

Contribución al Estudio Analítico del Aceite de Girasol Puro de Procedencia Nacional

QUIMICO INDUSTRIAL CARLOS L. MARQUILLO

Laboratorio Central de Química del Ministerio de Salud Pública

La importancia que adquiere actualmente la agricultura industrial debido a la desvalorización de nuestra moneda y a la restricción en la capacidad adquisitiva de los mercados consumidores para nuestros principales productos de exportación, nos ha impulsado a contribuir, con este modesto esfuerzo, al conocimiento de las características principales de un aceite comestible, cuya materia prima, relativamente nueva en nuestro país, permite reducir la importación de valores que afectan anualmente cifras de consideración.

INTRODUCCION

El girasol (*Helianthus Annuus*, L.), es una planta oleaginosa anual, propia de climas secos y particularmente cultivada en Rusia meridional. Como forrajera para ensilaje, carece de importancia en un país que como el nuestro, cuenta con clima adecuado para explotar el maíz y el sorgo que sustituyen con ventaja a cualquier otro cultivo para dicha finalidad.

Su siembra requiere de preferencia, tierras de consistencia media o arcillosas húmedas (ricas en materia orgánica). De ensayos realizados en nuestro país se deduce que el humus es factor determinante de los rendimientos, afirmándose su acción en tierras de consistencia media o ligeramente arenosas.

Nuestras determinaciones se han hecho sobre aceites de girasol obtenidos de cultivos diversos realizados en la república (cinco procedencias). Esos cultivos se han especialmente difundido en las colonias rusas "Ofir" y "San Javier", en Río Negro, así como en los departamentos de Cerró Largo, Colonia y Soriano.

La extracción del aceite es hecha, previo descascarado, siguiendo el método de presión en frío, a más de 300 atmósferas, por lo general. Después del prensado, el aceite es neutralizado (corrección sencilla pues su acidez natural oscila entre 0.5 y 2%) decolorado y desodorizado por medio de vapor de agua, en el vacío. Con el residuo de la prensa se elaboran las tortas que pueden llegar a tener hasta 10 % de aceite. La cascarilla suele usarse como combustible de caldera.

Según determinaciones de laboratorio, el grano de girasol acusa de 23.7 a 29 % de grasa. Industrialmente, según datos de las fábricas, se obtiene hasta 18 % de aceite. La superficie sembrada en el país con girasol según datos de la sección Estadística de los Servicios Agronómicos, ha experimentado

un enorme ascenso, pasando de 2.500 há. en 1934 a 102.449 há. en 1941.

CARACTERES FISICOS Y QUIMICOS FUNDAMENTALES

CARACTERES ORGANOLEPTICOS. El aceite tiene color amarillo verdoso, claro; es casi inodoro. Posee sabor particular, agradable. Aspecto limpio, transparente.

ACCION DE LOS DISOLVENTES. Es poco soluble en alcohol frío. Bastante soluble en alcohol caliente. Se disuelve bien en éter, CS_2 , cloroformo, benceno, éter de petróleo. Parker, Valenta y otros, estudiaron la solubilidad de los aceites en CH_3COOH . F. Jean aportó a esos métodos modificaciones interesantes. (F. Jean. Corps gras industriels.) Se pone 3 c.c. del aceite en un tubo de ensayo graduado y se coloca en baño de agua a 50°. Con una pipeta se extrae lo necesario para que sólo quede 3 c.c. a 50°. Se agrega con pipeta 3 c.c. de CH_3COOH de P.E. 1.0565 a 15° (preparado agregando agua al glacial) medidos a 22°. Se calienta el tubo y su contenido en agua a 50° durante unos minutos. Se tapa el tubo y se agita. Se abandona en reposo a 50°. Se separan dos capas. Se lee el volumen de CH_3COOH no disuelto. Se deduce fácilmente el volumen disuelto en el cuerpo graso, que en nuestro caso es muy pequeño.

