

Aceites grasos en ciertos frutos de Puerto Rico¹

1. Composición de la fracción líquida del aceite de pulpa de aguacate²

Por CONRADO F. ASENJO y JOSÉ A. GOYCO

Del Departamento de Química de la Escuela de Medicina Tropical de la Universidad de Puerto Rico, de San Juan, Puerto Rico

LA PULPA de aguacate o "avocado" (*Persea Persea* Cockerell) es muy rica en un aceite que actualmente está siendo utilizado en la preparación de productos cosméticos y farmacéuticos.³

La única investigación completa verificada hasta la fecha sobre los aceites de la pulpa del aguacate es la de Jamieson, Baughman y Hann.⁴ Estos investigadores analizaron un extracto etéreo de la pulpa deshidratada de la especie Fuertes que se cultiva en California, y determinaron sus constantes características y la composición del aceite, encontrando cantidades apreciables de glicéridos de los ácidos esteárico, palmítico, linoleico y oleico, y solamente indicios de los ácidos mirístico y araquídico. Los datos bibliográficos sobre otras investigaciones son muy fragmentarios y se refieren principalmente a las características del aceite de aguacate y a su contenido vitamínico.⁵

Emprendimos esta investigación para rendir un informe sobre la fracción líquida obtenible en el aguacate que se produce en Puerto Rico. La muestra que utilizamos para análisis nos fué suministrada por la División de Investigaciones y Fomento Industrial del Departamento de Agricultura de Puerto Rico. El aceite fué obtenido por expresión de frutos maduros, o algo pasados, de este país, habiendo comenzado nuestra investigación poco después del año de obtenido el aceite. Los frutos utilizados pesaban, aproximadamente, 0.5 libras cada uno, correspondiendo hasta 60 por ciento de su peso a la pulpa, 31 por ciento a la pepita y 9 por ciento a la cáscara. El

1. El original inglés de este artículo aparecerá próximamente en la revista *Oil and Soap*. Recibido en Redacción el 26 de marzo de 1942.

2. Esta investigación fué subvencionada por el Departamento de Agricultura y Comercio de Puerto Rico.

3. Malowan, *Seifenseider Ztg.*, LXIV (1937), 906-9; through *C.A.*, XXXII, 2291.

4. Jamieson, Baughman and Hann, *Oil and Fat Industries*, V (1928), 202.

5. Malowan, *op. cit.*

Weatherby, *Cal. Avocado Assoc. Year Book* (1930), pp.100-5; through *C.A.*, XXV, 4917. Robbins and Bilger, *Hawaii Agr. Exp. Sta. Rept.* (1934), pp. 23-4; through *C.A.*, XXIX, 3375.

Bacharach and Smith, *Analyst.*, XIII, 811-13; through *C.A.*, XXXIII (1938), 810.

Valdivia, *Bol. Soc. Quím. Peru.*, V 207; through *Oil and Soap*, XVIII (1941), 167.

rendimiento de aceite por cada fruto fué de 6 por ciento, por término medio, y el de la pulpa húmeda 10 por ciento, en proporción a su peso. El aceite crudo fué refinado parcialmente con OHNa y Darco, con lo que aclaró el color verde intenso que presenta originalmente, quedando entonces de color amarillo verdoso.

Cuando se le deja reposar se separa del líquido una sustancia sólida, blanca, de aspecto graso, cuya proporción, con respecto al peso de la muestra, es de 8 por ciento. Esta sustancia pudo separarse fácilmente por filtración y enfriamiento sucesivo. El residuo sólido permaneció en el mismo estado a la temperatura del laboratorio (28° C). Su composición química será objeto de una futura comunicación.

EXPERIMENTACIÓN

Característica de la fracción líquida del aceite de pulpa de aguacate. Hemos utilizado para esta investigación los métodos analíticos prescritos por la Asociación Oficial de Químicos Agrícolas,⁶ excepto en contadas ocasiones, según se indica.

Las características del aceite que hemos podido determinar aparecen en la tabla siguiente:

TABLA 1

Características del aceite de la pulpa de aguacate en Puerto Rico

Peso específico 25°-25°	0.9159
Índice de refracción 20°	1.4692
Índice de yodo (Hanus)	70.9
Índice de saponificación	197.4
Índice de acidez	7.4
Índice de acetyl	7.7
Índice de Reichert-Meissel	3.0
Índice de Polenske	0.3
Porcentaje no saponificable	1.1
Porcentaje de ácidos solubles	3.4
Porcentaje de ácidos insolubles	87.7
Porcentaje de ácidos saturados (corregidos)	26.7
Porcentaje de ácidos no saturados (corregidos)	65.6
Índice de yodo de los ácidos no saturados (Hanus)	97.9
Índice de saponificación de los ácidos no saturados	201.3
Índice de peróxido, CC.0.02N Na ₂ S ₂ O ₃ , gm. fracción líquida (Edad del aceite cuando se hizo la determina- ción: año y medio) ^a	4.8

^aFrench, Olcott and Matill, *J. Ind. Eng. Chem.*, XXVII (1935), 274.

