



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y
TECNOLOGÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE PROCESOS DE LOS ALIMENTOS
LABORATORIO DE ANALISIS Y MATERIAS GRASAS**

PATROCINANTE

Prof. Eduardo Castro M.
Dpto. Ciencia de los Alimentos y
Tecnología Química
Universidad de Chile

DIRECTORES

Prof. Eduardo Castro M.
Dpto. Ciencia de los Alimentos y
Tecnología Química
Universidad de Chile

Prof. Lilia Masson S.
Dpto. Ciencia de los Alimentos y
Tecnología Química
Universidad de Chile

**“EXTRACCIÓN DE ACEITE DE QUINOA (*Chenopodium
quínoa Willd*), PROVENIENTE DE LO PALMILLA Y
PAREDONES Y SU POSTERIOR CARACTERIZACIÓN
FÍSICO-QUÍMICA”**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO EN ALIMENTOS

FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ DÍAZ

Santiago, Chile 2005

Proyecto FIA SUB-ES-C-2004-1-A-015

DEDICATORIA

A mi padre y madre, por su apoyo y amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

- Al profesor Eduardo Castro por su influencia en mi formación profesional, así como guía y apoyo en el desarrollo de esta memoria.
- A la profesora Irma Pennacchiotti y su hija Antonienta Buzzi por la amistad, carisma y apoyo incondicional cuando lo necesité.
- A la profesora Lilian Abugoch por sus constantes aportes y excelente disponibilidad.
- A la profesora Lilia Masson por tener siempre su puerta abierta cuando lo requerí.
- A mis compañeros que me acompañaron en la carrera y que demostraron ser además mis amigos, apoyándome y estando conmigo en mis buenos y malos momentos.
- A todos los profesores que de una u otra manera me enseñaron y guiaron para llegar a mi meta de ser profesional.
- A Marta Argomedo, Graciela Cáceres, Manuel Fonseca, Eduardo Ibáñez, Juan Carlos Moreno y Carlos Zamora por su excelente disposición y colaboración, que en mucha medida hicieron posible que esta memoria se realizara como fue planeada.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
PORTADA.....	i
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS Y ECUACIONES.....	vii
RESUMEN.....	1
SUMMARY.....	2
CAPITULO I	
INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Composición química de la semilla de quínoa.....	3
1.2. Características físicas y químicas del aceite de quínoa.....	5
1.3. Desarrollo del modelo.....	8
CAPITULO II	
HIPOTESIS.....	10
CAPITULO III	
OBJETIVOS.....	10
3.1. Objetivos generales.....	10
3.2. Objetivos específicos.....	10
CAPITULO IV	
MATERIALES Y MÉTODOS.....	11
4.1. Lugar de trabajo.....	11
4.2. Materiales y equipos.....	11
4.2.1. Materia prima.....	11
4.2.2. Reactivos químicos.....	11

4.2.3. Material de vidrio.....	12
4.2.4. Equipos.....	13
4.2.5. Otros materiales.....	14
4.2.6. Preparación de muestras.....	14
CAPITULO V	
METODOS.....	17
5.1. Métodos físicos.....	17
5.1.1. Determinación del contenido de humedad.....	17
5.1.2. Determinación del contenido de materia grasa.....	17
5.1.3. Peso específico.....	17
5.1.4. Índice de refracción.....	18
5.2. Métodos químicos.....	18
5.2.1. Ácidos grasos libre.....	18
5.2.2. Índice de peróxido.....	18
5.2.3. Valor de anisidina.....	18
5.2.4. Índice de saponificación.....	19
5.2.5. índice de Yodo.....	19
5.2.6. Materia insaponificable.....	19
5.2.7. Índice de éster.....	19
5.2.8. Porcentaje de grasa neutra.....	20
5.2.9. Tiempo de Inducción.....	20
5.2.10. Cromatografía gas-líquido.....	20
CAPITULO VI	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
CAPITULO VII	
CONCLUSIONES.....	36
BIBLIOGRAFÍA.....	37

ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS

		Página
Tabla N° 1	Composición química de la semilla de quínoa.....	4
Tabla N° 2	Composición de ácidos grasos de materia grasa de quínoa.....	5
Tabla N° 3	Contenido de materia grasa de cereales.....	6
Tabla N° 4	Composición de ácidos grasos de materia grasa de otros cereales.....	7
Tabla N° 5	Características químicas aceite de quínoa.....	7
Tabla N° 6	Resumen caracterización semilla de quínoa.....	22
Tabla N° 7	Resumen caracterización física y química y parámetros de calidad del aceite quínoa.....	23
Tabla N° 8	Perfil de ácidos grasos por cromatografía gaseosa aceite de quínoa Lo Palmilla (% de ésteres metílicos).....	26
Tabla N° 9	Valores de acidez libre durante almacenamiento a distintas temperaturas.....	28
Tabla N° 10	Valores de índice de peróxido durante almacenamiento a distintas temperaturas.....	28
Tabla N° 11	Parámetros cinéticos calculados vida útil.....	32
Tabla N° 12	Predicción de Q_{10} para valores de índice de peróxido.....	34
Gráfico N° 1	De Pareto estandarizado para acidez libre Paredones sin pulir....	28
Gráfico N° 2	De Pareto estandarizado para índice de peróxido Paredones sin pulir.....	28
Gráfico N° 3	Superficie de respuesta estimada para acidez libre Paredones sin pulir.....	28
Gráfico N° 4	Superficie de respuesta estimada índice de peróxido Paredones sin pulir.....	28
Gráfico N° 5	Índice de peróxido medido a tres temperaturas diferentes durante 24 meses, paredones sin pulir.....	30
Gráfico N° 6	Cinética índice de peróxido almacenamiento a 20°C.....	31
Gráfico N° 7	Cinética índice de peróxido almacenamiento a 30°C.....	31
Gráfico N° 8	Cinética índice de peróxido almacenamiento a 40°C.....	32
Gráfico N° 9	Estado de iniciación bimolecular.....	33
Gráfico N° 10	Estado de propagación.....	34
Gráfico N° 11	Vida útil.....	35

