

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de amapola azul (*Papaver somniferum* L) variedad Nigrum, cosechada en las provincias de Buenos Aires y de Santa Fé

Pantolini, Juan Carlos

1952

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:

Pantolini, Juan Carlos. (1952). Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de amapola azul (*Papaver somniferum* L) variedad Nigrum, cosechada en las provincias de Buenos Aires y de Santa Fé. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0696_Pantolini.pdf

Cita tipo Chicago:

Pantolini, Juan Carlos. "Composición química en ácidos grasos del aceite de semilla de amapola azul (*Papaver somniferum* L) variedad Nigrum, cosechada en las provincias de Buenos Aires y de Santa Fé". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0696_Pantolini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

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

" **Composición Química en Acidos Grasos del
Aceite de Semilla de Amarillo Azul (Phaseolus
L.) Variedad México. Comestible en
las Experiencias de Buenos Aires y de Santa Fe "**

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

JUAN CARLOS PANTOLINI

Tesis: 698

1962

Debo expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo por su dirección y asesoramiento para la mejor realización de este estudio, lo mismo para la Dra. Germaine Karman de Sutton por su valiosa ayuda en todo momento.

Además debo agradecer al Dr. Horacio Young Oliver el haber facilitado tan gentilmente la materia prima con que se hizo el análisis.

Por último, debo expresar constancia de mi reconocimiento a las autoridades de la Dirección Nacional de Química en cuyo Laboratorio Central de Investigaciones y Contralor fué posible la ejecución del presente trabajo.

A mis padres y hermana

I - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La bibliografía química nacional no registra antecedentes acerca de las características físico-químicas o composición química en ácidos grasos de aceites de semilla de amapola azul "*Papaver somniferum* L". El Ministerio de Agricultura de la Nación ha fomentado desde el año 1948 el cultivo de este vegetal, variedad "nigrum", para su explotación en la producción de alcaloides. Actualmente las principales zonas de cultivo se encuentran en el norte de la Provincia de Buenos Aires y sur de la Provincia de Santa Fe y en menor escala en las Provincias de Córdoba, Entre Ríos y Corrientes.

El "*Papaver somniferum* L", pertenece a las familias de las Papaveraceas (Orden Parietales, género *Papaver*) conociéndose distintas especies como ser: *somniferum*, *rhoeas*, *subium*, etc.; dentro de la especie *somniferum* existen cuatro variedades principales, a saber: *setigerum* (cultivado especialmente en la región mediterránea como oleaginosa), *glabrum* (cultivada en Asia Menor y Egipto para la producción de alcaloides), *album* (llamada amapola blanca, común en Persia, India y China como fuente de alcaloides) y *nigrum* (amapola azul o amapola de Holanda explotada en Europa para la producción de alcaloides y aceite.

Desde muy antiguo la semilla de amapola fué utilizada para la producción de aceite por expresión en frío; se obtenían y se obtienen así aceites prácticamente incoloros que se emplearon como vehículos en las pinturas para fines artísticos (pintores medievales y del Renacimiento). Aunque no se trata de un aceite secante, los films protectores a base de este aceite son de buena resistencia a distintos agentes, teniendo^{los} los preparados a base de aceite de lino la

ventaja de no oscurecer o pardar a través del proceso de secado. Esta particularidad fué una de las principales razones para que artistas famosos del pasado lo utilizaran en la preparación de sus pinturas, a pesar de su mayor tiempo de secado.

Actualmente la semilla de este vegetal se utiliza principalmente en la obtención de aceite (que resulta libre de alcaloides), destinados a fines industriales y alimenticios; su rendimiento en aceite es muy elevado, 40-50%, lo que coloca a los cultivos de este vegetal entre los que producen más rendimiento de aceite por hectárea.

El cuadro I resume algunas características físico-químicas de aceites de semilla de "Papaver somniferum" registrados en la literatura

BIBLIOGRAFIA	(1)	(2)	(3)	(4)
Peso específico a 15°C	0,924-0,927	0,924-0,927	0,924-0,927	0,9276
I.refracción	1,4751 (20°C)	1,473-1,476 (25°C)	1,4730 (15°C)	1,4770 (15°C)
I.saponificación	139-136	139-136	139-136	134,2
I.yodo	132-140	130-140	132-143	139,9
Insaponificable	0,5	< 1	0,5-07	0,40

Cuadro I: Características físico-químicas de aceites de semilla de amapola.

Si las menciones de la bibliografía son escasas con referencia a las características físico-químicas de estos aceites, lo son aún

Palmítico	4,8	↑ 10	↑ 10	6,1	9
Estearico	2,9	↓	↓	2,3	2
Oleico	30,1	25	25	19,9	16
Linoleico	62,2	65	65	71,7	72
BIBLIOGRAFIA	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)

Cuadro II: Composición expresada en ácidos % de ácidos totales.