6. *Methods of Analysis* (4th ed.; Washington, D. C.: Association of Official Agricultural Chemists (1935), pp. 404-29.

Separación de los ácidos existentes en el aceite. El aceite fué saponificado con una solución alcohólica de OHK al 50 por ciento. De esta manera todos los ácidos grasos presentes en el aceite fueron convertidos en sus correspondientes sales (jabones) de potasio, los cuales a su vez, como se explica a continuación, se usaron en la preparación de las sales de plomo.

Separación de los ácidos no saturados de los saturados. Los ácidos no saturados fueron separados de los saturados haciendo uso del método de Gusserrow⁷ y Varrentrapp.⁸ El mismo consiste en convertir todas las sales de potasio de los ácidos presentes en la mixtura obtenida durante la saponificación en sus correspondientes sales de plomo, por medio de la acción de acetato neutro de plomo. La mixtura de sales de plomo así obtenida fué extraída con éter etílico, siendo solubles en dicho solvente las sales de los ácidos no saturados, y prácticamente insolubles las de los ácidos saturados. De esta manera se efectuó una separación bastante definitiva de estos dos grupos de ácidos grasos.

Ácidos no saturados. La extracción etérea conteniendo las sales de plomo de los ácidos no saturados, fué tratada con ácido clorhídrico al 10 por ciento hasta que se precipitó todo el plomo en la forma de cloruro de plomo, quedando en solución en el éter los ácidos no saturados. La solución etérea fué lavada con agua destilada hasta eliminar los últimos vestigios de ClH y, después fué deshidratada, agitándola con sulfato de sodio anhidro. En un balón de cristal y en una atmósfera de dióxido de carbono, el éter etílico fué evaporado quedando como residuo en el balón la mixtura de ácidos no saturados, los cuales son líquidos a la temperatura ambiente. Veintidós y nueve décimas de gramo (22.9) de ácidos no saturados fueron disueltos en 230 c.c. de éter etílico, refrigerando dicha solución por medio de un baño de hielo y sal, a una temperatura de -10° C. Pequeñas cantidades de bromo le fueron añadidas a dicha solución, agitando vigorosamente. Se continuó añadiendo bromo hasta que en sucesivas adiciones el bromo no perdió su color al caer en la solución, lo cual indicaba que había cesado la absorción de este elemento. Después de dejar reposar por varias horas, siempre en la mezcla frigorífica, el balón conteniendo la solución en éter etílico, se observó la formación de una pequeña cantidad (0.05 gramo) de precipitado granuloso, el cual, después de separado por filtración, presentó los caracteres del derivado hexabromico de ácido linoléico.

7. Gusserrow, *Arch. Pharm.*, XXVII (1928), 153.

8. Varrentrapp, *Annalen*, XXXV (1840), 196.

Esta identificación se basa en el hecho de que dicho precipitado era insoluble en éter etílico, con un punto de fusión de 177° C; o sea, tres grados menos que lo que se da en los textos (180-182° C) para dicho compuesto. Esta pequeña diferencia en el punto de fusión se debió probablemente al hecho de que siendo tan exigua la cantidad obtenida de precipitado, no pudo ser el mismo debidamente purificado por recristalización.