ÍNDICE DE FIGURAS Y ECUACIONES

		Página
Figura N° 1	Reacción de esterificación entre las moléculas de glicerol y ácidos grasos.....	4
Figura N° 2	Diagrama de bloques de extracción de aceite de quínoa....	16
Ecuación N° 1	Regresión de acidez libre que se ajustó a los datos.....	29
Ecuación N° 2	Regresión de índice de peróxido que se ajustó a los datos	29
Ecuación N° 3	Arrhenius.....	33
Ecuación N° 4	Relación entre Q_{10} y la E_a	34

RESUMEN

En este estudio se evaluaron algunas propiedades físico-químicas de las semillas y aceite crudo de quínoa (*Chenopodium quínoa Willd*), cosechadas en las localidades de Lo Palmilla y Paredones, VI Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, Chile. Las semillas fueron lavadas hasta la total eliminación de saponina y secadas en horno a 80°C por tres horas, para luego transformarlas en harina con un diámetro medio de 240 μm , presentando la siguiente composición aproximada: humedad Lo Palmilla pulida (LPP) 11,64 \pm 0,04%, Lo Palmilla sin pulir (LPS) 11,30 \pm 0,07%, Paredones sin pulir (PSP) 12,17 \pm 0,08%; materia grasa LPP 6,72 \pm 0,15%, LPS 6,83 \pm 0,2%, PSP 6,10 \pm 0,3%. La fracción lipídica de la harina fue extraída con *n*-hexano, mediante percolación en un equipo soxhlet a reflujo por 4-6 h. Las características físico-químicas determinadas al aceite crudo fueron: acidez libre LPP 0,334, LPS 0,372, PSP 0,741 (% como ácido oleico); índice de peróxido LPP 0,1, LPS 0,1, PSP 0,2 (meq de O₂/kg); índice de refracción LPP 1,4726 \pm 0,0, LPS 1,4726 \pm 0,0, PSP 1,4726 \pm 0,0 a 40°C; grado de refracción LPP 70,6 \pm 0,0, LPS 70,6 \pm 0,0, PSP 70,6 \pm 0,0 a 40°C; peso específico LPP 0,9224, LPS 0,9224, PSP 0,9239 a 20/20°C; índice de saponificación LPP 181,5 \pm 1,2, LPS 183,1 \pm 0,9, PSP 191,6 \pm 5,3 (mg de KOH/g); materia insaponificable LPP 8,5 \pm 0,2, LPS 8,2 \pm 0,1, PSP 6,5 \pm 0,4 (%); índice de yodo LPP 149,3 \pm 2,5, LPS 151,7 \pm 1,6, PSP 140,5 \pm 2,4 (g I₂/100g); índice de éster LPP 181,2, LPS 182,7, PSP 190,86; porcentaje de grasa neutra LPP 99,8, LPS 99,8, PSP 99,6; valor de ρ -anisidina LPP 4,7 \pm 0,9, LPS 4,4 \pm 0,3, PSP 31,9 \pm 1,9 (densidad óptica/g aceite); tiempo de inducción LPP 4,8 \pm 0,1, LPS 5,3 \pm 0,6, PSP < 0,5 (h). La composición en ácidos grasos mostró como ácido mayoritario al linoleico C18:2 ω 6 (LPP 55,6 \pm 0,09 y LPS 56,1 \pm 0,09%). Se estudió la cinética de oxidación lipídica del aceite crudo almacenado a tres temperaturas (20, 30 y 40°C) por 6 meses, controlándose la acidez libre e índice de peróxido, obteniéndose E_a=16.798,3 Cal y un Q₁₀= 2,59 (20-30°C) para la etapa de iniciación bimolecular y una E_a=9.371,9 Cal y un Q₁₀= 1,70 (20-30°C) para la etapa de propagación.

Palabras Claves: Quínoa, cinética, lípidos, oxidación, vida útil.

SUMMARY

OIL EXTRACTION FROM QUINOA (*Chenopodium quinoa Willd*), ORIGINATED TO PALMILLA AND PAREDONES, AND IT'S PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES.