El análisis de la mención (5) ha sido practicado por destilación de ésteres metílicos; el de la (6) por análisis de las fracciones de ácidos totales obtenidos a través de separación como sales de plomo y derivados bromados; el de la mención (7) por determinaciones de ácidos saturados y por cálculo en base a los índices de iodo y tio-cianógeno de los ácidos totales; y se ignora el procedimiento utilizado en el caso de la mención (8). La composición señalada en la cita (9) deben de haber sido sin duda obtenidos por destilación de ésteres metílicos, ya que se trata de un muy reciente trabajo de Hilditch cuyo texto no ha podido ser consultado. En su trabajo, Hilditch asegura que los aceites de semilla de amapola producidos en Inglaterra y en la India tienen prácticamente la misma composición, de lo que se deduce que los factores climáticos no tienen efecto sobre la composición del aceite de semilla de este vegetal. Asimismo y basándose en los valores de composición, clasifica definitivamente

a estos aceites como pertenecientes al grupo de los "non-yellowing drying oils", al que también pertenecen los aceites de girasol, amaranth y de semillas de algunas Rosáceas.-

II-DISCUSSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

El objeto de este trabajo ha sido principalmente la de establecer la composición en ácidos grasos de dos aceites de semilla de "*Papaver somniferum L.*", variedad *nigrum*, cosechadas en Los Cardales (Provincia de Buenos Aires) y Coronel Bogado (Provincia de Santa Fe). Con ese fin y según los detalles que figuran en la parte experimental, se obtuvieron los aceites brutos por extracción con éter de petróleo y se procedió a su análisis sin someterlos a procesos de refinación, para no introducir modificaciones significativas en sus composiciones. Previamente se determinaron algunas constantes físico-químicas que figuran en el cuadro IV (parte experimental); la observación de estos valores señala una estrecha semejanza con los mencionados en el cuadro I. Los rendimientos en aceite (prácticamente 26,0% en ambos casos) son muy bajos frente a lo registrado en la literatura (40-50%).

Para determinar las composiciones se procedió a la saponificación de unos 870 g. de aceite; separación de la mayor parte del insaponificable, aislamiento de los ácidos totales, resolución de éstos en los ácidos "sólidos" y "líquidos", transformación en los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" y resolución final de los últimos por destilación fraccionada en vacío. Del análisis de cada fracción de destilación, se dedujo la composición de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite y finalmente la de sus ácidos totales. Todos estos valores pueden verse en los cuadros V, VI, VII, y VIII de la parte experimental.

El cuadro III, resume las composiciones finales de ambos aceites expresadas en ácidos por ciento de ácidos totales, en ácidos por ciento de aceite y en moles por cien moles.

	LOS CARDALES (Prov. de Buenos Aires)			CORONEL BOGADO (Prov. de Santa Fe)		
	% de Aceite	% de Ácidos Totales	Moles % de Moles	% de Aceite	% de Ácidos Totales	Moles % de Moles
MIRÍSTICO	0,3	0,3	0,26	0,1	0,1	0,16
PALMÍTICO	7,0	7,4	8,05	10,1	10,6	11,47
ESTEARICO	1,1	1,2	1,19	1,2	1,3	1,28
ARAQUÍDICO	0,1	0,1	0,14	0,1	0,1	0,03
PALMITOLEICO	0,3	0,8	0,83	1,5	1,6	1,72
OLEICO	19,4	20,6	20,29	15,2	16,0	15,69
LINOLEICO	66,1	69,7	69,23	66,6	70,3	69,65

Cuadro III: Composición en ácidos grasos de aceites de semilla de amapola azul cosechadas en la Argentina.

De los valores consignados en este cuadro (ver columna % de ácidos totales), se deduce que son "componentes mayores" en ambos aceites los ácidos oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales); el ácido palmítico es componente mayor en el aceite de la Provincia de Santa Fe y no en el de la de Buenos Aires. Son "componentes menores" los ácidos mirístico, estearico, ácidos saturados en más de C₁₃ que fueron expresados en ácido araquídico y el ácido palmitoleico. El ácido palmitoleico que tiene carácter de "componente mayor" en los aceites de pescado, maríferos marinos y anfíbios, ha sido reconocido por Hilditch y Jaspersen (10)

como el ácido 9-10 hexadecanoico, al cual atribuyen amplia difusión en aceites vegetales en proporciones que oscilan entre 1 a 2% de los ácidos totales. En los análisis de composición como el presente, este componente se acumula en las primeras fracciones de la destilación de los ésteres metílicos "líquidos"; las cantidades encontradas para los dos aceites aquí estudiados están dentro de los límites establecidos por Hilditch y Jaspersen.

Frente a la afirmación de Hilditch (9) de que los factores climáticos no afectan mayormente la composición de los aceites de amarga, se prueba aquí, que el aceite de la Provincia de Santa Fe es más rico en ácidos saturados (12,1% de los ácidos totales), que el de la Provincia de Buenos Aires (9,0%); el contenido en ácido oleico del aceite de Santa Fe es sensiblemente menor, siendo en cambio prácticamente iguales los contenidos en ácido linoleico. Estas diferencias se justifican, ya que el aceite de la Provincia de Santa Fe tiene un índice de iodo inferior en dos unidades al de la Provincia de Buenos Aires. El componente ácido de mayor grado de no saturación presente en ambos aceites, es el ácido linoleico que fué indudablemente caracterizado a través de su transformación en el ácido 9-10-12-13 tetrabromo esteárico de P.F. 114°C. Por lo tanto queda confirmado que estos aceites no contienen ácido linolénico como ha sido mencionado (11).

