

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

ENSAYOS PARA LA DESTILACIÓN DE ACEITES ESSENTIALES CON

SOLOVENTES

Tesis presentada para optar
el grado de doctor en Químí
ca por
José Alberto González Quintana

1948

14291

PADRINO DE TESIS:

PROFESOR DR. JERÓNIMO ANGLI

A MIS PADRES

El presente trabajo me fué sugerido por el Profesor Dr. Jerónimo Angli en diciembre de 1946.

Lo he realizado no solo como un paso necesario para obtener el grado de Doctor en Química, sino por el gran interés del tema, que además de significación teórica, puede tener gran importancia industrial para la República Argentina.

Si este trabajo indicara una dirección para futuras investigaciones me sentiría sumamente satisfecho.

Deseo expresar de manera muy especial mi reconocimiento a mi profesor y padrino de tesis Dr. Jerónimo Angli, cuya dirección, oportunas indicaciones y provechosas enseñanzas me permitieron cumplir mi plan de trabajo.

Agradezco igualmente al Director del Instituto de Física de la Universidad, Dr. R. Gans, quien me permitió realizar en ese instituto las determinaciones de colorimetría absoluta con el fotómetro de Pulfrich.

Las fotografías que ilustran este trabajo fueron obtenidas por el Sr. Iberio Fresneda, del Instituto de Biología del Colegio Nacional de esta Universidad.

En el campo de la tecnología de los aceites minerales y otros productos derivados del petróleo, se practica desde hace bastante tiempo la refinación con solventes.

Los primeros intentos en este sentido se atribuyen a Rutlerov, que usó solventes para la refinación de aceites de petróleo ya en 1870. Otros investigadores hicieron tentativas similares, pero el primero que alcanzó resultados de interés industrial fue Melcanu, que aplicó con buen éxito el SO_2 líquido para refinar fracciones que-rosínicas del petróleo.

Posteriormente, el desarrollo en coque industrial y con verdadero resultado económico de la refinación con solventes alcanzó proporciones extraordinarias.

Dada la complejidad del sistema aceite-solvente, desde el punto de vista físico-químico, es difícil y a veces imposible decidir a priori la bondad de un proceso; es así como muchas veces el conocimiento teórico ha ido en zaga de los resultados empíricos. Actualmente la posibilidad de usar un solvente determinado o la adopción de un equipo se resuelve mediante ensayos en las condiciones estipuladas.

La extraordinaria difusión del uso de solventes en la refinación de los aceites de petróleo, nos indujo a ensayar un método similar para los aceites vegetales. Si bien unos y otros aceites son de diversa naturaleza química, la refinación de ambos constituye el mismo problema: separar de un corte dos fracciones, una constituida por los componentes útiles o valiosos y la otra por los nocivos e inútiles, pudiendo el solvente ser selectivo de cualquiera de ambos.

Los intentos de aplicar solventes a la refinación de aceites vegetales son de reciente data y se han realizado en los Estados Unidos, sobre todo aplicándolos a los aceites de soya y algodón con fines principalmente industriales y en menor grado, alimenticios.

Muthruff y Wilcock (1) aplicaron la refinación con solventes a los aceites secantes (soya) con vistas a obtener la separación del crudo en dos fracciones, una de las cuales sea más altamente insaturada (alto número de yodo, rapidez de secado y endurecimiento de

la película) y por lo tanto, más adecuado que el corte crudo en la industria de barnices, pinturas, linoleum, etc. Simultáneamente se obtiene una fracción no tan insaturada, que se utiliza en aplicaciones en que la insaturación es innecesaria o perjudicial.

Al intentar estos autores extender el tratamiento al aceite de lino obtuvieron el mismo resultado, pero sin aparente ventaja económica. En efecto, todos los usos del aceite de lino se basan en su secantividad (insaturación) y el método descrito provee al lado de una fracción muy secante, otra menos secante que el aceite original y por lo tanto, de menor valor. El solvente utilizado por Ruthruff y Wilcock fué el furfural. De este modo puede decirse que tiene importancia en las zonas de producción de la soya, pero que carece de flexibilidad en cuanto a la alimentación del aceite que pueda admitir, cuando el objetivo es fraccionar el aceite que puede admitir, cuando el objetivo es fraccionar el aceite para obtener un corte más secante que el crudo.

Más recientemente y cuando tenía en desarrollo este trabajo, la Compañía Kellogg, de los E. E. U. U. (2) publicó un trabajo sobre refinación de aceites y grasas con propano, mediante el método que llaman Solaxol. Dicen los autores que con bajo costo operatorio consiguen diversas valiosas fracciones decoloradas, decolorizadas y refinadas de los aceites de soya y algodón. El trabajo no da mayores detalles.

Me ha parecido de la mayor importancia para la industria nacional ensayar la refinación de aceites vegetales argentinos que constituyen abundante materia prima y con este objeto se han realizado ensayos sobre aceites de algodón, maní, girasol y nabo.

COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales están constituidos fundamentalmente por los glicéridos de un número relativamente reducido de ácidos grasos de elevado peso molecular. Los ácidos grasos constituyentes pueden

ser saturados o insaturados y estos últimos pueden exhibir diversos grados de insaturación. Los triglicéridos constituyentes son en su gran mayoría mixtos, tal como debe esperarse de la probabilidad de distribución. Estos triglicéridos constituyen el aceite propiamente dicho, pero en los crudos vegetales se encuentra además una cantidad de sustancias que son características en mayor o menor grado. Así, por ejemplo, el sitosterol (fitosterol de las semillas) puede considerarse un constituyente normal. Encuéntrense además en el aceite, impurezas diversas: sustancias colorantes, nicilaginosas, resinas, aceites esenciales, derivados sulfonados (en el aceite de colza), glicósidos cianogenéticos (en el aceite de lino y otros), restos de tejidos vegetales de las cubiertas de la semilla, etc. Vitaminas liposolubles (A, D, E) también se encuentran en los aceites de semillas crudos, aunque por razones diversas, en general los aceites vegetales no pueden contarse entre las fuentes vitamínicas para la alimentación humana.

Por lo común las semillas contienen fosfátidos en cantidades pequeñas; frecuentemente los fosfátidos constituyen el 0,1 - 0,2% del total de los glicéridos. Goldovski y Lischkevitch (citados por T. F. Hilditch) dicen que los aceites de semillas de girasol, algodón y maní contienen 0,03 - 0,06 % de fosfátidos cuando se obtienen por presión y que los mismos aceites obtenidos por extracción con nafta llevan de 0,2 a 0,4 %.

Estos diversos componentes normales, accesorios o accidentales del aceite y que no son glicéridos de ácidos grasos de peso molecular elevado, pueden adoptar diversas formas de agregación, dispersión gruesa, suspensión coloidal o solución.

La composición de los aceites de semillas varía con la especie vegetal y dentro de cada especie depende de la variedad considerada, clima y terreno de cultivo.

El valor alimenticio de los aceites es muy importante. Constituyen un alimento que es prácticamente asimilado en su totalidad por el organismo, aunque hay una graduación que reconoce como causa

la presencia y el monto de los diversos ácidos grasos.

REFINACIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales al ser extraídos de las semillas, ya sea por expresión o extracción con solventes, presentan un sabor y olor pronunciados y característicos; tienen generalmente un color que es poco atractivo desde el punto de vista comercial y porcentajes elevados de ácidos grasos libres. Para mejorar todas estas propiedades se han ensayado a lo largo del tiempo una serie de procedimientos, desde la simple decantación para separar las impurezas, el tratamiento con sustancias adsorbentes (arcillas blanqueantes, tierra fuller) y la reacción con soluciones ácidas (H_2SO_4) o alcalinas (CO_3Na_2 , $NaOH$). De todos estos procedimientos hoy se usa en modo principal el contacto íntimo con lejías alcalinas y en especial, con $CaNa$.

El método clásico consiste en tratar en tanques cilíndricos el aceite calentado a unos $300^{\circ}C$ con álcali, que se agrega en cantidades adecuadas, mientras se agita simultáneamente con vapor vivo y agitador mecánico. Además se suministra calor en cantidad adecuada mediante una camisa de vapor.

El proceso generalmente se completa filtrando el aceite a presión por filtros prensas, mezclados con tierras adsorbentes y luego se deodoriza tratándolos en tanque con presión y temperaturas elevadas, que eliminan las sustancias escivolátiles que les dan sabor y olor desagradables.

Una seria objeción que se hace al método de refinación con álcalis es que siempre hay una pérdida considerable de aceite neutro junto con el jabón que se separa.

Von Loebbecke (3) estima las pérdidas por refinación con $CaNa$ del aceite de soya en 10% aproximadamente y las pérdidas del aceite de maíz con igual método en 10 - 16 %.