The study evaluated some physicochemical properties of quinoa seed and its crude oil, harvested in Lo Palmilla and Paredones located in the VI Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, Chile. Seeds were washed to eliminate all saponine and then dried in an oven at (80°C for 3 hours) at next, the seeds were crushed until a diameter of 240 μm , getting a composition of: moisture content Lo Palmilla polished (LPP) 11,64 \pm 0,04%, Lo Palmilla without polishing (LPS) 11,30 \pm 0,07%, Paredones without polishing (PSP) 12,17 \pm 0,08%; fat LPP 6,72 \pm 0,15%, LPS 6,83 \pm 0,20%, PSP 6,10 \pm 0,30%. The flour lipidic fraction was extracted with *n*-hexane, by the procedure of percolation in a Soxhlet equipment to ebb tide by 4-6 h. The following physicochemical characteristics of the crude oil were determined: free acidity LPP 0,334, LPS 0,372, PSP 0,741 (% as oleic acid); peroxide value LPP 0,1, LPS 0,1, PSP 0,2 (meq de O₂/kg); refractive index LPP 1,4726 \pm 0,0, LPS 1,4726 \pm 0,0, PSP 1,4726 \pm 0,0 a 40°C; refraction grade LPP 70,6 \pm 0,0, LPS 70,6 \pm 0,0, PSP 70,6 \pm 0,0 a 40°C; specific gravity LPP 0,9224, LPS 0,9224, PSP 0,9239 a 20/20°C; saponification value LPP 181,5 \pm 1,2, LPS 183,1 \pm 0,9, PSP 191,6 \pm 5,3 (mg de KOH/g); insaponifiable matter LPP 8,5 \pm 0,2, LPS 8,2 \pm 0,1, PSP 6,5 \pm 0,4 (%); iodine index LPP 149,3 \pm 2,5, LPS 151,7 \pm 1,6, PSP 140,5 \pm 2,4 (g I₂/100g); ester value LPP 181,2, LPS 182,7, PSP 190,9; percentage of neutral fat LPP 99,8, LPS 99,8, PSP 99,6; ρ -anisidine value LPP 4,7 \pm 0,9, LPS 4,4 \pm 0,3, PSP 31,9 \pm 1,9 (optical density/g oil); induction time LPP 4,8 \pm 0,1, LPS 5,3 \pm 0,6, PSP < 0,5 (hrs). Linoleic acid was the main fatty acid C18:2 ω 6 (LPP 55,55 \pm 0,09 y LPS 56,13 \pm 0,09%). The kinetics of lipid oxidation of the crude oil was stored at different temperature (20-30-40°C) by six months, controlling the free acidity and peroxide value, obtaining itself E_a=16.798,3 Cal and Q₁₀= 2,59 (20-30°C) for the stage of bimolecular initiation, and E_a=9.731,9 Cal y un Q₁₀= 1,70 (20-30°C) for the propagation stage.

Key Words: Quinoa, kinetics, lipids, oxidation, shelf life.

INTRODUCCIÓN

La quínoa (*Chenopodium quínoa Willd*) es un pseudo cereal nativo de los Andes con alto valor alimenticio, tolerancia a la sequía y a la helada, y capacidad de crecer en suelos pobres a grandes alturas (Solíz - Guerrero et al., 2002).

Las zonas donde se mantiene el cultivo de la quínoa en Chile son el altiplano nortino de la I Región, y el Centro Sur, entre San Fernando y Concepción. El 90% de la producción se exporta a Estados Unidos, y el resto, se vende en negocios naturistas nacionales y supermercados (Albarrán, 1993).

El principal componente de los granos de quínoa es el almidón, que constituye el 60% del peso fresco del grano con sólo el 11% de amilosa (Koziol, 1992). Sus gránulos pueden encontrarse aislados o en grupos más o menos compactos. Esta estructura contrasta con la de los cereales, donde los gránulos de almidón se encuentran aislados, son mucho más grandes y con un contenido de amilosa que va desde el 17% (arroz) al 28% (trigo). La estructura de la amilopectina del almidón de la quínoa es similar a la de los cereales, pero su elevado contenido hace que la pasta de quínoa sea más viscosa que la del trigo. (Herencia y Urbano, 1999).

El contenido de proteínas, próximo al 15%, es mayor que el del arroz y maíz y similar al del trigo duro. Están formadas por albúminas y globulinas, principalmente, y el bajo contenido en prolaminas y glutelinas hace que se afirme que la quínoa no tiene gluten. La carencia de gluten puede ser un factor restrictivo para el empleo de la harina de quínoa en panificación, pero es de gran utilidad para su utilización en la dieta de personas sensibles a las que la presencia de gluten ocasiona afecciones de colon e importantes lesiones intestinales. Las proteínas de la quínoa presentan una proporción de aminoácidos más equilibrada que la de los cereales especialmente en lisina, histidina y metionina, lo que le proporciona un valor especial en las dietas vegetarianas (Herencia y Urbano, 1999).

La reserva de carbohidratos se encuentra principalmente en el perisperma, mientras que las proteínas, minerales y reservas de lípidos están localizados, en su mayor parte, en el endosperma y en el embrión. Las células del perisperma están llenas de gránulos de almidón (Prego et al., 1998). En la Tabla N°1 se presenta la composición de la semilla de quínoa.

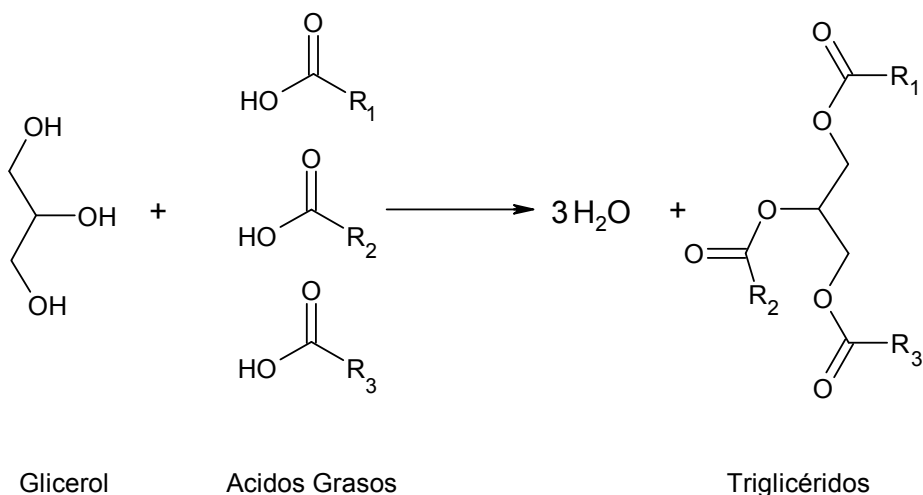
Tabla N° 1: Composición química de la semilla de quínoa

