

DEPARTAMENTO DE BIOQUIMICA

CATEDRA DE ANALISIS QUIMICO, BROMATOLOGIA Y TOXICOLOGIA

Prof. Dr D. RAFAEL GARCIA VILLANOVA

POSIBILIDADES PARA LA DETERMINACION DE ACIDOS DE LAS GRASAS Y ACEITES VEGETALES POR COMPLEXOMETRIA INDIRECTA CON Pb(II) Y ESTABLECIMIENTO DE UN NUEVO INDICE EN LOS MISMOS DENOMINADO "COMPLEXOMETRICO"

II.—DETERMINACION DE ACEITES DE OLIVA, SOJA, CACAHUETE, GIRASOL Y ALGODON

por

M.^a C. LOPEZ MARTINEZ y R. GARCIA-VILLANOVA

Ars Pharm. IX, 425 (1968)

INTRODUCCION

Habiendo sido estudiada satisfactoriamente la determinación de ácidos grasos y grasas por BOSCH y GARCIA-VILLANOVA (1,2 y 3) empleando el Ba(II) como precipitante y determinando el exceso con EDTA, así como habiendo desarrollado con igual propósito MARIN-AZNAZ y GARCIA-VILLANOVA (4, 5 y 6) con Mg (II), hemos pensado en la aplicación del método complexométrico indirecto para la determinación de aceites empleando el Pb (II) como precipitante.

Un estudio realizado en 10 muestras de cada uno de los aceites de oliva, soja, girasol, cacahuete y algodón ha permitido concluir la viabilidad del método, permitiendo conocer los errores con exactitud, siendo en muchos casos despreciables, pudiendo emplearse para la determinación de estas grasas en sustancias que las contengan, si no existen interferencias.

Igualmente, el estudio que se ha hecho sobre el tema nos ha permitido establecer un nuevo índice en las grasas denominado complexométrico (7) y que puede ayudar a la identificación de la pureza de una grasa o a la sospecha de mezclas cuando éstas sean ejecutadas por personal incompetente.

PARTE EXPERIMENTAL

Fundamento del método.—Siendo las grasas ésteres glicéridos de los ácidos grasos, se practica una saponificación con disolución alcohólica de KOH y las sales potásicas de los ácidos grasos son precipitadas por un exceso conocido de Pb(II), operando en condiciones determinadas. El exceso de disolución de Pb(II) es separado por filtración, valorando este exceso con EDTA. Por diferencia se calcula la grasa.

Disoluciones empleadas

EDTA 0,05 M y 0,02 M.—18,61 ó 7,44 g. respectivamente de EDTA disódico puro y desecado a 80° se disuelve en agua y se completa hasta 1.000 ml. en matraz aforado.

Nitrato de plomo 0,05 M y 0,02 M.—16,56 ó 6,62 g. respectivamente de $(\text{NO}_3)_2$ Pb puro y desecado a 100°C. se disuelven en agua y completan a 1.000 ml. en matraz aforado.

Disolución de ácido tartárico 1 M.—150 gramos de ácido tartárico puro se disuelven hasta 1.000 ml. en agua destilada.

Disolución reguladora de pH 10.—94 g. de nitrato amónico y 794 de hidróxido amónico ($D = 0,923$) en agua destilada hasta 1.000 ml.

Disolución de fenoltaleína.—1 g. de la misma en 100 ml. de etanol de 96°.

Disolución de Negro de Eriocromo T.—1 g. de la sustancia en 10 ml. de metanol.

Nitrato amónico 1 M.—80 g. del mismo en agua destilada hasta 1.000 ml.

Disolución de ácido nítrico.—50 ml. de ácido nítrico ($D = 1,23$) en agua destilada hasta 500 ml.

Disolución alcohólica de KOH al 8 por ciento.—8 g. de KOH en lentejas exenta de carbonatación se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada y se completa con etanol de 96° hasta 100 ml. Conviene renovarla con frecuencia.

Etanol de 40°.—420 ml. de alcohol étílico de 96° se completan con agua hasta 1.000 ml.

Método 5 gramos de grasa, o bien, la cantidad de materia que corresponda a una cantidad de grasa aproximada a esa cifra, pesados exactamente en un matraz de 150 ml. se saponifican a reflujo con 40 ml. de disolución alcohólica al 8 por ciento hirviendo suavemente durante 15-20 minutos. Se trasvasa cuantitativamente el líquido de saponificación a un matraz aforado de 500 ml., filtrando si es preciso, lavando con unos 40 ml. de etanol de 40° y completando con agua hasta el enrase. Se logra así una disolución al 1 por ciento de la grasa.