Brodie (4) recogió de diversas fuentes miles de análisis de aceite de algodón crudo que incluyen el porcentaje de ácidos gra-

ses libres como ácido oleico y el porcentaje de pérdida por refinación con soda cáustica; he aquí la tabla:

| ID de MUESTRAS | ÁCIDOS GRAMOS LIBROS (como ácido oleico) | PÉRDIDA POR REFINACIÓN |
|----------------|---|------------------------|
| 3623 | 1 % | 7,25 % |
| 2662 | 2 % | 9,31 % |
| 1747 | 3 % | 12,95 % |
| 1196 | 4 % | 13 % |
| 818 | 5 % | 15,06 % |
| 595 | 6 % | 17,21 % |
| 442 | 7 % | 19,96 % |

Jericson y Daughman (5) consignan los siguientes datos de la pérdida por refinación con álcalis cáusticos del aceite de maíz:

| MUESTRA | ÁCIDOS EN ÁCIDO OLEICO | PÉRDIDA POR REFINACIÓN |
|---------|------------------------|------------------------|
| 1 | 1,40 | 10,4 % |
| 2 | 1,42 | 7,5 % |
| 3 | 1,37 | 7,4 % |
| 4 | 1,37 | 11,1 % |
| 5 | 1,63 | 9,9 % |
| 6 | 2,02 | 12,2 % |
| 7 | 1,82 | 15,1 % |
| 8 | 1,37 | 9,9 % |

Los mismos autores (6) examinaron ocho muestras de aceite de maíz obtenido por presión y tuvieron estos resultados:

| REFINANCIA | ACIDEZ COMO ACIDO OLIVICO | ACIDOS GRASOS % | PERDIDA POR REFINACION |
|------------|---------------------------|-----------------|------------------------|
| 1 | 0,11 | 0,17 | 2,73 |
| 2 | 0,73 | 0,79 | 3,61 |
| 3 | 0,83 | 0,96 | 4,66 |
| 4 | 1 | 1,13 | 2,97 |
| 5 | 0,9 | 1,09 | 5,15 |
| 6 | 0,91 | 1,05 | 3,85 |
| 7 | 1,85 | 2,35 | 5,30 |
| 8 | 2,45 | 3,61 | 7,12 |

Como se ve, las pérdidas por refinación son elevadas, especialmente cuando la acidez libre es elevada. Actualmente se practica cada vez más la refinación continua, en que el aceite y el Olla son íntimamente mezclados en cantidades adecuadas en una cámara mezcladora de alta velocidad. De aquí la mezcla pasa a un calentador tubular donde se calienta a 45 - 50°C y luego fluye a una supercentrífuga, donde se separan el aceite y el jabón. Se considera que con este método se reducen las pérdidas de lo que suman en el método multietapa.

Una de las causas de la aceptación del método para refinar aceites con Olla, es que al lado de la esperada desacidificación del aceite, provee una eficaz decoloración. El gasto de álcali es del 10 % de solución, que tiene una riqueza de 9 a 17 % de Olla (20° - 100° Tw), en término medio 23 % (60° Tw).

Se han hecho sugerencias para utilizar el calentamiento a baja presión para destilar junto a los compuestos odoríficos volátiles, los ácidos grasos y evitar así la refinación.

LA REFINACION CON SOLVENTES

Cuando un solvente se pone en íntimo contacto en una o varias etapas con un sistema complejo (líquido que lleva en solución o suspensión un sólido; aceite constituido por dos fraccio-

nes de naturaleza química distinta, una más y otra menos saturada; un aceite lubricante constituido por una fracción nafténica indescable y otra parafínica descable, etc.) su papel puede consistir en:

- 1) eliminar un soluto indescable.
- 2) concentrar un soluto valioso de un volumen grande de solución.
- 3) separar el sistema en sus componentes individuales.

El solvente debe ser inmiscible o solo parcialmente miscible en el corte a tratar e debe ser suficientemente selectivo de una de las fracciones para que con una adecuada relación de solvente a aceite $\left(\frac{\text{solvente}}{\text{aceite}}\right)$ se produzca la separación. Después del contacto y por reposo se separan dos capas, de las que una contiene la porción útil y la otra la inútil del corte tratado. La refinación por solventes descarta la reacción química entre el agente y el sujeto de refinación.

La elección de un solvente para tratar un corte cualquiera se hace atendiendo a una serie de requisitos, entre los cuales: el solvente debe solubilizar preferentemente una fracción de las que constituyen el corte; el solvente no debe ejercer acciones químicas perjudiciales ni en el corte a refinar ni en el equipo usado; debe ser económico, ya sea por su baratura o porque se puede recuperar (bajo punto de ebullición); podrá conseguirse en cantidades suficientes; no será inflamable; sus vapores no harán insalubre el ambiente, etc. Además, cada proceso en particular puede tener a ese respecto exigencias especiales.

Prácticamente, no hay ningún solvente que reúna todas estas condiciones, de modo que la elección se hace sacrificando algunas de las condiciones para conseguir otras de mayor importancia.

Eligiendo el solvente para refinar un corte, hay que atender diversos problemas técnicos, que son:

- a) equipo para cada etapa del proceso
- b) relación (solvente/aceite) en el contacto

- c) tiempo durante el cual contactan el aceite y el solvente.
- d) temperatura del sistema en las diversas etapas.

La manera de resolver cada uno de estos problemas y otros que se presentan según el método de refinación depende de consideraciones de orden físico, químico, técnico y económico. Un autor ha dicho con acierto que un método de refinación standard es como un traje de confección que hay que adaptar a cada sistema solvente/aceite. Leukowitsch ha extendido esta afirmación a la refinación de grasas y aceites por cualquier método, considerando que cada grasa presenta particularidades y la técnica para tratar a cada una, sólo puede ser elegida o definida experimentalmente.

En la refinación de aceites con solventes se ha tratado de obtener productos de buena calidad susceptibles de utilización con fines alimenticios o industriales, mediante procesos económicamente convenientes y reduciendo al mínimo las pérdidas inherentes a la refinación. El problema que nos hemos planteado es determinar cómo varían por el tratamiento con solventes las siguientes propiedades de los aceites vegetales en ensayo:

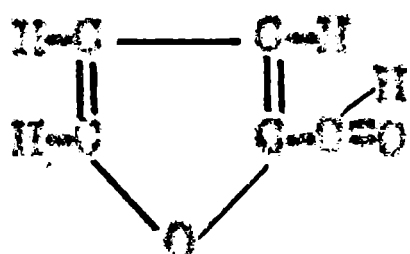
- a) Número de acidez.
- b) Sustancias insaponificables por ciento.
- c) Color.

El lote de solventes que inicialmente pensaba someter a ensayo incluía furfural, tricloroetileno, ácido acético y propano. La utilización del propano hace imprescindible la utilización de un equipo de que no pude disponer, por lo que debí desecharlo. Más tarde menciono las felices tentativas hechas con este solvente en la Compañía Kellogg, de los Estados Unidos.

El tricloroetileno, que es un excelente solvente de las grasas, resulta miscible con los aceites en cualquier proporción y resulta imposible utilizarlo en la refinación, por lo menos cuando se efectúa con un método estático como el que he utilizado. De manera que los ensayos los he efectuado con el furfural, que

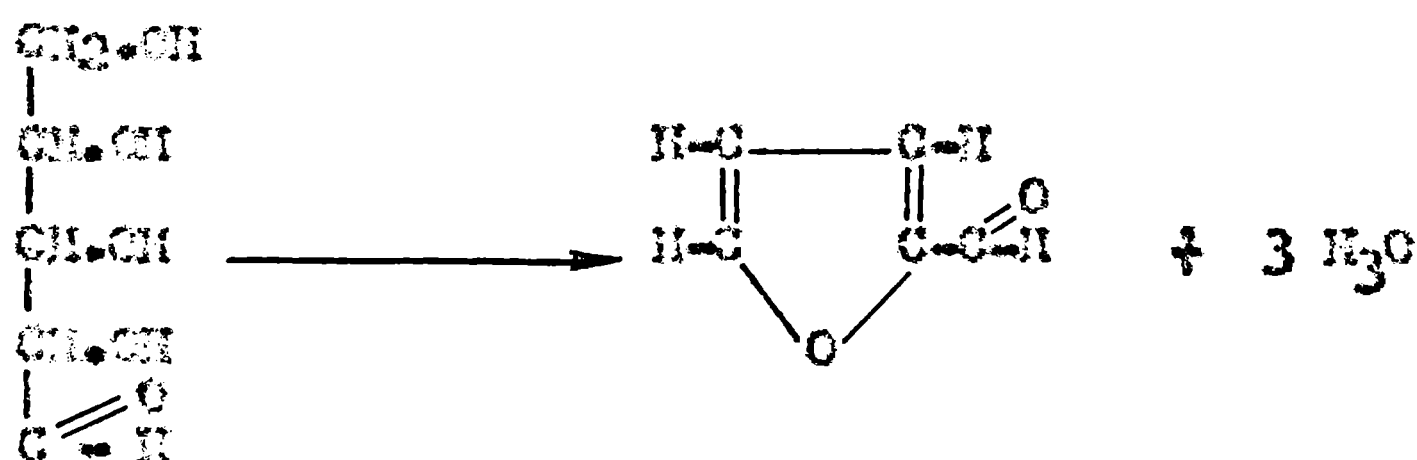
mostró ser un excelente solvente selectivo de algunas fracciones perjudiciales de los aceites de origen vegetal y con el ácido acético, que se comporta como buen decolorante y parcial desacidificante.