La solución etérea obtenida después de separar el precipitado arriba mencionado, fué lavada con una solución de tiosulfato de sodio para separar el bromo libre, después fué evaporada al baño de María, quedando un residuo en el balón, el cual fué disuelto en éter de petróleo. Después de dejar dicha solución por varios días en la refrigeradora, a una temperatura de 8° C, se precipitó en la misma una sustancia (2.10 gm.) la cual, después de recristalizada varias veces, tenía un punto de fusión constante de 114° C, el cual corresponde al del derivado tetrabromico de ácido linólico. Después de separar dicho precipitado, el filtrado obtenido fué puesto a evaporar al baño de María, quedando un residuo aceitoso de 34.43 gramos. Dicho residuo fué identificado como el derivado dibromico de ácido oleico. La identificación se llevó a efecto de la siguiente manera: El residuo fué tratado con limadura de zinc, la cual separó el bromo del derivado dibromico, regenerándose el ácido oleico. Este, a su vez, se combinó con el zinc, formando oleato de zinc, que al ser tratado con ácido sulfúrico se descompuso en sulfato de zinc y ácido oleico. El ácido oleico, líquido a la temperatura ambiente, fué oxidado, usando para este fin una solución al 1.5 por ciento de permanganato de potasa alcalino en frío. De esta oxidación del ácido oleico se obtuvo ácido dihidroxiesteárico, sustancia sólida, con un punto de fusión de 125-126° C. Para confirmar definitivamente la identidad del ácido dihidroxiesteárico, derivado del ácido oleico, obtenido del aceite, se tomó una muestra de ácido oleico conocido (*Eastman Kodak Tech.*) y se sometió al mismo proceso de oxidación descrito anteriormente, obteniéndose también ácido dihidroxiesteárico con un punto de fusión de 125-126° C. Al mezclarse ambos ácidos dihidroxiesteáricos no se observó cambio alguno en el punto de fusión, confirmando esto su absoluta identidad.

Es fácil calcular, usando como referencia los rendimientos de derivados de bromo obtenidos, los porcentajes de ácidos no saturados y los glicéridos presentes en el aceite. El resultado de dichos cálculos aparecen en la tabla 2.

Si consideramos la pequeña cantidad de ácido linoléico existente

en la fracción de ácidos no saturados, podemos deducir que solamente hay dos ácidos presentes en dicha fracción: el linólico y el oleico. Dando esto por sentado, podremos calcular directamente, utilizando el índice de yodo de la fracción no saturada, la proporción

TABLA 2

Porcentajes de ácidos no saturados en la fracción líquida del aceite de pulpa de aguacate, calculados del rendimiento de derivados de bromo obtenidos

Ácido	Ácidos Por ciento	Ácidos en el aceite Por ciento	Glicéridos en el aceite Por ciento
Linolénico	0.08	0.05	0.05
Linólico	4.27	2.81	2.95
Oleico	95.98	62.99	65.82

en que están presentes estos dos ácidos en dicha fracción.

TABLA 3

Porcentajes de ácidos linólico y oleico en la fracción líquida del aceite de pulpa de aguacate calculados del índice de yodo de la fracción no saturada

Ácido	Ácidos Por ciento	Ácidos en el aceite Por ciento	Glicéridos en el aceite Por ciento
Linólico	8.77	5.75	5.98
Oleico	91.23	59.85	62.64

Como se puede ver por los resultados presentados en las tablas 2 y 3, los porcentajes de ácidos linólico y oleico obtenidos por estos dos métodos coinciden bastante aproximadamente, sobre todo si se tiene en cuenta el error probable en esta clase de determinaciones.

Ácidos saturados. Los ácidos saturados fueron obtenidos descomponiendo las sales de plomo insolubles en éter etílico, con el mismo procedimiento ya descrito en los ácidos no saturados. Los ácidos saturados fueron esterificados con alcohol de metilo anhidro, en un balón de cristal conectado a un condensador de reflujo. Esta reacción tomó cerca de 12 horas en completarse. Como agente catalítico se usó una corriente seca de gas ClH. De 100 gramos de ácidos saturados se obtuvieron 94 gramos de ésteres de metilo, los cuales fueron extraídos con éter de petróleo.⁹ Estos ésteres fueron

9. Al llegar aquí se separaron también 3 gramos de una sustancia insoluble en éter de petróleo, que da una estrata característica por debajo de los ésteres solubles. De dicha sustancia se separó un ácido, el cual tiene un punto de fusión de 60-61° C y el anilido preparado del mismo con 88-89° C. Todo parece indicar que sea ácido palmítico, excepto la insolubilidad de su éter de metilo en éter de petróleo.

TABLA 4
Características de las fracciones de ésteres de metilo obtenidas por destilación al vacío

Fracción	Peso de la fracción en gramos	Índice de yodo	Índice de saponificación	Esteres de ácidos no saturados %	Promedio del peso molecular de las fracciones	Ácido mirístico		Ácido palmítico		Ácido esteárico	
						Por ciento	Gramos	Por ciento	Gramos	Por ciento	Gramos
1.	12.55	2.72	209.4	2.81	267.2	13.47	1.69	78.65	9.87	30.96	1.57
2.	19.87	2.51	208.6	2.60	268.3	6.54	1.30	85.76	17.04	80.96	0.80
3.	20.87	2.78	208.8	3.01	268.0	7.47	1.56	84.43	17.62	80.96	0.80
4.	16.11	7.78	206.5	8.43	269.8	1.49	0.24	85.29	13.74	80.96	0.80
5.	10.41	11.58	207.5	12.54	267.3	8.74	0.91	74.06	7.71	80.96	0.80
R	4.13	46.43	199.6	50.29	269.8	0.91	0.04	46.25	1.91	80.96	0.80
II					
R	5.08	48.76	192.7	50.54	289.0
I					

destilados a baja presión (2 mm.) obteniéndose un destilado límpido y transparente y un residuo que se denominó R I. El producto de las destilaciones fué sometido de nuevo a destilación (1-2 mm.), separándose el mismo en cinco fracciones y un residuo que denominamos R II.