PESO ESPECIFICO. Las determinaciones fueron hechas con picnómetro de 25 c.c. de capacidad. Se operó a 20° c. Los métodos oficiales italianos prescriben esta determinación a 15° c. y especificando hasta la cuarta cifra decimal. Para temperaturas diversas de 15° c. considera un factor, 0,00064 por el cual se debe multiplicar la diferencia entre la temperatura a que se trabajó y 15°. El producto se suma o se resta al P.E. según se haya operado a temperatura superior o inferior a 15° c.

Nuestros datos oscilaron de 0.9208 a 0.9236 a 15° c. Ese factor de corrección utilizado es el más común, pero debemos recordar que su aplicación supone que el coeficiente de dilatación de todas las grasas sea aproximadamente el mismo, lo que no es cierto, como lo demostró W. Thorner hallando coeficientes de dilatación entre 0° y 100° c. No hay que olvidar, además, la acción del aire y de la luz, que elevan el P.E.

Para los que usan aún el pesa-aceites de Fisher,

recordemos que el P.E. "x" lo da la fórmula:

$$x = \frac{400}{400 + n}$$

siendo "n" los grados que indica a la temperatura considerada. Para nuestros P.E. le corresponden entre 34 y 35 grados Fisher y en grados Baumé a 15° 5 c. = 60° F le corresponde unos 22°.

PUNTO DE SOLIDIFICACION. Usamos el método prescripto por los métodos oficiales italianos, realizando el enfriamiento con sal y hielo. El tubito donde está colocado el aceite, va ligado al termómetro. Cuando comienza la solidificación se lee la temperatura, lo mismo que cuando quedó toda sólida. Nuestros datos oscilaron de -16° c. a -18° c.

INDICE DE REFRACCION. La facilidad y rapidez con la cual el índice de refracción puede determinarse gracias a los perfeccionamientos de los modernos aparatos ópticos, han puesto este método en un primer plano. Aunque no ofrece un medio bien seguro para la búsqueda de falsificaciones, puede servir en muchos casos como ensayo preliminar, permitiendo establecer rápidamente, si la toma examinada es o no pura. En el refractómetro de Abbe usado, se obtiene el índice de refracción observando la reflexión total que una lámina muy delgada de líquido, colocada entre dos prismas de sustancia más refringente, hace sufrir a la luz transmitida. El índice de refracción "n" varía en razón inversa a la temperatura. Por ello se operará a temperatura constante. Nuestros datos, operando a 20° c. oscilaron por 1.469. Wright (Journ. Soc. Chem. Ind. 1919. 329) convierte el I.R. determinado a t° en I.R. a 40°, haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$n_{40} = (n - 1) \frac{0.9696}{1 - 0.00076 t} + 1$$

La refracción específica estaría dada por: $(n-1)/d$ y la refracción molecular por $(n-1) \times M/d$ (d y n a la misma temperatura) siendo M el peso molecular medio calculado del índice de saponificación. La refracción específica se mantiene alrededor de 0.51 y la molecular entre 434 y 503. El grado refractométrico, parece aumentar paralelamente al índice de yodo.

DESVIACION AL OLEO-REFRACTOMETRO. Se operó con el óleo refractómetro de Amagat et Jean, a 22° c. Se usó como tipo el aceite de pata de carnero. Los datos de desviación obtenidos oscilaron por + 24.

INDICE DE CRISMER o temperatura crítica de disolución del cuerpo graso en el alcohol absoluto. Seguimos el método oficial francés. En un tubo de vidrio graduado de más o menos un centímetro de diámetro, colocamos 1 c.c. del aceite y luego, hasta el trazo de 3 c.c. ponemos alcohol absoluto de densidad conocida y vecina de 0.7967. Se tapa el tubo por un tapón atravesado por un termómetro cuyo depósito va sumergido en el líquido. Se calienta a llama baja mientras se agita suavemente de arriba a abajo, hasta que su contenido se enturbia. Se anota la temperatura que da el índice de Crismer en el alcohol absoluto. Si el aceite es ácido y necesitó para neutralizarse N c.c. de KOH N/20, t° + N será el índice.