	PROV. de Buenos Aires				PROV. de Santa Fe			
	I. S.		I. I.		I. S.		I. I.	
	Det.	Calc.	Det.	Calc.	Det.	Calc.	Det.	Calc.
ACBITE	192,0	191,0	188,4	189,3	191,6	192,0	186,6	186,1
ACIDOS TOTALES	202,2	201,4	145,4	145,4	202,6	202,6	143,3	143,2

I.S. (índice de saponificación); I.I. (índice de iodo).

III - PARTE EXPERIMENTAL

1) Materia prima - Obtención de los aceites brutos

Se dispuso de dos partidas de amapola azul ("Papaver somniferum L.") correspondiente a la cosecha 1951 y procedentes de "Los Cardales" (Provincia de Buenos Aires) y "Coronel Bogado" (Provincia de Santa Fe). En operaciones separadas, 1493 g. de la semilla procedente de la Provincia de Buenos Aires y 1636 g. de la cosechada en la Provincia de Santa Fe, previamente molidas, fueron extraídas hasta agotamiento con éter de petróleo (P.Lb. 30-70°C) en aparatos Soxhlet. Como medida de precaución la semilla ya extraída fué remolida y reextraída. Después de recuperar la mayor parte del éter por destilación y los últimos restos del mismo por arrastre con vapor a presión normal, los aceites brutos fueron tomados por éter etílico, lavados con agua, secados con sulfato de sodio anhidro y después de recuperar el éter por destilación, calentados en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Se obtuvieron 392 y 423,3 g. respectivamente (26,1% y 25,9% de semilla).-

2) Características físico-químicas

Antes de efectuar los análisis de composición se hicieron algunas determinaciones analíticas con los resultados que se ven en el cuadro IV:

	Prov. de Bs.As. (Los Cardales)	Prov. de S.Fe (Cnel. Bogado)
Peso específico a 25°/4°C	0,9146	0,9150
Índice de refracción (Abbe) a 25°C	1,4739	1,4738
Índice de saponificación (A.O.A.C.)	192,0	191,6
Índice de iodo (Hanus)	133,4	136,6
Número de ácidos (mg.HOK/g.)		13,6
Número de peróxido (Wheler)(mmol de oxígeno/Kg.)(12)	3,3	1,9
Viscosidad Saybolt Universal a 25°C	275 s.	294 s.
Reacción de Bellier (aceite de semilla)	positiva	positiva
Reacción bromada de Halphan (ácidos trítilínicos)	negativa	negativa

Cuadro IV: Características físico-químicas

3) Saponificación - Insaponificables - Ácidos totales

Según Hilditch (13), 252,65 g. del aceite procedente de la semilla de Los Cardales y 232,40 g. del procedente de semilla de Coronel Bogado se saponifican por reflujo durante 4 horas con 85 g. de hidróxido de potasio en 1.250 ml. de etanol y 95 g. de hidróxido de potasio en 1.410 ml. de etanol respectivamente. Por destilación en corriente de nitrógeno se recupera en cada caso, unos 900 ml. y luego de diluir con dos litros de agua, se extrae el material insaponificable con éter etílico operando en ampollas de decantación (7 extracciones con 500 ml. de éter por vez). De los extractos etéreos se recupera una gran parte del éter por destilación y las so-

soluciones etéreas resultantes se lavan primero con agua y luego con solución de hidróxido de potasio al 10/1000 (eliminación de alcohol, jabones y álcali); se lava nuevamente con agua, seca con sulfato de sodio anhidro, filtra, recupera el solvente por destilación y calienta a 100°C hasta constancia de peso. Se obtienen 1,4470 g. y 1,2314 g. de insaponificables respectivamente.

De las soluciones hidroalcohólicas libres de la mayor parte del material insaponificable, reunidas con los correspondientes líquidos alcalinos provenientes de la purificación de los insaponificables, se liberan los ácidos totales por acidificación con ácido sulfúrico (1:1) en presencia de heliantina como indicador. Los ácidos se extraen por éter etílico, y las soluciones etéreas previamente lavadas con agua (eliminación de ácido sulfúrico), se deshidratan con sulfato de sodio, filtran y recupera el solvente por destilación secando luego a 100°C en estufa de vacío hasta constancia de peso. Se obtienen 239,67 g. y 267,76 g. respectivamente de ácidos totales. El siguiente cuadro resume los rendimientos y características químicas de los insaponificables y ácidos totales:

	INSAPONIFICABLE		ACIDOS		TOTALES	
	% aceite	I.I.	% aceite	I.I.	I.S.	P.M.M.
Los Cardales	0,87	78,3	94,88	145,4	202,2	277,4
Cnel. Bogado	0,44	85,7	94,81	143,3	202,6	276,9