Haciendo uso del índice de yodo y del índice de saponificación de cada una de las fracciones, la identidad y la cantidad de los diferentes ácidos saturados fué calculada según el método desarrollado por Baughman y Jamieson.¹⁰ Los resultados de dichos cálculos aparecen en la tabla 4.

Después de haber establecido la presencia de los ácidos mirístico, palmítico y esteárico por el método de destilación al vacío de Baughman y Jamieson¹¹ nos restaba confirmar dichas conclusiones separando los susodichos ácidos y caracterizándolos, usando como índice su punto de fusión y el punto de fusión de algún derivado bien conocido de los mismos. Los ácidos fueron recuperados por saponificación de las diferentes fracciones de ésteres, y después fueron separados y purificados por cristalización fraccional, usando como solvente alcohol etílico absoluto y diferentes concentraciones de alcohol etílico en agua. Los puntos de fusión de los ácidos obtenidos, lo mismo que el de los anilidos preparados de ellos, aparecen en la tabla V.

TABLA 5

Puntos de fusión de los ácidos saturados y sus correspondientes anilidos

Ácidos	Punto de fusión del ácido °C	Punto de fusión del anilido °C
Mirístico (Shriner & Fuson) ^a	53.8	83.4
Mirístico (fracciones del 1-5)	57.9	80.9
Palmítico (Shriner & Fuson) ^b	62.0	89.5
Palmítico (fracciones 1-R II)	63.2	89.5
Esteárico (Shriner & Fuson) ^c	69.2	92.6
Esteárico (fracciones de R II)	69.3	92.1

^aShriner and Fuson, *Identification of Organic Compounds* (New York: J. Wiley and Sons, 1940), p. 182.

^b*Ibid.*

^c*Ibid.*

10. Baughman and Jamieson, *J. Am. Chem. Soc.*, XLII (1920), 157.

11. *Ibid.*

Si consideramos la gran cantidad de ácido palmítico presente en las fracciones y la gran solubilidad del ácido mirístico en alcohol, no es sorprendente que no pudiéramos obtener este ácido en una forma más pura que la obtenida. Después de recrystalizar varias veces dicha fracción, el punto de fusión permaneció en 57.9° C, que corresponde realmente a una mezcla de ácido palmítico y mirístico, en la cual el primero predomina sobre el segundo. Sin embargo, el anilido preparado de dicha mezcla, recrystalizado dos veces de alcohol, dió un punto de fusión muy cerca del que corresponde al anilido de ácido mirístico, como puede verse en la tabla 5. Los otros dos ácidos, o sea, el palmítico y el esteárico, se obtuvieron en forma casi pura, lo mismo que sus anilidos correspondientes, como puede verse también en la tabla 5.

TABLA 6

Porcentaje de ácidos saturados y sus correspondientes glicéridos existentes en la fracción líquida del aceite de aguacate

Ácido	Ácidos Por ciento	Ácidos en el aceite Por ciento	Glicéridos en el aceite Por ciento
Mirístico	7.55	2.02	2.13
Palmítico	90.38	24.13	23.51
Esteárico	2.07	0.55	0.57

SUMARIO

La parte líquida del aceite de pulpa de aguacate de Puerto Rico es, sin lugar a dudas, un aceite no secante, como lo indica su índice, 70.9, de yodo.

Su composición química, según los estudios efectuados que aparecen en esta comunicación, es la siguiente:

Glicérido de:	Porcentaje en el aceite
Acido linoléico	Trazas
Acido linólico ¹²	6.0
Acido oleico ¹³	62.6
Acido mirístico	2.1
Acido palmítico	25.3
Acido esteárico	0.6
Porción no saponificable	1.1

¹²Los valores fueron calculados del índice de yodo de la fracción de los ácidos no saturados.

¹³*Ibid.*

RECONOCIMIENTO

Los autores dan las gracias al Dr. D. H. Cook, Jefe del Departamento de Química, por su decidida cooperación y constante estímulo, lo que ha hecho posible la realización de esta investigación.

R. L. trad.