

Tesis de Posgrado

Composición química de aceites de maní argentinos : composición química de un aceite crudo de maní (Araquis hypogaea, variedad blanca, Provincia de Santa Fé)

Pradines, María Haydée

1949

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:

Pradines, María Haydée. (1949). Composición química de aceites de maní argentinos : composición química de un aceite crudo de maní (Araquis hypogaea, variedad blanca, Provincia de Santa Fé). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0602_Pradines.pdf

Cita tipo Chicago:

Pradines, María Haydée. "Composición química de aceites de maní argentinos : composición química de un aceite crudo de maní (Araquis hypogaea, variedad blanca, Provincia de Santa Fé)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0602_Pradines.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

T.



Tesis para optar al título de Doctor en Química

COMPOSICION QUIMICA DE ACEITES DE MANI ARGENTINOS



"Composición química de un aceite crudo de maní (Ara-
quis Hypogaea, variedad "blanca", Pcia. de Santa Fé) "



tesis: 600

MARIA HAYDEE PRADINES

1949

Agradesco sinceramente al Doctor PEDRO CATTANEO que ha dirigido este trabajo, prestándose a ser mi padrino de tesis, asimismo como la Doctora G. K. de Sutton quién me dió su más amplia colaboración durante la realización del mismo.

Quiero también agradecer al Ingeniero R. M. Abbondanza quién prestó su apoyo proporcionando el material empleado.

A MIS QUERIDOS PADRES.

- I - Revisión bibliográfica sobre composición química en
ácidos grasos de aceites de maní.**
- II - Discusión de la Parte Experimental.**
- III - Parte Experimental.**
- IV - Conclusiones.**
- V - Bibliografía.**

REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS
DE ACEITES DE MANI.

Entre los primeros investigadores que trabajaron en la determinación de los componentes ácidos del aceite de maní, se encuentran Jamieson, Baughman y Brauns (1). Estos autores publicaron en 1921 el resultado de sus experiencias, habiendo examinado para esto dos clases de aceite crudo: uno fué extraído de semillas de la variedad Virginia y otro de semillas de la variedad blanco español, de Carolina del Sur.

Para aislar los ácidos, combinaron los métodos de formación de productos de adición con bromo (componentes no saturados) y el fraccionamiento de ésteres metílicos para los saturados. De este modo aislaron los ácidos, oleico, linoleico, estearico, palmítico, araquídico, los cuales fueron identificados por sus P.F. y análisis elemental, previa purificación, calculando además los porcentajes de cada uno de ellos.

Posteriormente en 1924, Armstrong y Allan (2) trabajaron sobre una muestra de aceite de maní, proveniente de Senegal, reafirmando por fraccionamiento de ésteres, los anteriores valores especialmente el de ácido araquídico y los de los restantes ácidos saturados incluidos en un solo guarismo.

La identificación del ácido araquídico de aceites de maní con el ácido sintético en C₂₀ (n-eicosanoico) ha sido objeto de especial atención, ya que había sido observado en el primero una temperatura de fusión menor que la correspondiente al segundo. Por esta razón Ehrenstein y Stuever (3) sugirieron que el ácido araquídico de aceites de maní contenía una cadena ramificada de constitución descono-

///

cida. Morgan y Holmes (4) examinando este ácido por rayos X, también señalaron anomalías de constitución; los mismos autores, sin embargo, encontraron que el ácido araquídico obtenido por hidrogenación de los ácidos no saturados en C_{20} del aceite de ballena, poseía la estructura del ácido n-eicosanoico sintético. También señalaron que el ácido saturado en C_{20} aislado de aceites de semillas de vegetales pertenecientes a la familia de las Sapindaceas era ácido n-eicosanoico (5). Malkin, también contribuyó a esta identificación en aceites de otras Sapindaceas (es común la presencia de hasta 25% de ácido n-eicosanoico en aceites de semillas de Sapindaceas).

En 1930, Jantzen y Tiedcke (6) fraccionaron una gran cantidad de ésteres metílicos de los ácidos de alto peso molecular de aceite de maní (operando en alto vacío y con una columna de gran eficacia) estableciendo la presencia de los ácidos n-eicosanoico (C_{20}), n-docosanoico (C_{22}) y n-tetracosanoico (C_{24}). Por lo tanto en aceites de maní existen los ácidos citados, más conocidos por araquídico, behénico y lignocérico respectivamente, atribuyéndose las dificultades de su identificación a su difícil separación. A esta conclusión última, arribaron también Francis, Piper y Malkin (7).