El promedio de nuestros índices fué de 74°

INDICE DE ACIDEZ. Miligramos de KOH necesarios para saturar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de la sustancia grasa. Seguimos métodos oficiales italianos. Resultados obtenidos: 0.240 mg. KOH por gramo de grasa. En ácido oléico: 0.12 %. En SO₃: 0.017 %.

INDICE DE SAPONIFICACION: Miligramos de KOH necesarios para saponificar completamente 1 gr. de sustancia grasa. Seguimos métodos oficiales italianos. La toma de aceite más 25 c.c. de sol. alcohólica de KOH se lleva a B.M. más de media hora agitando de vez en cuando. Se valora el exceso de KOH con HCl N/2. Simultáneamente se lleva a cabo una operación testigo (sin aceite).

Resultados obtenidos: de 185 a 191 mgrs.

NUMERO DE LOS ETERES. Miligramos de KOH necesarios para la saponificación de la grasa neutra (éteres neutros contenidos en un gramo de sustancia grasa). Resultado medio: 188 mgrs. por gramo de sustancia grasa.

INDICE DE YODO. Cantidad en gramos de yodo que puede ser fijada por 100 grs. de sustancia grasa en determinadas condiciones. Seguimos el Códex francés 1927. 345.

El proceso es idéntico al clásico de Hubl. Se disuelven 0.5 grs. de sustancia en 15 c.c. de cloroformo. Se agregan 20 c.c. de sol. alcohólica de I° al 15 % y 20 c.c. de sol. alcohólica de HgCl₂ al 6 %. A la vez se lleva un testigo. Se dejan en reposo dos horas fuera de luz. Luego se agrega a cada uno, 25 c.c. de sol. de IK al 15 % y 75 c.c. de agua destilada. Se agitan un minuto y se dosifica el exceso de I° con Na₂S₂O₃ N/10. Resultados. Oscilaron por 127 gramos.

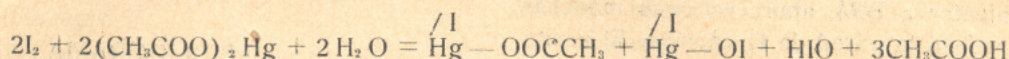
Lewkowitsch defiende el método de Hubl; no obstante reconoce que en ciertos casos se obtuvieron resultados aparentemente caprichosos que fueron necesarios explicar. Las reacciones que se originan en este procedimiento fueron explicadas por distintos autores. Ephraim dió la más interesante, confirmada luego por Wijs y por las constataciones de Waller. La experiencia muestra que la sol. de Hubl pierde I° libre, rápidamente primero, más lentamente luego y que la sol. se vuelve ácida correspondiendo la cantidad de ácido exactamente a la cantidad de I° vuelta inactiva o desaparecida. Wijs modificó el método de Hubl tratando de hacerlo más sencillo y rápido y lo mismo trató de hacer Hanus. Hay que observar que los números de yodo determinados por Wijs son algo más altos que los de Hubl. Nosotros hemos usado en comparación con el método oficial francés, el ideado por W. Parri, (Olii minerali, grassi e saponi, colori e vernici. Julio 1938, pág. 96) que ha afrontado el problema logrando un método rápido que elimina a la vez varios inconvenientes. Los resultados han sido óptimos. Este método se funda en: 1° Eliminación del alcohol como disolventes del yodo, porque a su presencia son debidos los mayores inconvenientes del método de Hubl, sustituyéndolo por benzol que disuelve bien la grasa y el yodo. Tiene además la ventaja de ser inerte a la temperatura ordinaria frente al I° (Recordemos que en el método Hubl se explicaban ciertas reacciones haciendo intervenir el alcohol). 2° Sustitución del HgCl₂ por el acetato mercúrico en medio acético que es más activo como catalizador

de reacciones de sustitución. La reacción ácida regulariza la fijación del yodo.

