DATOS CALORIMÉTRICOS DE MANTECAS ARGENTINAS

POR LOS DOCTORES

E. HERRERO DUCLOUX
Profesor de Química Analítica
en las
Universidades de Buenos Aires y La Plata

L. HERRERO DUCLOUX
Profesor Suplente de Química Analítica
en el
Museo Nacional de La Plata

Como un complemento del estudio que uno de nosotros realizó, en el Laboratorio del Ministerio de Agricultura, para determinar las constantes y variables de las mantecas de la República Argentina (1), que fueron publicadas *in extenso* en las actas del Segundo Congreso Internacional de Lechería, reunido en París en 1905, emprendimos, á mediados del año ppdo., una serie de determinaciones calorimétricas sobre muestras numerosas de mantecas, al mismo tiempo que se fijaban otros datos físicos y químicos de dichos productos.

La circunstancia de haber fundado el Ministerio de Agricultura una sección especialmente dedicada á la inspección de mantecas de exportación, nos indujo á buscar en el calor de combustión de estas sustancias una constante cuyo valor ignorábamos, y que podría ser un auxiliar eficaz para determinar el grado de pureza de la manteca, convenientemente interpretado con el índice de refracción, por no citar sino constantes físicas de fácil obtención.

Es verdad que los tratados de análisis más autorizados en la materia (2) no reconocen á la determinación calorimé-

(1) P. Lavenir y E. Herrero Ducloux, *Contribución al estudio de las mantecas de la República Argentina*, Buenos Aires, 1905.

(2) S. Lewkowitsch, *Technologie et Analyse chimique des huiles et cires*, 301. Paris, 1906.

Digitized by Google

Original from
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0

trica sino un valor relativo y que no corresponde al trabajo exigido; pero creemos que esta afirmación ha sido hecha, antes de que se generalizasen en los laboratorios industriales los aparatos calorimétricos de Mahler, Langbein, Kroeker y Hempel (1).

Por nuestra parte, los resultados alcanzados no nos permiten participar de esta opinión, y como lo establecemos al final de estas páginas, el calor de combustión de una manteca es un dato no despreciable para juzgar de su pureza, complementando las indicaciones del índice de refracción y del índice de Reichert - Meissl.

MUESTRAS ESTUDIADAS

Tratando de dar un cierto carácter de generalidad á los resultados que obtuviésemos, elegimos muestras de manteca de las fábricas más importantes de Buenos Aires y de Entre Ríos, ocultando el destino que les reservábamos. La tarea no fué difícil, por hallarse esta industria en muy pocas manos, pues no tomamos en cuenta los pequeños establecimientos que solo fabrican para el consumo local; al mismo tiempo, obtuvimos de varios frigoríficos grasas diversas qus constituyen productos de comercio de gran valor y que podrían ser empleados para adulterar la manteca, pero que también se prestarían á imitaciones de dicho producto, perfectamente admisibles si su fabricación se reglamentase convenientemente para evitar los fraudes.

De las mantecas estudiadas, entre los meses de Mayo de 1907 y Noviembre de 1908, elegimos diez muestras que consideramos como tipos, indicando solamente los resultados obtenidos con cuatro grasas del comercio, por haber entre estos productos una gran semejanza, cualquiera que haya sido su origen.

No nos atrevemos á señalar la región á que corresponde cada una de las muestras de manteca que figuran en los cuadros; no porque pudiese despertar quejas ó rivalidades,—nuestro trabajo es muy modesto y poco ó nada interesa á los fabricantes—sino porque las grandes fábricas de la Ca-

(1) S. Post y B. Neumann, *Traité complet d' analyse chimique*, I, 53. Paris, 1907.

Digitized by Google

Original from
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#pd-us-google

pital Federal, por ejemplo, elaboran sus productos con cremas de muy distintos orígenes y su manteca representa un promedio de sustancias que podrían ser variadísimas en otras condiciones.

DETERMINACIONES

El conocimiento exacto de las constantes y variables de las mantecas de la República no está aún á nuestro alcance; sin embargo, el estudio á que hemos hecho referencia al principio de estas páginas, nos autoriza á admitir como composición media de nuestras mantecas la que indican los datos de los cuadros que incluímos á continuación.