REFINACIÓN CON FURFURAL.



Uno de los solventes elegidos para ensayar la refinación es el furfural o α -furfurilaldehído. Tiene un peso específico de 1,199 y el punto de ebullición es de 160-162°C. Es incoloro en estado de pureza, pero pierde al aire con rapidez y facilidad. Tiene sabor picante y olor penetrante característico.

Puede obtenerse calentando el salvado con ácido sulfúrico diluido, porque entonces las pentosas, que en forma de pentosanas son un constituyente fundamental de las cáscaras de las semillas, se deshidratan según la ecuación:



El furfural es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos y merced a esta propiedad se lo extrae con masas livianas de las capas de extracto o refinado en los procesos industriales. Es igualmente fácil de arrastrar con vapor de agua, lo que constituye otro método de recuperación o eliminación. En efecto, la mezcla de vapores de agua y furfural alcanza una tensión de 760 mm. de Hg por debajo de los 100°C.

El furfural y el aceite son inmiscibles a la temperatura ambiente a que se hicieron los ensayos.

El método de utilización que he ensayado es el de Hunter y Nash (7), que describen como de pseudocontracorriente.

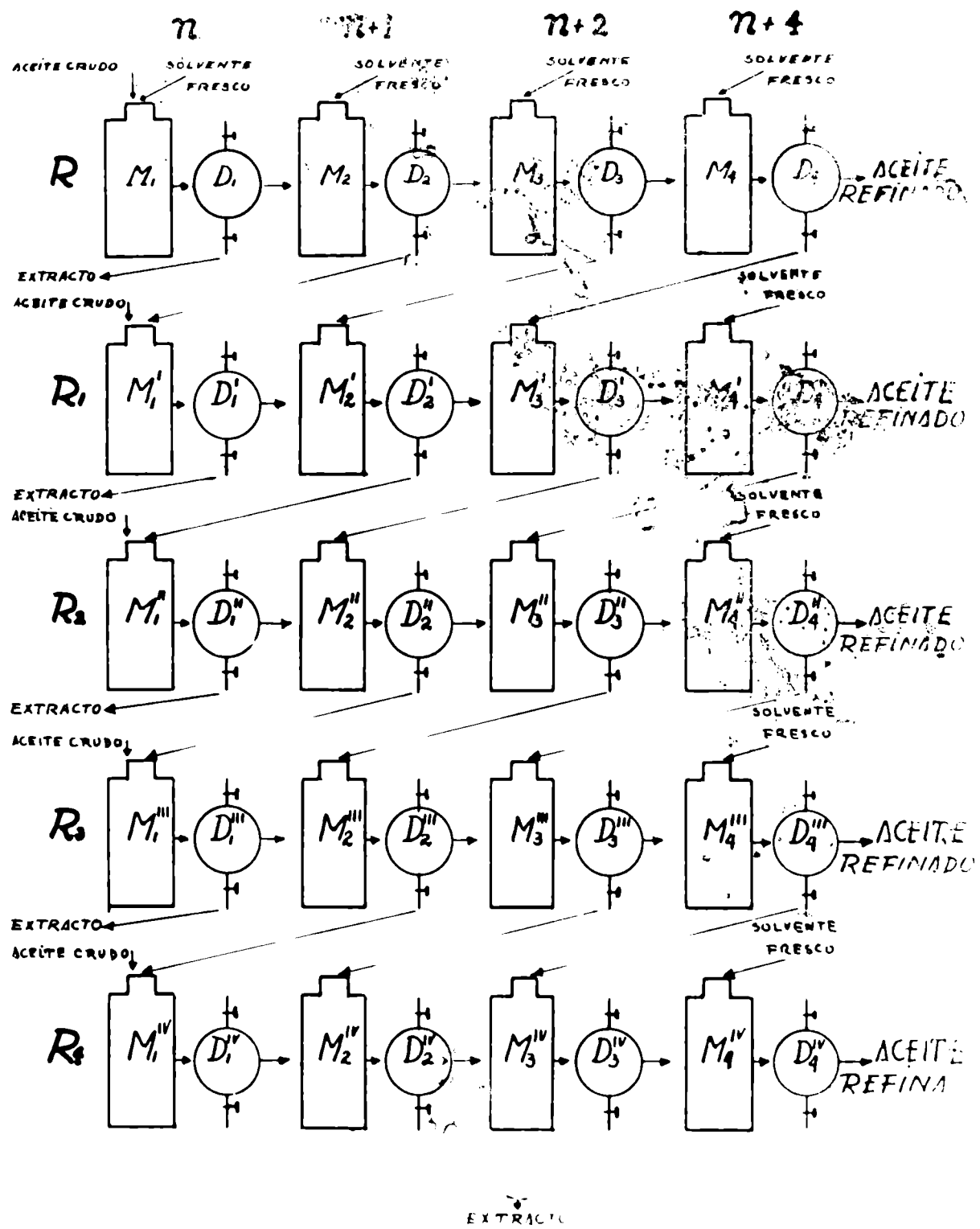
Aunque los métodos de múltipl contacto son más usados en el laboratorio que los métodos en contracorriente, la eficacia de estos últimos es mayor y constituyen la mayoría de los métodos comerciales. Era mi deseo realizar el proceso en contracorriente para reproducir lo más cercanamente posible el proceso industrial y para ello iba a utilizar una torre, pero por dificultades materiales no fué posible hacerlo. El método aconsejado por Hunter y Nash para reproducir un proceso industrial en el laboratorio "sin un gasto exagerado de equipo y tiempo, a condición de no restringir drásticamente el volumen de solvente a usar" fué principalmente usado y desarrollado por Watanabe y Morikawa. Estos autores lo utilizaron en la recuperación de un soluto de un volumen comparativamente grande de solución.

La adaptación del método a mi trabajo está representado en la lámina N° 1 y se usó como todo equipo, dos ampollas de decantación y un agitador eléctrico, con carro para cuatro frascos de un litro.

Como se ve, el diagrama representa un proceso de cinco hileras en cuatro etapas. Con R se representan las hileras y con n las sucesivas etapas. Las M representan los mezcladores y las D los decantadores. En cada mezclador se agitan V volúmenes de aceite con v volúmenes de solvente.

La primera hilera (R) representa en realidad un proceso de extracción múltiple en cuatro etapas, de V volúmenes de aceite con v_1 volúmenes de solvente fresco en cada una. En la segunda hilera, también en cuatro etapas, en cada una de ellas V volúmenes de aceite se tratan con v_x volúmenes de solvente de salida en la etapa inmediatamente posterior de la hilera precedente. Así sucesivamente en las hileras siguientes V volúmenes de aceite se tratan en cada etapa con el solvente de salida de la etapa de rango inmediatamente superior de la hilera anterior.

REFINACION EN SEUDO CONTRACORRIENTE



LAMINA Nº 1

El porcentaje de desviación del proceso enseudocorriente - rriente respecto del proceso en contracorriente verdadera, depende del número de hileras y etapas. Si esta serie de agitaciones y decantaciones crece indefinidamente, el efecto de extracción o refinación se acerca tanto más al método en verdadera contracorriente, pero ya con número finito y relativamente pequeño de hileras y etapas se obtienen resultados satisfactorios. Es de hacer notar que al aumentar el número de etapas n es necesario aumentar el número de hileras h , para mantener constante el porcentaje de desviación respecto de los valores obtenidos en la refinación en contracorriente verdadera.

Según un gráfico de Hunter y Nash, en un proceso de cinco hileras de cuatro etapas el porcentaje de desviación es del 2%, pero una desviación del 5% es una aproximación muy buena.

Puede verse en el diagrama de la figura 1 que en ocho etapas entra solvente fresco al sistema y en igual número de etapas sale extracto del sistema y que en cinco etapas entra aceite crudo y en otras cinco sale aceite refinado.

RELACION SOLVENTE/ACEITE

Al refinar con furfural se usó una relación (solvente/aceite) = 1. El furfural usado era únicamente impuro, de color castaño oscuro y bastante ácido. En la refinación del aceite de algodón se utilizó sin ningún tratamiento previo y en los ensayos siguientes se lo usó después de rebajar parcialmente la acidez (aunque dejándole evidente acidez) y filtrarlo. En realidad, la relación no fué exactamente 1, sino en la primera etapa, ya que en las siguientes varió ligeramente por imperfección en la decantación y ligera solubilización.

TIEMPO DE AGITACION

Las mezclas de aceite y solvente se agitaron en todas las etapas durante diez minutos con agitador eléctrico.

TEMPERATURA DE CONTACTO

El sistema se mantuvo siempre a temperatura ambiente, que puede estimarse en alrededor de 22 - 23°C como promedio, ya que las extracciones fueron realizadas durante los meses de enero y febrero.