En 1927 Hilditch y Vidyarthi (8), estudiaron un aceite procedente del Oeste de Africa, aplicando también el fraccionamiento de ésteres. Caracterizaron por los métodos comunes ácido araquídico y lignocérico, reinvestigaron la presencia de ácido hipogeico ($C_{16}H_{30}.O_2$) que no fué hallado. Sugieren los autores, que el término hipogeico sea eliminado de la literatura de ácidos grasos y que el ácido ($C_{16}H_{30}.O_2$), encontrado en el aceite de ballena, foca, esperma, bacalao, morsa y otros animales marinos, sea llamado ácido palmitoleico (Δ^9 ácido hexadecenoico).

///

Dos años más tarde Holde, Bleyberg y Habinowitsch trabajando sobre aceite de maní, informaron que habían hallado ácido behénico, palmítico, esteárico, araquídico y carnaubico (9).

En 1934, Hilditch y Jones (10) aplicando el método de destilación fraccionada, hicieron una nueva investigación, son obtener ninguna nueva conclusión, pero confirmando los valores, en ácidos grasos anteriormente hallados.

Al año siguiente Longenecker (11) ensayando un equipo de fraccionamiento para análisis, cuali y cuantitativo de grasas, determinó además de los componentes comunes, pequeñas cantidades (1%) de hexadecenoico (palmitoleico) y ácido mirístico en el aceite de maní.

Jaspersen en 1938, obtuvo resultados que corroboran los anteriores, al trabajar sobre una muestra de aceite de maní del Oeste de Africa; los valores hallados no fueron publicados, pero Hilditch los menciona en su libro "The Chemical Constitution of natural fats" (12).

Wikoff, Kaplan y Bermann (13) del Department of Physiological Chemistry de E.E.U.U. dan a publicidad en 1944 un nuevo trabajo sobre el tema realizado por fraccionamiento de ésteres, preparados previa aplicación del método de separación de jabones de plomo. En esta investigación se usó una muestra de maní comercial y se aislaron e identificaron ácidos, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico y lignocérico además de oleico y linoleico.

Hilditch y Riley (14) en el trabajo más moderno que se conoce sobre este tema, procedieron al aislamiento de los distintos com

///

ponentes ácidos, por medio del método de baja temperatura de cristalización en un disolvente de acuerdo con la técnica de T.B. Brown, (15) obteniendo como conclusión que el método empleado es preferible al de las sales de plomo en el caso de las grasas que contienen solo pequeñas proporciones de ácidos saturados. Este procedimiento unido a un ulterior fraccionamiento de ésteres, se aplicó a aceites que tienen ácido oleico y linoleico como componentes principales, entre ellos el aceite de maní. Un dato interesante de esta investigación es la determinación espectrográfica de un 0,7% de ester linoléico, equivalente a un 0,3% de ácido linolénico expresado sobre el total de los ácidos grasos en una muestra de maní de Argentina, cuyas características la hacen destacable si se tiene en cuenta que esta posee un índice de iodo superior a 100 y un porcentaje de ácido palmítico, mayor que los comunes en otros aceites de maní.

Una ulterior investigación sobre la existencia de ácido linolénico en algunos aceites como ser algodón, maní, sésamo y girasol, es el trabajo presentado por Hilditch y Shirvastava (16). Estas determinaciones fueron hechas por medio del espectrofotómetro, después de haber sometido al aceite a una isomerización con álcali. Estos autores informan que pequeños valores espectrofotométricos, obtenidos en esta forma, no deben tomarse como correspondientes a ácido linolénico en los aceites comunes, a menos que esto sea confirmado por la formación de cristales de ácido hexabromosteárico, en un concentrado de ácidos no saturados del aceite.

El siguiente cuadro I resume los valores de composición, expresados en ácidos por ciento de ácidos totales registrados en la literatura.

///

De su observación se deduce que tan solo en un caso han sido evaluados separadamente, los ácidos saturados en C_{20} a C_{22} , notándose también que el ácido araquídico no es el principal componente en ese grupo de ácidos.

CUADRO I

COMPOSICION DE ACIDOS DE MARI EN ACIDOS GRASOS SEGUN LITERATURA (seidas y seidas totales).