RESULTADOS ANALITICOS DE LAS MANTECAS ARGENTINAS

	Noviembre 1904	Mayo 1005 (1)
Densidad á 100° C	0.8638	0.8668
Indice de refracción á 40°C	1.4545	1.4562
» » á 45°	1.4527	1.4545
Humedad á 100°—105°	11.400	16.700
Cenizas	0.017	3.866
Cloruros en Nael	V	3.578 (2)
Caseina y lactosa	0.315	1.114
Azoe total × 6.25	V	0.700
Materia grasa pura	80.659	86.899
Indice de saponificación	225.0	241.0
Acidos grasos volátiles:	4.530	6.148
a) » » » insolubles	0.258	0.789
b) » » » solubles	4.272	5.359
Relación a/b × 100	5.6	16.1
Punto de fusión	33°.4	35.°0
Indice Reichert-Meissl	25.5	34.7

(1) P. Lavenir y Herrero Ducloux, ibid. 33.
(2) Se trata de mantecas saladas para exportación.

Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0

RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS MANTECAS ARGENTINAS

	Mayo 1905	á Enero 1906 (1)
Densidad á 100°C	0.8626	0.8644
Indice de refracción á 40°C	1.4544	1.4564
» » a 45°C	1.4528	1 4550
Humedad á 100—105°	10.470	17.500
Cenizas	0.003	3.500
Cloruros en NaCl	V	3.351 (2)
Caseina y lactosa	0.405	1.420
Azoe total × 6.25	0.325	0.787
Materia grasa pura	81.930	88.370
Indice de saponificación	227.9	238.0
Acidos grasos volátiles:	4.211	5 982
a) » » » insolubles	0.339	0.890
b) » » » solubles	3.820	5.348
Relación a/b × 100	7.2	18.8
Punto de fusión	—	—
Indice Reicher-Meissl	25.4	33.7

La constancia de casi todos los datos, nos indujeron á no considerar para las muestras estudiadas sino dos de ellos: una determinación física, el índice de refracción, y otra química, el índice de saponificación.

El índice de refracción fué determinado con el refractómetro universal de Féry (3) á las temperaturas de 40 y 45° C; el índice de saponificación ó de Kœttstorfer fué obtenido siguiendo en todos sus detalles el modo operatorio indicado por Ladan Bockairy (4). No creemos indispensable el empleo del refractómetro citado, en el caso de una inspección de mantecas que exige rapidez y fácil manejo: el modelo de refractómetro Abbe-Wolney que la casa Zeiss fabrica actualmente, es muy suficiente para este objeto.

(1) E. Herrero Ducloux, en *Revista de Agronomía y Veterinaria*, II, 2. La Plata, 1906.
(2) Se trata de mantecas saladas para exportación.
(3) Camile Poulenc, *Les nouveaulés chimiques*. París, 1903.
(4) A. Girard, *Analyse des matières alimentaires*, 424. París, 1904.

Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2594624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0

CALOR DE COMBUSTIÓN

Este dato fué obtenido con un aparato calorimétrico de Mahler, procedente de la casa Alvergniat-Chabaud de París, muy semejante al que posee el Laboratorio del Ministerio de Agricultura, empleado por uno de nosotros para estudiar poderes caloríficos de numerosos combustibles argentinos, publicados en los «Anales de la Sociedad Científica Argentina» y en los «Anales del Ministerio de Agricultura».

En el modo operatorio seguimos en todos sus detalles, las indicaciones de Mahler y las observaciones de la comisión técnica que estudió el aparato en 1892 (1).

La determinación del equivalente en agua del sistema, mereció por nuestra parte una atención especial, pues aunque no pretendíamos para nuestros datos un valor absoluto, queríamos que pudiesen ser comparables; por lo cual se hicieron ensayos con naftalina, alcanfor, sacarosa y un aceite de oliva puro operando sobre distintos pesos y sobre pesos idénticos.

De las cifras obtenidas, solo se indican en los cuadros las que corresponden á naftalina, alcanfor y sacarosa cuando se operaba con un gramo de los primeros y dos gramos de la última. En el cálculo se adoptó el método aconsejado por Langbein (2), empleando la fórmula

$$K = \frac{V\ w}{t} - w$$

donde Vw representa el calor de combustión de la sustancia ensayada y el calor desprendido por la combustión del cebo de alambre de hierro y por la formación de ácido nítrico en el obús; 1 es la elevación de temperatura corregida y w el peso del agua contenido en el calorímetro.