TIEMPO DE DECANTEACIÓN

Los tiempos de decantación necesarios para obtener en la ampolla dos capas notablemente diferenciadas depende de la etapa de que se trate, es decir que el aceite y el solvente sean más o menos usados, ya que las mezclas de las últimas etapas de cada hilera decantan más fácilmente que las de las etapas iniciales. Puede decirse que la decantación demanda 30 minutos en las etapas de orden superior hasta 60 minutos en las primeras etapas de cada hilera.

De resultados del método de refinación se obtienen dos capas: una que contiene la porción principal del aceite y algo de furfural disuelto, a la que se llamó capa del refinado y la otra que consiste en la mayor parte del solvente con algo de aceite disuelto y que denominé capa de extracto.

En primer lugar debe eliminarse el furfural residual de la capa de refinado. Para ello existían dos posibilidades: 1) extraer el aceite con nafta, separar este extracto del furfural y luego destilar la nafta de la solución de aceite en ella; 2) extraer de la solución de furfural en aceite el solvente por arrastre con vapor de agua.

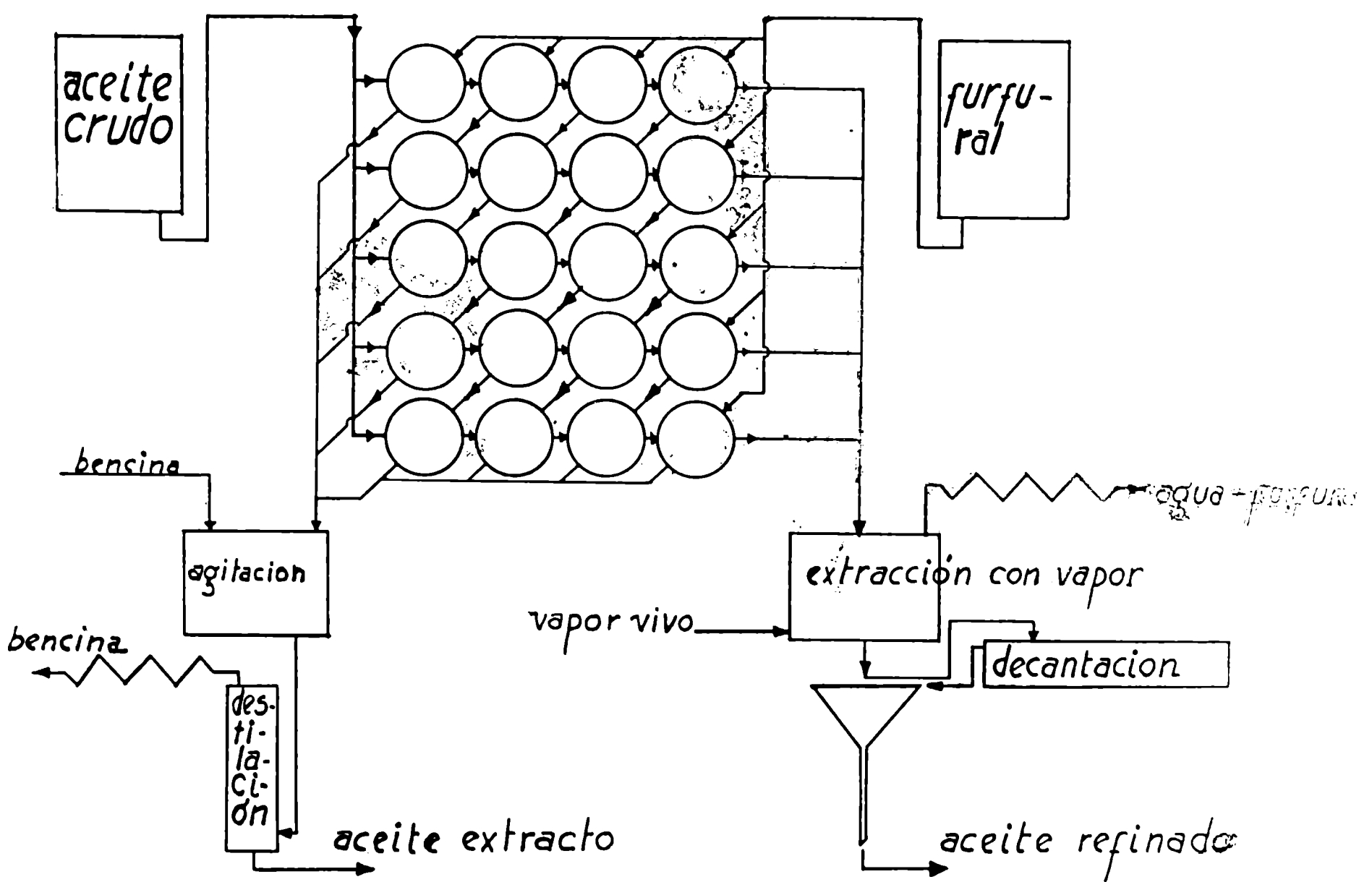
Al intentar por el primer camino encontré dificultades en evitar que la nafta disolviera algo de furfural y además la nafta misma es difícil de eliminar totalmente del aceite con un aparato de destilación común. En cambio, la eliminación del furfural con vapor de agua resultó ser muy eficaz. Como he utilizado vapor a 100°C, debe hacérsele burbujear un largo rato para eliminar todo el furfural. El contralor de eliminación lo practiqué

recogiendo periódicamente fracciones del destilado que sale por el refrigerante y aplicándole la reacción de la anilina en medio acético, que es muy sensible y se practica así: en un tubo de ensayo se coloca 1 cm³ de aceite, igual volumen de ácido acético y tres gotas de anilina; en presencia de furfural se produce una coloración roja, que puede ser desde púrpura hasta naranja, según la cantidad de aquél presente. El destilado daba reacción positiva cuando ya el sabor del furfural era irreconocible. La extracción con vapor de agua la practiqué hasta que el destilado daba reacción negativa.

En cuanto a la fase de extracto, la recuperación del aceite lo realicé extrayendo sucesivas veces con volúmenes pequeños de nafta. De la solución de aceite en nafta recuperé la última por destilación, quedando así el aceite. En cuanto al furfural recuperado del extracto, queda en condiciones de ser reutilizado en la refinación, ya que aumenta poco su acidez por el uso. La lámina N^o 2 muestra el proceso total, como fué realizado.

Como se muestra en las tablas de resultados que van más adelante, el aceite refinado con furfural, en cualquiera de los cuatro casos mejora notablemente la acidez. En los casos de los aceites de maní, girasol y nabo la acidez residual es inferior a la de un aceite comestible común del comercio tomado como tipo. Tabla IV bis.

En lo que se refiere al color, no hay variaciones decisivas. Dos de los aceites mejoran su color y dos ostentan al final de la refinación un color algo más marcado a ojo desnudo. En lo que se refiere a la materia insaponificable no hay variaciones significativas. Aunque incidentalmente, porque no figuraban entre los datos cuya variación debía comprobar, anoto que el olor y el sabor del aceite mejoran decididamente. Los aceites de semillas crudos tienen olor característico y sabor desagradable, similar a la semilla respectiva. Los aceites refinados con furfural resultaron casi inodoros y su sabor no es desagra-



LAMINA Nº 2

doble, aunque sin contenter las características de sabor que tienen los aceites comestibles del comercio.

El extracto (aceite recuperado de la capa de furfural) es un concentrado de las fracciones que confieren acidez al aceite así como de sustancias que dan olor y sabor al aceite y también, sustancias colorantes. Es decir que el extracto tiene elevada acidez, marcado olor a semilla (más que el aceite crudo) y es más oscuro que el aceite original.

CÁLCULO DE LA PÉRDIDA EN LA REFINACIÓN

Al manipular volúmenes relativamente pequeños de aceite y solvente repetidas veces, agitando y decantando en veinte ocasiones, no es fácil evitar pérdidas de los componentes del sistema. Por lo tanto, no es posible hacer un cálculo de rendimiento (pérdidas por refinación) aceptable en base a los volúmenes finales de aceite refinado y extracto. Además, si se aumentan los volúmenes de aceite y solvente para disminuir las pérdidas relativas, el proceso resulta muy incómodo y prácticamente irrealizable en el laboratorio. Considerando esto, utilicé el siguiente cálculo de pérdidas por refinación.

Tomo una porción alícuota del extracto (furfural-aceite) y extraigo el aceite con bencina. Destilo o evaporo la bencina y el volumen de aceite residual se refiere al volumen total del crudo tratado.

Si en un proceso de cinco hileras en cuatro etapas se tratan en cada etapa 200 cm³ de aceite con igual volumen de solvente, el volumen final de extracto será $3 \times 200 = 1.600$ cm³. De ellos tomo 150 cm³ y extraigo el aceite con bencina, que luego evaporo. El aceite residual será x cm³. El aceite que habrá en los 1.600 cm³ de extracto será:

$$x = \frac{x + 1.600}{150}$$

Si x es el aceite perdido en la refinación de 1.600 cm³ de

aceite crudo (cinco veces alimentación de 200 cm³), la pérdida por ciento será

$$\text{Pérdida por refinación } \% = \frac{V \cdot 100}{1.000}$$

Para que este cálculo tenga aproximación suficiente es necesario que la solubilidad del aceite en solvente y viceversa sea similar, vale decir que la riqueza en aceite del extracto y de furfural en el refinado sean aproximados.