ORIGEN	EE.UU.		Senegal		Oeste de Africa		Oeste de Africa		India? Filipinas	
	Blanco	Virgin.	Africa	Africa	Africa	Africa	Africa	Africa	Africa	Africa
MIRISTICO	-	-	-	-	0.5	0.5	-	0.4	0.5	-
PALMITICO	8.3	6.3	7.3	6.0	8.2	10.5	8.3	8.7	11.4	8.0
ESTEARICO	6.3	4.9	2.6	3.0	3.4	3.0	3.1	3.1	2.8	4.4
ARAQUIDICO	↑	↑	↑	3.5	↑	↑	2.4	↑	↑	↑
HEXENICO	7.1	5.9	5.2	3.0	6.1	4.6	3.1	6.6	7.3	6.6
LIGNOCERICO	↓	↓	↓	-	↓	↓	1.1	↓	↓	↓
PALMITOLEICO	-	-	-	-	-	-	1.0	1	2.4	1.7
OLEICO	53.4	61.1	65.7	71.5	60.4	54.9	56.0	64.8	42.2	52.4
LINOLEICO	24.9	21.8	19.2	13.0	21.9	26.5	26.0	16.8	33.4	26.2

	53.4	61.1	65.7	71.5	60.4	54.9	58.5	50.0	48.5	42.2	36.2	27.4
OLEICO												
LIMOLEICO	24.9	21.8	19.2	13.0	21.9	26.5	26.2	26.0	16.8	33.4	26.2	27.4
LIMOLENICO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	-	-
IMAPONIT.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.2	-
BIBLIOGRAF.	(1)	(1)	(2)	(8)	(10)	(11)	(11)	(18)	(12)	(14)	(14)	(17)
AÑO	1921	1921	1924	1927	1934	1937	1937	1938	1938	1945	1945	1948
AUTOR	JAMIESON H. BAUGHMAN Y BRAUNS	ARM- STRONG Y ALLAN	HILDITCH Y VIDYAR- THI	GRIFFIT- ES. HILDITCH Y JONES	LOH- GEMS- HILDITCH Y JONES	HIL- DITCH ICHA- SON PORIA Y JAS PERSON						

I - significa que se han encontrado tramas.

S - determinado por método espectrográfico.

I - considerando la no saturación debida a compuestos de C₁₈.

II - considerando la no saturación debida a compuestos de C₁₆.

II

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El presente estudio de composición de un aceite de maní (*Arachis hypogaea*, variedad blanca) ha sido realizado sobre una muestra de aceite crudo argentino, extraído de semillas provenientes del Norte de Santa Fé, obtenido por presión en caliente (70-80°C y 300 atm.)

1) Características físico-químicas.

Previamente al análisis de composición en ácidos grasos, se determinaron las principales características físico-químicas del aceite que figuran en el siguiente cuadro II:

Cuadro II - Constantes físico-químicas

Peso específico 15°/15°0,9185
Peso específico 15°/20°0,9199
Peso específico 25°/15°0,9138
Indice de refracción a 15°C1,4738
Indice de refracción a 20°C1,4718
Indice de refracción a 25°C1,4698
Indice de iodo (Hanus)101,0
Indice de saponificación (A.O.A.C.)189,7
Indice de Reichert-Meissl0,5
Indice de Polenske1,0
Indice de acetilo (A.O.A.C.)4,6
Número de acidez (mg KOH/g)1,6
Número de peróxidos (Riemenschneider-Turer-Speck)(19)	3,9
Ensayo de Bellier modificado41°C
Indice termosulfúrico (Tortelli-Maumené)61°C

///

Acidos grasos totales %95,50
Acidos "sólidos" (Twitchell) % de aceite16,39
Acidos "líquidos" (Twitchell) % de aceite.79,11
Indice de iodo ácidos totales.104,0
Indice de saponificación, ácidos totales197,5
Peso molecular medio ácidos totales (calc.).284,0
Indice de iodo ácidos "sólidos".8,5
Indice de saponificación ácidos "sólidos".191,7
Peso molecular medio ácidos "sólidos".292,6
Indice de iodo ácidos "líquidos"123,7
Indice de saponificación ácidos "líquidos"199,7
Peso molecular medio ácidos "líquidos"280,9
Peso molecular medio de los glicéridos (calc.)890,0
Insaponificable %.0,43
Indice de iodo del insaponificable (Rosemund-Kuhn- henn) (20)95,9

G. Eckestein (21) dá para aceites nacionales de maní, índices de iodo 100,5 a 101,7 (procedentes de variedad "colorado", cosechado en la Provincia de Córdoba) y 94,9 a 98,9 (procedentes de variedad "blanca", cosechados en las Provincias de Santa Fé y Entre Ríos). Como se vé el presente aceite tiene un valor de índice de iodo que no concuerda con esos valores.