Los numerosos ensayos realizados nos han proporcionado resultados prácticamente idénticos, cuando se trataba de una misma sustancia y operando sobre el mismo peso; ó cuando se trataba de pesos iguales de sustancias diferentes, pero de calor de combustión vecino. En cambio, los resultados no correspondían, aunque conservaban un carác-

(1) P. Mahler, *Études sur les combustibles solides, liquides et gazeux*. París, 1903.
(2) S. Post et B. Neumann, loc cit. 58.

Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2594624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0

ter de proporcionalidad, cuando se operaba sobre sustancias de diferentes calores de combustión ó sobre pesos distintos de una misma sustancia.

Esta observación ha de ser motivo por nuestra parte de un estudio cuidadoso, porque si en el caso presente el valor absoluto de los datos no es necesario, las aplicaciones diversas del obús de Mahler, cada día más numerosas, exigen un conocimiento exacto de dicho aparato y de las posibles anomalías ó irregularidades de su funcionamiento.

Para mayor claridad, y favoreciendo las interpretaciones y cálculo de los resultados, incluímos los cuadros que corresponden á la determinación del equivalente en agua. (Véase cuadros de las págs. 100 y 101.

RESULTADOS

La composición química de las mantecas y de las grasas permiten prever una diferencia bastante apreciable entre los calores de combustión de unas y otras.

En efecto, expresando los pesos atómicos en números enteros y calculando la composición centesimal de dos ácidos grasos elegidos como tipos, tendremos:

Acido butírico			Acido palmítico		
C	54.540	%	C	75.000	%
H	9.090	»	H	12.500	»
O	36.370	»	O	12.500	»
$C_4 H_8 O_2$	100.000		$C_{16} H_{32} O_2$	100.000	

Las proporciones del oxígeno respecto de la suma carbono é hidrógeno, asegura para el ácido palmítico un calor de combustión muy superior al del ácido butírico; y las determinaciones de Stohmann así lo comprueban, asignando al ácido butírico un calor de combustión de 520,4 calorías por gramo y al ácido palmítico 2398,4.

La presencia de los ácidos inferiores butírico, caprílico, láurico, etc., en las mantecas y su extrema escasez en las grasas, asegura también para las primeras un calor de combustión inferior respecto de estas últimas.

Los datos hallados por nosotros constan en los cuadros de las págs. 102 y 103.

Digitized by Google

Original from
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Generated on 2017-03-23 23:28 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc.by-nc-sa-4.0

Digitized by Google

Sustancias Tipos

PARA LA DETERMINACIÓN DEL EQUIVALENTE EN AGUA DEL SISTEMA

Sustancia	Fecha	0m	1	2	3	4	5	5m10s	6	7	8	9	10	11	12	13	Δ	α_0	α_1	Fe	HNO_3	Calor de combustión aparente
Naftalina 1 g	10-VIII-08	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06	14.64	16.48	16.94	16.945	16.925	16.91	16.895	16.88	16.865	3.885	0	0.016	0.0162	0.0617	9.692
»	» » 19-VIII-08	13.30	13.30	13.30	13.30	13.30	13.30	14.68	16.70	17.19	17.20	17.185	17.17	17.155	17.145	17.13	3.900	0	0.014	0.0218	0.0639	9.692
»	» » 26-X-08	17.54	17.645	17.65	17.655	17.655	17.66	19.36	21.26	21.60	21.605	21.59	21.575	21.56	21.545	21.53	3.945	−0.004	0.015	0.0164	0.0632	9.692
Alcanfor 1 g	29-X-08	19.46	19.46	19.465	19.465	19.47	19.47	21.72	23.03	23.24	23.24	23.225	23.21	23.195	23.18	23.17	3.770	−0.002	0.014	0.0164	0.0778	9.291,6
»	» g 12-XI-08	20.915	20.915	20.915	20.915	20.915	20.915	23.42	24.54	24.67	24.665	24.645	24.63	24.61	24.595	24.58	3.755	0	0.015	0.0164	0.0693	9.291,6
Sacarosa 2 g	5-VIII-08	15.725	15.72	15.705	15.685	15.685	15.675	16.76	18.50	18.87	18.86	18.855	18.81	18.785	18.76	18.733	3.195	+0.010	0.022	0.0162	0.0548	3.955,2
»	» » 5-VIII-08	15.90	15.90	15.91	15.895	15.885	15.88	16.90	18.595	19.005	18.995	18.98	18.96	18.945	18.93	18.915	3.125	+0.004	0.015	0.0162	0.0530	3.955,2

