

Tesis de Posgrado

Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de las variedades "Negra" y "Blanca", cosechados en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), respectivamente

Furtado Marquez, Jorge I.

1953

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:

Furtado Marquez, Jorge I.. (1953). Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de las variedades "Negra" y "Blanca", cosechados en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), respectivamente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0761_FurtadoMarquez.pdf

Cita tipo Chicago:

Furtado Marquez, Jorge I.. "Composición química en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional : composición química de aceites de maní de las variedades "Negra" y "Blanca", cosechados en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), respectivamente". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0761_FurtadoMarquez.pdf

FCEFN-BA.

1-19-3

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS
- DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL -

"Composición química de Aceites de Maní de las
variedades "Negra" y "Blanca", cosechados en
Bella Vista (Corrientes) y (Concordia-Entre
Ríos), respectivamente".

Resumen de la tesis
presentada por:

JORGE I/ FURTADO MARQUEZ
para optar al título de Doctor
en Química.

- Buenos Aires -
1953

TESIS: 761

Tesis 761

RESUMEN

- 1)-Prosiguiendo el estudio de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional, se encara en el presente trabajo el examen de dos aceites obtenidos en laboratorio por extracción en frío con éter de petróleo (P.E. 30-70° C) de semilla de la variedad comercial "negra" cosechada en Bella Vista (Prov. de Corrientes) y de la variedad comercial "blanca" cosechada en Concordia (Prov. de Entre Ríos).
- 2)-El estudio comparativo de las principales características físico-químicas de estos aceites con las de otros procedentes de semilla cosechada en las provincias de Córdoba, Santa Fe, Corrientes y en la Gobernación de Misiones, previamente estudiados de los mismos puntos de vista, establece que los aceites provenientes de semilla cosechada en la Gobernación de Misiones y en la Prov. de Corrientes, son los de más bajos índices de Iodo. Los valores más altos de este índice corresponden a productos obtenidos con semilla de la Prov. de Córdoba, siendo de valores intermedios los procedentes de Santa Fe y Entre Ríos. Las demás características físico-químicas no presentan cambios sensibles en función de la zona de cosecha.
- 3)-A través de destilación en vacío de los ésteres metílicos "Sólidos" y "Líquidos" de cada aceite, se ha determinado la composición química en ácidos grasos de los mismos, con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales.

P R O C E D E N C I A	Bella Vista (Corrientes)	Concordia (E. Ríos)
V A R I E D A D	"Negra"	"Blanca"
Mirístico	1,0	0,2
Palmítico	11,8	11,1
Esteárico	3,1	3,0
Araquídico	1,8	1,7
Behénico	3,1	3,6
Lignocérico	1,7	1,8
Palmitoleico	0,5	0,8
Oleico	47,6	47,1
Linoleico	29,4	30,7

La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de producción nacional previamente estudiados, permite establecer:

- a)-En todos los aceites son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el ácido palmítico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Entre los "componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirístico y estearico, muestran variaciones sensibles al igual que el ácido palmítico, que en ningún caso sobrepasa contenidos del 1%.
 - b)-Los contenidos en ácidos saturados totales oscilan entre 18,5 y 22,7%, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico. En general, es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico; esta tendencia es bien visible en los tres aceites de la variedad "Guaycuru" cosechado en el mismo suelo (Cerro Azul - Misiones) y en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y en Concordia (Entre Ríos).
 - c)-Los ácidos saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ (araquídico, behénico y lignocérico) representan en conjunto 6,0 a 7,5% de los ácidos totales, siendo el ácido behénico (C₂₂) el principal componente de este grupo de ácidos en todos los casos. Prácticamente el ácido lignocérico (C₂₄) sobrepasa siempre en concentración al ácido araquídico (C₂₀).
- 4)-De los aceites de maní argentinos hasta ahora estudiados desde el punto de vista de su composición en ácidos, se destacan netamente los procedentes de semilla cosechada en la Gob. de Misiones y en la Prov. de Corrientes, pues son más ricos en ácido oleico (47,6 a 53,1%) y más pobres en linoleico (27,1 a 30,0%), mientras que los aceites elaborados con semilla de las Prov. de Córdoba, Entre Ríos y Santa Fe contienen 43,3 a 47,1% de oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico.
- 5)-Las sustanciales variaciones de composición mencionadas anteriormente no pueden ser ajenas a la resistencia de estos aceites frente a los fenómenos de rancidez oxidativa, pues a mayores contenidos en linoleico corresponden mayores contenidos en linoleoélglicos con lo que esa resistencia disminuye.
- 6)-Se ha continuado el estudio de la vinculación entre los valores de "temperaturas de enturbiamiento Bellier modificada" con los va

REFINA

lores de composición en ácidos de los aceites, habiéndose practicado las técnicas (I.R.A.M.) y (A.O.A.C.). Pudo confirmarse que la primera (medio acético) proporciona valores superiores en aproximadamente 40 C a la segunda (medio clorhídrico).

Aunque todo indica que son las concentraciones en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} las que determinan los valores de enturbiamiento, las observaciones realizadas sobre 12 aceites de maní de composiciones en ácidos conocidas, muestran que los índices de Iodo de los aceites influyen sobre esos valores. Cabe presumir, por lo tanto, que las relaciones oleico-linoleico y los contenidos en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} , deben ser los principales determinantes de esas temperaturas.

- o - o -

- UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES -

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

COMPOSICION QUIMICA EN ACIDOS GRASOS

- DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL -

"Composición química de Aceites de Maní de las variedades "Negra" y "Blanca", cosechados en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), respectivamente".

TESIS 701

Tesis presentada por:

JORGE I. FURTADO MARQUEZ
para optar al título de Doctor
en Química.

- Buenos Aires -
1 9 5 3

701

OPERA

A mis padres y tíos
Gelia y Horacio.

Al presentar este trabajo a la consideración de los señores Profesores, quiero dejar especial constancia de mi reconocimiento y gratitud, al Doctor PEDRO CATTANEO, bajo cuya dirección fué realizado.-

FOFBA

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Germaine K. de Sutton por su eficaz colaboración.

Al señor Director General de Investigaciones, Ing^o. Agrón. Ubaldo C. García e Ing^o. Agrón. Nevio De Bernardis, Director de Agronomía Regionales, funcionarios del M. de Agricultura y Ganadería de la Nación, por habernos proporcionado los frutos de maní utilizados para la extracción de los aceites.

A la Dirección Nacional de Química, por haber permitido la realización de este trabajo en sus laboratorios.

Al Mayor Bioquímico Dr. Enrique L. Schiavone, por las facilidades que me acordara en mi trabajo.

A mi compañera de tareas, Leonor R. D. de Gentili, por su dedicación en la transcripción y compaginación de esta tesis.

INDICE DE CAPITULOS

Cap. I - RESEÑA BIBLIOGRAFICA	págs. 1 a 5
" II - DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL	" 6 a 17
" III - PARTE EXPERIMENTAL	" 18 a 33
" IV - CONCLUSIONES	" 34 a 37
" V - BIBLIOGRAFIA	" 38 a 40

X- RESEÑA BIBLIOGRAFICA

En la literatura se registran numerosos estudios acerca de la composición química en ácidos grasos de aceites de maní, obtenidos a partir de semillas cosechadas en distintas partes del mundo. Al presente han sido reconocidos como "componentes mayores" de tales aceites, los ácidos oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales); el ácido palmítico se encuentra por lo general, próximo a este límite y se señalan como "componentes menores" los ácidos mirístico, esteárico, palmitoleico (9-10 exa decenoico) y ácidos saturados en C_{20} a C_{24} , que frecuentemente se expresan en forma conjunta.

Entre estos últimos ácidos se ha mencionado en forma corriente el ácido araquídico (C_{20}), cuya identificación con el ácido sintético en C_{20} (n-eicosanoico) ha sido objeto de especial atención. Ehrenstein y Stuewer (1) observaron que la temperatura de fusión del ácido araquídico separado de aceites de maní era inferior a la del ácido n-eicosanoico sintético, sugiriendo por ello que el primero no era de estructura normal, sino ramificada. Posteriormente Morgan y Holmes (2) examinando el ácido araquídico de aceites de maní con rayos X, encontraron también anomalías de constitución; en cambio los mismos autores y por el mismo procedimiento hallaron que la hidrogenación de los ácidos no saturados en C_{20} , presentes en el aceite de ballena, conducía al ácido n-eicosanoico. Asimismo comprobaron que éste era el ácido presente en aceites de semillas de vegetales pertenecientes a la familia de las "Sapindáceas" (3). En 1930 Jantzen y Tiedcke (4) fraccio

naron los ésteres metílicos de los ácidos de alto peso molecular de aceite de maní, empleando una columna de gran eficacia y en alto vacío, lograron separar los ácidos n-eicosanoico (C₂₀), n-docosanoico C₂₂ y n-tetracosanoico (C₂₄).

Francis, Piper y Malkin (5) repitieron estas experiencias con los mismos resultados, atribuyéndose a la difícil separación de estos ácidos las dificultades ya mencionadas con respecto a la identificación de los ácidos n-eicosanoico y araquídico.

Longenecker (6) fué el primero en señalar la presencia de ácido palmitoleico en aceite de maní, que posteriormente fué identificado con el ácido 9-10 exadecenoico.

Se ha mencionado también por parte de Hilditch y Riley (7) la presencia de 0,3% de ácido linoléico en un aceite de maní argentino; Hilditch y Shirvastava (8) posteriormente ponen en duda la presencia de pequeñas cantidades de este ácido cuando se lo determina por vía espectrofotométrica, a menos que al propio tiempo se aislen cristales de ácido exabromoesteárico identificable por su punto de fusión y contenido en bromo.

El cuadro 1 resume los valores de composición en ácidos grasos registrados en la literatura para aceites de maní procedentes de semillas de maní cosechadas en distintas partes del mundo. Los valores de composición han sido obtenidos en la mayoría de los casos por destilación en vacío de los ésteres metílicos de los ácidos "sólidos" y "líquidos", previamente separados por el procedimiento de las sales de plomo.