Efectivamente, en el caso del furfural y los aceites de nardo, maní, girasol y algodón, cuando la relación $\frac{\text{Solvente}}{\text{aceite}} = 1$, partiendo de 1.600 cm³ de solvente fresco y 1.000 de aceite crudo, se obtuvieron aproximadamente 1.000 cm³ de refinado y 1.600 cm³ de extracto.

DETERMINACIÓN DE LOS ÁCIDOS

NÚMERO DE ACIDEZ

Una de las datos utilizados para apreciar el grado de refinación es el número de acidez determinado antes y después de la extracción con furfural. El número de acidez es la expresión en miligramos de la cantidad de KOH requerido para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de grasa. La acidez es un criterio importante para decidir acerca de la eficacia del método de refinación que se ha usado. El número de acidez no es una constante o característica del aceite, sino que es una función de la pureza (calidad), grado de refinación, vejez, o eventualmente, de la sofisticación del aceite. La hidrólisis de los ^{glúcidos} y la oxidación provocados por un largo estacionamiento, aumentan la acidez. En los aceites vegetales, según Lomovitch y Warburton, parece existir siempre pequeñas cantidades de ácidos grasos, aún cuando se son frescos.

Para determinar el número de acidez, he utilizado el método de Griffin (8), que se realiza de la siguiente manera: en un Er-

Leuycer de 200 cm³ se pesan aproximadamente 5 gramos de muestra, se le añaden 50 cm³ de alcohol etílico de 95°, neutralizado con una solución N/10 de NaOH en presencia de fenolftaleína; se lleva a baño de vapor hasta que comienza a hervir (\approx 10 minutos), agitando varias veces durante el calentamiento. Se retira del baño, se le agregan 10 - 12 gotas de fenolftaleína y se titula con una solución acuosa N/10 de NaOH agitando continuamente hasta el punto final.

Con el objeto de comparar los resultados, realicé una serie de titulaciones en frío, es decir omitiendo el calentamiento de 10 minutos en baño de vapor. En este caso los resultados son ligeramente más bajos; una fracción del 1 - 3 % de la acidez total escapa a la titulación. La comparación de los resultados se ve en la tabla XII bis.

Si además de titular en caliente, se neutraliza el alcohol etílico en caliente, la acidez resulta mayor en un 2 - 3%.

Como norma general debe preferirse la titulación en caliente cuando se titula con fenolftaleína y es el método usado.

SUSTANCIAS INSAPONIFICABLES POR CUERNO

Ha citado como una sustancia que se encuentra siempre junto a los glicéridos de los aceites, el sitosterol, que constituye la fracción más importante de las sustancias insaponificables del aceite. Una fracción del insaponificable que aunque en pequeña cantidad, tiene gran interés, la constituyen las vitaminas liposolubles. La cantidad y composición de la sustancia insaponificable tiene gran influencia en los caracteres del aceite. Bajo tal nombre se comprende a dos tipos de sustancias: a) aquéllas que no son atacadas por la solución alcalina en que se calienta y que por su naturaleza química no pueden originar jabón; se trata de sustancias extrañas al aceite mismo y que sólo por accidente pueden aparecer en los aceites vegetales comestibles: aceites minerales, parafinas, ceras, etc.; b) las sus-

tancias que se liberan en la saponificación y que por ser poco solubles en el medio en que se hallan al ser puestas en libertad, pueden ser extraídas con un solvente preferencial.

A este grupo pertenece el sitosterol, sustancias colorantes, resinas y albuminoides. Al decir sitosterol no nos referimos a una única determinada sustancia, sino que en las semillas se encuentra una mezcla de diversos sitosteroles de parecida solubilidad y difíciles de separar, por lo tanto.

Todos los métodos de determinación se basan en que las sustancias insaponificables son fácilmente disueltas por éter etílico, éter de petróleo, benceno, etc. y estos solventes las extraen de las soluciones alcohólicas en que se hallan, siendo en cambio los jabones más fácilmente solubles en las soluciones hidrolcohólicas.

Las sustancias insaponificables constituyen en general, un poco menos del 1% del aceite vegetal; rara vez un poco más.

Los datos relativos al tenor en sustancias insaponificables que indican Leukowitsch-Warburton y Nilditch para los aceites de que se ocupó son bastante coherentes:

| ACEITE | SUSTANCIA INSAPONIFICABLE POR CIENTO | |
|---------|--------------------------------------|-----------|
| | LEUKOWITSCH-WARBURTON | NILDITCH |
| Algodón | 0,73 - 1,04 | 0,7 - 2,6 |
| Maní | 0,54 - 0,94 | 0,3 - 1 |
| Girasol | 0,31 | 0,3 - 0,5 |
| Nabo | 0,53 - 1 | 0,5 - 1,5 |

Sin embargo, suelen encontrarse en la bibliografía datos que difieren notablemente entre sí, debido en parte a la diversidad de métodos usados y además a la diversa procedencia del aceite.

El método que he usado en la determinación es el llamado E. A. C., oficial de la A. O. A. C. (9), que se practica de la

siguiente manera:

En un Erlenmeyer de 200 cm³ se pesan 5 gramos de la muestra, se añaden 30 cm³ de alcohol redestilado, de aproximadamente 95% en volumen y 5 cm³ de solución acuosa de NaOH al 50%. Se hierve la resina durante una hora con condensador de reflujo. El resultado de la saponificación se transfiere al cilindro de extracción (un cilindro de vidrio, graduado a los 40, 80 y 130 cm³ y de las siguientes dimensiones: 3,5 cm., aproximadamente, de diámetro y 30 cm. aproximadamente, de altura). El Erlenmeyer se se lava con alcohol de 95% redestilado y se lleva al cilindro hasta la marca de 40 cm³; se completa el traslado con agua caliente primero y fría después hasta la marca de 80 cm³. El frasco de saponificación se lava ahora con 50 cm³ de éter de petróleo de P. E. inferior a 75°C, en varias porciones y se pasan al cilindro que previamente se habrá dejado enfriar hasta la temperatura ambiente. En este momento se agita vigorosamente durante un minuto y se deja reposar hasta que ambas capas son claras. La capa de bencina se transfiere tan completamente como sea posible a una ampolla de decantación. La extracción con éter de petróleo se repite seis veces usando unos 50 cm³ de éter de petróleo (P. E. < 75°C) cada vez. Los extractos etéreos de la ampolla de decantación se lavan tres veces con porciones de 25 cm³ de alcohol etílico al 10%, agitando cada vez. El extracto etéreo se pasa a un Erlenmeyer pesado, de 500 cm³ y se evapora el éter en baño de vapor. Luego el vaso con el residuo se lleva a estufa eléctrica a temperatura no menor de 100°C ni mayor de 110°C hasta peso constante. Se ensaya la solubilidad del residuo en 50 cm³ de éter de petróleo: debe ser total. Los datos obtenidos coinciden en forma aceptable con los datos de la tabla anterior.

Hubo dificultades con el aceite de girasol crudo o refinado, que en repetidas determinaciones dió datos aparentemente altos y al ser verificada la solubilidad del residuo, era incompleta.

ta. Es de suponer que pasan jabones de ácidos grasos de peso molecular elevado al éter de petróleo junto con el insaponificable. En el caso del aceite de girasol procedí de la siguiente manera: el residuo de evaporación del éter de petróleo se agita de nuevo con este solvente. El residuo insoluble se disuelve en alcohol acuoso. Esta solución se agita una vez más con un poco de éter de petróleo, se decanta y se reúne con la porción principal; luego se lava con un poco de alcohol al 10% en volumen. El extracto etéreo se transfiere a un Erlenmeyer de 500 cm³, se evapora en baño de vapor y se lleva a peso constante en estufa eléctrica a 105°C. De este modo se obtuvieron en las determinaciones resultados comparables.

La refinación con furfural parece no ejercer influencia en el tener en sustancias insaponificables.

COLOUR

Una de las condiciones que se aprecia en los aceites comestibles es que tenga coloración poco intensa. Los aceites de maní y girasol crudo tiene color amarillo verdoso, más intenso en el primero; el aceite crudo de algodón es rojizo y el de nabo, crudo, amarillo pardo.

Como una medida de la coloración de los aceites en estudio, he determinado la cantidad de luz que absorben al ser atravesados por un haz de rayos luminosos. Para ello utilicé el fotómetro de Dubfrich, prescindiendo de la solución testigo, por lo que el método es llamado fotometría absoluta (10 y 11). Las leyes que rigen el fenómeno son las de Lambert-Beer, según las cuales, cuando un haz luminoso de intensidad I_0 atraviesa una capa de sustancia, la intensidad de la luz emergente I_t está relacionada con la incidente según la relación:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot l} \quad (1)$$

donde ϵ = coeficiente de extinción, es la inversa del espesor de la capa en centímetros que reduce en 1/10 la intensidad del

has luminoso incidente y l es el espesor en centímetros de la atravessada.