4) Separación en ácidos "sólidos" y "líquidos"

En operaciones separadas y según la macrotécnica de Twitchell (14), modificada por Hilditch, 222,76 g. y 241,40 g. de los aceites de Los Cardales y Coronel Bogado respectivamente, se disuelven en 1 litro de etanol de 96° llevando a ebullición; se añade entonces

en el primer caso, una solución hirviente de 155 g. de acetato neutro de plomo en 1 litro de etanol conteniendo 25 ml. de ácido acético glacial, y en el segundo otra solución semejante formada por 170 g. de acetato de plomo en 1 litro de etanol con 37 ml. de ácido acético glacial. Después de 24 horas se aislan los insolubles (jabones de plomo de los ácidos "sólidos") por filtración, recristalizándolos en 1.300 ml. de etanol, más 10 ml. de ácido acético glacial. Después de 24 horas se separan nuevamente por filtración los insolubles, lavándolos con pequeñas porciones de etanol. Los líquidos alcohólicos reunidos se concentran en cada caso por destilación en corriente de nitrógeno; los residuos se toman por éter etílico añadiendo a estas soluciones un exceso de ácido acético (descomposición de los jabones de plomo), lavando posteriormente con agua hasta eliminación total del alcohol, compuestos de plomo y ácido acético. De las soluciones etéreas así tratadas se recupera el éter secando los ácidos "líquidos" a 100°C y en vacío hasta constancia de peso. Se obtienen 206,23 g. 228,0 g. para los aceites de la Provincia de Buenos Aires y Santa Fe respectivamente.

Los jabones de plomo insolubles se transfieren cuantitativamente a dos vasos de precipitados, donde se los descomponen con 100 ml. de ácido clorhídrico (1:1) a 100°C; el calentamiento se prosigue hasta la obtención de los ácidos "sólidos" en forma de capas sobregnantes fundidas y limpiadas. Por enfriamiento solidifican separándose y disolviéndolos en éter etílico; los precipitados de cloruros de plomo y los vasos de precipitados se lavan a fondo con éter etílico y los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua (eliminación de acidez clorhídrica), secan con sulfato de sodio, etc. secando finalmente en vacío a 100°C. Se obtienen 16,83 g. y

	ACIDOS SOLIDOS			ACIDOS LIQUIDOS				
	g de los totales	I.I.	I.S.	P.M.M.	g de los totales	I.I.	I.S.	P.M.M.
Los Cardales	7,42	13,1	-	-	92,58	155,2	199,6	281,1
Cnel. Bogado	5,55	5,3	-	-	94,45	150,5	202,7	276,8

5) Obtención de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

En operaciones separadas los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se esterifican por ebullición a reflujo durante 2 horas con cuatro veces sus pesos de alcohol metílico puro, conteniendo éste 1% de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Por destilación se recupera la mayor parte del metanol y los ésteres brutos tomados por éter etílico se lavan con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico) y luego con solución de carbonato de potasio al 0,5% (eliminación de ácidos no esterificados). Finalmente se recupera el éter, seca con sulfato de sodio anhidro y calienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso. Los cuadros siguientes resumen los rendimientos de esterificación y características químicas de los ésteres "sólidos" y "líquidos" de cada aceite:

PROVINCIA DE BUENOS AIRES (LOS CARDALES)						
	Acidos en estig- rifica- ción (g)	Esteros obteni- dos (g)	Rendi- do estig- rifica- ción %	I.I.	I.S.	P.M.M.
"sólidos"	14,00	16,65	98,5	12,3	-	-
"líquidos"	100,85	104,73	98,8	140,2	190,9	200,8

PROVINCIA DE SANTA FE (CORONEL BOGADO)						
	Acidos en estig- rifica- ción (g)	Esteros obteni- dos (g)	Rendi- do estig- rifica- ción %	I.I.	I.S.	P.M.M.
"sólidos"	13,40	13,50	98,5	-	-	-
"líquidos"	78,83	81,17	98,0	143,0	191,6	202,7

6) Destilación de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos"

En operaciones separadas los ésteres "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se resuelven por destilación fraccionada en un aparato de destilación según Longenecker (15), de funcionamiento aproximadamente adiabático y con material de relleno formado por hélices simples de vidrio de una vuelta y de 4 mm. de diámetro, (eficacia 12 platos teóricos). Se obtienen series de fracciones en cada caso ordenadas de acuerdo al orden creciente del peso molecular medio; cada fracción se pesa, determinándose además los índices de iodo y saponificación (con los valores de estos últimos se calculan los pesos moleculares medios). Como residuos de destilación se computan los materiales extraídos con éter etílico por lavado de todas las partes

Al equipo una vez finalizada la destilación, los valores de índice de iodo y de saponificación de estos residuos se corrigen por la presencia de insaponificables como se indica más adelante. Los cuadros I, VI, VII y VIII, resumen las marchas de estas destilaciones, características químicas de las distintas fracciones y composiciones en átomos de las mismas (halladas por cálculo). Al pie de los mismos figuras las composiciones de ésteres "sólidos" y "líquidos" de cada aceite con los que se calcularon los valores de composición finales que fueron mencionados en el cuadro.