En algunos casos (cuando los ácidos saturados se los expresa en forma conjunta), las composiciones han sido halladas mediante los índices de iodo y de tiocianógeno, y por determinación de los ácidos saturados, según la técnica de Bertram ('). En la parte inferior del cuadro, figuran los índices de iodo de los aceites, algunos de los cuales han sido calculados sobre la base de la composición en ácidos y admitiendo un contenido de 94,0% de ácidos totales en los aceites; figuran también los contenidos en ácidos saturados en forma global. Los aceites han sido ordenados en orden creciente de sus contenidos en ácido linoleico.

Un examen de los valores de este cuadro muestra que los aceites del oeste de Africa contienen menos ácido linoleico que los de otros orígenes (los valores extremos de contenido en este ácido oscilan entre 13,0 y 38,2%). Paralelamente a este incremento ocurren disminuciones de los contenidos en ácido oleico, cuyos valores extremos van desde 71,5 a 39,2%. Aunque se verifican excepciones se nota una tendencia a mayores contenidos en ácidos saturados totales a medida que aumentan los contenidos en ácido linoleico.

(') - Los análisis más recientes se han logrado por procedimientos de cristalización sistemática de los ácidos totales en distintos solventes.

Del mismo modo, existe una tendencia a mayores contenidos en ácido linoleico, a medida que aumentan los índices de iodo de los aceites. Esta relación directa entre los contenidos en ácido linoleico y en saturados totales ha sido también notada por Hilditch en aceites de oliva (9), y tiende a verificarse en aceites de oliva argentinos (10-), y ha sido señalada en aceites de girasol por Barker y Hilditch (11).

**II - DISCUSION DE LA PARTE
EXPERIMENTAL**

En 1949 Pradines (23) llevó a cabo un primer estudio sobre la composición en ácidos grasos de aceite de maní de producción nacional examinando un aceite obtenido por expresión en caliente (80°C y 300 atm.) de semilla de la variedad "blanca", cosechada en la zona Norte de la Prov. de Santa Fe. En 1952 Agüero (24) realizó un estudio similar sobre un aceite obtenido en el laboratorio por extracción con éter de petróleo (P.E. 30-70°C) de semilla de la variedad comercial "roja" cosechada en Monte Ralo (Dto. Santa María - Prov. de Córdoba); Bonne (25) analizó un aceite de maní de la variedad comercial "blanca" obtenido en igual forma sobre semilla cosechada en Oncativo, Las Junturas y Oliva (Prov. de Córdoba); Figoli (26) estableció la composición de un aceite de semilla de la variedad comercial "roja" cosechada en Pampayasta La Norte (Prov. de Córdoba); Simonetti (27) determinó las composiciones de dos aceites de maní de la variedad "Guaycurú" "blanco" y "negro", cosechados en la Estación Experimental Agrícola de Cerro Azul (Misiones). Cantarelli (28) ha estudiado las composiciones de aceites de maní de las variedades "común de la zona", "Guaycurú" "Rojo" y "rojas" cosechados en Avellaneda (Prov. de Santa Fe), Cerro Azul (Misiones), Bella Vista (Corrientes) y Concordia (E.Ríos), respectivamente.

El presente estudio se refiere al examen de composición en ácidos grasos de aceites, obtenidos por extracción en laboratorio, de maní de la variedad comercial "negra" cosechado en Bella Vista (Corrientes) y de la variedad comercial "blanca" cosechado

en Concordia (E.Ríos).

Con carácter previo a los exámenes de composición se han determinado las principales características físico-químicas de los aceites, cuyos valores figuran en el Cuadro II, en el que también se incluyen los correspondientes a otros aceites de maní de producción nacional, cuyas composiciones en ácidos habían sido previamente estudiadas.

Del examen de ese cuadro en el que los aceites han sido tabulados según el orden creciente de los índices de Iodo, surge que los aceites procedentes de semilla de la variedad "Guaycurú", cosechados en Cerro Azul (Misiones), fueron obtenidos con rendimientos sensiblemente superiores a los registrados con semilla de las provincias de Santa Fe, Córdoba y Entre Ríos (hace excepción el aceite de maní de la variedad "negra" cosechada en Bella Vista, Corrientes, para el que se registra el más alto rendimiento). No es posible establecer todavía si estas diferencias corresponden a factores climáticos o varietales; en cambio resulta casi evidente que el grado de no saturación de los aceites, es resultante de factores climáticos, pues se verifican los más bajos índices de Iodo en la provincia de Corrientes y en la Gobernación de Misiones, mientras que la zona de Entre Ríos, presenta valores intermedios entre los primeros y los de la provincia de Córdoba (esta última se caracteriza por los más altos valores de índice de Iodo, 101,0 a 102,5. En general se nota una tendencia a mayores índices de Refracción en función de los Índices de Iodo,

P R O C E D E N C I A	C O R R I E N T E S		M I S I O N E S			E. R I O S	S. P. S	E. R I O S	S. P. S	C O R D O B A		
	Bella Vista		Cerro Azul							Concordia	Avellaneda	Concordia
	Roja	Negra	Blanca	Negra	Roja	Blanca	Comin de la zona	Roja	Blanca	Roja	Roja	Ralo
Variedad (comercial)												
Rend. % de semilla	42,5	45,8	45,0	44,5	45,2	43,5	42,9	41,2	-	41,1	41,2	41,7
Peso esp. 25/40C	0,9092	0,9093	0,9082	0,9086	0,9085	0,9107	0,9097	0,9108	0,9110	0,9109	0,9102	0,9109
Ind. de refracc. a 25°C	1,4682	1,4686	1,4689	1,4687	1,4690	1,4692	1,4697	1,4700	1,4698	1,4703	1,4705	1,4695
Visc.Saybolt Univ. a 25°C	312	292	283	282	272	304	300	302	-	310	298	300
Ind. de Saponif. (AOAC)	188,8	188,6	186,7	187,5	186,7	189,9	189,3	189,1	189,7	189,6	185,5	189,0
Ind. de Iodo (Hanus)	91,1	92,3	92,7	93,1	94,2	95,0	95,2	96,2	101,0	101,0	101,3	102,5
Ns de acidez (mg.KOH/g)	1,0	0,7	0,4	0,3	0,2	0,5	0,8	1,6	1,6	0,7	0,9	0,5
Ns de peróxido (Wheeler) milimoles O ₂ /Kg. (29)	5,0	3,3	5,4	8,7	1,3	2,2	7,3	1,9	3,9	6,2	0,9	4,4
Ensayo de Bellier modificado (A.O.A.C.) (30)	36,3	34,9	37,3	35,6	36,0	35,2	34,9	35,3	-	35,2	36,5	37,8
Ensayo de Bellier modificado (I.R.A.M.) (31)	30,3	39,5	41,8	39,2	39,8	39,5	39,5	39,3	41,0	39,8	41,0	42,3
Insaponificable total (32)	0,84	0,59	0,49	0,63	0,69	0,43	0,72	0,62	0,43	0,53	0,50	0,85
Indice de Iodo del Insaponificable Rosemund (33)	68,0	87,7	77,6	88,9	92,8	106,1	68,0	98,6	95,9	71,6	98,0	86,2
A U T O R E S	Centarelli.	Estudio presente	Simonetti.	Simonetti.	Centarelli.	Estudio presente	Centarelli.	Centarelli.	Pradines	Bonne	Figoli	Agüero
B I B L I O G R A F I A	(28)	-	(27)	(27)	(28)	-	(28)	(28)	(28)	(25)	(26)	(24)

CUADRO II - CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL.-

aunque se registran excepciones.

Los valores de Índice de Iodo registrados en el cuadro II están comprendidos dentro de lo estipulado en la Norma I.R.A.M. (34), para el aceite de maní, correspondiendo destacar que no se ha alcanzado el valor máximo señalado en ésta (106,0) y que aparentemente es algo elevado; los valores de Peso Específico a 25/4°C están prácticamente sobre el valor mínimo mencionado en esa Norma (0,910 - 0,916), mientras que los demás valores caen dentro de lo mencionado en la misma. Como más adelante se explica, el hecho de que los aceites elaborados con semilla procedentes de las zonas de Misiones y Corrientes tengan índices de Iodo menores, no puede ser ajeno a la estabilidad de los aceites frente a la oxidación, pudiéndose adelantar que bajo idénticos procesos de elaboración y estacionamiento, los primeros deben ser más estables que los segundos, frente a los procesos de rancidez oxidativa.

DETERMINACION DE LAS COMPOSICIONES EN ACIDOS GRASOS

Operando sobre aproximadamente 600 gr. de cada aceite (con el objeto de disponer de cantidad suficiente de ácidos "sólidos" para lograr correctos valores de composición en los ácidos de C₂₀ a C₂₄) y con el detalle que puede verse en la parte experimental, se procedió a la saponificación, separación de la mayor parte del insaponificable, aislamiento de los ácidos totales, separación de éstos según Twitchell (35) en los ácidos "sólidos" y "líquidos" y transformación de estas fracciones de ácidos en los respecti-

vos ésteres metílicos (observando rendimientos de esterificación superiores al 96%).

Por destilación en vacío (aprox. 0,5 mm. Hg.) y en un equipo cuyas características se mencionan en la parte experimental, los ésteres "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se resuelven en series de fracciones cuyas composiciones particulares se calculan sobre la base de sus pesos e Índices de Iodo y saponificación. Finalmente se calculan las composiciones de los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite y con éstas la de sus ácidos totales.

El cuadro III resume los valores encontrados, expresados en cada caso en ácidos % de ácidos totales, % de aceite y en moles % moles.

DISCUSION DE LOS VALORES DE COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI DE PRODUCCION NACIONAL.

Con el objeto de hacer un examen de la composición en ácidos grasos de aceite de maní argentinos hasta el presente estudiados en ese sentido, se presenta el Cuadro IV en el que los valores de composición se expresan en ácidos % de ácidos totales. Los aceites han sido tabulados según el orden creciente de los contenidos en ácido linoleico (en forma análoga al Cuadro I).