2) Determinación de la Composición química.

Dada la poca información registrada en la literatura sobre valores de composición en ácidos en especial sobre los contenidos en ácidos saturados en C₂₀ a C₂₄ (araquídico-behénico y lignocérico), se procedió al estudio de composición operando sobre unos 600 g de aceite con el fin de disponer de suficiente "ácidos sólidos" para lograr

CUADRO III

DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

FRACCION Nº	PESO (g)	I. IODO	SAPON.	P. M. M.	OLEATO DE METILO	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄
1	3.15	1.4	212.0	264.6	0.05	0.63	2.47	-	-	-	-
2	6.02	0	206.5	271.6	-	-	6.02	-	-	-	-
3	12.05	0	207.5	270.3	-	-	12.05	-	-	-	-
4	9.11	3.9	206.4	271.7	0.41	-	8.61	0.09	-	-	-
5	7.47	30.2	184.6	288.3	2.63	-	2.38	2.46	-	-	-
6	8.37	23.3	188.3	297.9	2.28	-	-	6.09	-	-	-
7	4.67	0.9	175.8	319.0	0.05	-	-	1.89	2.73	-	-
8	5.12	0.9	167.8	334.3	0.05	-	-	-	3.50	1.57	-
9	9.81	5.0	159.3	362.1	0.57	-	-	-	-	8.60	0.64
Res.	12.95	3.2	149.8	374.5	0.48	-	-	-	-	1.83	10.64
TOTAL	78.72				6.62	0.63	31.53	10.53	6.23	12.00	11.28
Esteres % de Esteres "Sólidos"											
					8.28	0.80	40.05	13.38	7.92	15.24	14.38
Acidos % de Acidos "Sólidos"											
					8.27	0.79	39.81	13.37	7.96	15.34	14.47
Acidos % de Acidos Totales											
					1.41	0.13	6.82	2.29	1.36	2.67	2.48

éxito en esa parte del análisis. Siguiendo las técnicas principalmente desarrolladas por Hilditch (12), se procedió a la saponificación, separación del "insaponificable", aislamiento de los ácidos totales, separación de estos en "sólidos" y "líquidos" según Twitchell (22) y transformación de estas dos fracciones de ácidos en ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos". Los ésteres metílicos fueron fraccionados en vacío de aproximadamente 0,5 mm. de mercurio, empleando para ello una columna con las características dadas por Longenecker (11), de funcionamiento adiabático, con material de relleno constituido por hélices de vidrio "single turn glass helices" de 4 mm. de diámetro. La eficacia de esta columna es de aproximadamente diez platos teóricos, determinada por el método de Mac.Cabe y Thiele (22). Sobre las fracciones obtenidas se determinaron los respectivos pesos, índices de iodo y saponificación, con los cuales fué posible resolverlas en ésteres metílicos de diferentes ácidos. Los cuadros III y IV, muestran el detalle de estas dos destilaciones, la composición de cada fracción de destilación y finalmente las composiciones de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos". También se hicieron los cálculos del por ciento de ácidos "sólidos" y "líquidos" y la composición final del aceite, expresada en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles.

CUADRO V - Composición final

	Acidos % Acidos totales	Acidos % Aceite	Moles % Moles
Mirístico (C ₁₄)	0,1	0,1	0,20
Palmítico (C ₁₆)	10,2	9,7	11,23
Estearico (C ₁₈)	2,3	2,2	2,26
Araquídico (C ₂₀)	1,4	1,3	1,21
Behénico (C ₂₂)	2,7	2,6	2,20
Lignocérico (C ₂₄)	2,5	2,4	1,89
Palmitoléico	0,9	0,9	1,05
Oléico	42,26	40,7	42,67
Linoléico	33,4	31,9	33,70
Eicosenóico	3,9	3,7	3,59

3) Discusión de la composición hallada.

De la observación de este cuadro surgen como "componentes mayores" los ácidos palmítico, oléico y linoléico. Ha sido evidente la presencia de un contenido en ácidos no saturados en más de C₁₈ que fueron calculados en ácido eicosenóico (C₂₀ monoetilenico) sin que ello signifique que este ácido haya sido caracterizado.