Cuando un haz luminoso de intensidad I_0 incide sobre una capa de sustancia de caras paralelas, se refleja parcialmente, otra porción es absorbida y finalmente, una porción se transmite a través de la sustancia. De tal manera puede escribirse:

$$I_0 = I_t + I_r + I_a \quad (2)$$

La intensidad reflejada es en general pequeña para soluciones límpidas y que no tengan partículas en suspensión y caso éste es el caso de los aceites examinados puede aceptarse que:

$$I_0 = I_t + I_a \quad (3)$$

Si relaciono cada término de (2) con la intensidad de luz incidente, resulta que:

$$1 = \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_t}{I_0}$$

A I_a/I_0 lo llamo absorción y a I_t/I_0 transparencia, de modo que:

$$1 = E + A$$

Los tambores del fotómetro de Dufrech llevan una doble graduación: una en que se lee el porcentaje de luz que pasa por la ventana de ese lado (transparencia) y otra que es una escala logarítmica en que se lee la extinción. En mis determinaciones coloqué a la izquierda la cubeta con el aceite en análisis y el tambor de ese lado completamente abierto ($T = 100$; $E = 0$). A la derecha coloqué una cubeta igual vacía y giraba el tambor de este lado hasta conseguir igualar la iluminación de los dos hemicampos. Si se intercala en el camino de los rayos un filtro coloreado, éste absorbe las radiaciones cuya longitud de onda no corresponde a ese color, es decir que sólo da paso a las radiaciones de una longitud de onda determinada, comprendida entre límites que

dependen en general de la selectividad del filtro, que en el caso de los que usé era del orden de $1 \cdot 10^2 \text{ \AA}$. He leído la transparencia intervalando sucesivamente los filtros N^o 3, 5, 11, que el ojo ve rojo, amarillo y verde, respectivamente, y cuya características van consignadas en las tablas más adelante.

Debe observarse que en tanto dos de los aceites (nabo y algodón) rebajaron su color a ojo desnudo por el tratamiento con furfural, los aceites de girasol y maní resultaron algo más oscuros. Habiendo sido tratados en iguales condiciones, cabe suponer que el solvente puede eliminar determinadas sustancias colorantes, pero que deja alguna impureza, lo cual no es de extrañar, porque el furfural comercial usado era únicamente impuro. En el caso del aceite de algodón, en que la mejoría de color fué más evidente, podría suponerse que la cantidad de sustancias colorantes extraídas por el furfural era mayor que la impureza residual del solvente. En las tablas puede observarse que aún los aceites de maní y girasol rebajaron su intensidad de coloración para algunos filtros, por efecto de la refinación.

Los extractos de los cuatro aceites tenían siempre marcado color a la sencilla; color más oscuro que los respectivos crudos y refinados.

Intenté hacer la lectura colorimétrica con el colorímetro Duboscq empleando soluciones de 12 al 10/100 (que recomienda Barlett para el aceite de algodón), pero no da buen resultado porque los tintes en comparación resultan en todos los casos muy similares. Variando la concentración de la solución testigo no mejoré el resultado.

La comparación fotométrica absoluta es mucho más satisfactoria; se reproducen muy fácilmente las condiciones de observación y los resultados son más comparables.

Las sustancias colorantes de los aceites forman parte del insaponificable y según Berdelund (12) se hallan en suspensión coloidal, de gran dispersión. Como las partículas tendrían carga eléctrica positiva, se impide el aglutinamiento y la precipita-

ción de las partículas, con lo que la suspensión es muy estable.

ACEITE DE ALGODÓN

TABLA I

| A C I D E Z | | | | | | |
|-------------------------|-----------------|-------------------|--------------|-----------------|-------------------|--------------|
| ACEITE CRUDO | | | | ACEITE REFINADO | | |
| DETERMI- NACION | ACEITE (GRS) | HOK N/10 (CM3) | Nº DE ACIDIZ | ACEITE (GRS) | HOK N/10 (CM3) | Nº DE ACIDIZ |
| 1 | 2,633 | 5,50 | 11,73 | 1,174 | 1,00 | 4,77 |
| 2 | 2,947 | 5,15 | 11,38 | 3,157 | 2,70 | 4,80 |
| 3 | 3,551 | 7,51 | 11,86 | 1,504 | 1,20 | 4,27 |
| 4 | ----- | ----- | ----- | 1,065 | 0,85 | 4,47 |
| Promedio | | | 11,66 | | | 4,53 |
| ÁCIDO OLÉICO por ciento | | | 5,83 | | | 2,65 |

TABLA II

| SUSTANCIAS INSOLUBILIZANTES POR CIENTO | | | |
|--|---------------|----------------------------------|-------------------------|
| | ACEITE gramos | SUSTANCIA INSOLUBILIZ. (GRS.) | % DE SUST. INSOLUBILIZ. |
| ACEITE CRUDO | 5,141 | 0,043 | 0,83 |
| ACEITE REFINADO | 4,751 | 0,049 | 1,0 |
| <p>El residuo es soluble en 20 cm³ de éter de petróleo. La primera capa etérea de extracción es color amarillo verdoso; las siguientes son prácticamente incoloras.</p> | | | |

TABLA III

| C O L O R | | |
|--|--|--|
| FILTRO | ACEITE CRUDO Transparencia | ACEITE REFINADO Transparencia |
| Número 3. B43. Rojo Centro de gravedad del filtro útil : 4340 Å | 83,8 Promedio de 59 lecturas | 99,3 Promedio de 15 lecturas |
| Número 5 L2 Azul - 115. Zona útil del filtro aproximadamente de 5750 a 5250 Å | 62,9 Promedio de 59 lecturas | 93,3 Promedio de 15 lecturas |
| Número 11. S 57 Verde Máximo de transpa- rencia por los 5720 Å aproximadamente | 47,5 Promedio de 59 lecturas | 85,4 Promedio de 15 lecturas |
| En todas las determinaciones se usó cubeta de 1,05 cm. de espesor. | | |

ACEITE DE ALGODÓN

EXTRACTO

250 cm³ de extracto agotado con bencina como indico, dejan un residuo de aceite de 6,012 gramos.

El porcentaje de pérdida por refinación es: (en cada etapa se trataron 250 cm³ de aceite con 250 cm³ de furfural):

$$\text{Pérdida} = \frac{(6,06 \times 2000)}{150} \frac{1750}{1250} \approx 7 \frac{1}{2} \%$$

| A C I D E Z | | |
|-----------------|------------------|--------------------|
| ACEITE (GRAMOS) | H O K N/10 (CM3) | Nº DE ACIDIZ |
| 6,012 | 13,50 | 13,10 ² |

ACEITE DE GIRASOL.

TABLA IV

| A C I D E S | | | | | | |
|----------------------|--------------|----------------|--------------|-----------------|----------------|--------------|
| DETERMINACION | ACEITE CRUDO | | | ACEITE REFINADO | | |
| | ACEITE (GRS) | HOK N/10 (CM3) | Nº DE ACIDEZ | ACEITE (GRS) | HOK N/10 (CM3) | Nº DE ACIDEZ |
| 1 | 4,106 | 2,63 | 3,60 | 6,095 | 0,20 | 0,17 |
| 2 | 4,645 | 2,92 | 3,53 | 7,053 | 0,22 | 0,18 |
| 3 | 4,699 | 3,03 | 3,65 | 9,637 | 0,30 | 0,17 |
| 4 | | | | 13,012 | 0,53 | 0,25 |
| IRONMENTO | | | 3,59 | | | 0,19 |
| ACIDO C- LINICO % | | | 1,80 | | | 0,09 |

TABLA IV Bis

| ACEITE COMESTIBLE COMUN: GIRASOL 80%; MAHI: 13 %; OLIVA: 2 % | | | |
|--|---------------|--------------------------|------------------|
| DETERMINACION | ACEITE (GRS.) | HOK N/10 CM ³ | NUMERO DE ACIDES |
| 1 | 13,536 | 1,12 | 0,17 |
| 2 | 10,743 | 0,93 | 0,18 |

TABLA V

| SUSTANCIAS QUE SE UTILIZAN EN EL CEMENTO | | | |
|--|-----------------|---------------------------|--------------------|
| | AGUITE (GMS) | PUNTO DE SUPT. LIQ. (GMS) | % DE SUPT. LIQUIDA |
| AGUITE | 5,449 | 0,020 | 0,37 |
| CRUDO | 5,234 | 0,017 | 0,33 |
| | 4,636 | 0,016 | 0,35 |
| PROMEDIO | | | 0,35* |
| AGUITE REGULADO | 5,260 | 0,027 | 0,46* |

* Estos resultados son sólo valores probables de acuerdo con lo dicho antes en páginas 17 y 18.