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE ACEITES DE MANI ARGENTINOS.

En todos los aceites son "componentes mayores", los ácidos oleico y linoleico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales); el ácido palmítico es prácticamente un componente mayor ya que representa el 8,2 al 12,9% de los ácidos totales,

A C I D O S	Bella Vista (Corrientes) Variedad Comercial "Negra"			Concordia (Entre Ríos) Variedad Comercial "Blanca"		
	% de aceite.	% de áci- dos totales.	% de moles	% de aceite	% de áci- dos totales.	% de moles.
Mirístico	0,9	1,0	1,2	0,2	0,2	0,3
Palmítico	11,1	11,8	12,9	10,5	11,1	12,2
Estearico	2,9	3,1	3,1	2,9	3,0	3,0
Araquídico	1,7	1,8	1,6	1,6	1,7	1,5
Behénico	2,9	3,1	2,5	3,4	3,6	2,9
Lignocérico	1,6	1,7	1,4	1,7	1,8	1,4
Palmitoleico	0,5	0,5	0,6	0,8	0,8	0,9
Oleico	44,9	47,6	47,3	44,9	47,1	47,0
Linoleico	27,7	29,4	29,4	29,3	30,7	30,0
Totales	94,2	100,0	100,0	95,3	100,0	100,0

CUADRO III - COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE LOS ACEITES DE MANI ESTUDIADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.-

siendo en la mayoría de los casos, superior al 10%. Entre los "Componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirístico y esteárico muestran variaciones sensibles; los contenidos en ácido palmítico (9-10 hexadecenoico) son en todos los casos inferiores al 1% (hace excepción un aceite estudiado en el extranjero por Hilditch y Riley (21) con un valor 2,4% que excede a lo reconocido hasta el presente como contenido máximo en ese ácido de aceite de semilla).

Los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} representan en conjunto 6,0 a 7,5% de los ácidos totales. Todos los aceites presentan al ácido behénico (C_{22}), como el principal componente de este grupo de ácidos, lo que concuerda con lo señalado por Hilditch, Ichaporía y Jaspersen (20), para el único aceite extranjero en el que se mencionan los contenidos particulares de estos tres ácidos; la mayoría de los aceites argentinos contienen más ácido araquídico (C_{20}) que lignocérico (C_{24}).

No se observan relaciones definidas entre los contenidos en ácido linoleico y en saturados totales en el sentido mencionado por Crawford y Hilditch (16); asimismo tampoco existe relación inversa entre los contenidos en ácidos linoleico y oleico, aún cuando es visible que en general existe una tendencia a mayores contenidos en linoleico para menores en oleico (las excepciones están justificadas por las variaciones que paralelamente ocurren en ácidos saturados totales). Los dos aceites tabulados en el cuadro IV de procedencias desco-

nocidas, presentan contenidos en ácidos oleico en un caso sensiblemente bajo, el aceite estudiado por Hilditch y Riley, con un contenido anormalmente elevado en ácido palmitoleico, y el aceite estudiado por Vizern, cuya composición ha sido establecida por métodos sencillos, que no permiten calcular ácido palmitoleico, lo que determina una cifra elevada para el contenido en ácido oleico.

La tendencia a menores contenidos en ácido oleico para mayores en linoleico, se observa claramente, en los tres aceites de la variedad "Guaycurú" elaborados con semilla cosechada en el mismo suelo (Cerro Azul, Misiones). Comportamientos similares se observan en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y Concordia (Entre Ríos), aún cuando en estos casos se trate de variedades distintas.

En un reciente estudio Hilditch y Crawford (16) vinculan las composiciones en ácidos grasos de tres aceites de maní de índices de Iodo 86,8, 95,5 y 99,2 con las correspondientes composiciones glicerídicas (estas últimas determinadas por cristalización sistemática de los aceites en acetona o éter etílico a muy bajas temperaturas).

Los cuadros V y VI se refieren a las composiciones en ácidos (moles % moles) y en glicéricos (moles % moles).

Es visible que el aceite de índice de Iodo 86,8 y que contiene 20% de ácido linoléico, sólo presenta linóleo radical en, aproximadamente, el 56% de sus glicéridos, siendo apenas el 6% de los mismos los que contienen dos radicales de este ácido. Por

Indice de Iodo (aceite)	86,8	95,5	99,2
Disaturado-oleinas	6,8	4,9	1,4
Saturado-dioleinas	31,3	7,1	6,8
Saturado-oleo-linoleinas	16,1	45,3	42,5
Oleo-dilinoleinas	6,1	17,8	18,5
Dioleo-linoleinas	33,5	17,9	22,8
Trioleína	6,2	-	-
Disaturado-linoleinas	-	6,0	8,0
Saturado-dilinoleinas	-	1,0	-
Glicéridos sin linoleico	44,3	12,0	8,2
Glicéridos con linoleico	55,7	88,0	91,8

CUADRO V - (Hilditch y Crawford) - COMPOSICION EN GLICERIDOS DE ACEITES DE MANI (MOLES % MOLES).-

Indice de Iodo (aceite)	86,8	95,5	99,2
Palmítico	9,2	14,0	11,7
Estearico	5,5	3,9	3,1
Saturados en C ₂₀ a C ₂₄	5,6	7,2	7,9
Oleico	59,1	39,3	40,5
Linoleico	20,6	35,6	36,8

CUADRO VI - (Hilditch y Crawford) - COMPOSICION EN ACIDOS DE ACEITES DE MANI (MOLES % MOLES).

el contrario en los aceites de índices 95,5 y 99,2 (con 35 y 37% de ácido linoleico), aproximadamente el 90% de sus glicéridos contienen linóleo radical y un 20%, dos radicales de este ácido.

La resistencia de los aceites a los procesos de oxidación (rancidez oxidativa) es función del sistema antioxidante natural presente y de su composición en ácidos grasos (principalmente de la riqueza en ácidos di a polietilénicos). Sin tener en cuenta probables diferencias en los sistemas antioxidantes presentes, los aceites de maní ricos en ácido linoleico son más propensos a sufrir procesos de rancidez oxidativa, ya que en ellos prácticamente todas las moléculas de glicéridos contienen linóleo radical (estos radicales son fácilmente atacables por oxidación). Por el contrario los aceites de maní de bajos contenidos en ácido linoleico y debido a sus bajos tenores en linóleo y sobre todo en dilinóleo glicéridos, son más resistentes y apropiados para fines comestibles.

De los aceites de maní argentinos estudiados hasta el presente bajo el punto de vista de sus composiciones en ácidos, los obtenidos a partir de semilla cosechada en la Gobernación de Misiones y en la provincia de Corrientes, se destacan por sus mayores contenidos en ácido oleico (47,6 a 53,1%) y menores contenidos en linoleico (27,1 a 30,0%), contra 43,3 a 47,1% de ácido oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico en aceites de las zonas de Entre Ríos, Santa Fe y Córdoba. Según las vinculaciones encontradas por Crawford y Hilditch (16) mencionadas en los Cuadros V y VI entre las composiciones en ácidos y en glicéridos de aceite de maní, cabe pensar, que los aceites aquí estudiados

procedentes de semilla cosechada en la Gobernación de Misiones y en Bella Vista (Prov. de Corrientes), presentaran una mayor resistencia a los procesos de rancidez oxidativa.

SOBRE LOS VALORES DE RECONSTRUCCION.-

Teniendo en cuenta los valores de composición en ácidos encontrados en los dos aceites considerados en el presente trabajo, se han calculado los Indices de Iodo y de saponificación de los ácidos totales y de los aceites, obteniendo valores concordantes con los registrados por determinación directa, como se vé a continuación

	I.de Saponificación		Indice de Iodo	
	Cálc.	Det.	Cálc.	Det.
Acidos totales	199,8	198,9	96,6	96,0
Aceite	188,3	188,5	91,6	92,3

ACEITE DE MANI VARIEDAD "NEGRA" - BELLA VISTA(CORRIENTES)

	I.de Saponificación		Indice de Iodo	
	Cálc.	Det.	Cálc.	Det.
Acidos totales	199,2	199,0	98,8	99,5
Aceite	190,6	189,9	94,6	95,0

ACEITE DE MANI VARIEDAD "BLANCA" - CONCORDIA (E. RIOS)

SOBRE LA TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO SEGUN LOS ENSAYOS DE BELLIER MODIFICADOS.-

La temperatura de enturbiamiento fué propuesta inicialmente por Bellier (36) y posteriormente modificada, para establecer la pureza de aceites de maní. Ha sido empleada con distintas modificaciones para determinar aproximadamente el contenido en aceite de maní en mezclas con aceites de semillas que no comprendan el de otra leguminosa (37), (38), (39), (40), (41), (42), (43).

El ensayo en sí consiste en saponificar 1 ml. (0,92 g) de aceite con solución alcohólica (alcohol etílico) de hidróxido de potasio, diluir la solución de jabones con alcohol de 70° (en condiciones establecidas) y acidificar el medio. Las técnicas más difundidas difieren fundamentalmente en la forma de llevar a cabo esta acidificación y así el método A.O.A.C. (30) emplea ácido Clorhídrico, mientras que otro grupo de técnicas hace uso del ácido Acético, como en el caso del método I.R.A.M. (31).

Agüero (24) experimentando ambas técnicas, sobre un mismo aceite de maní, cuya composición en ácidos había determinado, encontró temperaturas de enturbiamiento cuatro °C más elevada en el caso de la técnica I.R.A.M. (Medio acético). También estableció que el pH reinante en el medio acético final era 6,4, mientras que en el caso del medio clorhídrico, de 2,3. Estas comprobaciones le llevan a suponer que a pH 6,4 deban precipitar jabones ácidos, mientras que a pH 2,3 precipitan ácidos; la menor solubilidad en alcohol de 70° de los

jabones ácidos determinaría su prematura precipitación a mayor temperatura. AMATO Y ALMEIDA (44) han encontrado idénticos resultados en Brasil. LACERDA (45), sustituye la solución de potasa en alcohol etílico por una solución de potasa en metanol y opera sobre 1 gr. de aceite. AMATO Y ALMEIDA (44) han efectuado un estudio comparativo de las técnicas A.O.A.C., LACERDA e INSTITUTO ADOLFO LUTZ que prácticamente coincide con la técnica I.R.A.M., encontrando que esta última produce valores superiores en aproximadamente 4°C a la técnica del Instituto Adolfo Lutz y que la técnica LACERDA proporciona valores superiores en 2 a 3°C a los de esta última.

