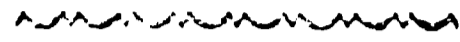


MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



OBSERVACION AL METODO DE REICHERT MEISSEL-WOLLNY  
MODIFICACION DE LA TECNICA DE EVALUACION DE  
ACIDOS GRASOS VOLATILES EN MANTECA

- P O R

MARIA ELENA CASTUMA

1961

## INTRODUCCION.-

Teniendo en cuenta que uno de los problemas que diariamente debe resolver el Bromatólogo es lo referente a la genuinidad de los productos alimenticios, hemos estudiado en la presente contribución el "METODO DE REICHERT-REISSL-MOLLAY", técnica de evaluación de ácidos grasos volátiles en manteca; pues si bien es cierto que las grasas y aceites han sido objeto de numerosos trabajos, aún quedan muchos problemas por resolver.

Sabido es que entre los "índices" utilizados para diferenciar analíticamente los distintos lípidos, tales como el de yodo, saponificación, refracción, punto de fusión, punto de solidificación, etc., el más característico para el producto estudiado, la manteca, es el correspondiente a los ácidos grasos volátiles, pese a que las estadísticas existentes nos indiquen que dicho índice varía de acuerdo con factores climáticos, con la raza y alimentación del ganado, etc, etc,.

El primer autor que pensó en dar un valor definido a los ácidos grasos obtenidos por destilación en medio ácido, previa saponificación, fué Chevrel, quién los valoró en el insoluble en agua, denominándolo "Índice de Hehner".

Luego y como consecuencia de modificaciones introducidas a la primitiva técnica, se llegó al índice de Reichert-Reissl-Mollay que, como ya lo hemos indicado, es el más característico en la identificación de mantecas.

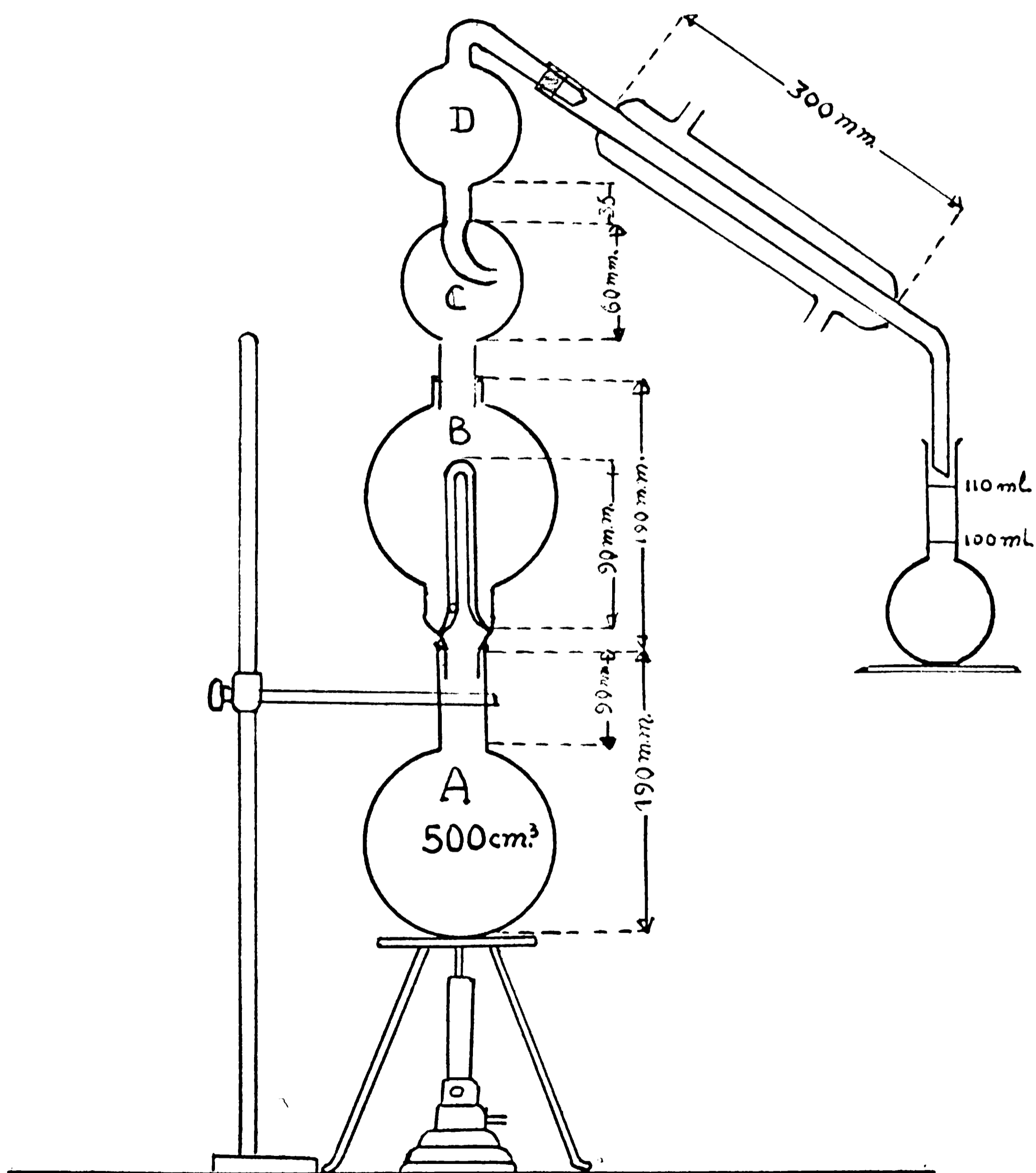
Pero como no es posible mantener constante el tiempo de destilación, lo que trae aparejado modificaciones en el valor del índice, en el presente trabajo no solo hemos intentado valorar las oscilaciones que sufre dicho índice como consecuencia de los distintos tiempos de destilación, sino también hemos intentado modificar las características del aparato, tendiendo a normalizar dicha determinación.-