AGUITE DE GIRA SOL

TABLA VI

| C O L O R | | |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| FILTRO | AGUITE CRUDO Transparencia | AGUITE CRUDO LIQ. Transp. |
| Número 3. 443 Rojo Centro de gravedad del filtro #11 4340 A | 95,5 Promedio de 9 lecturas | 97,0 Promedio de 15 lect. |
| Número 5. 12 Azul Filtro Zona #11 ≈ 5720 a 5250 A | 95,5 Promedio de 9 lecturas | 87,7 Promedio de 15 lect. |
| Número 11. 6 97 Verde Transparencia m. xima por los 5720 A aproximadamente | 83,3 Promedio de 9 lecturas | 72,4 Promedio de 15 lect. |

Se usó cubeta de 20,05 cm. en todas las determinaciones

EXTRACTO

150 cm³ de extracto son agotados con bencina y dejaron un residuo de aceite de 5,43% gramon. El porcentaje de aceite que pasa a la capa de extracto (en cada etapa se trataron 200 cm³ de aceite crudo con 200 cm³ de solvente) es:

$$\text{Pérdida} = \left(\frac{5,43\% \times 1600}{150} \right) \frac{100}{1000} \approx 6 \%$$

Otros 150 cm³ agotados con bencina dejaron un residuo de 4,730 cm³ de aceite del extracto, por lo que la pérdida resulta ser:

$$\text{Pérdida} = \left(\frac{4,730 \times 1600}{150} \right) \frac{100}{1000} \approx 5 \%$$

| A C I D E S | | | |
|-------------|--------------|-----------------------------|------------------|
| EXTRACC. | ACEITE (GMS) | HOR 1/10 (CM ³) | RÁPIDO DE ACEITE |
| 1 | 5,43% | 5,60 | 6,10 |
| 2 | 4,730 | 5,20 | 6,40 |

ACIENES DE HAWAII

TABLA VII

| GRUPO ACIDO # | | | | REFINADO ACIDOS | | |
|--------------------|--------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| IDENTIFIC. | AGRIEN (GMS) | HOR 11/10 (GMS) | IND DE ACIENES | AGRIEN (GMS) | HOR 11/10 (GMS) | IND DE ACIENES |
| 1 | 5,051 | 3,50 | 3,37 | 8,253 | 0,16 | 0,11 |
| 2 | 5,041 | 3,33 | 3,76 | 6,833 | 0,21 | 0,16 |
| 3 | 4,367 | 2,95 | 3,73 | 10,806 | 0,27 | 0,14 |
| 4 | ----- | ----- | ----- | 15,031 | 0,91 | 0,20 |
| TRACER- DIO | | | 3,80 | | | 0,15 |
| ACIEN CLINICO S | | | 1,91 | | | 0,08 |

TABLA VIII

| SUSTANCIAS INSAPONIFICABLES DEL GRUPO | | | |
|---------------------------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | AGRIEN (GMS) | SUSTANCIAS INSAPONIFICABLES (GMS) | % DE SUCR. INSAPONIFICABLES |
| AGRIEN CRUDO | 5,235 | 0,023 | 0,53 |
| AGRIEN REFINADO | 4,245 | 0,022 | 0,52 |

Los extractos etéreos del refinado y del crudo fueron incolores. Los residuos de insaponificable se disolvieron rápida y totalmente en 20 ml de éter de petróleo.

TAULA IX

| C O L O R | | |
|--|---------------------------------|------------------------------|
| FILTRO | AGRITE CRUDO Transparencia | AGRITE REFINADO Transp. |
| Número 3 843 Rojo Centro de gravedad del filtro útil: 4340 Å | 89,0 Promedio de 59 lecturas | 99,4 Promedio de 15 lect. |
| Número 5 122 Amarelo Zona útil del filtro, aproximadamente de 5750 a 5250 Å | 92,6 Promedio de 59 lecturas | 95,1 Promedio de 15 lect. |
| Número 11 857 Verde Máximo de transparencia por los 5720 Å aproximadamente | 84,0 Promedio de 59 lecturas | 82,6 Promedio de 15 lect. |

Todas las determinaciones fueron hechas en cubeta de 20,05 cm. de espesor.

AGRITE DE MARI

EXTRACTO

Das fracciones de 150 cm³ de extracto de aceite en furfu - ral son extraídos con bencina con los siguientes resultados:

| DETERMINACION | AGRITE REFINADO | PERDIDA POR RESINACION % |
|---------------|-----------------|--|
| 1 | 3,534 | $\left(\frac{3,534 \cdot 1600}{150}\right) \frac{100}{1000} \approx 4$ |
| 2 | 3,608 | $\left(\frac{3,608 \cdot 1600}{150}\right) \frac{100}{1000} \approx 4$ |

| A C I D E Z | | |
|--------------|----------------|------------------|
| ACEITE (GRS) | NOX N/10 (GRS) | INDICE DE ACIDEZ |
| 3,608 | 4,52 | 7,00 |

ACEITES DE BORO

TABLA X

| A C I D E Z | | | | | | |
|--------------|--------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|
| DESCRIP. | ACEITE CRUDO | | | ACEITE REFINADO | | |
| | ACEITE (GRS) | NOX N/10 (GRS) | INDICE DE ACIDEZ | ACEITE (GRS) | NOX N/10 (GRS) | INDICE DE ACIDEZ |
| 1 | 4,171 | 0,97 | 1,30 | 9,351 | 0,40 | 0,24 |
| 2 | 4,573 | 1,03 | 1,26 | 7,557 | 0,32 | 0,24 |
| 3 | 4,389 | 1,03 | 1,31 | 8,050 | 0,40 | 0,27 |
| 4 | 4,338 | 0,98 | 1,27 | | | |
| PROMEDIO | | | 1,29 | | | 0,25 |
| Ac. C-LINICO | | | 0,66 | | | 0,12 |

TABLA XI

| SUSTANCIAS INSAPONIFICABLES POR CIENTO | | | |
|--|--------------|----------------------------|-----------------------|
| | ACEITE (GRS) | INDICE DE SUST. INSAPONIF. | % DE SUST. INSAPONIF. |
| ACEITE CRUDO | 5,034 | 0,023 * | 0,56 |
| ACEITE REFINADO | 5,486 | 0,030 | 0,54 |

Como extracciones etéreas.

Los extractos etéreos son de color amarillo verdoso pálido. Los residuos son fácil y totalmente solubles en 20 cm³ de éter de petróleo.

TAULA XII

| C O L O R | | |
|--|---------------------------------|------------------------------|
| FILTRO | ACEITE CRUDO Transparencia | ACEITE RESIDUADO Transp. |
| Número 3 843 Rojo Centro de gravedad del filtro útil: 4340 Å | 45,1 Promedio de 59 lecturas | 80,2 Promedio de 15 lect. |
| Número 5 122 Amarillo Zona útil del filtro aprox. de 5750 a 5250 Å | 80,9 Promedio de 59 lecturas | 89,4 Promedio de 15 lect. |
| Número 11 357 Verde de Máximo de transparencia por los 5720 Å aprox. | 48,3 | 71,4 |

Todas las determinaciones se hicieron en cubetas de 20,05 mm. de espesor.

EXTRACTO

Como en los casos anteriores, se trataron 150 cm³ de extracto en furfural con bencina, dejando separar este último solvente para evaluar el aceite arrastrado con el extracto.

| | |
|--------------------------|--|
| ACEITE REFINADO (GRAMOS) | PERDIDA POR REFINACION POR CIENTO |
| 1,537 | $\left(\frac{1,537 \cdot 1600}{150} \right) \frac{100}{1000} \approx 2$ |

| A C I D E Z | | |
|--------------|-------------------------------|------------------|
| ACEITE (GRS) | H O K N/10 (CM ³) | NUMERO DE ACIDEZ |
| 1,537 | 2,38 | 8,60 |

El aceite de extracto, como en los casos anteriores, es oscuro y de olor marcado a semilla.

TABLA XII bis

| % DE VARIACION DEL NUMERO DE ACIDEZ SEGUN SE TITULE EN FRIO O EN CALIENTE | | | |
|---|----------------------|------------------|-------------------------------------|
| ACEITE | PROMEDIO EN CALIENTE | PROMEDIO EN FRIO | % DE AUMENTO AL TITULAR EN CALIENTE |
| ALGODON | 11,66 | 11,50 | + 1,37 |
| MANI | 3,80 | 3,69 | + 2,89 |
| GERASOL | 3,99 | 3,52 | + 2,22 |
| HAPO | 1,29 | 1,27 | + 1,55 |

REFINACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO

Se ensayó la refinación de aceite de girasol con ácido acético.

El ácido acético es incolor, de olor picante. Hierve a 118°C , pero a la temperatura ambiente ya desprende vapores irritantes.

El objetivo del tratamiento era ensayar la posibilidad de que el ácido acético arrastrara la acidez libre por su acción química. Si bien en este sentido no se comportó lo satisfactoriamente que era de esperar, mostró ser muy eficaz en la decoloración.

Una dificultad en el tratamiento del aceite con ácido acético es que por agitación forman una emulsión bastante estable. Hice ensayos agitando un volumen de aceite con un volumen de ácido acético en agitador eléctrico durante tiempos variables, para observar los comportamientos:

AGITACIÓN DURANTE UN MINUTO: Por decantación a los 35 minutos se habían formado dos capas bien diferenciadas, pero un 40% del ácido acético queda en dispersión en el aceite; mejor dicho, partiendo de 100 cm³ de cada líquido, a los 35 minutos de decantación la capa inferior (ácido acético más algo de aceite) es de 60 cm³ y la superior (aceite más algo de ácido acético), de 140 cm³. El ácido acético sale coloreado de amarillo verdoso.