**CUADRO V : Destilados y Compuestos de los Esteres "Sólidos".
Aceite de la Provincia de Buenos Aires (Los Cardales).**

FRAC- CIÓN	P E S O (G.)	T E M P E R A T U R A S			I. I.	I. S.	P. M. M.	GRATO DE	ESTERES SATURADOS				TINJA POMI P.T.C.					
		BANO	COLUMNA	CABEZA					MIRIS- TICO	PALMI- TICO	ESTER- RICO	ARAQUI- DICO						
1	1,84	215 - 215	168 - 168	119 - 128	0,71	210,3	266,8	0,15	0,34	1,35	-	-	-					
2	3,29	215 - 220	168 - 174	128 - 132	0,26	208,4	269,2	0,01	0,14	3,14	-	-	-					
3	3,07	220 - 235	174 - 178	128 - 132	0,31	208,1	269,5	0,01	0,10	2,98	-	-	-					
4	8,22	235 - 240	178 - 200	128 - 132	0,96	207,9	269,8	0,02	0,08	2,14	-	-	-					
5	2,87	240 - 250	200 - 240	128 - 159	40,10	192,3	290,2	1,24	-	0,71	0,82	-	-					
Residuo	3,06				23,94	184,0	304,9	0,84	-	-	1,83	0,34	0,04					
TOTAL	16,24							2,37	0,64	10,30	2,66	0,34	-					
ESTERES Y ESTERES "SÓLIDOS"																		
ACIDOS Y ACIDOS "SÓLIDOS"													14,64	3,93	63,19	16,26	2,08	-
ACIDOS Y ACIDOS TORALES													14,69	3,90	63,11	16,31	2,09	-
ACIDOS Y ACIDOS TORALES													1,08	0,29	4,09	1,21	0,15	-

CUADRO VI: Destilación y composición de los Esteres "Llanero".
Aceite de la Provincia de Buenos Aires (Los Cardales).

FRAC- CIÓN	P E S O (g.)	T E M P E R A T U R A S			I. I.	I. S.	P. M. M.	PALMITA TO DE MÉTLIO	ESTERES NO SATURADOS			MIRICA DIL
		BALBO	COLUMNA	CABEZA					PALMITO LÉICO	OLEICO	LINO- LÉICO	
1	1,57	220 - 225	182 - 188	100 - 135	21,9	208,8	271,3	1,25	0,24	0,02	0,02	-
2	3,03	206 - 230	188 - 191	125 - 152	121,9	108,1	257,5	0,43	0,35	0,50	1,75	-
3	4,92	230 - 232	191 - 194	152 - 157	144,6	102,1	291,8	0,22	-	1,04	3,50	-
4	7,83	232 - 236	194 - 197	157 - 158	150,3	101,5	292,9	0,14	-	1,72	5,97	-
5	13,28	236 - 236	197 - 197	158 - 159	153,1	100,7	294,2	-	-	2,97	10,31	-
6	12,91	236 - 242	197 - 200	159 - 160	153,4	100,7	294,2	-	-	2,84	10,07	-
7	13,07	242 - 245	200 - 210	160 - 160	155,4	100,7	294,2	-	-	2,82	10,49	-
8	9,75	245 - 255	210 - 250	160 - 160	153,2	100,5	294,5	-	-	2,17	7,02	-
Residuo	5,00				132,3	102,4	307,6	-	-	1,07	3,74	0,19
TOTAL	71,36							2,10	0,50	14,91	59,57	0,19
ESTERES & ESTERES "LÍQUIDOS"												
ACIDOS & ACIDOS "LÍQUIDOS"												
ACIDOS & ACIDOS TOTALES												
								2,96	0,53	20,95	75,57	-
								2,94	0,53	20,95	75,57	-
								2,72	0,77	19,41	69,62	-

CUADRO VII: Destilación y Composición de los Esteres "Sólidos".

Acetato de la Provincia de Santa Fe (Cual. Remada).

FRACCIÓN No	PESO (g.)	TEMPERATURAS			I.I.	I.S.	P.M.N.	OLBICO	ESTERES SATURADOS				INGR. EN %
		BALNO	COLUMNA	CABEZA					MIRISTICO	PALEOTICO	ESTEARICO	ARAQUIDICO	
1	1,02	220 - 222	173 - 176	122 - 123	0,20	209,2	209,1		0,16	1,76	-	-	-
2	1,28	222 - 223	175 - 178	123 - 127	0,00	208,6	209,1		0,00	1,83	-	-	-
3	2,20	223 - 226	178 - 181	127 - 127	0,15	207,9	209,8		0,05	2,34	-	-	-
4	2,14	226 - 240	181 - 206	127 - 127	0,44	207,9	209,8	0,01	0,04	2,00	-	-	-
5	3,35	240 - 245	206 - 240	127 - 146	12,72	199,0	209,6	0,54	-	0,24	1,97	-	-
Residuo	1,53				12,22	177,4	206,2	0,22	-	-	1,12	0,09	0,08
TOTAL	12,26							0,79	0,24	8,56	3,10	0,09	0,08
ESTERES \$ ESTERES "SÓLIDOS"													0,68
ACIDOS \$ ACIDOS "SÓLIDOS"													0,69
ACIDOS \$ ACIDOS TOTALES													0,04