Comparando éstos resultados con los tabulados en el Cuadro I, se desprende principalmente un menor contenido en el aceite estudiado, en oléico y mayor en ácido linoléico. Este criterio se confirma comparando los valores de composición señalados por Hilditch y Riley (loc.cit. Cuadro I) para un aceite de maní argentino que prácticamente concuerdan con los hallados en este estudio.

El total de ácidos saturados en C₂₀ a C₂₄ es en el Cua-

///

dro I, oscilante entre 4,6 - 7,3. En el presente estudio resultó ser de 6,6. La distribución hallada entre los ácidos araquídico (C₂₀), behénico (C₂₂) y lignocérico, muestra que el principal componente es el ácido behénico, lo que está de acuerdo con el único análisis que registra la literatura sobre esta distribución (Hilditch, Ichaperia y Jaspersen, loc. cit. Cuadro I). Sin embargo en nuestro caso se halló más ácido lignocérico que araquídico y los autores mencionados, encontraron valores contrarios.

De todos modos según estos resultados se confirmaron que en aceites de maní no es el ácido araquídico, el único responsable de los conocidos ensayos de Bellier modificado, Blares y Jaffé que se emplean para juzgar su pureza y contenido en mezclas con otros aceites, ya que los ácidos behénico y lignocérico de mayor peso molecular, tienen en esos ensayos, análogo comportamiento.

4) Sobre los valores de reconstrucción.

Teniendo en cuenta los valores de composición hallados, se han calculado los índices de iodo y saponificación de los ácidos totales y del aceite. Se obtuvieron valores concordantes con los hallados por determinación directa, como puede verse a continuación:

	Indice de Iodo		Indice de saponificación	
	Determ.	Calc.	Determ.	Calc.
Acidos totales	104,0	103,9	197,5	198,3
Aceite	101,0	100,0	189,7	189,4

///

III

PARTE EXPERIMENTAL

1) Saponificación. Insaponificable.

300,37 g. de aceite se saponifican por ebullición sobre B.M. durante 3 horas, con 180 g. de KOH y 1000 ml. de etanol de 96°. El líquido resultante de esta saponificación se diluye con 4 lts. de agua, se hacen 6 extracciones con éter etílico. Se obtuvo un porcentaje de insaponificable igual a 0,43 y se observó que era sólido a 100°C.

En otro balón se colocaron 301,15 g. de aceite y 180 g. de KOH más 1 lt. de etanol de 96° y se procedió del mismo modo, que con el anterior se obtiene 0,42 por ciento de insaponificable, sólido a 100°C.

2) Ácidos totales.

Las soluciones hidroalcohólicas de jabones procedentes de la separación del insaponificable se concentran a un tercio de su volumen en corriente de nitrógeno, luego se añade 150 ml. de SO_4H_2 (D=1,82) y 150 ml. de agua, se extrae con éter, se lava con agua y se ca con SO_4Na_2 recupera el disolvente por destilación y seca el residuo a 100°C en vacío. Se obtuvieron 285,32 g. de ácidos totales, 94,98 %. En el segundo balón se operó de manera similar y se obtuvo 287,65 g. de ácidos totales, 95,60 %.

3) Ácidos "sólidos" y "líquidos".

350,0 g. de acetato de plomo, se disolvieron en dos litros de etanol de 96°, más 25 ml. de ácido acético, esta solución se llevó a ebullición y se agregó a otra solución formada por 503,05 g.

///

de ácidos totales en 2,5 lts. de etanol de 96°, más 25 ml. de ácido acético. Después de 24 horas a la temperatura ambiente (15°-20°C), la parte líquida se decanta y los jabones insolubles se recristalizan en tres litros de etanol de 96° y 45 ml. de $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, dejándolos reposar (previo calentamiento a reflujo por unos minutos) 24 horas. Los líquidos alcohólicos se concentraron en corriente de nitrógeno y se reservaron para la recuperación de los ácidos grasos líquidos. Los ácidos grasos sólidos fueron liberados del precipitado de las sales de Pb por agregado de HCl concentrado y agua hirviente (1:1). Se calentó en B.M. hasta obtener en la superficie de la solución acuosa, una capa de ácidos grasos que solidificaron en forma de torta al enfriarse el vaso que las contenía, de esta manera, fueron fácilmente trasvasados y disueltos en éter etílico, los ácidos "sólidos".