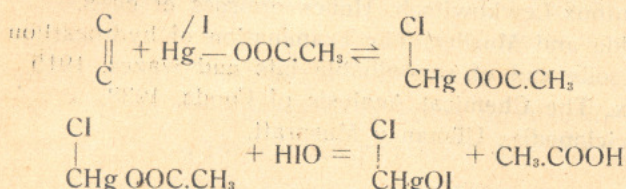
El punto esencial del método se basa en el proceso de fijación del yodo cuyo mecanismo sería:

1º La fijación del yodo es precedida por un bloqueo en frío, de carácter lábil, de las dos posiciones de la doble ligadura. En cambio, si se calienta el aceite en presencia del acetato mercúrico, este se fija irreversiblemente sobre la doble ligadura y el índice de yodo es nulo.

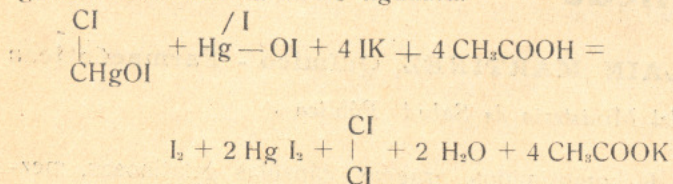
2º La relación ponderal entre el acetato mercúrico y la doble ligadura es de dos moléculas del primero para cada doble ligadura. No debe ser inferior.



b. Fijación del yodo. El yodo acetato formado se fija sobre la doble ligadura y da lugar a la formación de un yodoacetato del ácido hipoyodoso; actuaría así:



c. Titulación del yodo en exceso. Sólo dos átomos de Iº aparecen efectivamente en la solución, mientras que los otros dos quedan mezclados en el complejo orgánico saturando la doble ligadura.



Técnica. Pesamos alrededor de 0.2 grs. del aceite que colocamos en un Erlenmeyer con tapón esmerilado. Disolvemos el aceite en 15 c.c. de benzol. Agitar. Añadimos 25 c.c. de solución de Iº en benzol (25 grs. de Iº resublimado en 1000 c.c. de benzol puro) y luego, agitando, 9 c.c. de sol. al 10 % de acetato mercúrico (disuelto en CH₃COOH al 97-98 %). Esta solución debe ser recién preparada. Constatamos que no se debe calentar en ningún momento ninguna de las soluciones, ni aún para facilitar la disolución, bajo pena de obtener resultados defectuosos. Se deja en reposo 10 minutos. Se agrega 20 c.c. de sol. IK al 20 %. Se agita vigorosamente para disolver el precipitado de HgI₂. Se diluye con 75 c.c. de agua y se titula el exceso de Iº con Na₂S₂O₃ N/10. Paralelamente se llevará una prueba en blanco.

Frente al método anterior que nos dió 127 grs. este nos dió 130 grs. como valor promedial del índice de yodo para el mismo aceite, teniendo la ventaja de su rapidez (20 minutos en total). La solución de Iº es estable durante mucho tiempo. (La de Hubl se recomienda hacerla en el momento). El límite de fijación de Iº es más alto que el de Hubl y coincide prácticamente con el valor teórico.

INDICE DE BELLIER. Es empleado en determinaciones cuantitativas del aceite de maní, cuando es adicionado al de oliva. Últimamente se aplicó al con-

3º Debe tenerse una relación de cuatro átomos de halógeno por cada doble ligadura. De esos cuatro halógenos uno se fija de inmediato en la doble ligadura. Otros dos servirían para fijar los dos átomos de Hg que en un primer tiempo bloquean la ligadura. El cuarto átomo se fija sobre la segunda posición de la doble ligadura en el momento de la titulación. El mecanismo de Hubl con sus diversas fases, es demasiado conocido como para explicarlo aquí. En cambio interesa conocer el mecanismo del método al acetato.