N° Muestras	g/100 g parte comestible							mg/100 g parte comestible								
	Calorias	Humedad	Proteínas (N x 5,7)	Lipidos	E.N.N. (por dif.)	Fibra Cruda	Cenizas	Calcio	Fosforo	Hierro	Sodio	Potasio	Tiamina	Riboflavina	Niacina	Ac. Ascórbico Total
12	331	9,8	13,0	7,4	64,1	2,7	3,0	94	140	16,8	-	-	0,30	0,59	1,4	1,3

Fuente: Tabla de Composición Química de los Alimentos Chilenos (1992)

Las grasas y aceites son compuestos de origen animal y vegetal que constan principalmente de ésteres del propanotriol, glicerol o glicerina, y ácidos grasos. Se designan como ésteres triglicéridos (Mehlenbacher, 1970). En la Figura N°1 se describe la reacción de esterificación entre las moléculas de glicerol y ácidos grasos.

Figura N° 1: Reacción de esterificación entre las moléculas de glicerol y ácidos grasos.



Las grasas naturales se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos, poseer un carácter oleaginoso, tener pesos específicos menores que el del agua, y ser fácilmente saponificables con álcalis (Mehlenbacher, 1970).

Los triglicéridos que constituyen la fracción mayor de todas las grasas y aceites naturales se clasifican en simples o mixtos, dependiendo de su composición. Un triglicérido simple es aquel que tiene idénticos los tres radicales de ácido graso. Los triglicéridos que no tienen iguales los radicales de ácido graso se denominan triglicéridos mixtos (Mehlenbacher, 1970).

Las grasas son uno de los grupos de compuestos que están distribuidos en la mayor parte de la vida natural. Constituyen uno de los tres compuestos (grasa, proteínas y carbohidratos), que están íntimamente ligados a los procesos vitales, principalmente a toda materia animal y vegetal. La más importante aplicación de las grasas es la alimentación. Una cantidad considerable de grasa comestible se consume en su forma original, como en carnes, nueces, cereales, productos lácteos y de aves de corral, aunque también se consumen mucho en forma de mantequilla, margarina, grasas de freír, aceites comestibles y de cocina (Mehlenbacher, 1970).

La mayor parte de los aceite vegetales importantes del comercio, se extraen de las semillas por diversos métodos de prensado o de extracción (Mehlenbacher, 1970).

En la composición de los lípidos de quínoa (que se presenta en la Tabla N°2) dominan los ácidos grasos insaturados, destacando su alto contenido de ácido linoleico (50,5%) y oleico (22,8%), y moderado de linolénico (7,8%) (Masson y Mella, 1985).

Tabla N° 2: Composición en ácidos grasos de materia grasa de quínoa
(% de ésteres metílicos)

Ácidos Grasos		%
C12:0	Ac. Laúrico	-
C14:0	Ac. Mirístico	2,4
C16:0	Ac. Palmitito	11,1
C18:0	Ac. Esteárico	1,1
C20:0	Ac. Eicosanoico	-
C22:0	Ac. Docosanoico	0,3
Total Saturados		14,9

C14:1	Ac. Miristoleico	1,0
C16:1	Ac. Palmitoleico	1,2
C18:1	Ac. Oleico	22,8
C20:1	Ac. Eicosaenoico	-
C22:1	Ac. Erúcido	-
Total Monoinsaturados		25,0
C18:2 n-6	Ac. Linoleico	50,5
C18:3 n-9	Ac. Linolénico	7,8
Total Poliinsaturados		58,3
Relación Saturados : Monoinsaturados : Poliinsaturados		1 : 1,5 : 3,9
Índice de Poliinsaturación		3,9
Fuente: Masson y Mella, 1985.		

El grano contiene, asimismo, ácidos grasos esenciales para la dieta humana (contenido medio entre 5,3 y 6,3% del peso fresco). El rendimiento del aceite extraído de quínoa (80-400 kg/ha) puede superar fácilmente al del maíz (20-50 kg/ha), ya que se han obtenido cultivares con alto contenido graso (9,5%) y con mejor calidad de aceite que en los cereales. Por ello, se vislumbra también como un potencial cultivo oleaginoso (Koziol, 1992).

En las Tabla N°3 y N°4 se observan las diferencias entre distintos cereales en cuanto a su contenido de materia grasa y composición de ácidos grasos, respectivamente.

Tabla N° 3: Contenido de materia grasa de cereales (*g/100 g parte comestible*)

Lípidos (%)	0,8	5,2	2,0	0,1	4,5	6,0	7,4	5,9	0,05	2,0
Cereales	Arroz	Avena	Cebada	Chufño	Maiz Normal	Maiz Opaco	Quínoa	Sorgo	Tapioca	Trigo

Fuente: Tabla de Composición Química de los Alimentos Chilenos (1992)

Tabla N° 4: Composición en ácidos grasos de materias grasas de otros cereales.