## PARTE EXPERIMENTAL.-

Se ha trabajado con muestras obtenidas de distintas fábricas, las cuales han sido sometidas a diferentes tratamientos :

- 1.-Determinación del índice R-M-W en muestras recientemente obtenidas, luego se someten a determinaciones seriadas semanalmente conservándolas a temperatura ambiente.
- 2.-Determinación del índice R-M-W en muestras recientemente recibidas, luego se someten a determinaciones seriadas semanalmente conservándolas en heladera.
- 3.-Determinación del índice R-M-W en muestras recientemente recibidas, luego se someten a determinaciones seriadas semanalmente conservándolas a temperatura de 80°C.

# APARATO MODIFICADO PARA DETERMINAR EL INDICE R.M.W.



*Aparato de Lepez modificado para destilación de rinos.*

4.-Determinaciones del índice de R-M-W en muestras en diferentes estocaciones del año : de enero a diciembre.

En todos los casos, se realizaron conjuntamente la técnica R-M-W original y la propuesta.

En todos los casos las cifras dadas corresponden al promedio de dos determinaciones.

TABLA XIV :

a): tiempo en días; b): índice R-M-W para el método original; c): índice R-M-W para el aparato modificado.

TABLA XVI :

a): tiempo en días; b): índice R-M-W para el aparato original, efectuándose la titulación de inmediato; c): índice R-M-W para el aparato original titulándose el destilado después de dejarlo 24 horas en la heladera; d): índice R-M-W para el aparato modificado efectuando la titulación inmediatamente después de la destilación; e): índice R-M-W para el aparato modificado efectuándose la titulación después de dejar el destilado 24 horas en la heladera.

TABLA XIX :

a): tiempo en días; b): índice R-M-W para el método original cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 60 minutos; c): índice R-M-W para el método original cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 50 minutos; d): índice R-M-W para el método original cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 40 minutos; e): índice R-M-W para el método modificado cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 25 minutos; f): índice R-M-W para el método modificado cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 20 minutos; g): índice R-M-W para el método modificado cuando se recogen los 110 ml. de destilado en 15 minutos.

TABLA XX :

a): tiempo en días; b): índice R-M-W correspondiente al aparato original; c): índice R-M-W correspondiente al aparato modificado; d): índice de oxidabilidad de Iseoglio efectuando la destilación en el aparato modificado; e): índice de oxidabilidad de Iseoglio efectuando la destilación en el aparato que indica el autor.

CONSIDERACIONES GENERALES.-

Luego del estudio teórico-experimental realizado del índice de R-M-W deducimos que :

1.-Por el procedimiento R-M-W original no es posible recoger 110 ml. de destilado en 30 minutos de acuerdo con lo que estipula el método, lo que hace variar el índice de ácidos grasos. Nos hemos visto obligados a fijar el tiempo de destilación en 45 minutos.