El extracto etéreo se pasó a ampolla de decantación y se agregaron las pequeñas porciones de éter, provenientes de los lavados del vaso, solución acuosa, precipitado de C_{12}Pb , etc. Una vez reunidos los extractos etéreos de ácidos sólidos se lavaron con agua hasta reacción neutra, secáronse con SO_4Na_2 anhidro, filtraron y se recuperó el éter, terminándose de eliminar y secar en la estufa de vacío a 100°C. Enfrío y pesó, obteniéndose 83,52 g. de ácidos sólidos.

El residuo concentrado, del filtrado alcohólico reservado para la recuperación de ácidos grasos líquidos, se diluyó con agua y extrajo con éter etílico hasta agotamiento (tres extracciones) y se lavó con agua para eliminar el ácido acético y acetato de Pb. Esta solución acuosa de lavado, se extrajo con éter.

Los líquidos etéreos reunidos, se lavaron con agua hasta reacción neutra, se secaron en estufa de vacío a 100°C y se pesaron.

///

Se obtuvieron 416,70 g. de ácidos líquidos.

A continuación se muestran los rendimientos observados en esta separación y los índices de iodo, saponificación y peso molecular medio (P.M.M.) de los ácidos sólidos y líquidos.

CUADRO VI

ACIDOS	% ACIDOS TOTALES	% ACEITE	I. IODO	I.SAP.	P.M.M.
SOLIDOS	17,16	16,39	8,5	191,7	292,6
LIQUIDOS	82,84	79,11	123,7	199,7	280,9

4) Esterificación de ácidos sólidos y líquidos.

Estas dos fracciones fueron esterificadas con alcohol metílico.

A los ácidos utilizados se agregó cuatro veces su peso de metanol puro y un 1 % de ácido sulfúrico concentrado, con respecto al metanol, agregado como catalizador.

Se calentó al B.M. y reflujo durante cuatro horas, luego se destiló la mayor parte del alcohol metílico, los residuos se tomaron con éter etílico y se lavaron con agua (reextrayéndose la capa acuosa con éter) hasta reacción neutra al tornasol. Lavóse luego con carbonato al 0,5 %, para eliminar los ácidos no esterificados, lavándose finalmente con agua dos veces. Se secó con sulfato de sodio anhidro y se recuperó el éter y secó en estufa de vacío a 100°C, hasta constancia de peso.

Los rendimientos y determinaciones efectuadas, se pueden encontrar en el cuadro que se muestra a continuación:

///

CUADRO VII

Esteres	Acidos en esterificación (g)	Esteres obtenidos (g)	Rend. %	I.Iodo	I.Sap.	P.M.M.
Sólidos	83.52	83.78	96.0	7.9	183.8	305.2
Líquidos	125.23	129.15	98.2	117.4	189.7	295.7

5) Destilación de los ésteres metílicos.

Como ya se detalló anteriormente se efectuó con una columna según Longenecker (loc. cit.)

Se obtuvieron 7 y 9 fracciones incluidos los residuos, de ésteres sólidos y líquidos respectivamente. El curso de la destilación se controló por la temperatura del termómetro superior (cabeza) y el final por la menor rapidez en la destilación. Una vez frías las fracciones se hicieron las pesadas, las que junto con otras observaciones se pueden ver en los Cuadros III y IV.

6) Índice de peróxido.

Se operó según la microtécnica de Riemenschneider, Türer y Speck. Alrededor de 0,2 g. de aceite pesados en balanza analítica, se disolvieron en 20 ml. de ácido acético glacial y cloroformo (3:2 en volumen) se añadió 1 ml. de solución saturada de IK, se agitó suavemente en la oscuridad agregándosele 100 ml. de H₂O al cabo de 1 minuto y valorose el iodo liberado con solución de S₂O₃Na₂ al 0,002 N en presencia de almidón soluble como indicador.

///

DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE FRACCIONES DE
ESTERES METILICOS "SOLIDOS"

1) Parte no saturada de todas las fracciones.

Se calcula como oleato de metilo (x) aplicando la ecuación:

$$85,7 \cdot x = I_v \cdot v \quad \text{dónde:}$$

I_v = Índice de iodo de cada fracción.

v = Peso de cada fracción.

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

x = Peso del oleato de metilo.

2) Parte saturada.