(% de ésteres metílicos)

Ácidos Grasos		Germen de Arroz <i>Oriza sativa</i>	Germen de Trigo <i>Triticum aestivum L.</i>	Germen de Maíz <i>Zea mais</i>
C12:0	Ac. Láurico	-	-	-
C14:0	Ac. Mirístico	0,7	-	-
C16:0	Ac. Palmítico	17,8	16,0	10,7
C18:0	Ac. Esteárico	1,8	0,9	2,8
C20:0	Ac. Eicosanoico	0,7	-	-
C22:0	Ac. Docosanoico	-	-	0,1
Total Saturados		21,0	16,9	13,6
C14:1	Ac. Miristoleico	-	-	-
C16:1	Ac. Palmitoleico	-	-	-
C18:1	Ac. Oleico	40,0	23,2	26,1
C20:1	Ac. Eicosaenoico	0,5	1,3	-
C22:1	Ac. Erúcido	-	-	-
Total Monoinsaturados		40,5	24,5	26,1
C18:2 n-6	Ac. Linoleico	37,2	53,0	57,7
C18:3 n-9	Ac. Linolénico	1,2	5,6	2,2
Total Poliinsaturados		38,4	58,6	59,9
Relación Saturados: Monoinsaturados: Poliinsaturados		1 : 1,9 : 1,8	1 : 1,4 : 3,5	1 : 1,9 : 4,4
Índice de Poliinsaturación		1,8	3,5	4,4
Fuente: Masson y Mella, 1985.				

En la Tabla N°5 se observan algunas características químicas del aceite de quínoa.

Tabla N° 5: Características químicas del aceite de quínoa.

Componentes	Contenido
Acidez libre (% Ácido oleico)	0,50 ± 0,20
Índice de yodo (g I ₂ /100 g aceite)	54,0 ± 0,2
Índice de peróxido (meqO ₂ /kg aceite)	2,44 ± 0,50
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	192,0 ± 0,1

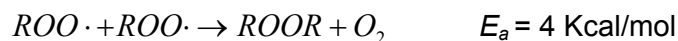
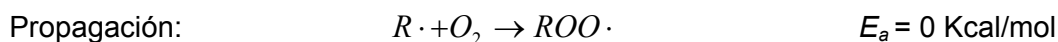
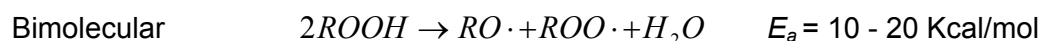
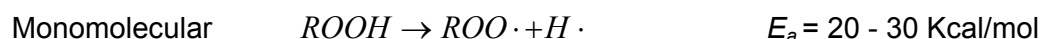
Fuente: Ogungbenle, 2003.

La oxidación de las vitaminas liposoluble provoca cierta pérdida de su valor nutritivo. El retinol, los carotenoides y tocoferoles se destruyen contribuyendo a los cambios de color y aroma del aceite. La oxidación preferente de tocoferoles protegen al aceite de la oxidación. El ácido linoleico se destruye fácilmente, con lo que la relación ácidos grasos saturados/insaturados cambia. (Fellows, 1994).

Desarrollo del Modelo

Las siguientes ecuaciones explican el mecanismo de reacción de oxidación lipídica (Labuza, 2005):

Iniciación:



De acuerdo a los mecanismo de reacción, la velocidad de oxidación de lípidos global podría ser alta cuando grandes cantidades de radicales libres se encuentran en etapa de propagación. En los estados tempranos, las reacciones de iniciación y propagación son las dominantes, mientras que en los estados posteriores, debido al incremento de la concentración de radicales libres, las reacciones de terminación comienzan a tener importancia. En los estados finales, la probabilidad de ocurrencia de las reacciones de iniciación y propagación es baja debido a la disminución de la concentración de los sustratos (ácidos grasos) (Özilgen y Özilgen, 1990).

Es conocido el hecho de que la oxidación lipídica es un proceso que podría ser analizado en tres etapas: iniciación, propagación y terminación, en el cual al inicio del mismo, las reacciones de iniciación y propagación de radicales libre son las dominantes, siendo las velocidades de formación mayores que las de descomposición, a medida que el proceso avanza, el incremento en las concentraciones de radicales libres determina que la probabilidad de ocurrencia de las reacciones de terminación sea mayor, por lo cual en este caso, las velocidades de descomposición se vuelven preponderantes (Özilgen y Özilgen, 1990).

CAPITULO II

HIPOTESIS

El aceite extraído de dos ecotipos diferentes de semilla de quínoa cultivados en la región sexta presentan diferencias en cuanto a sus parámetros físicos y químicos, así como también existen diferencias entre un grano pulido de otro sin pulir. Además, la influencia de distintos rangos de temperatura de almacenamiento afectará la estabilidad de este aceite en el tiempo.

CAPITULO III

OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Obtener aceite de quínoa mediante un proceso de extracción por percolación, caracterización del aceite obtenido mediante realización de análisis físicos y químicos, y determinación de la vida útil del aceite obtenido.

3.2. Objetivos específicos

1. Determinar el tipo de tratamiento previo óptimo de semilla de quínoa.
2. Extraer aceite de quínoa.
3. Caracterizar el aceite obtenido mediante análisis físicos y químicos.
4. Determinar la vida útil del aceite obtenido por medio de metodologías de almacenamiento acelerado a diferentes temperaturas.

CAPITULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Lugar de Trabajo

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Procesos de Alimentos y Laboratorio de Análisis de Alimentos y Materias Grasa del Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

4.2. Materiales y equipos

4.2.1. Materia Prima

Se utilizaron tres partidas de 10 kilos de quínoa (*Chenopodium quínoa Willd*) orgánica, cosechadas en la temporada 2003 y envasadas en sacos de 20 kilos en papel doble kraft, procedente de Lo Palmilla pulida (1) y sin pulir (2), y Paredones sin pulir (3), ambas localidades de la Región Sexta.

4.2.2. Reactivos químicos

- p-anisidina.
- Ácido Acético Glacial p.a., Merck.
- Ácido Clorhídrico p.a.
- Ácido Sulfúrico p.a., Merck.
- Alcohol Etílico p.a. y técnico.
- Almidón como indicador.
- Cloroformo p.a.
- Cloruro de Sodio.
- Éter de Petróleo p.a., Merck.
- Fenolftaleína como indicador.
- Hexano p.a. y técnico (96%).
- Hidróxido de Potasio p.a.

- Hidróxido de Sodio p.a.
- Metanol p.a.
- Metilato de Sodio.
- Reactivo de Wijs., Merck.
- Tiosulfato de Sodio 0,1 N (Tritrisol, Merck)
- Yoduro de Potasio p.a.

4.2.3. Material de vidrio

- Balones fondo plano 250 ml, 24/40, Duran, Germany.
- Balones fondo redondo 500 ml, 24/40, Duran, Germany.
- Botellas color ámbar de 10, 20, 80 y 125 mL.
- Bureta 50 mL, Precis – Classe, Wester Germany.
- Embudos de decantación 500 ml, 24/40, Pyrex, Germany,
- Extractor soxhlet 29/32 - 45 y 29/32 - 60/46, Supra, Pyrex, Germany.
- Lana de vidrio, Merck.
- Matraces aforados 25, 100, 500, 1000 mL. Pyrex, Germany,
- Matraz erlenmeyer 250 mL, Duran, Germany.
- Microbureta 10 mL., Schott & Gen. Mainz.
- Picnómetro 10 mL, 20°C, Supra.
- Pipetas graduadas 1, 5 y 10 mL, Brand, Germany.
- Pipetas pasteur.
- Pipetas volumétricas 1 y 5 mL., Pyrex, U.S.A.
- Probetas 50 y 100 ml, Pyrex, Germany.
- Refrigerantes 45 y 60/46, Pyrex, Germany.
- Tapones 24/40 y 29/32, Pyrex, Germany.
- Termómetros (-10 – 155°C), Silber Brand, Germany.
- Varilla de vidrio.
- Vasos precipitados, Duran, Germany.

4.2.4. Equipos

- Agitador multifuncional ERWEKA modelo AR 400, Germany.
- Balanza analítica manual modelo Mettler H33AR.
- Balanza analítica modelo 125 A, Oerlikon AG, Precisa, Zurich, Suiza.
- Balanza analítica JK-180, Chyo Balance Corp, Japan.
- Balanza granataria modelo 1620D, Oerlikon AG, Precisa, Zurich, Suiza.
- Baño termorregulado Haake, modelo FE, Saddle Brook, Karlsruhe, Germany.
- Baño termorregulado Heidolph WB 2000, Germany.
- Campana de extracción.
- Cromatógrafo de gases HP 5890, Integrador HP 3395, Hewlett Packard Corp., U.S.A.
- Espectrofotómetro UNICAM UV/Vis Spectrometer UV 3.
- Estufa modelo KB 600, W.C. Heraeus GMBH Hanau, Germany.
- Estufa modelo TU60/60, W.C. Heraeus GMBH Hanau, Germany.
- Estufa modelo UT 6200, W.C. Heraeus GMBH Hanau, Germany.
- Molino de cuchillas Ritter Gold modelo K65, Germany.
- Plato calefactor IKA - COMBITHERM, HCH Staufen, Breisgau.
- Refractómetro con lámpara de Sodio Carl Zeiss, Germany.
- Rancimat 679, Metrohm, Herisau, Switzerland.
- Rotavapor Heidolph VV 2000, Germany.

4.2.5. Otros Materiales

- Agitador magnético 30x6 mm, Bibby Sterilin Ltd., England.
- Argollas de acero.
- Cápsulas metálicas.
- Nuez de acero.
- Papel filtro.
- Rejillas de secado de acero galvanizado 44 x 25 cm.
- Soporte universal.
- Tamices ASTM, Arthur Thomas Company, Philadelphia, P.A., U.S.A.

4.2.6. Preparación de Muestras

Con el fin de preparar las muestras de aceite para los análisis correspondientes, se prepararon las semillas de forma uniforme sometándose a los siguientes procesos (Figura N° 2):

Recepción de granos: Se recibió semilla de quínoa orgánica (*Chenopodium quínoa Willd*) en sacos de papel doble kraft de 20 kilos, de las cuales se separaron diez kilos pulida y diez kilos sin pulir proveniente de Lo Palmilla, y diez kilos sin pulir de Paredones, ambas localidades de la región sexta del Libertador Bernardo O'Higgins, Chile. Las semillas fueron almacenadas a temperatura ambiente.

Limpieza de granos: Se limpiaron los granos manualmente de material extraño, tales como otros tipos de semillas, piedrecillas y palos pequeños.