En sendos vasos de precipitados de 250 ml. se ponen 3-4 porciones de 50 ml. de solución de grasa hidrolizada y se añaden a cada uno 1 gota de disolución de fenoltaleína y disolución de ácido nítrico gota a gota hasta viraje.

Se agregan 3 ml. de disolución de nitrato amónico y se precipita en cada vaso con 25 ml. de $(\text{NO}_3)_2$ Pb 0,05 M. en agitación constante. Es útil el empleo de un magneto-agitador

El precipitado se deja reposar 10 minutos y se filtra después por un filtro de pliegues lavando con 80 ml. de agua destilada en dos porciones.

Al líquido filtrado se agregan 5 ml de disolución de ácido tartárico, 5 ml. de disolución reguladora de pH 10 y 7 gotas de Negro T de Eriocromo, valorando con EDTA 0.05 M. hasta viraje al azul. Se halla la media de las 3-4 titulaciones que deberán ser concordantes.

De emplear las disoluciones 0,02 M. de Pb(II) y EDTA se parten de 25 ml. de la disolución de grasa hidrolizada al 1 % siguiendo exactamente cuanto se indica pero precipitando con 50 ml. de nitrato de plomo 0,05 M. y valorando con EDTA de igual molaridad. Es obvio, que los componentes de la muestra distintos de la grasa no deberán reaccionar con las sales de Pb (II), ni ocasionar interferencias.

En las tablas I a V se exponen los resultados medios encontrados en cada una de las diez muestras de aceite de oliva, soja, girasol, cacahuete y algodón, todos ellos de garantía de origen, aunque de procedencia distinta.

Cálculos.—Teniendo en cuenta la composición porcentual de los ácidos grasos que constituyen los glicéridos de las grasas ensayadas (8), el peso molecular medio de los mismos y el peso molecular medio de los triglicéridos serán respectivamente

Aceite de olivas	280,04	878,14
" " soja	278,95	874,85
" " girasol	280,65	879,95
" " cacahuete	283,72	889,16
" " algodón	281,33	882,00

y como una molécula de triglicérido reacciona, una vez hidrolizada, con 3/2 de molécula de nitrato de plomo

1 mol-gramo de nitrato de plomo reaccionará con 585,42 g. de aceite de olivas, 583,23 g. de aceite de soja, 586,63 g. de girasol, 592,77 g. de cacahuete y 588,00 g. de algodón.

La diferencia entre los ml. de Pb(II) 0,05 M. añadidos y los ml. de EDTA de igual molaridad gastados, multiplicados por los factores 0,02927 para el aceite de olivas, 0,02916 para el de soja, 0,02933 para el de girasol, 0,02963 para el de cacahuete y 0,02940 para el de algodón, darán directamente los gramos de aceite correspondiente. Finalmente se deduce el porcentaje.

En el caso de operar con disoluciones de Pb(II) y EDTA 0,02 M. respectivamente, los factores serán 0,01170 para el aceite de olivas, 0,01166 para el de soja, 0,01173 para el de girasol, 0,01185 para el de cacahuete y 0,01176 para el de algodón.

TABLA I
ACEITE DE OLIVA

Muestra n.º	N.º de determinaciones	Grasa puesta g.	Pb(II) ml.	EDTA (cifra media) ml.	Grasa encontrada (c. media) g.	Diferencia (cifra media)	Error (cifra media) %
1	10	0,500(*)	25	7,76	0,5046	0,0046	0,58
2				8,01	0,4973	-0,0027	-0,54
3				7,67	0,5072	0,0072	1,41
4				7,79	0,5037	0,0037	0,73
5				8,14	0,4935	-0,0065	1,31
6				8,17	0,4926	-0,0074	-1,50
7				7,55	0,5107	0,0107	2,00
8				8,03	0,4967	-0,0033	-0,66
9				8,06	0,4958	-0,0042	-0,84
10				7,72	0,5057	0,0057	1,12
1	0,250(**)	50	50	28,61	0,2502	0,0002	0,07
2				28,55	0,2509	0,0009	0,03
3				28,57	0,2507	0,0007	0,02
4				28,54	0,2510	0,0010	0,39
5				28,72	0,2489	-0,0011	-0,44
6				28,58	0,2506	0,0006	0,02
7				28,73	0,2488	-0,0012	-0,48
8				28,65	0,2497	-0,0003	-0,01
9				28,76	0,2485	-0,0015	-0,60
10				28,16	0,2555	0,0055	2,15

(*) Disolución de Pb(II) y EDTA 0,05 M.