AGITACIÓN DURANTE TRES MINUTOS: La decantación es muy lenta. Al cabo de 75 minutos de decantación la capa inferior es el 48% del ácido acético sometido a agitación.

AGITACIÓN DURANTE CINCO MINUTOS: Más lenta aún la decantación. A los 75 minutos de decantación la capa inferior era el 38% del ácido acético inicial.

AGITACIÓN DURANTE DIEZ MINUTOS: Al cabo de 75 minutos la decantación está apenas iniciada.

De acuerdo con estos ensayos previos, realicé sobre el

aceite de girasol un proceso de refinación en cinco hileras de cuatro etapas, lo mismo que con el furfural, durando las etapas de agitación un minuto en todos los casos.

$$\text{La relación } \frac{\text{solvente}}{\text{aceite}} = 1$$

Temperatura de contacto: la del ambiente: 20°C.

De resultados del tratamiento obtuve 700 cm³ de aceite refinado que tenía la mayor parte del aceite y un poco de ácido acético. El aceite fué depurado del solvente haciéndole burbujear vapor de agua.

A una fracción del refinado lo sometí a extracción con vapor de agua y el aceite resultante exhibe las características que indica la tabla XIII. A otra fracción la sometí a una extracción más profunda con vapor de agua y las características del aceite aparecen en la tabla XIV.

El aceite refinado con ácido acético tiene como el refinado con furfural un sabor y un olor muy atenuado con respecto al crudo.

De la capa de extracto, que era de 600 cm³, destilé el ácido acético y obtuve 3 cm³ de aceite de marcado calor.

Efectuada la determinación de la sustancia insaponificable por ciento, no mostró variación significativa con respecto al aceite crudo. Se presentaron las mismas dificultades que en las determinaciones anteriores y fueron solucionadas del mismo modo.

ACEITE DE GIRASOL.

TARJA XIII

| C O L O R | | |
|------------------|--------------|-----------------|
| FILTRO | ACEITE CRUDO | ACEITE REFINADO |
| Nº 3 843 Rojo | T = 95,5 | T = 95,4 |
| Nº 5 12 Amarillo | T = 95,5 | T = 99,8 |
| Nº 11 557 Verde | T = 83,3 | T = 95,8 |

| A C I D E Z | | |
|-----------------|----------------------------|------------------|
| ACEITE (GRAMOS) | H O K N/10 CM ³ | NUMERO DE ACIDOS |
| 9,523 | 4,80 | 2,82 |

TARJA XIV

| C O L O R | | |
|--|-------------|--------------|
| ACEITE DE GIRASOL REFINADO CON ACIDO ACETICO | | |
| FILTRO Nº 3 | FILTRO Nº 5 | FILTRO Nº 11 |
| T = 94,9 | T = 99,7 | T = 95,9 |

| A C I D E Z <i>acético</i> | | |
|----------------------------|-------------------------------|------------------|
| ACEITE (GRAMOS) | H O K N/10 (CM ³) | NUMERO DE ACIDOS |
| 0,992 | 3,45 | 2,26 |

EXTRACTO

Por destilación de 100 cm³ de extracto obtuve un residuo de aceite de aproximadamente 3,0 cm³, considerando que el extracto era de 600 cm³ y la capa de refinado era de 700, la pérdida de refinación por ciento será:

$$\text{Pérdida} = \left(\frac{3,0 \cdot 600}{100} \right) \frac{100}{500} = 3,5 \%$$

| SUSTANCIAS INSAPONIFICABLES | | |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| ACEITE (GRS) | SUSTANCIA INSAPONIBLE. (GRS) | % DE SUST. INSAPONIBLE. |
| 5,234 | 0,017 | 0,31 * |

* Este valor es solamente probable, de acuerdo con lo antes dicho (pág. 17 y 18).

CONCLUSIONES

Dada la imposibilidad material de conseguir los aparatos e implementos necesarios para establecer integralmente las condiciones de posible refinación en los aceites vegetales comestibles e industriales por medio de la extracción por solventes, imposibilidad explicada en el texto de este trabajo, solo ha podido llegarse a las siguientes conclusiones, derivadas de los resultados de las experiencias realizadas;

- 1) El furfural y el ácido acético se comportan frente a algunos aceites comestibles vegetales, como solventes selectivos de algunas fracciones nocivas.
- 2) El furfural es un solvente altamente selectivo de los ácidos grasos libres (fracciones que confieren acidez) de los aceites de semilla de algodón, girasol, nabo y maní; el tratamiento en pseudo-contracorriente de los aceites mencionados con furfural ácido y muy coloreado (impuro) permite obtener un refinado con número de acidez muy bajo.
- 3) El furfural no manifiesta acción selectiva respecto de las sustancias colorantes. Con excepción del algodón, los aceites variaron poco su color.
- 4) El porcentaje de sustancias insaponificables no varía de manera sensible y con un sentido que permita inferir una acción particular del furfural.
- 5) El sabor y olor de los aceites mejoraron parcialmente.
- 6) El ácido acético resultó un eficaz decolorante del aceite de semilla de girasol, que por el tratamiento en pseudo-contracorriente alcanza un color muy atractivo.
- 7) La acidez es rebajada en un 30 % por el tratamiento.
- 8) El porcentaje de sustancias insaponificables no varía práctic-

9) El método de refinación de aceites vegetales con solventes resulta promisorio y por lo tanto, la prosecución del desarrollo del método se justifica y hasta se hace necesaria.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Robert E. Ruthruff y Donald Wilcock.
Solvent Extraction of Vegetable Drying Oils. Transactions of American Institute of Chemical Engineers. Vol. 37 No. 4 (Agosto de 1941).
- 2.- Editorial Staff. The Kellog Co., U. S. A.
Refining Vegetable Oils by Petroleum Methods.
Chemical and Metallurgical Engineering. 53 dic. 1946, pág. 120.
- 3.- Harry W. Loesecke.
Outlines of Food Technology. Reinhold Publish. Corp. (1942).
- 4.- H. K. Brodie. Oil and Fat Ind. 4, 181 y 190 (1927) citado por Jamieson.
- 5.- Jamieson y Baughman. The Cotton Oil Press. 7, No. 12, 31 (1922), citado por Jamieson.
- 6.- Jamieson y Baughman. The Cotton Oil Press. 6, No. 4, 33 (1922), citado por Jamieson.
- 7.- T. G. Hunter y A. W. Nash. Sistemas de extracción de líquidos con líquido. Cálculos para la refinación de aceites con solventes.
Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.) 27. 836, 45 (1935).
- 8.- Methods of Analysis, A. O. A. C. (1940) 432.
- 10.- Agustín D. Narenzi. Fotometría y sus aplicaciones al análisis biológico. Ed. El Ateneo (1941).
- 11.- W. Krebs (Carl Zeiss, Jena).
La Colorimetrie Clinique á l'aide du Photomètre de Fritsch.
- 12.- Bergelund. Refinación de aceites vegetales y animales por el procedimiento de la coagulación eléctrica o por electrolitos de las materias colorantes en suspensión. Actas y trabajos del III Congreso Peruano de Química. Tomo 2, pág. 197 y sigtes. 1943.

- .- V. Kalichevski y Stageser. Chemical Refining of Petroleum.
Am. Chem. Soc. Monograph Series No 63
- .- A. G. Beckel, P. A. Belter y A. K. Smith.
Laboratory Study of Continuous Vegetable Oils Extraction.
Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 28, pag. 56 y octa (1946).
- .- T. P. Hilditch. The Chemical Constitution of Natural Fats.
John Wiley and Son Inc., N. Y., 1941
- .- T. P. Hilditch. The Industrial Chemistry of Fats and Waxes.
Balière, Tindall and Cox. London (1943).
- .- W. R. Cannon y H. R. Fenske. Lubricating Oils Solvent Ex -
traction in a Reflux Extraction Unit. Ind. Eng. Chem.
(Ind. Ed.) 28, 1035 (1936).
- .- William Fish, H. H. Mensker, P. H. Althouse y H. G. Trisbold.
The Application of liquid-liquid extraction to the fraction -
ation of Coco-nut Oil. Oil and Soap, 22, 317 - 319 (1943).
- .- George S. Jamieson. Vegetables Oils and Fats.
Am. Chem. Soc. Monograph Series (1943).
- .- Leskovitch y Warburton. Chemical Technology and Analysis
of Oils, Fats and Waxes. VI Ed. (1938).
- .- Otto Jordan. The Technology of Solvents (1940).
- .- L. B. Fieser. The Chemistry of Natural Products Related to
Phenanthrene. Reinhold Publis. Corp. (1937).
- .- D. Holde. Huiles et Graisses, minerales, végétales et animales,
leurs dérivés, leur succédanés. (1929).
- .- V. A. Kalichevsky. Processing Lubricating Oils.
Petroleum Refiner 27 No 2, febrero de 1948