2.-El índice R-M-W no es constante, variando para la misma muestra con el

- TABLA XIV-

a	b	c
1	22,2	20,3
8	22,2	20,2
15	22,1	20,2
21	22,2	20,2
28	22,2	20,2
35	22,2	20,3
42	22,0	20,1
49	22,1	20,2
56	22,1	20,0
63	22,0	20,0

Muestras mant. en heladera

Mes: agosto

Año: 1960

- TABLA XVI-

a	b	c	d	e
1	28,2	28,0	26,1	26,0
8	28,2	28,0	26,1	26,0
15	28,2	28,0	26,1	26,0
21	28,0	27,2	26,0	26,0
28	27,1	26,6	25,2	25,0
35	26,6	26,1	24,5	24,5
42	25,1	24,8	23,3	23,2
49	24,3	24,0	22,0	22,1
56	22,9	22,2	21,0	21,0
63	22,1	21,6	20,5	20,5

Muestras mantenida a temperatura de 80°C.-

Mes: julio

Año: 1960

- TABLA XIX-

a	b	c	d	e	f	g
1	30,0	28,0	26,0	29,0	26,1	24,0
8	30,0	28,0	26,0	29,0	26,1	24,0
15	30,0	28,0	26,0	29,0	26,1	24,0
21	30,0	28,0	26,0	29,9	26,1	24,0
28	30,0	28,0	25,6	28,6	26,1	24,0
35	29,0	27,3	25,0	27,8	25,0	23,0
42	28,3	26,1	24,0	26,2	24,0	22,0
49	27,1	25,2	23,0	25,0	23,0	21,0
56	26,0	24,0	22,0	23,5	22,0	20,0
63	25,0	23,1	21,2	23,0	21,0	19,0

Muestras mantenida a temp. ambiente

Mes: octubre

Año: 1960

- TABLA XX-

a	b	c	d	e
1	32,1	30,0	6,0	6,0
8	31,0	29,0	12,5	12,5
15	30,2	28,0	18,0	1,0
21	29,0	26,9	21,0	21,1
28	28,2	26,0	24,0	24,1
35	27,0	24,9	27,0	26,9
42	26,1	24,2	28,1	28,0
49	25,0	23,0	29,0	28,3
56	23,9	21,5	29,1	29,0
63	23,0	21,0	30,0	29,8