El cuadro VII presenta los valores de temperatura de enturbiamiento según las técnicas AOAC e IRAM de los aceites de maní argentinos, cuyas composiciones en ácidos fueron previamente determinadas; los aceites están ordenados según el orden creciente de los contenidos en ácidos saturados de C₂₀ a C₂₄ (araquídico, behénico y lignocérico) y se incluyen además los contenidos en ácidos saturados totales % de ácidos totales y los Índices de Iodo de los aceites.

De la observación de este cuadro surge:

- 1)-Los valores de temperatura de enturbiamiento IRAM son en todos los casos, superiores a los correspondientes según AOAC, en alrededor de 4°C.
- 2)-No hay vinculación entre las temperaturas de enturbiamiento y los contenidos en ácidos saturados totales.
- 3)-Tampoco se observa una relación directa entre las temperaturas de

AUTORES	Acidos Saturados % Acidos Totales.	Acidos Saturados C ₂₀ % Acidos Totales.	TEMPERATURA		Indice de Iodo del Aceite
			Bellier (Modificado)	A.O.A.C.	
BONNE (25)	19,3	6,0	39,8	35,2	101,0
CANTARELLI (28)	21,7	6,1	39,3	35,3	96,2
SIMONETTI (27)	20,1	6,2	39,2	35,6	93,1
CANTARELLI (28)	19,5	6,3	39,8	36,0	94,2
FIGOLI (26)	18,5	6,5	41,0	36,5	101,3
PRADINES (23)	19,0	6,6	41,0	-	101,0
CANTARELLI (28)	22,7	6,6	39,5	34,9	95,2
Estudio presente	22,5	6,6	39,5	34,9	92,3
Estudio presente	21,4	7,1	39,5	35,2	95,0
CANTARELLI (28)	21,3	7,1	40,3	36,3	91,1
AGUERO (24)	18,5	7,1	42,3	37,8	102,5
SIMONETTI (27)	18,9	7,5	41,8	37,3	92,7

CUADRO VII - VINCULACIONES ENTRE COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS Y TEMPERATURA DE ENTURBIAMIENTO (BELLIER MODIFICADO) DE ACEITE DE MANI.-

enturbiamiento y los contenidos totales en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} .

- 4)-Si se observan las temperaturas de enturbiamiento IRAM, los contenidos en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} y los Índices de Iodo de los aceites, en los primeros cuatro aceites del cuadro (cuyos contenidos en ácidos de C_{20} a C_{24} son prácticamente constantes) se deduce que a mayor Índice de Iodo corresponde un mayor valor de temperatura de enturbiamiento. Observando los siguientes cuatro aceites (cuyos contenidos son también constantes) resulta aún más visible este comportamiento. En los tres aceites tabulados cuyos contenidos en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} son de 7,1% de los ácidos totales se verifica una excepción a este criterio, y finalmente el último aceite tabulado con 7,5% presenta una temperatura de enturbiamiento IRAM inferior al penúltimo, pero su Índice de Iodo es también inferior.
- 5)-En general se verifica un comportamiento semejante si se considera las temperaturas según A.O.A.C.

El mecanismo de la reacción de Bellier no ha sido abordado. Es evidente que son los ácidos saturados en C_{20} a C_{24} los que determinan las altas temperaturas que se registran en aceites de maní; es evidente también que las temperaturas de enturbiamiento en aceite de maní pueden oscilar dentro de valores que la Norma IRAM(34) fija entre 38 y 44°C para aceites de maní argentinos, determinados por la técnica IRAM (medio acético). Fué nuestra intención probar si había una relación directa entre los contenidos en ácidos saturados de C_{20} a

C_{24} en aceites de maní; los resultados hasta ahora obtenidos y aquí presentados revelan que probablemente influyen junto a esos contenidos las relaciones de composición entre los macro-componentes ácidos (ácidos oleico y linoleico) que determinan los Índices de Iodo de los aceites. Posiblemente deban influir también, las relaciones de composición de los ácidos en C_{20} , C_{22} y C_{24} . El mecanismo de este ensayo de Bellier difícilmente podrá ser aclarado operando sobre aceites de maní de composición conocida en ácidos grasos pero sí, haciendo determinaciones sistemáticas en aceites o mezclas de ésteres metílicos sintéticos que comprendan ácidos saturados de C_{20} a C_{24} y de los ácidos oleico y linoleico en distintas relaciones. Un estudio en ese sentido se encuentra en ejecución.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

1)-OBTENCION DE LOS ACEITES.-

Aproximadamente 2 Kg. de semilla entera (incluyendo la película blanca o negra) se muelen finamente y extraen hasta agotamiento con éter de petróleo (P.eb. 30° - 70° C) en un macro-extractor.

La mayor parte del éter se recupera por destilación eliminando los últimos restos del mismo por arrastre con vapor. Los aceites brutos se toman por éter etílico (1 litro) y las soluciones etéreas se lavan con agua en ampollas de decantación, secan con sulfato anhidro de sodio, filtran, recupera el éter por destilación y ca-
lienta en estufa de vacío a 100°C hasta constancia de peso.

	Maní extraído (g)	Aceite obtenido (g)	Rend. (%)
Maní "Negro"-B.Vista(Corrientes)	1.853	849	45,8
Maní "Blanco"-Concordia (E.Ríos)	1.871	814	43,5

2)-CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS.-

Previamente a los estudios de composición en ácidos grasos, se determinaron las principales características físico-químicas de ambos aceites, según las técnicas y con los resultados que fueron mencionados en el Cuadro II (en el mismo figuran además los valores correspondientes a otros aceites de maní de distintas zonas del país, y que fueron motivo de estudios similares).

3)-SAPONIFICACION - INSAPONIFICABLE - ACIDOS TOTALES.

Siguiendo las técnicas de Hilditch (46) aproximadamente 620 g. de cada aceite se saponifican con 200 g. de hidróxido de potasio en 3 l. de etanol, por reflujo durante 4 h. Por destilación en corriente de nitrógeno se recupera 1,5 l. de alcohol y la solución de jabones se diluye con 3l. de agua. Operando en ampollas de decantación de 4 l. se extrae el material insaponificable mediante 7 extracciones con éter etílico (empleando 1 l. por extracción).

Los extractos etéreos reunidos de cada aceite se concentran por destilación y los extractos concentrados (con alrededor de 0,5 litros de éter) se lavan a fondo con agua, con solución acuosa al 10% de hidróxido de potasio y finalmente con agua hasta reacción neutra a la fenclftaleína (eliminación de jabones ácidos). Por recuperación del solvente y calentamiento en estufa de vacío (50 mm. de mercurio) hasta constancia de peso, se aíslan los insaponificables. Como más adelante se detalla, el contenido total en insaponificable de estos aceites se determina de acuerdo al método A.O.C.S. (32); los valores obtenidos en estas macro-extracciones se refieren a la mayor parte del contenido insaponificable. El cuadro siguiente resume los valores obtenidos.(')

(')-La extracción cuantitativa de insaponificables es muy dificultosa cuando se opera con soluciones concentradas de jabones. A los fines de los estudios de composición basta con separar la mayor parte de los mismos.-

	Aceite Saponificado (g)	Insaponificable obtenido (g)	Insaponificable % de aceite	Insaponif. Extraída en % del total
"Negro" -B.Vista(Corrientes)	637,9	2,1470	0,33	56,0
"Blanco"-Concordia(E. Ríos).	600,6	1,7300	0,29	67,4

Las soluciones hidroalcohólicas de jabones, libres de la mayor parte de insaponificable y reunidas con los líquidos acuosos alcalinos procedentes de la purificación del mismo, se tratan con ácido sulfúrico (1:1) (heliantina); los ácidos liberados se extraen por éter etílico y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua hasta neutralidad (tornasol) de los líquidos de lavados. Previa deshidratación con sulfato de sodio anhidro, se recupera el éter y los ácidos se calientan a 100°C en estufa de vacío (5 mm. de Hg) hasta constancia de peso. En el cuadro siguiente se resumen los rendimientos observados y características químicas de los ácidos obtenidos.

	Ácidos Obtenidos (g)	Ac. totales % de aceite	Índice de Iodo	Índice de Saponif.	Peso Molecular medio.
"Negro"-B.Vista (Corrientes)	601,3	94,25	96,0	198,9	282,0
"Blanco"-Concordia (E.Ríos)	572,0	95,25	99,5	199,0	281,9

4)-OBTENCION DE LOS ACIDOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS".-

Según Twitchell (35), aproximadamente 550 g. de los ácidos totales de cada aceite se disuelven a 3 l. de etanol y 45 ml. de ácido acético glacial, llevando a ebullición. A estas soluciones se añaden otras, también hirvientes, conteniendo 390 g. de acetato de neutro de plomo en 2,7 l. de etanol y 40 ml. de ácido acético. Después de 24 h. a 20°C los insolubles se recristalizan en 3 l. de etanol y 45 ml. de ácido acético y luego de 24 h. de reposo se separan por filtración a la trompa, lavándolos con pequeñas porciones de alcohol.

De los líquidos alcohólicos reunidos se recupera la mayor parte de alcohol por destilación en corriente de nitrógeno; los residuos fuertemente acidificados con ácido acético (para asegurar la total descomposición de jabones de plomo), se toman por éter y lavan a fondo con agua (eliminación de sales de plomo, alcohol y ácido acético) hasta reacción neutra al tornasol de los líquidos acuosos. Previa deshidratación con sulfato de sodio anhidro se recupera el éter y aísla los "ácidos líquidos" por calentamiento a 100° C en vacío hasta constancia de peso.