(**) " " " " 0,02 M.

TABLE II
ACEITE DE SOJA

Muestra n.º	N.º de deter- mina- ciones	Grasa puesta g.	Pb(II) ml.	EDTA (cifra media) ml.	Grasa encontr. (c. media) g.	Difer. (cifra media)	Error (cifra media) %
1	10	0,500(*)	25	8,50	0,4811	-0,0189	-3,92
2				8,41	0,4837	-0,0163	-3,36
3				8,42	0,4834	-0,0166	-3,43
4				8,47	0,4820	-0,0180	-3,73
5				8,59	0,4785	-0,0215	-4,49
6				8,61	0,4779	-0,0221	-4,62
7				8,47	0,4820	-0,0180	-3,73
8				8,61	0,4779	-0,0221	-4,62
9				8,50	0,4811	-0,0189	-3,92
10				8,64	0,4770	-0,0230	-4,82
1		0,250(**)	50	29,26	0,2418	-0,0082	-3,39
2				29,05	0,2442	-0,0058	-2,37
3				29,26	0,2418	-0,0082	-3,39
4				29,49	0,2391	-0,0108	-4,51
5				29,61	0,2377	-0,0123	-5,17
6				29,59	0,2379	-0,0121	-5,08
7				29,27	0,2417	-0,0083	-3,43
8				29,25	0,2419	-0,0081	-3,34
9				29,35	0,2407	-0,0093	-3,86
10				29,37	0,2405	-0,0095	-3,95

(*) Disolución de Pb(II) y EDTA 0,05 M.

(**) " " " 0,02 M.

TABLA III
ACEITE DE GIRASOL

Muestra n.º	N.º de determinaciones	Grasa puesta g.	Pb(II) ml.	EDTA (cifra media) ml.	Grasa encontr. (c. media) g.	Difer. (cifra media)	Error (cifra media) %
1	10	0,500(*)	25	9,00	0,4692	-0,0308	-6,56
2				8,83	0,4742	-0,0258	-5,44
3				8,83	0,4742	-0,0258	-5,44
4				8,45	0,4854	-0,0446	-3,00
5				8,81	0,4748	-0,0252	-5,30
6				8,72	0,4775	-0,0225	-4,71
7				8,29	0,4901	-0,0099	-2,01
8				8,45	0,4854	-0,0146	-3,00
9				8,66	0,4792	-0,0208	-4,34
10				8,76	0,4763	-0,0237	-4,97
1		0,250(**)	50	29,66	0,2385	-0,0115	-4,82
2				29,76	0,2374	-0,0126	-5,30
3				29,71	0,2380	-0,0120	-5,04
4				29,69	0,2382	-0,0118	-4,95
5				29,34	0,2423	-0,0077	-3,17
6				29,39	0,2417	-0,0083	-3,43
7				29,76	0,2374	-0,0126	-5,30
8				29,36	0,2421	-0,0079	-3,26
9				29,31	0,2426	-0,0074	-3,05
10				29,74	0,2376	-0,0124	-5,21

(*) Disolución de Pb(II) y EDTA 0,05 M.

(**) " " " " 0,02 M.

TABLA IV
ACEITE DE CACAHUETE

Muestra n.º	N.º de determinaciones	Grasa puesta g.	Pb(II) ml.	EDTA (cifra media) ml.	Grasa encontr. (c. media) g.	Difer. (cifra media)	Error (cifra media) %
1	10	0,500(*)	25	7,13	0,4947	0,0058	1,16
2				7,03	0,4967	0,0037	0,70
3				7,01	0,4962	0,0033	0,97
4				6,99	0,4980	0,0021	0,56
5				7,07	0,4956	0,0049	1,10
6				7,00	0,4977	0,0023	0,57
7				7,18	0,4892	0,0108	1,27
8				7,26	0,4907	0,0097	1,70
9				7,26	0,4907	0,0097	1,70
10				7,08	0,4952	0,0056	1,11
1		0,250(**)	50	27,45	0,2495	0,0005	0,20
2				27,43	0,2493	0,0007	0,36
3				27,40	0,2490	0,0010	0,40
4				27,49	0,2499	0,0001	0,04
5				27,42	0,2492	0,0008	0,37
6				27,37	0,2487	0,0013	0,50
7				27,64	0,2470	0,0030	1,20
8				27,79	0,2460	0,0040	1,60
9				27,67	0,2467	0,0033	1,21
10				27,44	0,2494	0,0006	0,22

(*) Disolución de Pb(II) y EDTA 0,05 M.