Muestras mantenida a temp. de 80°C

Mes: febrero

Año: 1961

GRAFICO XIV



GRAFICO XVI

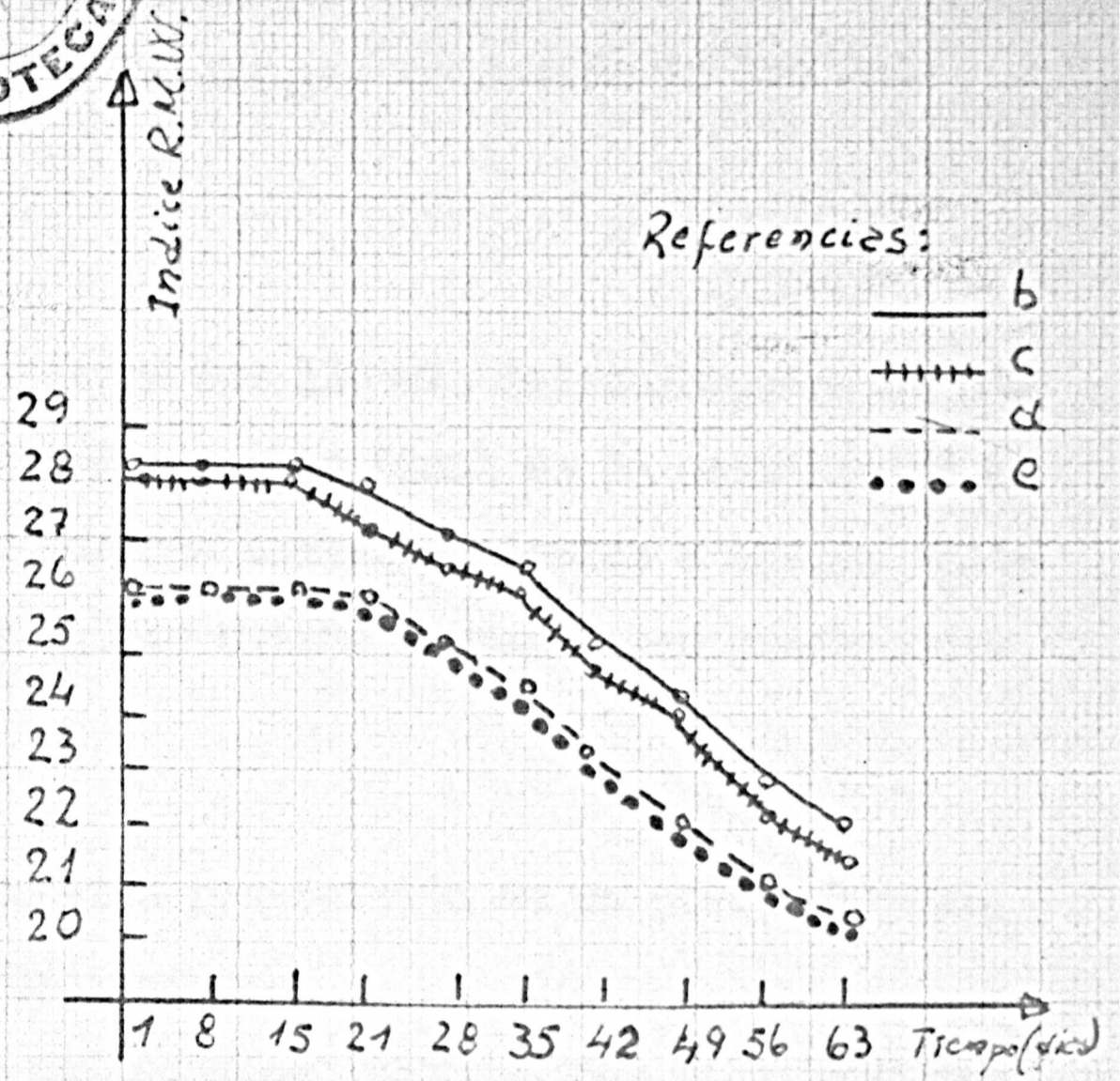
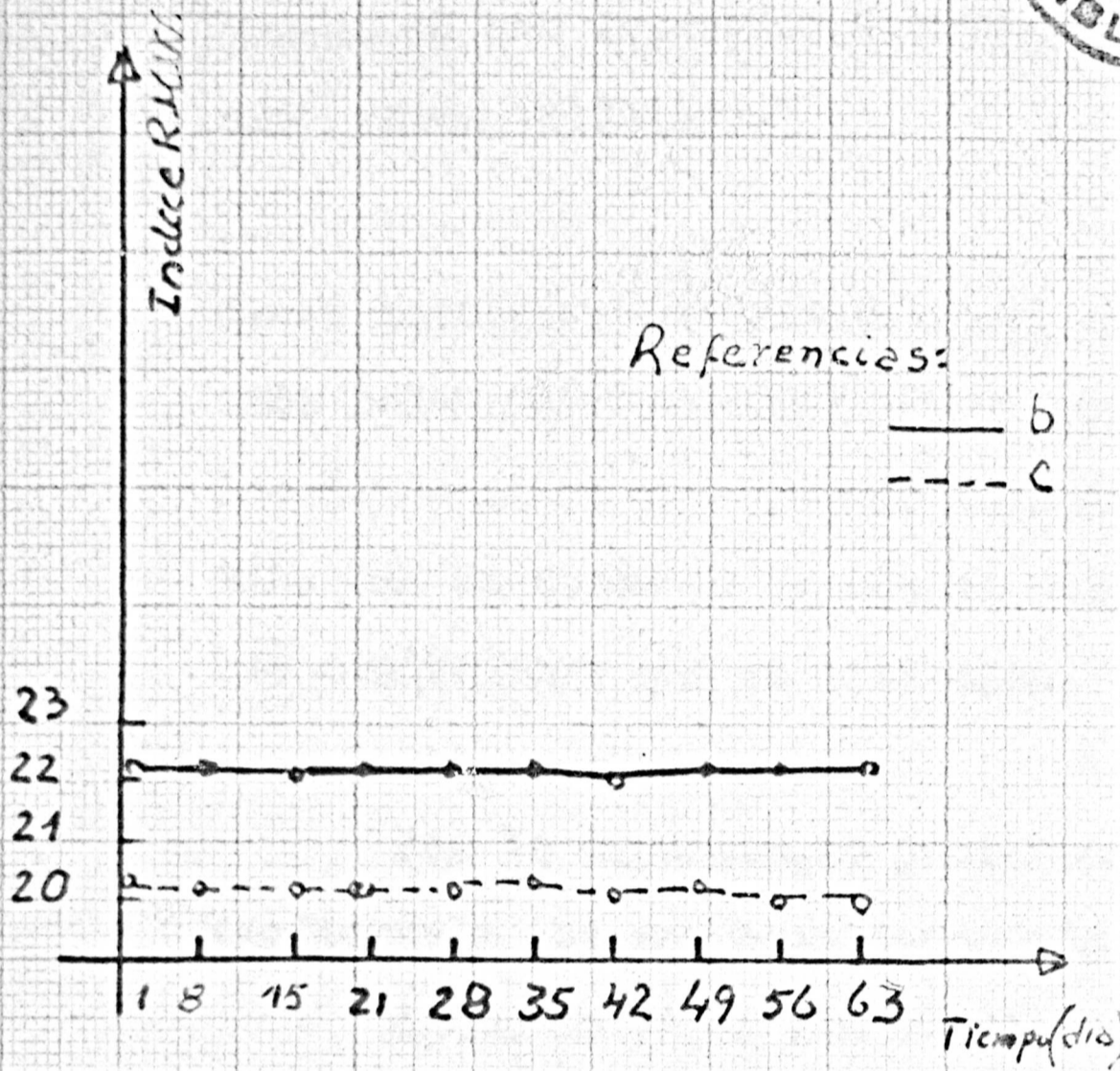