Lavado de granos: La semilla fue sometida a un exhaustivo lavado con el objeto de eliminar la presencia de saponina, componente que proporciona un sabor amargo al aceite. Se procedió a un remojo en agua fría por 10 minutos y luego se cambió el agua y se dejó escurrir. Mediante fricción con las manos se fomentó la formación de espuma y con ello la eliminación de la

saponina presente en la semilla, esto se realizó varias veces hasta la eliminación completa de la espuma por lavados sucesivos.

Secado de granos: Los granos se colocaron en una bandeja de malla de acero galvanizado y se llevó a un horno a 80°C por tres horas, donde alcanzó aproximadamente un 8 – 9 % de humedad.

Molienda: Los granos se molieron en un molino de cuchillas, la harina obtenida fue tamizada llegando a un diámetro de partícula de 240 μm .

Extracción con *n*-hexano: Se extrajo en un equipo soxhlet el aceite de quínoa, utilizando *n*-hexano técnico como solvente, por un período de extracción de 6 horas.

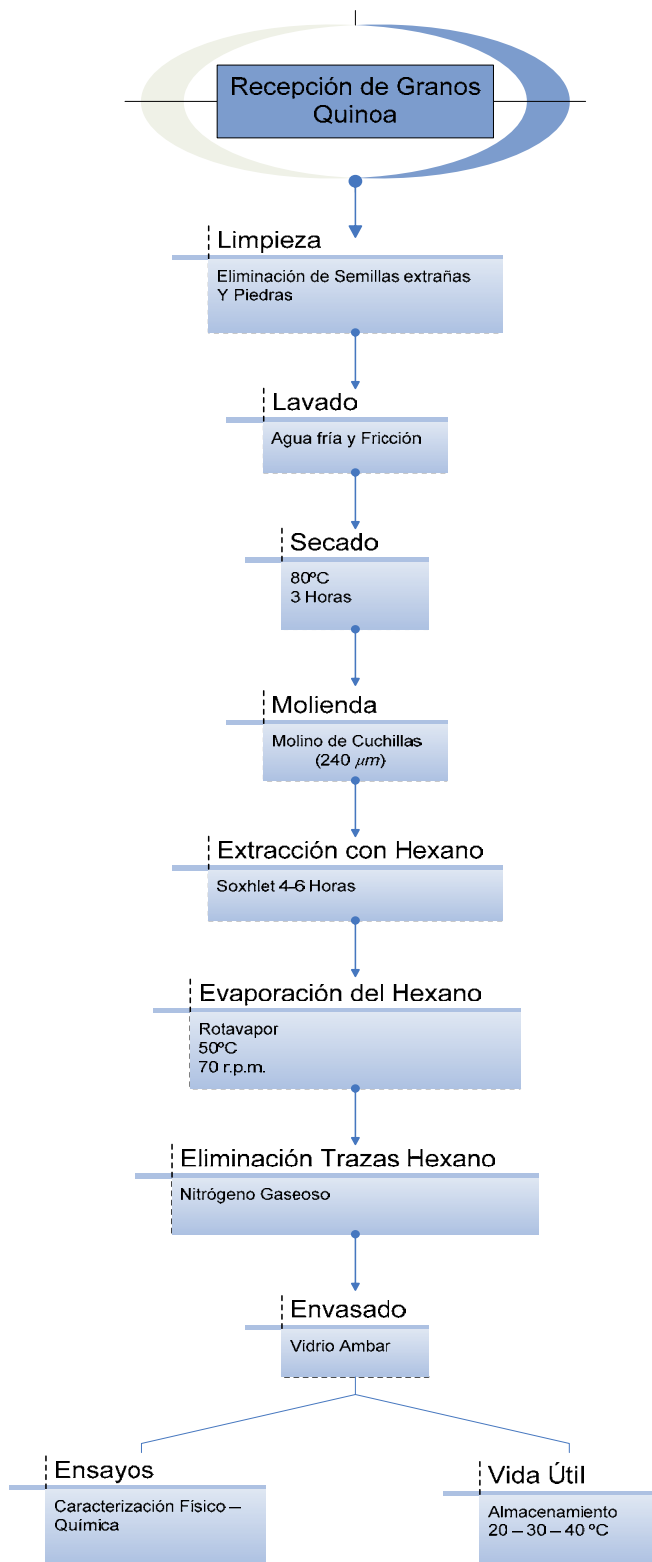
Evaporación del solvente: La mezcla de aceite con *n*-hexano se separó en un rotavapor a 50°C y a 70 r.p.m.

Eliminación de trazas de solvente: Las trazas de *n*-hexano fueron eliminadas del aceite con corriente de nitrógeno.

Envasado: Tanto para los ensayos físicos y químicos, y de vida útil el aceite extraído se envasó en botellas de vidrio color ámbar con tapa.

Almacenamiento: Las botellas para vida útil se almacenaron a tres temperaturas diferentes (20 – 30 – 40) °C, hasta su utilización en los diferentes tiempos determinados para este ensayo. Las botellas para análisis físicos y químicos se almacenaron a temperatura ambiente en ausencia de luz por un periodo que no sobrepasó una semana.

Figura N° 2: Diagrama de bloques de extracción de aceite de quínoa.



CAPITULO V

MÉTODOS

Para casi la totalidad de los análisis efectuados al aceite se utilizaron los métodos oficiales descritos por la A.O.C.S. "Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society", 4° edn. Champaign, 1993.

