson G.S. y Baughman W.F.- Oil and Fat. Ind. 2, 40 (1925)
- 34° - Prandonisio V.- Chim e Ind., 18 - 14 (1936).
- 35° - Calogeras.- (Obra citada).
- 36° - Warrentrapp F.- Annalen, 35, 196 (1940).
- 37° - Hilditch T.P. and Jaspersen H.- J. Soc. Chem. Ind. 57, 84-7 (1938)
- 38° - Maroille R.- Compt. rend., 209, 730-2 (1939).
- 39° - Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural
Chemists. Washington. (1935).
- 40° - Rosenmund, Kuhnhen.- Z. Nahr. Und. Genuss. 46, 154 (1923).
- 41° - Rosovsky.- Tesis F. de C.E.F. y N. "Sobre el índice de iodo de
los insaponificables de aceites vegetales (1944).
- 42° - Riemenschneider.- Oil and Soap, 20 - 169 (1943).