GRAFICO XIX

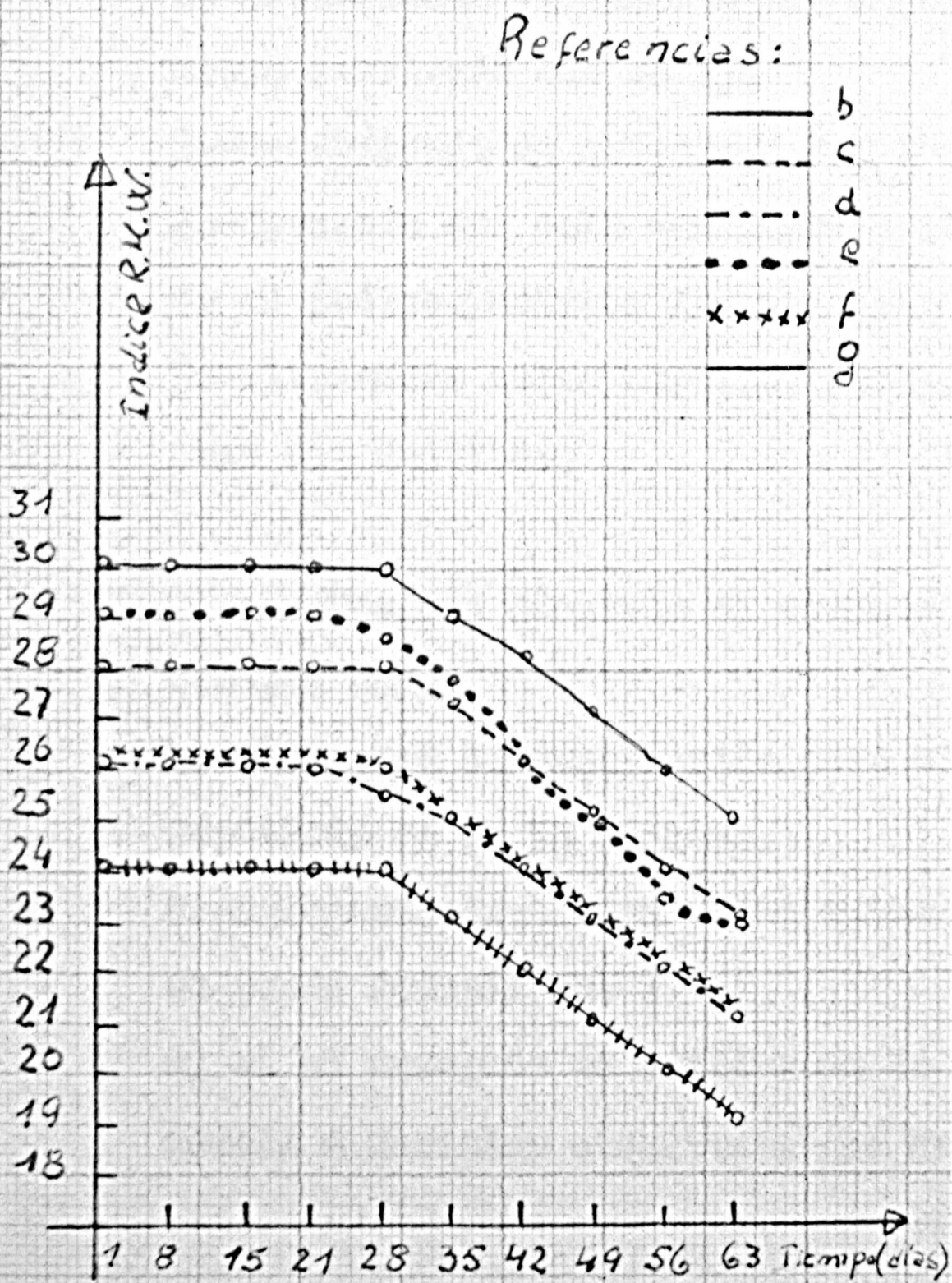
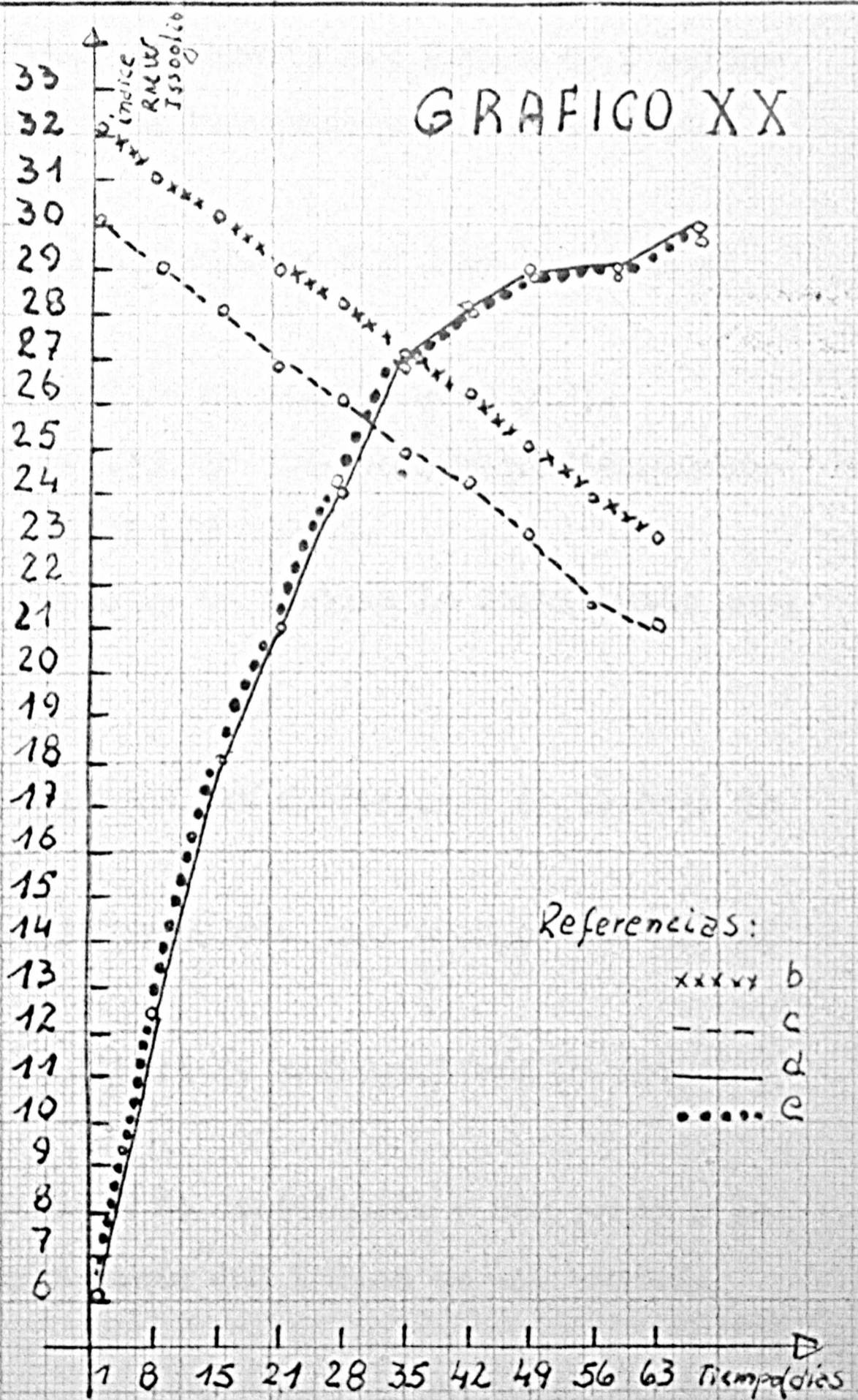