El contenido en ésteres metílicos saturados de cada fracción (y) está dado por la diferencia (v-x). El índice de saponificación (S_y) de los ésteres saturados presentes se calcula con la expresión:

$$v \cdot S_v = 189,2 \cdot v + y \cdot S_y$$

El peso molecular medio (M_y) de los ésteres metílicos saturados queda determinado por la expresión:

$$M_y = \frac{56 \cdot 100}{S_y}$$

El cuadro siguiente resume los valores (x), (y), (S_y) y (M_y) hallados en todas las fracciones de ésteres sólidos:

///

CUADRO VIII

Fracción nº	x	y _{total} -x	S _y	M _y
1	0,05	3,10	212,0	264,6
2	0	6,02	206,5	271,6
3	0	12,05	207,5	270,3
4	0,41	8,70	206,4	271,7
5	2,63	4,84	194,6	288,3
6	2,28	6,09	188,3	297,9
7	0,05	4,62	175,8	319,0
8	0,05	5,07	167,8	334,3
9	0,57	9,24	159,3	352,1
R	0,48	12,47	149,8	374,5

De la observación de M_y en la fracción 1, se deduce esta compuesta por miristato y palmitato, las fracciones 2 y 3 por palmitato, las 4 y 5 por palmitato y estearato, la 6 por estearato, 7 por estearato y araquidato, 8 por araquidato y behenato, las fracciones 9 y R se calcularon como behenato y lignocerato.

La resolución en estos componentes se hace resolviendo sistemas del tipo:

$$z + p = y$$

$$z \cdot S_z + p \cdot S_p = y \cdot S_y$$

donde z y p son los contenidos buscados en ésteres metílicos de dos ácidos consecutivos de índices de saponificación (S_z) y (S_p) que comprenden a (S_y).

///

**DETALLE DEL CALCULO DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION
DE LOS ESTERES METILICOS LIQUIDOS.**

Fración 1)

La parte no saturada (x) se calcula como palmitoleato de metilo según:

$$94,6 \cdot x = 2,09 \cdot 17,0$$
$$x = 0,37$$

Parte saturada:

El índice de saponificación de los ésteres saturados es:

$$0,37 \cdot 209,0 + 1,72 x = 2,09 \cdot 207,7$$
$$x = 207,4$$
$$P.M.M. = 270,4$$

Valor que corresponde a palmitato de metilo.

$$C_{16} = 1,72$$

Fración 2)

Se resuelve en palmítico (x) palmoleico (y) y una mezcla de oleico y linoleico (z), que destila en la misma relación que en la fracción 3 (I. Iodo = 127,0; I. Saponificación = 189,8).

Para su resolución se aplica un sistema de tres ecuaciones:

$$x + y + z = 3,36$$
$$207,4 x + 209,0 y + 189,8 z = 3,36 \cdot 195,5$$
$$0 x + 94,6 y + 127,0 z = 3,36 \cdot 95,9$$

///

Fracciones 3 y 4)

Se calculan en oleato (x) y linoleato (y) de metilo, por medio de un sistema de dos incógnitas:

$$\begin{aligned}x + y &= 17,93 \\85,7 x + 172,6 y &= 17,93 \cdot 127,0\end{aligned}$$

Fracciones 5, 6 y 7)

Se resuelven independientemente del mismo modo que las 3 y 4.

Residuo)

Este residuo contiene 0,23 g. de material insaponificable de I. Iodo 42,2. Los ésteres reales (4,51 g.) tienen un peso molecular medio corregido de 313,8 (I. Saponificación \rightarrow 178,8) e I. Iodo corregido 88,6. Se resuelve en oleato (x), linoleato (y) y eicosenoato (z) (ésteres no saturados de más de dieciocho carbonos).

Esta composición se calcula, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones de tres incógnitas:

$$\begin{aligned}x + y + z &= 4,51 \\85,7 x + 172,5 y + 78,3 z &= 4,51 \cdot 88,6 \\189,2 x + 190,5 y + 172,6 z &= 4,51 \cdot 178,8\end{aligned}$$

///

IV

CONCLUSIONES

1)

Prosiguiendo el estudio de composición química de ácidos grasos de aceites nacionales se ha efectuado en el presente caso, el correspondiente a un aceite de semilla de maní (*Araquis Hypogaea*, variedad "blanca"), cosechado en el norte de Santa Fé y obtenido por presión en caliente (70° - 80°C; y 300 atm.). Se trata de un aceite crudo y por lo tanto no sometido a procesos de purificación con el fin de no introducir cambios significativos en su composición en ácidos grasos.