El siguiente cuadro resume los rendimientos observados en ácidos líquidos y las características químicas de los mismos.

Los precipitados de jabones de plomo insolubles (jabones "sólidos") se pasan a vasos de precipitados donde se descomponen a baño maría con 150 ml. de ácido clorhídrico 1:1; el calentamiento se prolonga hasta obtener una capa sobrenadante de ácidos fundidos. Por en

	Acidos Totales en separación (g)	A C I D O S L I Q U I D O S				
		Obtenidos (g)	% de Ac. totales	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Molecular Medio.
"Negro"-Bella Vista (Ctes.)	553,9	435,5	78,62	120,8	199,5	281,2
"Blanco"-Concordia (E.Ríos)	548,1	418,5	76,35	124,6	199,6	281,0

friamiento se obtienen discos de ácidos sólidos que se separan y disuelven en éter; los líquidos acuosos y los precipitados de cloruro de plomo de estas operaciones se agotan por éter. Todos los implementos contaminados con jabones de plomo sólidos se gratan por clorhídrico caliente y luego por éter, para recuperar cuantitativamente los ácidos sólidos. Los líquidos etéreos reunidos se lavan a fondo con agua hasta neutralidad (tornasol), recuperando el éter por destilación y aislando los "ácidos sólidos" por calentamiento a 100°C en vacío. A continuación se mencionan los rendimientos obtenidos en ácidos sólidos y las características químicas de los mismos.

	Obtenido (g)	% de Ac. totales	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Molecular Medio.
"Negro"-Bella Vista (Corrientes)	118,4	21,38	7,1	197,8	283,6
"Blanco"-Concordia E.Ríos)	129,6	23,65	15,4	196,7	285,2

5)-OBTENCIÓN DE LOS ÉSTERES METÍLICOS "SÓLIDOS" Y "LÍQUIDOS"

Seguindo el procedimiento de Hilditch (9) los ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se esterifican por reflujo durante 4 h. con cuatro veces sus pesos de metanol puro conteniendo el 2% en peso de ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Previa recuperación del metanol por destilación, los ésteres brutos disueltos en éter sulfúrico se lavan con agua (eliminación de metanol y ácido sulfúrico), con solución acuosa al 0,5% de carbonato de potasio (eliminación de ácidos grasos no esterificados) y finalmente con agua. Los ésteres metílicos sólidos y líquidos se aíslan por recuperación del éter y secado en vacío a 100°C.

El siguiente cuadro se refiere a los rendimientos de esterificación observados y a las características químicas de los ésteres sólidos y líquidos.

	Acidos "líquidos" en esterif. (g)	Ésteres "líquidos" obtenidos (g)	Rend. %	Índice de Iodo	Índice de Saponif.	Peso Molecular Medio
"Negro"-B.Vista (Corrientes)	101,2	104,1	97,9	115,0	190,0	295,3
"Blanco"-Concordia (L. Ríos)	103,9	106,8	97,9	118,7	190,2	295,0

	Acidos "Sólidos" en esterifi- cación (g)	Esteres "Sólidos" obteni- dos (g)	Rend. %	Indice de Iodo	Indice de Saponif.	Peso Mole- cular
"Negro"-B.Vista (Corrientes)	116,3	117,8	96,5	6,6	188,2	298,0
"Blanco"-Concordia (E.Ríos)	129,1	131,9	97,4	14,9	187,4	299,3

6)-DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS" Y "LIQUIDOS".

En operaciones separadas los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite se resuelven en series de fracciones de menor complejidad, por destilación fraccionada en vacío de aproximadamente 0,5 mm. de Hg en un equipo de destilación construido según un esquema de Longenecker (48). Esta columna posee un sistema de calentamiento exterior regulable y como material de relleno lleva hélices de vidrio de una vuelta de 4 mm. de diámetro.

El poder separador del equipo, medido por el método gráfico de Mac Cabe y Thiele (49) con benzol-tetracloruro de carbono, es de doce platos teóricos. Un dispositivo permite separar fracciones sin alterar el vacío de la destilación. Como residuos de destilación se computan los materiales aislados por lavado etéreo de la columna, balón y dispositivo separador de fracciones, una vez finalizadas las destilaciones. Como regulador de la ebullición en el balón que contig

ne los ésteres, se emplea lana de vidrio. Cada fracción se pesa y se analiza determinando sus Índices de Iodo, saponificación y con estos últimos se calculan los correspondientes pesos moleculares medios.

Los cuadros 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15 se refieren a las marchas de estas destilaciones, contienen los pesos e índices de cada fracción, las correspondientes composiciones en ésteres metílicos de distintos ácidos halladas por cálculo y, en las partes inferiores de los mismos, la composición de los ésteres y ácidos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite.

Fracción No	Peso (g)	T E M P E R A T U R A S (0º C)		
		C O L U M N A		
		Baño	Cabeza	
1	2,46	220 - 225	180 - 188	80 - 120
2	3,93	225 - 227	188 - 198	120 - 150
3	6,94	227 - 230	198 - 200	150 - 157
4	13,08	230 - 230	200 - 205	157 - 160
5	15,41	230 - 232	205 - 209	160 - 160
6	14,74	232 - 234	209 - 209	160 - 160
7	15,33	234 - 238	209 - 220	160 - 160
8	10,92	238 - 250	220 - 248	160 - I
Residuo	6,90	-	-	-
Total	89,71	-	-	-

**CUADRO VIII - ACEITE DE MANI VARIEDAD "NEGRA"
 BELLA VISTA (CORRIENTES).
 DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS
 "LIQUIDOS".**

Fracción No	Peso (g)	T E M P E R A T U R A S (°C)		
		Baño	C O L U M N A	
			Mitad	Cabeza
1	2,13	215 - 217	185 - 191	82 - 126
2	3,18	217 - 222	191 - 198	126 - 147
3	8,05	222 - 224	198 - 203	147 - 161
4	13,55	224 - 226	203 - 204	161 - 161
5	16,32	226 - 229	204 - 204	161 - 164
6	14,56	229 - 231	204 - 205	164 - 164
7	15,14	231 - 234	205 - 209	164 - 164
8	10,06	234 - 255	209 - 250	164 - I
Residuo	4,32	-	-	-
TOTAL	87,31	-	-	-

**CUADRO IX - ACEITE DE MANI VARIEDAD "BLANCA"
 CONCEDIA (ENTRE RIOS).
 DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS
 "LIQUIDOS".-**

Fracción No	Peso (g)	T E M P E R A T U R A S (°C)		
		Baño	C O L U M N A	
			Mitad	Cabeza
1	4,30	220 - 225	178 - 182	110 - 134
2	8,75	225 - 227	182 - 184	134 - 141
3	13,21	227 - 233	184 - 185	141 - 142
4	10,25	233 - 235	185 - 188	142 - 142
5	13,09	235 - 240	188 - 203	142 - 146
6	9,36	240 - 241	203 - 209	146 - 150
7	6,80	241 - 245	209 - 215	150 - 152
8	5,28	245 - 258	215 - 225	152 - 160
9	3,76	258 - 265	225 - 235	160 - 170
10	4,50	265 - 276	235 - 240	170 - 183
11	5,02	276 - 276	240 - 245	183 - 192
12	4,46	276 - 277	245 - 260	192 - 195
13	3,75	277 - 280	260 - 275	195 - 195
14	4,79	280 - 280	275 - 277	195 - I
Residuo	3,54	-	-	-
Total	100,96	-	-	-

CUADRO X - ACEITE DE MANI VARIEDAD "NEGRA" - DESTILACION DE LOS ESTERNES METILICOS "SOLIDOS" -

Fracción No	Peso (g)	T E M P E R A T U R A S (°C)		
		Baño	C O L U M N A	
			Mitad	Cabeza
1	5,00	220 - 223	180 - 184	105 - 135
2	9,39	223 - 227	184 - 187	135 - 140
3	10,92	227 - 231	187 - 190	140 - 144
4	12,87	231 - 236	190 - 190	144 - 145
5	12,97	236 - 243	190 - 200	145 - 145
6	6,70	243 - 245	200 - 205	145 - 158
7	8,68	245 - 250	205 - 210	158 - 160
8	6,60	250 - 260	210 - 220	160 - 160
9	4,33	260 - 262	220 - 230	160 - 172
10	4,59	262 - 270	230 - 240	172 - 182
11	6,12	270 - 272	240 - 250	182 - 194
12	5,42	272 - 276	250 - 255	194 - 195
13	3,94	276 - 280	255 - 265	195 - 195
14	4,74	280 - 280	265 - 277	195 - I
Residuo	2,60	-	-	-
Total	104,87	-	-	-

CUADRO XI - ACEITE DE MANI VARIEDAD "BLANCA" - DESTILACION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS".