GRAFICO XX



3.—

"El índice de R.M.W. varía, sobre una muestra con la temperatura en que fué conservada debido a la modificación que sufren las sustancias grasas al ser expuestas a temperaturas elevadas, por oxidación de los ácidos grasos volátiles."

tiempo de destilación, presión a la cual se efectúa la misma, etc.

3.-El índice de R-M-W varía con las estaciones del año y con la temperatura ambiente, siendo los resultados experimentales superiores en verano con respecto a los de invierno. Lo primero se debe (temperatura), a la modificación que sufren las sustancias grasas al ser expuestas a temperaturas elevadas; hay una disminución en el contenido de ácidos grasos volátiles debido a su transformación en aldehídos. En lo que respecta a la época del año, el índice aumenta en verano por la mayor cantidad de ácidos grasos volátiles debido al ~~peso~~ ~~peso~~.

4.-Al continuar destilando luego de recoger los 110 ml. iniciales, para el método R-M-W original observamos que no hay un punto final en la destilación de los ácidos, sino que siempre obtenemos valores correspondientes a acidez volátil. Por lo tanto es un método solo valedero cuando se mantienen exactamente las condiciones que se estipulan.

Por lo expuesto, se justifica nuestra proposición de un nuevo aparato, tendiente a obtener resultados más concordantes.