I.S. del residuo, corregido por insaponificable: 157,1 ; P.M.N. : 209,8

FRAC CION Nº	P E S O (g.)	T E M P E R A T U R A S			I. I.	I. S
		B A Ñ O	C O L U M N A	C A B E Z A		
1	2,11	220 - 230	178 - 188	100 - 130	70,2	203,
2	4,06	230 - 240	190 - 198	130 - 145	126,8	196,
3	8,57	240 - 240	196 - 202	145 - 150	126,6	193,
4	13,04	240 - 240	202 - 204	150 - 150	143,7	182,
5	13,68	240 - 240	204 - 210	150 - 152	149,2	191,
6	7,41	240 - 250	210 - 206	152 - 152	152,0	191,
7	7,34	250 - 250	224 - 245	152 - 152	153,6	191,
8	8,17	250 - 255	245 - 250	152 - ↓	153,0	191,
Residuo	4,81				94,8	173,
TOTAL	69,69					

ESTERES \$ ESTERES "LI
ACIDOS \$ ACIDOS "LIQU
ACIDOS \$ ACIDOS TOTAL

I.S. del residuo, corregido por saponificable : 159,9 ;

7) Detalle de los cálculos de composición de las fracciones de destilación "sólidas"

a) Partes no saturadas:

Las fracciones de destilación de los ésteres "sólidos" de ambos aceites, están principalmente formados por ésteres metílicos saturados. El único éster no saturado es el oleato de metilo, la cantidad del cual presente en cada fracción (x) se calcula según

$$85,7 \cdot x \approx w \cdot I_y$$

dónde 85,7 es el índice de iodo del oleato de metilo y w e I_y los pesos e índice de iodo de cada fracción.

b) Partes saturadas:

Las cantidades (y) de ésteres saturados de cada fracción resulta de (w - x). El índice de saponificación S_y de los ésteres saturados se calcula según

$$w \cdot S_y \approx 189,2 \cdot x + y \cdot S_y$$

dónde 189,2 es el índice de saponificación del oleato de metilo y dónde w y S_y es peso e índice de saponificación de cada fracción. Los cuadros siguientes resumen los valores de x , I_y , S_y , y M_y (peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción).

FRACCION Nº	x	y ≈ w-x	S_y	M_y
1	0,15	1,09	212,2	264,3
2	0,01	3,23	203,4	269,2
3	0,01	2,06	203,2	269,4
4	0,02	2,20	203,1	269,5
5	1,24	1,53	196,9	264,9
Residuo	0,84	2,17	185,4	262,5

Ésteres "sólidos" del aceite de la Prov. de Bs. Aires

En el caso del residuo el índice de saponificación determinado es 184,0 (peso molecular medio 304,9) (Ver cuadro V). Operando sobre el líquido resultante de la titulación de este índice de saponificación, se separa previa dilución con 80 ml. de agua y alcalinización con solución concentrada de hidróxido de potasio, por extracción éterea, el insaponificable, recuperando luego los ácidos libres de este material. Sobre éstos se determina el índice de saponificación, que resulta ser 195,7 (P.M.M. 288,7), con cuyos valores se establecen para los ésteres metílicos reales del residuo; índice de saponificación 185,8 y peso molecular medio 300,8. El contenido real (p) en ésteres del residuo se deduce

$$\frac{304,9}{2,05} = \frac{300,8}{p}$$

$$p \approx 2,01$$

$$\text{Insaponificable} \approx 2,05 - 2,01 \approx 0,04$$

Con estos valores se calculan los valores de \bar{x} , \bar{y} , S_y y M_y que figuran en el cuadro anterior.

FRACCIÓN Nº	\bar{x}	$\bar{y} \approx v - \bar{x}$	S_y	M_y
1	↑	1,01	209,2	262,1
2	0,01	1,02	209,5	269,1
3	↓	2,39	207,9	269,8
4	0,01	2,13	207,9	269,8
5	0,54	2,81	199,7	269,6
Residuo	0,22	1,22	185,7	300,8

Ésteres "sólidos" del aceite de la Prov. de Santa Fe

Como en el caso anterior, en el residuo se aísla insaponificable y recupera los ácidos libres del mismo cuyo índice de saponi-

$$\frac{316.8}{153} = \frac{299.8}{p}$$

$$p \approx 1,45$$

$$\text{Insaponificable} \approx 0,08$$

Los valores de γ de cada fracción se reparten entre dos ésteres saturados z y q cuyos índices de saponificación S_z y S_q correspondían al S_γ correspondiente, resolviendo sistemas del tipo

$$\begin{cases} z + q = \gamma \\ z \cdot S_z + q \cdot S_q = \gamma \cdot S_\gamma \end{cases}$$