Fracción Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres saturados		Esteres no saturados			Insapo- nifica- ble.
					C14	C16	Palmito leico.	Oléico	Linoléi- co.	
1	2,46	13,6	218,2	257,1	1,08	1,03	0,35	-	-	-
2	3,93	86,2	196,1	286,0	-	1,13	0,26	1,48	1,06	-
3	6,94	121,9	190,2	294,9	-	-	-	4,04	2,90	-
4	13,08	120,9	190,2	294,9	-	-	-	7,78	5,30	-
5	15,41	119,0	189,6	295,9	-	-	-	9,50	5,91	-
6	14,74	118,9	189,7	295,8	-	-	-	9,10	5,64	-
7	15,33	118,9	190,0	295,2	-	-	-	9,47	5,86	-
8	10,92	118,9	190,1	295,1	-	-	-	6,74	4,18	-
Residuo	6,90	87,7	168,8	332,3	-	-	-	4,19	2,59	0,12
Total	89,71				1,08	2,16	0,61	52,30	33,44	0,12
Esteres % Esteres "Líquidos"					1,20	2,40	0,67	58,40	37,33	-
Acidos % Acidos "Líquidos"					1,19	2,38	0,66	58,44	37,33	-
Acidos % Acidos Totales					0,93	1,87	0,52	45,95	29,35	-

**CUADRO XII - ACEITE DE MANI VARIEDAD "NEGRA" - BELLA VISTA (CORRIENTES) -
DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS LIQUIDOS.**

Fracción Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Esteres Saturados		Esteres no saturados			Insapo- nifica- ble.
					C14	C16	Palmito- leico.	Oleico	Linolei- co	
1	2,13	30,8	211,7	264,7	0,26	1,18	0,69	-	-	-
2	3,18	97,9	194,3	288,7	-	0,58	0,23	1,37	1,00	-
3	8,05	122,3	189,7	295,8	-	-	-	4,66	3,39	-
4	13,55	122,3	189,8	295,6	-	-	-	7,84	5,71	-
5	16,32	122,1	189,8	295,6	-	-	-	9,48	6,84	-
6	14,56	122,5	189,8	295,6	-	-	-	8,39	6,17	-
7	15,14	122,5	189,5	295,0	-	-	-	8,72	6,42	-
8	10,06	119,5	189,7	295,8	-	-	-	6,14	3,92	-
Residuo	4,22	84,4	168,8	332,3	-	-	-	2,57	1,63	0,12
Total	87,31				0,26	1,76	0,92	49,17	35,08	0,12
Esteres % Esteres "Líquidos"					0,30	2,02	1,05	56,40	40,23	-
Acidos % Acidos "Líquidos"					0,29	2,01	1,05	56,42	40,23	-
Acidos % Acidos Totales					0,22	1,53	0,80	43,08	30,72	-

**CUADRO XIII - ACEITE DE MANI VARIEDAD "BLANCA" - CONCORDIA (E. R. I. C. S.) -
DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "LIQUIDOS".**

Fracción Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Methilo	ESTERES SATURADOS					Insapo nifica ble.	
						C14	C16	C18	C20	C22		C24
1	4,30	0,93	209,2	268,2	0,04	0,34	3,92	-	-	-	-	-
2	8,75	0,24	207,5	270,3	0,02	0,04	8,69	-	-	-	-	-
3	13,31	1,50	207,3	270,6	0,23	0,11	12,97	-	-	-	-	-
4	10,25	2,52	206,9	271,1	0,30	-	9,95	-	-	-	-	-
5	13,09	10,12	204,1	274,9	1,54	-	10,78	0,77	-	-	-	-
6	9,36	30,01	189,5	296,0	3,28	-	0,53	5,55	-	-	-	-
7	6,80	13,81	188,6	297,5	1,09	-	0,15	5,56	-	-	-	-
8	5,28	8,17	181,6	308,9	0,50	-	-	2,67	2,11	-	-	-
9	3,76	3,56	173,7	323,0	0,15	-	-	0,27	3,34	-	-	-
10	4,50	2,86	166,7	336,5	0,15	-	-	-	2,08	2,27	-	-
11	5,02	1,55	160,2	350,2	0,09	-	-	-	0,51	4,42	-	-
12	4,46	0,91	159,2	352,3	0,05	-	-	-	0,19	4,22	-	-
13	3,75	1,08	154,9	362,1	0,05	-	-	-	-	2,48	1,22	-
14	4,79	1,11	149,8	374,6	0,06	-	-	-	-	1,10	3,63	-
Residuo	3,54	9,32	147,3	380,8	0,38	-	-	-	-	-	3,12	0,04
Total	100,96				7,93	0,49	46,99	14,82	8,23	14,49	7,97	0,04
Esteres % Esteres "Sólidos"					7,86	0,48	46,57	14,68	8,15	14,36	7,90	-
Acidos % Acidos "Sólidos"					7,86	0,47	46,35	14,67	8,19	14,47	7,99	-
Acidos % Acidos Totales					1,68	0,10	9,91	3,14	1,75	3,09	1,71	-

CUADRO XIV - ACEITE DE LA VARIEDAD "NEGRA" - BELLA VISTA (CORRIENTES) -
DISTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS SOLIDOS.-

Fracción Nº	Peso g.	I.I.	I.S.	P.M.M.	Oleato de Metilo	ESTERES SATURADOS					Insapo- nifica- ble.	
						C14	C16	C18	C20	C22		C24
1	5,00	1,65	207,6	270,2	0,10	4,80	-	-	-	-	-	-
2	9,39	3,16	206,2	272,0	0,34	8,77	0,28	-	-	-	-	-
3	10,92	9,04	204,3	274,5	1,15	9,12	0,65	-	-	-	-	-
4	12,87	14,72	203,0	276,4	2,21	9,78	0,88	-	-	-	-	-
5	12,97	14,60	202,0	277,7	2,21	9,21	1,55	-	-	-	-	-
6	6,70	59,17	191,1	293,6	4,62	0,79	1,29	-	-	-	-	-
7	8,68	41,71	188,3	297,9	4,22	-	4,32	0,14	-	-	-	-
8	6,60	24,35	187,1	299,8	1,87	-	4,26	0,47	-	-	-	-
9	4,33	8,81	174,2	322,1	0,44	-	0,17	3,72	-	-	-	-
10	4,59	4,10	168,4	333,1	0,22	-	-	2,92	1,45	-	-	-
11	6,12	1,35	158,2	354,6	0,10	-	-	-	5,76	0,26	-	-
12	5,42	0,95	156,5	358,5	0,06	-	-	-	4,39	0,97	-	-
13	3,94	1,33	154,9	362,1	0,06	-	-	-	2,61	1,27	-	-
14	4,74	0,94	150,7	372,2	0,05	-	-	-	1,50	3,19	-	-
Residuo	2,60	12,07	141,8	395,5	0,35	-	-	-	-	2,15	0,10	-
Total	104,87				18,00	0,10	42,47	13,40	7,25	15,71	7,84	0,10
Esteres % Esteres "Sólidos"					17,18	0,10	40,54	12,79	6,93	14,99	7,48	-
Acidos % Acidos "Sólidos"					17,18	0,09	40,33	12,78	6,96	15,11	7,55	-
Acidos % Acidos Totales					4,06	0,02	9,54	3,02	1,65	3,57	1,79	-

CUADRO XV - ACEITE DE LA VARIEDAD "BLANCA" - CONCORDIA (ENTRE RIOS). -
DESTILACION Y COMPOSICION DE LOS ESTERES METILICOS "SOLIDOS".-

7)-DETALLE DE LOS CALCULOS DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION "SOLIDAS".-

Teniendo en cuenta que la no consideración de pequeñas cantidades de ésteres no saturados en C₂₀, C₂₂ y C₂₄ no afecta significativamente los valores de composición, como ha sido probado por Agüero (24), sólo se considera como componente no saturado en todas las fracciones "sólidas", el oleato de metilo, cuya cantidad (x) presente en cada fracción, se calcula según:

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

donde 85,7 e I_y son los Índices de Iodo del oleato de metilo y de cada fracción respectivamente, siendo w el peso de cada fracción. Los contenidos en ésteres saturados (y) de cada fracción están dados por las diferencias w - x; los índices de saponificación (S_y) de los ésteres saturados de cada fracción se deducen de la expresión:

$$w. S_w = 189,2 x - y. S_y$$

donde S_w y 189,2 son los índices de saponificación de cada fracción y del oleato de metilo respectivamente.

Los cuadros XVI y XVII resumen los valores de x, y, S_y y M_y (peso molecular medio de los ésteres saturados de cada fracción) de las diferentes fracciones de destilación "sólidas" de cada aceite.

Los valores y se reparten, en cada caso, entre dos ésteres metílicos consecutivos z y p, cuyos índices de saponificación S_z y S_p comprendan al S_y correspondiente, resolviendo sistemas del tipo:

Fracción No	X	Y	Sy	My	Insaponif.
1	0,04	4,26	209,3	268,0	-
2	0,02	8,73	207,5	270,3	-
3	0,23	13,08	207,6	270,2	-
4	0,30	9,95	207,4	270,5	-
5	1,54	11,55	206,1	272,1	-
6	3,28	6,08	189,6	295,9	-
7	1,09	5,71	188,4	297,8	-
8	0,50	4,78	180,8	310,3	-
9	0,15	3,61	173,0	324,2	-
10	0,15	4,35	165,9	338,1	-
11	0,09	4,93	159,6	351,6	-
12	0,05	4,41	158,8	353,1	-
13	0,05	3,70	154,4	363,3	-
14	0,06	4,73	149,3	375,7	-
Residuo	0,38	3,12	142,2	394,4	0,04

**CUADRO XVI - MANI "NEGRO" - BELLA VISTA (CORRIENTES). -
CALCULO DE LA COMPOSICION DE FRACCIONES "SOLIDAS".-**

Fracción N°	X	Y	S _y	M _y	Insaponif.
1	0,10	4,90	207,9	269,9	-
2	0,34	9,05	206,8	271,2	-
3	1,15	9,77	206,1	272,1	-
4	2,21	10,66	205,8	272,5	-
5	2,21	10,76	204,6	274,1	-
6	4,62	2,08	195,3	287,2	-
7	4,22	4,46	187,4	299,3	-
8	1,87	4,73	186,3	301,2	-
9	0,44	3,89	172,5	325,2	-
10	0,22	4,37	167,3	355,3	-
11	0,10	6,02	157,7	355,8	-
12	0,06	5,36	156,1	359,5	-
13	0,06	3,88	154,4	363,3	-
14	0,05	4,69	150,3	373,2	-
Residuo	0,36	2,15	140,4	399,5	0,10

CUADRO XVII - MANI "BLANCO" - CONCORDIA (ENTRE RIOS) - CALCULO DE LA COMPOSICION DE FRACCIONES "SOLIDAS"...

$$\begin{cases} x + p = y \\ x \cdot S_x + p \cdot S_p = y \cdot S_y \end{cases}$$