Antes de fijar las condiciones del mismo, experimentamos distintas variantes observando los siguientes resultados:

- 1.-Recubriendo de amianto la ampolla B, hay un aumento del índice de 2 unidades, pues al aumentar la temperatura favorece la destilación de los ácidos grasos menos volátiles.
- 2.-Recubriendo de amianto las ampollas rectificadoras C y D se consigue el mismo resultado que en 1).
- 3.-Recubriendo de amianto B, C y D el resultado es análogo a 1) y 2).
- 4.-Operando con solo una ampolla rectificadora se aumenta insignificanmente el índice, pudiendo llegar dicho aumento a 0,5 unidad.
- 5.-Eliminando ambas ampollas rectificadoras no se realiza la destilación pues pasa sin destilar.

Una vez adoptado el aparato modificamos las condiciones de trabajo de acuerdo con:

- 1.-El tiempo de destilación para el método propuesto para recoger 110 ml. de destilado es de 15 minutos.
- 2.-Agregando distintas sales tales como cloruro de sodio, sulfato de potasio, se puede deducir que :
  - a) si el agregado se realiza en la ampolla B de destilación o sea junto a la mezcla a destilar observamos que hay un aumento del índice en una unidad.



b) si el agregado se realiza en A o sea en el balón generador de vapor de agua el aumento es insignificante pudiendo llegar a 0,5 unidad.

Las sales se agregaron con el objeto de aumentar la temperatura y facilitar así la destilación de los ácidos grasos menos volátiles y al mismo tiempo comprobar su aplicación al caso de las mantecas saladas no teniendo interferencias en las mismas por la pequeña cantidad de sal que ellas encierran.

Pudimos observar, tanto el R-M-W original como en la modificación propuesta, la influencia de las condiciones de conservación sobre los índices, dado que:

- 1.-Una disminución del índice R-M-W paralelamente en ambos métodos: original y modificado, en el transcurso de las determinaciones semanales, cuando la muestra está expuesta a las inclemencias del medio ambiente, como consecuencia de la disminución de ácidos volátiles y formación consiguiente de aldehídos, comprobándose ésto realizando la confrontación de los valores encontrados con el índice de oxidabilidad de Iseoglio, el cual aumenta en el transcurso del tiempo.
- 2.-Manteniendo la muestra en heladera, el índice se mantiene constante, no habiendo modificación del mismo por eliminarse los factores ambientales y la temperatura elevada. Esta constancia se mantiene para ambos métodos.

Por determinaciones efectuadas por ambos métodos comparativamente se llegó a los siguientes resultados:

- 1.-La diferencia entre ambos métodos original y modificado es de aproximadamente de 2 unidades en todas las determinaciones efectuadas.
- 2.-Disminuyendo la temperatura de destilación hay un aumento consiguiente del índice. Esto se realiza recogiendo los 110 ml. de destilado en tiempos distintos, habiéndose encontrado además una correspondencia entre ambos métodos que es la siguiente: 60 minutos para el original se corresponde con 25 minutos del modificado; 50 con 20; 40 con 15 minutos respectivamente.
- 3.-No es necesaria la filtración del destilado en el método propuesto, pues no destilan los ácidos grasos volátiles insolubles, no ocurriendo lo mismo con el R-M-W original.
- 4.-Por la razón expuesta en 3), al efectuar dos destilaciones simultáneas en cada uno de los métodos: original y propuesto, y efectuando una titulación de inmediato en cada uno de ellos, y efectuando una segunda titulación después de colocar los destilados 24 horas en la heladera observamos que:

en los destilados correspondientes al R-M-W original hay una pequeña modificación debido a los ácidos grasos volátiles insolubles, mientras que en el modificado no se observa prácticamente modificación o diferencia alguna entre ambas titulaciones (pues no hay ácidos grasos volátiles insolubles).

Otra ventaja que presenta el aparato modificado es la de poder utilizarse para determinar el índice de Issoglio, pues determinaciones efectuadas por el aparato indicado por el autor y por el propuesto para la determinación del índice R-M-W son ampliamente concordantes.

#### CONCLUSIONES .-

- 1.-Por el procedimiento de R-M-W no es posible recoger 110 ml. de destilado en 30 minutos de acuerdo con lo estipulado en el método, lo que hace variar el índice de ácidos grasos volátiles solubles.
  - 2.-El tiempo de destilación más conveniente para recoger los 110 ml. de destilado por el procedimiento de Reichert-Meisel-Rollin es de 45 minutos.
  - 3.-La porción destilables en el método propuesto debe considerarse como constituida por ácidos grasos volátiles arrastrables por el vapor de agua en cuya fracción pasan únicamente los ácidos grasos solubles en agua.
- En cambio en el método original de R-M-W deben entenderse que la porción de ácidos grasos solubles totales se obtiene por destilación en agua y no por arrastre.
- 4.-Con el destilador propuesto se normaliza la técnica, pues se recogen en forma regular los 110 ml. de destilado en 15 minutos, siendo innecesaria la filtración de ácidos grasos insolubles en agua.
  - 5.-La diferencia entre el método original de R-M-W y el propuesto es de dos unidades.
  - 6.-Confrontando el índice de ácidos grasos volátiles solubles en agua con el índice de oxidabilidad de Issoglio, confirmamos que la disminución de ácidos grasos volátiles solubles en agua por acción del tiempo y deterioración de la muestra provoca un aumento en el índice de oxidabilidad de Issoglio.
  - 7.-El aparato propuesto para la determinación del índice de R-M-W, puede utilizarse para la determinación del índice de oxidabilidad de Issoglio, pues los resultados analíticos encontrados por ambos métodos : Issoglio y el modificado son concordantes.