(**) " " " 0,02 M.

TABLA V
ACEITE DE ALGODON

Muestra n.º	N.º de determinaciones	Grasa puesta g.	Pb(II) ml.	EDTA (cifra media) ml.	Grasa encontr. (c. media) g.	Difer. (cifra media)	Error (cifra media) %
1	10	0,500(*)	25	8,18	0,4945	0,0055	1,11
2				8,20	0,4939	0,0061	1,23
3				8,22	0,4933	0,0067	1,35
4				8,16	0,4951	0,0049	0,98
5				8,20	0,4939	0,0061	1,23
6				8,26	0,4921	0,0079	1,60
7				8,22	0,4933	0,0067	1,35
8				8,25	0,4924	0,0076	1,54
9				8,11	0,4965	0,0035	0,70
10				8,23	0,4930	0,0070	1,41
1		0,250(**)	50	29,00	0,2469	0,0031	1,25
2				29,05	0,2463	0,0037	1,50
3				29,06	0,2462	0,0038	1,53
4				29,06	0,2462	0,0038	1,53
5				29,06	0,2462	0,0038	1,53
6				28,98	0,2472	0,0028	1,13
7				29,06	0,2462	0,0038	1,53
8				29,03	0,2466	0,0034	1,37
9				29,08	0,2460	0,0040	1,62
10				29,02	0,2467	0,0033	1,33

(*) Disolución de Pb(II) y EDTA 0,05 M.

(**) " " " 0,02 M.

CONCLUSIONES

- 1.^a—La valoración de aceite de oliva por el método propuesto se hace posible con errores despreciables como se ha confirmado por las diez muestras analizadas, tanto si se opera con 0,5 g. y disoluciones 0,05 M., como si se hace con 0,25 g. y disoluciones 2×10^{-2} M.
- 2.^a—El aceite de soja permite su titulación similar al caso anterior, habiéndose observado como era de esperar por su riqueza en ácido linólico, que los errores de titulación sean sensiblemente superiores al caso anterior, tanto si se emplea disolución 5×10^{-2} , como disolución 0,05 M, pudiendo hacerse una corrección utilizando un factor empírico.
- 3.^a—Las muestras tituladas de aceite de girasol, confirman la posibilidad de titulación de esta grasa corrigiendo los errores obtenidos y previsibles dada su composición, con un factor calculado de acuerdo con la tabla de errores observados, en cada una de las muestras, empleando disoluciones 0,02 M y 0,05 M.
- 4.^a—El error de titulación cuando se valora aceite de cacahuete es mínimo y en algunos casos despreciable como se observa en las muestras analizadas, tanto para la disolución 0,05 M como para la 0,02 M.
- 5.^a—A idénticos resultados se llega en la titulación de aceite de algodón empleando disoluciones 0,02 M y 0,05 M, cuyos errores resultan en muchos casos despreciables.
- 6.^a—El estudio que se hace a través de este trabajo, permite manifestar la superioridad de la sal de Pb(II) como precipitante para la titulación complejométrica indirecta, debida a la condiciones ventajosas que presenta el precipitado de las sales de plomo de los ácidos de las grasas en cuanto a su rápido envejecimiento, escasa solubilidad y facilidad de lavado.

RESUMEN

Se propone un nuevo método de determinación de aceites de oliva, soja, girasol, cacahuete y algodón previa saponificación con disolución de KOH, precipitación con un exceso de disolución de Pb(II) y titulación el filtrado del exceso con disolución de EDTA de molaridad igual en presencia de negro de eriocromo T como indicador.

Los errores de titulación encontrados para los aceites de oliva, cacahuete y algodón, son despreciables, mientras que los encontrados en los aceites de soja oscilan entre 2,37 y 5,17 % y entre 3,0 y 5,30 % para los aceites de girasol en las diez muestras de aceites vegetales ensayados.

SUMMARY

A new method is proposed for determination of olive, soy bean, sunflower, peanut and cottonseed oils, after their saponification with KOH solution, precipitating with a excess of standard solution of Pb(II) and titration in the filtrate with EDTA solution of identical molarity, using Eriochrome Black T as indicator.

The errors found are small in olive, peanut and cottonseed oils, while those in soy bean oil are from 2.37 to 5.17 % and in sunflower oil from 3.0 to 5.30 % in the ten samples of each vegetable oil assayed.