a. Activación de la solución. La solución de yodo reacciona con la de acetato dando lugar a una reacción de equilibrio en la cual coexisten estos cuerpos:

control de la pureza de los aceites deduciéndose el porcentaje de ácidos grasos sólidos de las sustancias grasas, en especial de aceites. Marcille (Ann Chim. Analytique 21. pág. 309. 1939) ha definido el índice de Bellier como la temperatura a la que se produce el comienzo de la cristalización del complejo de ácidos sólidos y de sus sales de K en la sustancia grasa, cuando ésta es sometida a la técnica de Bellier y la solución alcohólica obtenida sufre un enfriamiento progresivo, regular y agitación continua. Lea da Silveira (del Laboratorio Bromatológico de Río de Janeiro) trata de simplificar el método eliminando el uso de CH₃COOH glacial que se usa para acidificar el medio. Para ello usa el glacial diluido. Bellier indica agregar en el ensayo 1.5 c.c. de CH₃COOH diluido (1:2) a fin de neutralizar 5 c.c. de la solución de KOH. Se puede usar como Marcille solución de CH₃COOH más concentrada, de modo que agregando 1.5 c.c. ya no se necesite agregar el CH₃COOH glacial. 1.25 c.c. de la solución ácida deberá neutralizar 5 c.c. de la solución alcohólica de KOH al 8%. Los 0.25 en exceso representan las gotas de CH₃COOH glacial. El resultado es el mismo. La técnica pues, salvo esta modificación es la misma que la de Bellier. (Villavecchia. Química Analítica I. pág. 539. 1935) Al final de la operación se tapará el matraz con un tapón atravesado por un termómetro y se observará el punto en que comience el enturbiamiento. Esta temperatura da el índice de Bellier. Para el aceite de maní puro, oscila entre 39.5 y 41. Para el girasol obtuvimos resultados de 23º a 24.5 La procedencia del aceite parece influir en la variación del índice. Se ha tratado de comparar el título con este índice. Pero no hay proporcionalidad.

Las demás constantes que podríamos citar, son de manipulación sencilla y corriente, correspondiendo a ellas, como las más interesantes, la determinación del punto de fusión de los ácidos grasos que oscila entre 17 y 24º y su índice de yodo (de los ácidos líquidos)

REACCIONES COLOREADAS. Los aceites vegetales dan reacciones cromáticas con diversos reactivos y basándose en eso, se trata de distinguirlos. Hemos probado diversas reacciones cromáticas y en verdad resultan siempre como más interesantes y precisas las clásicas de Heydenreich, Hauchecorne, Brullé y Bellier. (Villavecchia I pág. 531). Con el reactivo de Heydenreich se obtiene un color amarillo. Con el de Hauchecorne, un color ligeramente amarillo que pasa a anaranjado oscuro cuando se lleva 20 minutos a B.M. En fin, con el de Bellier, durante y luego de la agitación el color es pardo rojizo.

Nueva reacción cromática. Experimentando con diversos aceites variando ordenadamente las influencias sobre ellos, hemos obtenido una reacción cromática para el aceite de girasol, reacción que no la hemos hallado en la bibliografía utilizada, y que permite diferenciarlo perfectamente del aceite de algodón, de sésamo y de oliva que no dan esta reacción.

Manipulación. Se ponen 13 gotas de aceite en cápsula de porcelana. Se coloca en su centro una gota de H_2SO_4 puro. Se observa el color de la gota. Se deja 2 minutos. Se lleva a B.M. dos minutos.

Con el aceite de girasol, la gota toma color amarillo oro. Luego se forma un halo gris pardo. Hay un tinte verdoso. Al calentar a B.M. aparecen unas manchas violáceas que rodean la pared de la cápsula. El aceite de algodón, el de oliva y el de maní, dan sólo unas manchas pardas cuando se calienta.

El aceite de sésamo da un halo marrón violáceo. Pese a ello, nuestra reacción se convierte en una reacción cromática excelente para el aceite de girasol, pues en el caso de tenerse dudas por las trazas violáceas que da el aceite de sésamo, de que se tenga éste y no aquel, siempre se tendrá a mano la reacción de Villavecchia y Fabris que nos indicará si hay o no sésamo.