En los casos de los residuos "sólidos", y con la técnica que más adelante se detalla, se aíslan los ácidos libres de insaponificable, sobre los que se determinan los correspondientes índices de saponificación. Con éstos se calculan los respectivos pesos moleculares medios y adicionando 14,1 se obtienen los pesos moleculares medios de los ésteres reales presentes en los residuos. Con estos valores y los pesos moleculares medios obtenidos directamente en los residuos (incluyendo el insaponificable) se calcula el contenido en ésteres reales de cada residuo, según:

$$\frac{\text{P.M.M. del Residuo}}{\text{P.M.M. ésteres en Residuo}} = \frac{\text{Peso de Residuo}}{\text{Ésteres}}$$

y por diferencia se obtienen los contenidos en insaponificable de estos residuos, que figuran en los cuadros

Los valores así hallados para ambos residuos, figuran a continuación:

	Residuo (g)	P.M.M. del Residuo	P.M.M. ácidos del Residuo	P.M.M. ésteres del Residuo	I.S. ésteres del Residuo	Ésteres en Residuo (g)	Insap. en Residuo (g)
Manf "negro" B. Vista (Co- rrientes)	3,54	380,8	362,4	376,5	149,0	3,50	0,04
Manf "blanco" Concordia (E. Ríos)	2,60	395,5	366,9	381,0	147,2	2,50	0,10

Los valores de M_y que figuran en los Cuadros XVI y XVII para los residuos de destilación "sólidos" de ambos aceites, han sido calculados en la forma mencionada para las demás fracciones "sólidas" sobre la base de los pesos moleculares medios de los ésteres de cada uno de estos residuos corregidos por insaponificables, mencionados en el cuadro anterior. Puede observarse que los valores de M_y así calculados, son superiores a los correspondientes al lignocerato de metilo (382,6); ésto indicaría la presencia en estos residuos de ácidos en más de C_{24} , pero como comportamientos similares no se han observado en otros aceites de maní, los ésteres saturados de ambos residuos se expresan en lignocerato de metilo solamente.

8)-DETALLE DE LOS CALCULOS DE COMPOSICION DE LAS FRACCIONES DE DESTILACION "LIQUIDAS".-

a)-Fracciones 3 a penúltima. Todas estas fracciones, en ambas destilaciones, están formadas por ésteres no saturados en C_{18} que no pueden ser sino oleato y linoleato de metilo. Los Indices de Iodo son prácticamente constantes y comprendidos entre los correspondientes al oleato (85,7) y linoleato de metilo (172,5). Los pesos moleculares medios son asimismo constantes pero algo inferiores a los valores intermedios. Esto es posible en fracciones ricas en linoleato de metilo, pues como ha sido mostrado por Hilditch (50), ello es debido a que una mínima autooxidación del linoleato, provoca un mayor consumo de hidróxido de potasio en las determinaciones de los índices de

saponificación, con lo que consecuentemente disminuyen los pesos moleculares medios. Por ello se resuelve estas fracciones en oleato (x) y linoleato de metilo (y) sobre la base de sus Indices de Iodo (I_w), con sistemas del tipo:

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

b)-Fraciones Residuo. En los residuos de destilación de los ésteres metílicos "líquidos", se acumulan los remanentes de insaponificable no extraídos al comienzo de los análisis de composición, los polímeros por adición originados por polimerización térmica del linoleato de metilo durante la destilación y probablemente los productos de oxidación producidos en el curso del análisis. Por todo ello estos residuos presentan pesos moleculares medios elevados, con respecto a las fracciones anteriores de destilación y asimismo menores Indices de Iodo. En ausencia de ácidos no saturados en C_{20} o más (como es el caso presente), Hilditch (50) recomienda la resolución de estos residuos sobre la base de los Indices de Iodo y saponificación de la fracción inmediata anterior, previa determinación de los contenidos en insaponificables. Estos últimos se determinan experimentalmente (Ver más adelante). Por lo tanto la resolución se hace con sistemas del tipo:

$$\begin{cases} x + y = w - i \\ 85,7x + 172,5y = (w - i) I \end{cases}$$

donde I_1 es el contenido en insaponificable del residuo e I el índice de Iodo de la fracción inmediata anterior.

c)-Fracciones 2. Contienen ésteres en C_{16} y C_{18} siendo estos últimos el oleato y el linoleato de metilo, a los que se considera presentes en la misma relación de destilación que las fracciones 3 correspondientes. Como ésteres en C_{16} corresponde considerar el palmitato de metilo y el palmitoleato pues según Hilditch (51) este último éster debe ser computado en fracciones de destilación "líquidas" con pesos moleculares medios comprendidos entre 270,0 y 290,0. Por lo tanto se resuelven en palmitato (x), palmitoleato (y) y mezclas oleato-linoleato de metilo (z) de composición semejantes a las respectivas fracciones 3, resolviendo sistemas del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y + z = w \\ 94,6y + z I_z = w I_u \\ 207,4 x + 209,0 y + 2.S_z = w.S_w \end{array} \right.$$

Para el caso del maní "negro" de Belle Vista (C_2 rrientes) los valores de I_z y S_z son 121,9 y 189,7, mientras que en el "blanco" de Concordia 122,3, 189,7 respectivamente. Finalmente los valores de z se reparten en oleato y linoleato de metilo, teniendo en cuenta las composiciones de las respectivas fracciones 3.

d)-Fracciones 1. Estas fracciones tienen pesos moleculares medios intermedios entre los ésteres metílicos en C_{14} y C_{16} . Las partes no saturadas se calculan en palmitoleato de metilo (x) según:

$$94,6 x = w. I_v$$

donde 94,6 es el índice de Iodo del palmitoleato de metilo. Los és-

terios saturados presentes $(w - x) = y$ y tienen índices de saponificación que se deducen de:

$$w. S_w = 209,0 x + y. S_y$$

donde 209,0 es el índice de saponificación del palmitoleato de metilo y S_y el valor buscado. En ambos casos los valores S_y indican que corresponde el cálculo de miristato (C_{14}) y palmitato de metilo (C_{16}).

9)-DETERMINACION DE INSAPONIFICABLE EN LOS RESIDUOS DE DESTILACION "LIQUIDOS".

Los reales contenidos en ésteres de estos residuos se calculan descontando, en cada caso, el insaponificable del peso total de residuo. Los contenidos en insaponificable se determinan así:

Los líquidos resultantes de la valoración de los índices de saponificación de los residuos se alcalinizan con solución acuosa de hidróxido de potasio y transfieren cuantitativamente a una ampolla de decantación, con el agregado de 80 ml. de agua. Se hacen dos extracciones con 80 ml. de éter etílico por vez y los extractos etéreos reunidos, se lavan con solución acuosa al 10^o/100 de hidróxido de potasio y finalmente con agua, hasta reacción neutra a la fenolftaleína de los líquidos de lavado. Por recuperación del éter y secado a 100°C, en vacío (5 mm. de Hg) hasta constancia de peso, se aislan los insaponificables, con los siguientes resultados:

	Residuo (g)	Insaponifica- bles aislados (g)	Insaponificable en residuo T ₂ tal (g)
Manf "negro"-B.Vista (Corrientes)	2,1762	0,0378	0,12
Manf "blanco"-Concoy dia (E.Ríos)	2,0617	0,0572	0,12

10)-AISLAMIENTO DE LOS ACIDOS DE LOS RESIDUOS DE DESTILACION "SOLIDOS"

Ha sido mencionado que los pesos moleculares medios de estos residuos resultan elevados por la presencia de insaponificable. El método más correcto para determinar esos valores consiste en separar de los residuos saponificados, los ácidos grasos totales previa eliminación del insaponificable, determinando luego el índice de saponificación, como ya ha sido explicado (Ver cálculo de composición de los residuos "sólidos" de destilación). El aislamiento de esos ácidos (libres) de insaponificable no está exento de dificultades ya que las sales de potasio de los ácidos en C₂₀ a C₂₄ tienden a ser solubles en éter etílico. El siguiente método da resultados aceptables.

Los líquidos resultantes de la valoración de los índices de saponificación de los residuos "sólidos" de destilación se diluyen con 100 ml. de agua y 40 ml. de etanol, alcalinizando con 20 ml. de solución acuosa de hidróxido de potasio al cien por ciento. Se hacen dos extracciones con 100 ml. de éter sulfúrico por vez; los

extractos etéreos reunidos se lavan varias veces con 50 ml. de solución acuosa al 20% de hidróxido de potasio y posteriormente con porciones de 50 ml. de etanol al 50%. Los líquidos alcalinos e hidroalcohólicos de lavado se reúnen con la solución hidroalcohólica de jabones y la solución resultante se acidifica (heliantina) con ácido sulfúrico (1:1). Los ácidos liberados se extraen por éter y los extractos etéreos reunidos se lavan con agua, secan con sulfato anhídrido de sodio, etc. etc... Sobre los ácidos aislados (previo calentamiento a 100°C en vacío, hasta constancia de peso), se determinan los índices de saponificación. Este procedimiento asegura que los insaponificables separados, no contienen cuerpos acídicos.

11)-CONTENIDO TOTAL EN INSAPONIFICABLE DE LOS ACEITES.-

Ha sido mencionado que la macro-extracción de insaponificable no da valores cuantitativos, cuando se opera con concentraciones elevadas de jabones (Ver saponificación - insaponificable - ácidos totales). Los contenidos totales en insaponificable se determinan siguiendo la técnica A.O.C.S. (32), sobre los mismos se determinan los Índices de Iodo, siguiendo la técnica Rosenmund y Kuhnhean (33). Los valores hallados figuran en el Cuadro II.

V. CONCLUSIONS

- 1)-Prosiguiendo el estudio de composición en ácidos grasos de aceites de maní de producción nacional, se encara en el presente trabajo el examen de dos aceites obtenidos en laboratorio por extracción en frío con éter de petróleo (P.E. 30-70°C) de semilla de la variedad comercial "negra" cosechada en Bella Vista (Prov. de Corrientes) y de la variedad comercial "blanca" cosechada en Concordia (Prov. de Entre Ríos).