Peso del agua del calorímetro..... 2.200 g.
Calor de combustión del hierro..... 1.6 c.
Calor de formación del HNO_3 .... 0.23 »
Presión del oxígeno en el obús..... 25 atmósferas

Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA

DATOS

PARA EL CÁLCULO DEL EQUIVALENTE EN AGUA DEL SISTEMA

SUSTANCIA	CALOR DESPRENDIDO EN EL CALORÍMETRO				Elevación de temperatura	$\frac{Vw}{t}$	Cantidad de agua	Equivalente en agua
	por la sustancia	por el hilo de hierro	por el HNO_3	Total Vw	t°		w	$\frac{Vw}{t} - w$
	C	C	C	C		C	g	g
Naftalina	9.692	25,9	14,1	9.732,0	3.925	2.479,4	2200	279,4
»	9.692	34,8	14,4	9.741,2	3.935	2.478,6	2200	278,6
»	9.692	26,2	14,5	9.732,7	3.940	2.470,2	2200	270,2
Alcanfor.....	9.291,6	26,2	17,8	9.335,4	3.790	2.463,1	2200	263,1
»	9.291,6	26,2	15,9	9.333,7	3.777	2.471,2	2200	271,2

Fórmula adoptada $K = \frac{Vw}{t} - w$ (1)

(1) J. Post y B. Neumann, *Traité complet d'analyse chimique*, 68. Paris, 1907.

Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596524
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0
Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MANTECAS

DATOS DE LAS OPERACIONES CALORIMÉTRICAS

Fecha	Muestra	0m	1	2	3	4	5	5m30s	6	7	8	9	10	11	12	13	Δ	z_0	α_1	Fe	HNO_3	Calor de combustión
13—V—907	1	15.41	15.415	19.415	15.425	15.43	15.435	18.02	19.06	19.285	19.29	19.28	19.275	19.27	19.265	19.26	3.855	—0.005	0.006	0.0183	0.0741	9.570,8
21—V—907	2	17.32	17.32	17.33	17.335	17.34	17.43	20.01	21.11	21.21	21.20	21.19	21.17	21.155	21.14	21.125	3.870	—0.004	0.014	0.0139	0.0582	9.625,2
9—VI—907	3	15.16	15.16	15.16	15.17	15.17	15.175	17.70	18.85	19.00	19.005	18.995	18.985	18.980	18.965	18.960	3.830	—0.003	0.009	0.0139	0.0623	9.531,2
26—XII—907	4	21.40	21.40	21.40	21.40	21.405	21.405	23.90	25.08	25.20	25.205	25.19	25.175	25.165	25.155	25.145	3.900	—0.001	0.012	0.0119	0.0604	9.476,7
7—IV—907	5	20.36	20.36	20.36	20.36	20.36	20.365	23.00	23.93	24.195	24.195	24.175	24.160	24.145	24.125	24.105	3.830	—0.001	0.018	0.0130	0.0648	9.588,1
8—IV—908	6	21.08	21.08	21.075	21.07	21.07	21.065	23.54	24.60	24.83	24.82	24.80	24.78	24.76	24.74	—	3.865	+0.003	0.018	0.0136	0.0667	9.635,1
8—IV—908	7	22.005	22.00	21.995	21.995	21.99	21.985	24.10	25.40	25.72	25.725	25.70	25.68	25.66	25.64	25.615	3.740	+0.004	0.022	0.0136	0.0614	9.397,5
2—VII—908	8	14.76	14.755	14.76	14.76	14.76	14.765	17.00	18.22	18.43	18.43	18.415	18.40	18.385	18.37	18.355	3.665	—0.001	0.0 5	0.0136	0.0790	9.162,4
26—X—908	9	19.775	19.775	19.77	19.765	19.76	19.755	22.42	23.36	23.49	23.475	23.46	23.435	23.41	23.385	23.36	3.735	+0.004	0.021	0.0164	0.0787	9.325,8
12—XI—908	10	19.30	19.30	19.30	19.30	19.30	19.30	21.97	22.94	23.08	23.065	23.05	23.04	23.025	23.01	—	3.780	0	0.014	0.0164	0.0749	9.407,4

Generated on 2017-03-13 23:28 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2589624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0
Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Grasas diversas