Cuadro indicando los
CARACTERES FUNDAMENTALES
de los aceites de Girasol estudiados

	Ac. 1	Ac. 2	Ac. 3	Ac. 4	Ac. 5
P.E. 15° c.	0.9207	0.9212	0.9216	0.9219	0.9209
I.R. 20° c.	1.470	1.468	1.468	1.470	1.469
Desv. óleo 22° c 25°		24.5°	25°	25°	24°
Punto cong.	-18°	-17°	-18°	-18°	-18°
Ind. acidez oléico %	0.1120	0.1098	0.0846	0.2310	0.1212
Ind. sap. mg.	189.6	189.	191.9	200.3	189.
Ind. yodo %	130.8	131.14	132.23	132.59	127.22

BIBLIOGRAFIA

Los libros más utilizados, fuera de los citados, fueron: Pellerin. Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires, "2e édition", 1910.
Bontoux-Lewkowitsch. Huiles grasses et cires.
Holde and Mueller. The examination of hydrocarbon oils and of saponifiable fats and waxes. 1915.
Cox. The Chemical Analysis of Foods. 1938.
Enciclopedias Ullman y Muspratt.

Contribución al Contralor Químico Analítico de las Vitaminas Hidrosolubles (B₁ y C) en las Especialidades Farmacéuticas

MARIA ESTER CATALDI, PALMIRA ETULAIN MARTINEZ, Químico - Farmacéuticas

Laboratorio Central de Química del Ministerio de Salud Pública

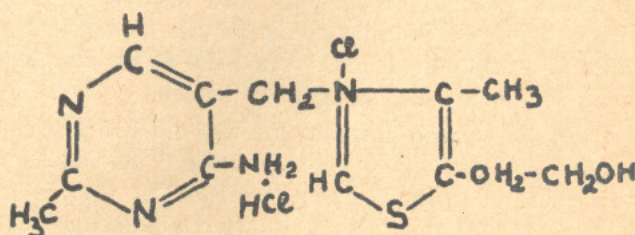
En el presente trabajo nos proponemos realizar una recopilación de las reacciones y métodos de análisis que hemos seguido para la caracterización y dosificación de las vitaminas B₁ y C, que constituyen la base de algunas especialidades farmacéuticas por procedimientos químicos de rápida y exacta ejecución, fundamentados en reacciones ya conocidas y encaradas desde un punto de vista funcional, detallando la técnica exacta de las operaciones realizadas y adjuntando además los resultados cuantitativos obtenidos.

No lleva otra aspiración pues este trabajo, que una documentación fiel de los análisis de las especialidades farmacéuticas, realizados por nosotras en el Laboratorio Central de Química del Ministerio de Salud Pública, y donde puede constatarse la sencillez que se ha alcanzado hoy en el análisis de este género de productos, desde que se ha llegado a la obtención de ellos como especies químicas puras, aspiración de los investigadores, alcanzada después de grandes esfuerzos científicos y que ha sido coronada con los beneficios aportados hoy a la terapéutica moderna.

Las especialidades farmacéuticas que contienen las vitaminas B₁ y C, pueden presentarse ya sea en forma

de comprimidos, grageas, cápsulas gelatinosas, mezcladas con algunos excipientes, solas, asociadas o acompañadas con otras sustancias medicamentosas; en forma de soluciones inyectables, pociones, jarabes, etc. Creemos inútil destacar que existen ciertas asociaciones que sólo permiten efectuar alguna reacción de caracterización, debiendo recurrirse a veces a separaciones apropiadas y cuya larga enumeración nos apartaría de la orientación de este trabajo.

VITAMINA B₁



CARACTERIZACION DE LA VITAMINA "B₁"

a) **Investigación de cloro.** A una solución de vitamina B₁ agréguese una gota de ácido nítrico y diez gotas de nitrato de plata (R), aparecerá un precipi-