8) Detalle de las células de composición de las fracciones "líquidas"

a) Aceite de la Provincia de Buenos Aires

FRACCIONES S.A.S

Están principalmente formadas por oleato y linoleato de metilo; sus pesos moleculares medios son ligeramente bajos, pero Kilditch (16) explica estas anomalías diciendo que en fracciones muy ricas en linoleato de metilo, pueden existir pequeñas cantidades de este éster autecídico. Ello determinaría un mayor consumo de álcali en la saponificación, obteniéndose valores altos de índice de saponificación, y bajos de peso molecular medio; por este motivo estas fracciones se resubiven en el oleato (x) y linoleato (y) según

$$\begin{cases} x + y = v \\ x \cdot I_x + y \cdot I_y = v \cdot I_v \end{cases}$$

donde I_v, I_x e I_y son los índices de iodo de la fracción, del oleato y del linoleato de metilo respectivamente.

RESIDUO

El peso molecular medio del residuo determinado es 307,6. Como en los casos de los residuos de los ésteres "sólidos" se separa el material insaponificable y aíslan los ácidos libres del mismo; se determina el índice de saponificación de estos ácidos (I.S. 199,8; P.M. 281,6); los correspondientes valores reales de los ésteres para el residuo son entonces: I.S. 199,7 y P.M. 285,7. Este último valor indica que el residuo sólo contiene ésteres no saturados en C_{18} (oleato y linoleato de metilo). El contenido real en ésteres es

$$\frac{307,6}{5,00} = \frac{285,7}{x} \quad x = 4,81$$

Insaponificable = 0,19

Por lo tanto se calculan oleato y linoleato de metilo utilizando el índice de iodo de la penúltima fracción, ya que por su apariencia el residuo contenía polímeros (la polimerización ocurre por adición de dobles ligaduras, afectando el índice de iodo pero no modificando el índice de saponificación, ya que las funciones carboxílicas quedan libres.).

Los ésteres en C_{13} solo pueden ser no saturados (oleato y linoleato) ya que la sal de plomo del ácido esteárico es insoluble en etanol; por lo tanto se toma para \underline{g} las características de la fracción 5 (I.I. 153,1; I.S. 190,2). Se resuelve por lo tanto el sistema

$$\begin{cases} x + y + z = 1,57 \\ 0 \cdot x + 94,6 \cdot y + 153,1 \cdot z = 1,57 \cdot 21,9 \\ 207,4 \cdot x + 208,0 \cdot y + 190,2 \cdot z = 1,57 \cdot 206,8 \end{cases}$$

Los coeficientes de la ecuación $2a$, son índices de iodo y los de la $2b$, índices de saponificación. El valor encontrado para \underline{g} se reparte entre oleato y linoleato, teniendo en cuenta la composición de la fracción 5.

FRACCION 2

Se calcula del mismo modo que la fracción 1.

FRACCION 3

Por su elevado peso molecular (291,5) no corresponde calcular palmítoate de metilo (16), resolviéndola en palmitato (x), oleato (y) y linoleato de metilo (z). Por resolución del sistema

$$\begin{cases} 0 \cdot x + 153,1 \cdot y = 4,92 \cdot 144,6 \\ 207,4 \cdot x + 190,2 \cdot y = 4,92 \cdot 199,2 \end{cases}$$

se obtiene \underline{x} (palmitato) $\approx 0,293$ y \underline{y} (oleato + linoleato) $\approx 4,646$. La suma de estos valores es 4,944 (superior al peso de la fracción: 4,92). Se admite para \underline{y} el valor hallado (4,64) y para \underline{x} : $4,92 - 4,64 \approx 0,28$. El valor de \underline{y} se reparte entre oleato y linoleato según fracción 5.

FRACCION 4

Con el mismo criterio que en la fracción 3, se resuelve en palmitato (x) y una mezcla oleato-linoleato (y) según fracción 5. Con un sistema semejante al de la fracción anterior, se obtiene solución exacta. El valor de x se reparte en oleato y linoleato.

b) Aceite de la Provincia de Santa Fe

FRACCIONES 6 a 8

Se resuelven en oleato y linoleato sobre la base del índice de Iodo de cada fracción por las razones señaladas en el caso de las fracciones 5 a 8 del caso anterior.

FRACCION 4

Se resuelve en oleato, linoleato y palmitato.

FRACCION 5

Se resuelve en palmitato, palmitoleato y una mezcla oleato-linoleato según la composición encontrada para la fracción 4 (I.I. 166,1; I.S. 190,4) que corresponde a una mezcla de 7,36% de oleato y 92,64% de linoleato.

FRACCIONES 1 x 3

Del mismo modo que la fracción 3.

linoleato de metilo. El resto del cálculo es semejante al del residuo "líquido" del aceite de Buenos Aires.