- 2)-El estudio comparativo de las principales características físico-químicas de estos aceites con las de otros procedentes de semilla cosechada en las provincias de Córdoba, Santa Fe, Corrientes y en la Gobernación de Misiones, previamente estudiados desde los mismos puntos de vista, establece que los aceites provenientes de semilla cosechada en la Gobernación de Misiones y en la Prov. de Corrientes, son los de más bajos Índices de Iode. Los valores más altos de este índice corresponden a productos obtenidos con semilla de la Prov. de Córdoba, siendo de valores intermedios los procedentes de Santa Fe y Entre Ríos. Las demás características físico-químicas no presentan cambios sensibles en función de la zona de cosecha.

- 3)-A través de destilación en vacío de los ésteres metílicos "sólidos" y "líquidos" de cada aceite, se ha determinado la composi-

ción química en ácidos grasos de los mismos, con los siguientes resultados expresados en ácidos % de ácidos totales.

PROCEDENCIA	Bella Vista (Corrientes)	Concordia (E. Ríos)
VARIEDAD	" Negra "	" Blanca "
Mirístico	1,0	0,2
Palmítico	11,8	11,1
Estearico	3,1	3,0
Araquídico	1,8	1,7
Behénico	3,1	3,6
Lignocérico	1,7	1,8
Palmitoleico	0,5	0,8
Oleico	47,6	47,1
Linoleico	29,4	30,7

La discusión de estos valores de composición con los correspondientes a otros aceites de producción nacional previamente estudiados, permite establecer:

- a)-En todos los aceites son "componentes mayores" los ácidos oleico y linoleico y prácticamente el ácido palmítico (contenidos en proporción superior al 10% de los ácidos totales). Entre los "componentes menores" (contenidos en proporción inferior al 10% de los ácidos totales) los ácidos mirísticos y estearico, muestran variaciones sensibles al igual que el áci-

- de palmitoleico, que en ningún caso sobrepasa contenidos del 1%.
- b)-Los contenidos en ácidos saturados totales oscilan entre 18,5 y 22,7%, no observándose relaciones definidas entre estos contenidos y los de ácido linoleico. En general, es visible una tendencia a mayores contenidos en ácido oleico para menores en linoleico; esta tendencia es bien visible en los tres aceites de la variedad "Guaycurú" cosechado en el mismo suelo (Cerro Azul - Misiones) y en los pares de aceites procedentes de semilla cosechada en Bella Vista (Corrientes) y en Concordia (E. Ríos).
- c)-Los ácidos saturados en C_{20} , C_{22} y C_{24} (araquídico, behénico y lignocérico) representan en conjunto 6,0 a 7,5% de los ácidos totales, siendo el ácido behénico (C_{22}) el principal componente de este grupo de ácidos en todos los casos. Prácticamente el ácido lignocérico (C_{24}) sobrepasa siempre en concentración al ácido araquídico (C_{20}).
- 4)-De los aceites de maní argentinos hasta ahora estudiados desde el punto de vista de su composición en ácidos, se destacan netamente los procedentes de semilla cosechada en la Gob. de Misiones y en la Prov. de Corrientes, pues son más ricos en ácido oleico (47,6 a 53,1%) y más pobres en linoleico (27,1 a 30,0%), mientras que los aceites elaborados con semilla de las Prov. de Córdoba, Entre Ríos y Santa Fe contienen 43,3 a 47,1% de oleico y 30,7 a 38,0% de linoleico.

- 5)-Las sustanciales variaciones de composición mencionadas anteriormente no pueden ser ajenas a la resistencia de estos aceites frente a los fenómenos de rancidez oxidativa, pues a mayores contenidos en linoleico corresponden mayores contenidos en linóleo-glicéridos con lo que esa resistencia disminuye.
- 6)-Se ha continuado el estudio de la vinculación entre los valores de "temperaturas de enturbiamiento Bellier modificada" con los valores de composición en ácidos de los aceites, habiéndose practicado las técnicas (I.R.A.M.) y (A.O.A.C.). Pudo confirmarse que la primera (medio acético) proporciona valores superiores en aproximadamente 4°C a la segunda (medio clorhídrico).

Aunque todo indica que son las concentraciones en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} las que determinan los valores de enturbiamiento, las observaciones realizadas sobre 12 aceites de maní de composiciones en ácidos conocidas, muestran que los Índices de Iodo de los aceites influyen sobre esos valores. Cabe presumir, por lo tanto, que las relaciones oleico-linoleico y los contenidos en ácidos saturados de C_{20} a C_{24} , deben ser los principales determinantes de esas temperaturas.

BIBLIOGRAFIA

V - BIBLIOGRAFIA

- 1)- Ehrenstein y Stuewer - J. pr. Chem 105- (11) 199 - (1923)
- 2)- Morgan y Holmes - J. Soc.Chem. Ind. 47 - 309 T - (1928)
- 3)- Morgan y Holmes - J. Soc.Chem. Ind. 44 - 219 T - (1925)
- 4)- Jantzen y Tiedcke - J. pr. Chem. 127 - (11) 277 - (1930)
- 5)- Francis, Piper y Malkin -Proc. Royal Soc.London 128 A-214 (1930)
- 6)-Longencker - J. Soc.Chem.Ind. 56 - 199 T - (1937)
- 7)- Hilditch y Riley - Analyst 72 - 927 - (1947)
- 8)- Hilditch y Shirvastava - J. Soc.Chem.Ind. 64 - 204 - (1945)
- 9)- Hilditch T.P. - "The Chemical Constitution of Natural Fats"
Londres, 1947, 2a., ed. pág. 151 - Chapman & Hall.
- 10)- Cattaneo - Anales de la Asoc. Quím. Arg. 38 - 83 (1950)
- 11)- Barker y Hilditch - J. Soc. Chem. Ind. 69 - 15 - (1950); Barker,
Crossley y Hilditch - J. Soc.Chem.Ind. 69 - 16 - (1950)
- 12)- Hilditch y Vidvarthi - J. Soc. Chem.Ind. 46 - 172 T-(1927)
- 13)- Jaspersen H. - Tesis Universidad de Liverpool (1938) - Obra citada
en (9), pág. 188.
- 14)- Vizern - Oléagineux 2 - 447 - (1947)
- 15)- Armstrong y Allan - J. Soc.Chem.Ind. 43 - 216 T - (1924)
- 16)- Crawford y Hilditch - J. Sci.Food. Agric. 1 - 372 - (1950)
- 17)- Jamieson, Baughman y Brauns - J.Am.ChemSoc. 43 - 1372 -(1921)
- 18)- Griffiths, Hilditch y Jones - J.Soc.Chem.Ind. 53 - 13 T,75T (1934)

- 19)- Higgins, Holley, Pickett y Wheeler - Georgia exp. Sta. Bulletin Nº 213, pág.3 - (1941)
- 20)- Hilditch, Tchaporia y Jaspersen - J.Soc.Chem.Ind. 57 -365(1938)
- 21)- Hilditch y Wiley - J.Soc.Chem.Ind. 64 - 204 - (1925)
- 22)- Cruz y West - Phillipine J. Sci.,46 - 199 - (1931)
- 23)- Pradines M.H.- Tesis, Fac. de Ciencias Exact.,Fís. y Nat.Univ.Nac. de Bs.Aires, 1949.
- 24)- Agüero I.B. - Tesis, Fac. de Ciencias Exact., Fís. y Nat.Univ.Nac. de Bs.Aires, 1952.
- 25)- Bonne A.E. - Tesis, Fac.de Ciencias Exact.Fís. y Nat. Univ.Nac.de Bs.Aires, 1952.
- 26)- Fígoli M.D.- Tesis, Fac.de Ciencias Exactas y Nat.Univ.Nac. de Bs. Aires, 1952.
- 27)- Simonetti - Tesis, Fac.de Ciencias Exactas y Nat.Univ.Nac.de Bs. Aires, 1953.
- 28)- Cantarelli A.- Comunicación privada.
- 29)- Wheeler - Oil and Soap 2 - 38 - (1924)
- 30)- A.O.A.C. - Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7a. Ed. (1950)-pág.444.
- 31)- I.R.A.M. - Ind.Arg. de Racionalización de Materiales - Norma 5526 "Método de determinación del índice de Bellier Modificado".
- 32)- A.O.C.S. - American Oil Chemist's Society, 2a. Ed. 1946 of the Official and Tentative Methods; Official Method Ca 6b-40.

- 33)- Rosenmund - Kuhnenn - Z. Nahr.u.Genussm. 45 - 154 (1923)
- 34)- I.R.A.M. - Inst.Arg. de Racionalización de Materiales - Esquema de Norma 5531 "Aceite de Maní".
- 35)- Twitchell - J. Ind.Eng.Chem. 17 - 606 (1925)
- 36)- Bellier - Ann.Chim.Anal. 4 - 44 (1899)
- 37)- Franz-Adler - J. Soc.Chem.Ind. 30 - 69 - (1912)-Commercial Organic Analysis - 5a.Ed. 2 - 129 (1924)
- 38)- Issoglio G.- "La Chimica degli Alimenti" - 2 - 275 (1927)
- 39)- Evers - Analyst 62 - 96 (1937)
- 40)- Marcille - Ann. Chim. Anal. 21 - 311 (1939)
- 41)- Romano Yalour J.G.- Folleto. El problema del contralor analítico de las mezclas de aceites comestibles. Contribución a su estudio. Oficina Química de la Dirección General de Higiene de la Prov. de Bs. As. (1943).
- 42)- Naravanaier - Current.Science 14; 177 - (1945); C.A. 40 - 747
- 43)- Kirsten - J. Assoc. Off.Agr. Chem. 32 - 363 (1949)
- 44)- Amato-Almeida - Rev. de Inst.Adolfo Lutz, Vol. 11, pág. 107.
- 45)- Lacerda - Rev.Soc.Bras.Quim. 16 - 153 (1947);17-29 (1948)
- 46)- Obra citada en (9) - Pág. 468.
- 47)- Obra citada en (9).- Pág. 474.
- 48)- Longenecker J. - Soc.Chem.Ind. 56 - 199 T (1947)
- 49)- Mc Cabe y Thiele - Ind.Eng.Chem. 17 - 606 (1925)
- 50)- Obra citada en (9) - Pág. 509.
- 51)- Obra citada en (9) - Pág. 507.



- = = = = = = = - -