2)

Se han determinado las principales características físico-químicas del aceite, verificando un índice de Iodo (Hanus) de 101,0; este valor es superior a lo registrado en la bibliografía para aceites de maní de otros países. Como consecuencia de ello, son también superiores los índices de refracción y termosulfúrico. Este comportamiento está de acuerdo con lo indicado por Hilditch (loc. cit. Cuadro I) para un aceite de maní argentino, por el estudiado.

3)

Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" se determinó la composición química de aceite en ácidos grasos con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales y en moles % moles.

ACIDOS	ACIDOS % ACIDOS TOTALES	MOLES % MOLES
Mirístico C ₁₄	0,1	0,20
Palmítico C ₁₆	10,2	11,23
Estéarico C ₁₈	2,3	2,26
Araquídico C ₂₀	1,4	1,21
Behénico C ₂₂	2,7	2,20
Lignocérico C ₂₄	2,5	1,89
Palmitoléico	0,9	1,05
Oléico	42,6	42,67
Linoléico	33,4	33,70
Eicosenóico	3,9	3,59

Por lo tanto son componentes ácidos "mayores" los ácidos palmítico, oléico y linoléico. Los ácidos no saturados en más de C₁₈ se han calculado como ácido eicosenóico (C₂₀ monoetilénico), sin que ello signifique que éste ácido haya sido caracterizado.

4)

El aceite estudiado es más pobre en ácido oléico y más rico en linoléico que los aceites de maní obtenidos de semillas de otros países, registrados en la literatura. Los valores encontrados para estos dos ácidos están de acuerdo con los señalados por Hilditch para un aceite de maní argentino por el analizado.

5)

El total de ácidos saturados de elevado peso molecular hallado (araquídico, behénico y lignocérico) resultó ser 6,6, valor comprendido dentro de lo registrado en la literatura para este conjun

///

to (4,6 a 7,3). El principal componente de este grupo de ácidos resultó ser el ácido behénico (C₂₂), lo que está de acuerdo con el único análisis que registra la literatura sobre esta distribución.

M. Haydée Pradines

BIBLIOGRAFIA

- 1) Jamieson, Baughman y Brauns - J. Amer. Chem. Soc. 43, 1372, (1921)
- 2) Armstrong y Allan - J. Soc. Chem. Ind. 43, 216 T, (1924)
- 3) Ehrenstein y Stuewer - J. pr. Chem. 105, (11) 199, (1923)
- 4) Morgan y Holmes - J. Soc. Chem. Ind. 47, 309 T, (1928)
- 5) Morgan y Holmes - J. Soc. Chem. Ind. 44, 219 T, (1925)
- 6) Jantzen y Tiedcke - J. pr. Chem. 127, (11), 277, (1930)
- 7) Francis, Piper y Malkin - Proc. Royal Soc. London A, 128, 214, (1930)
- 8) Hilditch y Vidvarthi - J. Soc. Chem. Ind. 46, 172 T, (1927)
- 9) Holde, Bleyberg y Rabinowitsch - Ber. Chem. Ges. 62, 177 (1929)
- 10) Hilditch y Jones - J. Soc. Chem. Ind. 53, 13 T, 75 T, (1934)
- 11) Lonzenecker - J. Soc. Chem. Ind. 56, 199 T, (1937)
- 12) Hilditch - "The Chemical Constitution of Natural Fats", Londres, (1947), pág. 188.
- 13) Wikoff, Kaplan y Bermann - Journ. Biol. Chem. 153, 227, 35 (1944)
- 14) Hilditch y Riley - Analyst 72, 527, 31 (1947)
- 15) Brown - Ch. Reviews 1941, 29, 333.
- 16) Hilditch y Shirvastava - Journ. Soc. Chem. Ind. 64, 204, (1945)
- 17) Cruz y West - Philippine J. Sci. 46, 199, (1931)
- 18) Hilditch, Ichaporla y Jaspersen - J. Soc. Chem. Ind. 57, 363, (1938)
- 19) Riemenschneider, Turer y Speck - Oil and Soap, 20, 169, (1943)
- 20) Rosemund-Kuhnemann - Z. Nahr, u, Genussm. 46, 154, (1923)
- 21) Eckstein - Industria y Química, 5, 25, (1943)
- 22) Twitchell - J. Ind. Eng. Chem. 17, 605, (1925)
- 23) Mac, Cabe y Thiele - Ind. Eng. Chem. 17, 605, (1925)

A. J. J. J.

M. J. J. J.