9) Reconocimiento de ácido linoléico

El aceite produce reacción bromada de Halphen negativa (ausencia de glicéridos conteniendo ácidos trietilénicos). Como confirmación se vuelve a investigar ácido linoléico en la fracción de ácidos "líquidos". Con este fin, aproximadamente 1 g. de ácidos "líquidos" se disuelven en 30 ml. de éter etílico anhidro, se enfría a 0°C y se añade bromo hasta ligero exceso. Después de tres horas a 0°C no se observa precipitado alguno (ausencia de ácido linoléico); se transfiere la solución etérea a una ampolla de decantación donde se elimina el exceso de bromo por agitación con solución de SO_2NH_4 . De la capa etérea decolorada, luego de lavada con agua, se elimina el éter etílico a baño maría, tomándose el residuo por 30 ml. de éter de petróleo hirviente. Por enfriamiento a 0°C se obtiene un producto cristalino que separado por filtración y lavado con éter de petróleo, funde a 114-115°C y que mezclado con ácido 9-10-12-13 tetrabromo-esteárico de P.F. 115°C, funde sin depresión.

CONCLUSIONES

1) La semilla de amapola azul ("Papaver somniferum L.") cosechada en Los Cardales (Provincia de Buenos Aires) y Coronel Bogado (Provincia de Santa Fe) en 1951, rinde por extracción con éter de petróleo 25,1 y 25,8% de aceite respectivamente. Estos rendimientos son sensiblemente bajos con respecto a lo registrado en la literatura, para semilla de otros países.

2) Se han determinado las principales características fisicoquímicas de ambos aceites, registrándose en ambos valores muy semejantes. Se trata de aceites semi-secantes, en los que el ácido linoleico (contenido en alta proporción) es el componente de mayor grado de no saturación.

3) Por destilación fraccionada en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de ambos aceites, se determinó la composición química de sus ácidos totales, con los siguientes resultados expresados en ácidos por ciento de ácidos totales y en moles por 100 moles.

	<u>LOS CARDALES</u> Prov. de Bs. Aires		<u>CORONEL BOGADO</u> Prov. de Santa Fe	
	Ácidos % de Ácidos Totales	Moles % moles	Ácidos % de Ácidos Totales	Moles % moles
MIRÍSTICO	0,3	0,36	0,1	0,16
PALMÍTICO	7,4	8,66	10,6	11,47
ESTEARICO	1,2	1,19	1,3	1,28
ARAQUÍDICO	0,1	0,14	0,1	0,08
PALMITOLICO	0,8	0,82	1,6	1,72
OLEICO	20,6	20,20	16,0	15,69
LINOLEICO	69,7	69,25	70,3	69,65

Son "componentes mayores" en ambos aceites los ácidos oleico y linoleico y el palmítico en el aceite de Coronel Bogado (Santa Fe), (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). En los presentes análisis se ha introducido como componente al ácido palmitoleico, por haber sido ya admitido y probado que es un componente normal de los aceites vegetales; el contenido hallado es también normal (inferior al 2%). El componente ácido de mayor grado de no saturación y a la vez principal componente en ambos aceites, es el ácido linoleico que fue caracterizado a través de su tetrabromo derivado de punto de fusión 114°C.

4) Los valores de composición encontrados son muy semejantes entre sí y con respecto a los recientemente hallados para aceites de ampolla de otros países, lo que confirma la opinión de que en este vegetal los factores climáticos no tendrían mayor influencia sobre la composición del aceite.-

BIBLIOGRAFIA

- (1) - G.S. JAMIESON - Vegetable Fats and Oils, 2a. edición
(1943) pág. 292
- (2) - A.O.C.S. - Official and Tentative Methods of the American
Oil Chemists' Society, (1943) tabla I, 1-46
- (3) - T.P. HILDITCH - The Chemistry of Industrial Fats and Waxes,
(1945) pág. 128-129
- (4) - M. MINOMIYA - Inst. Sci. Research Manchoukou, (1940) 4, 69;
C.A. 24, 7129
- (5) - EIBNER - WIEBLITZ - Chem. Umschau, 21, 109, (1924); C.A. 12, 3729
- (6) - JUCHNOVSKI - Malob. Schir. Dela. 22, 6-7, 36 (1921)
- (7) - ISHLIN - Mitt. Lebensm. Hyg. 22, 377 (1945); C.A. 40, 3623
- (8) - ABE - KINERT - Fette u. Seifen 22, 268 (1950); C.A. 44, 11126^d
- (9) - BRIDGES - CHAKRABARTY - HILDITCH - J. Oil & Colour Chemistry
Assoc. 24, 354-374 (1951);
J. Am. Oil Chem. Soc. (Ab-
tract) 28, 491 (1951)
- (10) - HILDITCH - JASPERSON - J. Soc. Chem. Ind. 22, 187 T (1929)
- (11) - J. Lowkowitz - Chemical Technology and Analysis of Oil, Fats
and Waxes (1922) 2, 126
- (12) - WHEELER - Oil and Soap 2, 32 (1924)
- (13) - T.P. HILDITCH - The Chemical Constitution of Natural Fats,
2a. edición (1947) pág. 466
- (14) - TWITCHELL - J. Ind. Eng. Chem. 12, 806 (1921)
- (15) - LOHREBECKER - J. Soc. Chem. Ind. 22, 199 T (1927)
- (16) - Mención (13) - pág. 507

F. Cattay

Antonio