DATOS DE LAS OPERACIONES CALORIMÉTRICAS

Fecha	Muestra	0m	1	2	3	4	5	5m30s	6	7	8	9	10	11	12	13	Δ	α_0	α_1	Fe	HNO_3	Calor de combustión
20—IV—907	a	19.97	19.97	19.97	19.97	19.97	19.97	22.80	23.76	23.91	23.92	23.91	23.90	23.89	23.875	23.86	3.950	0	0.012	0.0183	0.0346	9.813,4
25—IV—907	b	18.25	18.25	18.255	18.26	18.265	18.27	20.32	21.90	22.22	22.235	22.22	22.21	22.20	22.185	22.17	3.965	0.004	0.013	0.0183	0.0693	9.852,1
26—IV—907	c	19.485	19.485	19.485	19.485	19.485	19.485	22.40	23.38	23.425	23.425	23.415	23.40	23.385	23.37	23.36	3.940	0	0.013	0.0183	0.0630	9.787,1
17—VII—908	d	14.30	14.30	14.30	14.30	14.30	14.30	17.13	18.15	18.27	18.28	18.27	18.26	18.245	18.235	18.22	3.980	0	0.012	0.0190	0.0674	9.878,8

Peso de la sustancia.. ..... 1 g.
» del agua en el calorímetro..... 2.200 g.
Calor de combustión del hierro.... ..... 1.6 c.
» de formación de HNO_3..... 0.23 c.

Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596524
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0
Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA

El calor de combustión de las mantecas estudiadas oscila entre 9.635,1 y 9.325,8 calorías por gramo, alcanzando por excepción la cifra de 9.162,4.

El calor de combustión de las grasas estudiadas oscila entre 9.878,8 y 9787, calorías por gramo, lo que representa una diferencia máxima de 553 calorías y una diferencia mínima de 152.0 calorías.

Revisando los cuadros de calores de combustión que Lew Kowitsch, en la obra citada (1), indica para mantecas y grasas, se nota que los datos señalados para la manteca (9503 calorías por gramo) á volúmen constante y para la grasa de buey en las mismas condiciones (9.485) encierran una contradicción que solo puede explicarse como error de tipografía.

Hacemos esta salvedad, porque según estas cifras, la manteca poseería un calor de combustión superior al de la grasa, y esto se repite considerando el calor de combustión apuntado para la grasa de carnero (9.492 calorías por gramo).

Hemos reunido en dos cuadros los resultados nuestros:

CONSTANTES DE MANTECAS

MUESTRA	Indice de saponificación	INDICE DE REFRACCIÓN		Calor de combustión 1 g.
		á 40° c.	á 45° c	
1	220-218	1.4550	1.4532	9.570,8
2	226-227	1.4554	1.4536	9.625.2
3	240-240	1.4550	1.4534	9.531,2
4	231-236	1.4545	1.4528	9.476,7
5	236-235	1.4546	1.4525	9.588,1
6	238-238	1.4545	1.4525	9.635,1
7	236-232	1.4546	1.4523	9.397,5
8	229-232	1.4546	1.4525	9.162,4
9	226-228	1.4547	1.4525	9.325,8
10	225-226	1.4545	1.4525	9.407,4

(1) Ibid. 303. Las determinaciones son del Prof. Stohmann.

Digitized by Google
Original from UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Generated on 2017-03-21 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2546624
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#pd-us-google

CONSTANTES DE GRASAS DIVERSAS

MUESTRA	Indice de saponificación	INDICE DE REFRACCIÓN		Calor de combustión 1 g.
		á 40° c.	á 45° c.	
a	185	1.4586	1 4572	9.813,4
b	200	1.4588	1.4571	9.852,4
c	184	1.4590	1.4577	9.787,1
d	187	1.4579	1.4565	9.878,8

CONCLUSIONES

Pueden reducirse, después de lo expuesto, á la proposición siguiente:

El calor de combustión de las mantecas es un dato útil para juzgar de su pureza, como complemento de los índices de refracción, de saponificación (Koetsttorfer) y de Reichert-Meissl.

Museo de La Plata, 17 XI, 1908.

Digitized by Google

Original from
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Generated on 2017-03-23 23:29 GMT / http://hdl.handle.net/2027/uc1.c2596924
Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike / http://www.hathitrust.org/access_use#cc-by-nc-sa-4.0