#### Proposición :

Teniendo en cuenta las conclusiones del estudio teórico-experimental del método de R-M-W proponemos la adopción del nuevo aparato, por presentar las siguientes ventajas :

- 1.-Menor tiempo para realizar la determinación.
- 2.-Innecesaria la filtración.
- 3.-Normalización del método.
- 4.-Permite realizar la determinación del índice de ácidos grasos solubles e  
Issoglio.

**BIBLIOGRAFIA.-**

- 1.-Rosano Yalour J.G.; El Control Bromatológico de la Manteca, 1942, 2a. tirada.-
- 2.-Thorpe H.; Enciclopedia de Química Industrial, 1922, 4, 90.-
- 3.-Van Slyke J., Hart S.; J. Amer. Chem. Soc., 1905, 27.-
- 4.-Richmond R.; Analyst, 1906, 31, 173.-
- 5.-Winton y Winton; Análisis de Alimentos, 1947, 955.-
- 6.-Frog F. y Schimidt K.; Biochem. Z., 1922, 127, 168-73.-
- 7.-Caldwell J. y Hurlley T.; Chem. Soc. Trans., 1909, 95, 853.-
- 8.-Bell B.; Chemistry of Foods; J. Amer. Chem. Soc., 1899, 613; Oils and Fats, 4a. ed.,  
2, 667.-
- 9.-Issoglio G.; Ann. Chim. applicata, 1916, 6, 1-18.-
- 10.-Duclaux E.; C.R., 1886, 2, 1022.-
- 11.-Mittra N.S.; J. E. Proc. Inst. Chem. (India), 1953, 25, 174-5.-
- 12.-Mehner S y Angell R.; Butter: its analysis and adulterations, Churchill, 2a. ed.,  
1877.-
- 13.-Reichert R.; Chem. Soc. Trans., 1879, A, 406; Zeitsch. and Chem., 1879, 13, 63.-
- 14.-Meissl R.; Chem. Soc., 1880, A, 328.-
- 15.-Wollny W.; Zf. Chem., 1889, 72, 28.-
- 16.-Soc. of Public Analysts; Analyst, 1895, 20, 215.-
- 17.-Leffmann L.; Analyst, 1891, 16, 153.-
- 18.-Leffmann Beam; Analyst, 1900, 25, 309.-
- 19.-Wauters W.; Analyst, 1901, 26, 128.-
- 20.-Polesko J.; Zeitsch. Fahr, Genussm., 1904, 273.-
- 21.-Hanus S., Hamos H., Stekl I. y Fondler A.; Ibid, 1907, 13, 18; ibid, 1903, 15, 577;  
ibid, 1910, 19, 544.-
- 22.-Antoniani C. y Dagheta A.; Oleagineux, 1958, 13, 53-5; C.A., 49, 16251.-
- 23.-Millie A.; Zeit. Unters. Leb.; 1930, 60, 398.-
- 24.-Jolivet R.; Tesis, Annales del Instituto Agrícola de Algérie, Tomo xxfasc, 6.-
- 25.-Hallgren B., Stenhagen S. y Hage R.; B, Acta Chem. Scand., 1958, 12, (6), 1351;  
Dairy Science Abstracts, 1959, 21, 218.-
- 26.-Hankinson C.L., Harper H.J. y Milbockjak T.; J. of Dairy Science, 1958, 41 (11),  
1502, -9.-
- 27.-Liberti A., Carioni C. y Fallota U.; Il latte, 1956, 30, 531-4.-

- 28.-Official Methodes of Analisyais of the Association of Official Agricultu-  
ral Chemists;A.O.A.C; 1960,364-66.-
- 29.-Cox R. y Dowall L.,J.Dairy Res.,1948,25,377.-
- 30.-Zehren H.L. y Jackson H.C.;J.Assoc.Offic.Agric.Chemists,1956,39,194-212.-
- 31.-Fine S.;J.Assoc.Offic.Agr.Chemists.,1955,32,319-38.-

-----

Ontario