Los siguientes análisis químicos y físicos se realizaron al aceite obtenido:

5.3. Métodos físicos

5.3.1. Determinación del contenido de humedad.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Ab 2-49 (1993) se determinó el contenido de humedad presente. Se procedió a realizar el secado de las semillas molidas en estufa a 105°C, hasta que la muestra presentó peso constante.

5.3.2. Determinación del contenido de materia grasa total.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Ab 3-49 (1993) se realizó mediante método de soxhlet, en el que se determinó la cantidad de materia grasa por extracción con éter de petróleo, evaporación de éste y la determinación gravimétrica del aceite extraído.

5.3.3. Peso específico.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Cc 10 a-25 (1993) se determinó la razón entre el peso de una unidad de volumen de muestra a 20°C y el peso de una unidad de volumen de agua a 20°C, utilizando un picnómetro de 10 ml de volumen calibrado a 20°C.

5.3.4. Índice de refracción.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S Cc 7-25 (1993) se determinó el índice de refracción, el cual es la razón entre la velocidad de un rayo de luz en el vacío y la velocidad de la luz en la sustancia. El índice de refracción de una sustancia varía con la temperatura y la longitud de onda del rayo de luz refractado, generalmente está referido a la longitud de onda correspondiente a la línea D 589,3 de la luz de sodio a 40°C.

5.4. Métodos químicos

5.4.1. Ácidos grasos libres.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S Ca 5a-40 (1993) se determinó los ácidos grasos libres en la muestra, expresado como ácido oleico.

5.4.2. Índice de peróxido.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S Cd 8-53 (1993) se determinaron todas las sustancias en términos de meq de peróxido por 1.000 g de materia grasa que oxidan el yoduro de potasio (KI) bajo las condiciones de operación. Estas sustancias se asumen como peróxido u otros productos similares de la oxidación de las grasas.

5.4.3. Valor de anisidina.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S Cd 18-90 (1993) se determinó la cantidad de aldehídos insaturados presentes en el aceite mediante la medición de la absorbancia a 350 nm de la reacción de los componentes aldehídicos y la *p*-anisidina, en una solución de *n*-hexano.

El valor de anisidina es definido por convención como 100 veces la medición de la densidad óptica a 350 nm, en una cubeta de 1 cm, de una solución que contiene 1,0 g de aceite en 100 ml de una mezcla de solvente y reactivo.

Para realizar este ensayo se utilizó un espectrofotómetro UNICAM UV / VISIBLE, conectado a un computador con el software Visión 2.11.

5.4.4. Índice de saponificación.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Cd 3-25 (1993) se determinó la cantidad de álcali necesario para saponificar una cantidad definida de materia grasa. Este índice se expresa como los mg de hidróxido de potasio (KOH) necesario para saponificar 1 g de muestra.

5.4.5. Índice de yodo.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Cd 1-25 (1993) se determinó la insaturación del aceite y constituye los gramos de halógeno, expresados en términos de yodo, que pueden fijar de acuerdo a ciertas especificaciones 100 g de muestra.

5.4.6. Materia insaponificable.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S Ca 6b-53 (1993) se determinó todas las sustancias que se encuentran disueltas en grasas y aceites y que no pueden ser saponificadas por tratamientos cáusticos usuales, pero son solubles en solventes orgánicos. Dentro de este grupo de compuestos están los alcoholes alifáticos superiores, esteroides, pigmentos e hidrocarburos. Se expresa en 100 g de materia grasa.

5.4.7. Índice de éster.

De acuerdo al método descrito por Schmidt Hebbel (1981), este valor se expresa como la diferencia entre los índice de saponificación e índice de acidez.

El índice de éster entrega una medida de la cantidad de grasa neutra presente en el aceite y corresponde a los mg de KOH necesarios para saponificar sólo la grasa neutra.

5.4.8. Porcentaje de grasa neutra.

De acuerdo al método descrito por Schmidt Hebbel (1981) se determinó multiplicando por 100 el cociente entre el índice de éster e índice de saponificación.

5.4.9. Tiempo de inducción.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Cd 12b-92 (1993) se determinó en el aceite extraído de ambas semillas, el tiempo en horas correspondiente al punto de inflexión de la curva, llamado tiempo de inducción.

Se utilizó el equipo Rancimat Metrhom, con detector 679. Las condiciones de operación fueron: flujo de aire 20 L/h y una temperatura de 110°C durante el tiempo de ensayo.

5.4.10. Cromatografía gas-líquido.

De acuerdo al método oficial A.O.C.S. Ce 1-62 (1993). Este método es aplicable a ésteres metílicos de ácidos grasos que contienen 8 a 24 átomos de carbono, en muestras de grasas animales, aceites vegetales y en general a cualquier mezcla de ácidos grasos después de su conversión a ésteres metílicos. Para la determinación del perfil de ácidos grasos de la muestra de aceite, estos se derivatizaron mediante la aplicación de un proceso de metilación alcalina y posteriormente una metilación ácida de acuerdo a UNE 55-037-737311. La metilación alcalina consiste en la utilización de metilato de sodio y la metilación ácida en la utilización de ácido sulfúrico en metanol. Luego se extrajeron los ésteres metílicos de ácidos grasos con hexano p.a. y se inyectó al cromatógrafo de gases. También se

inyectaron los patrones de ésteres metílicos de ácidos grasos (Sigma) los cuales se utilizaron para identificar los ácidos grasos de las muestras por comparación de sus tiempos de retención.

Para realizar la cromatografía gaseosa se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5860 serie 2, con detector de ionización de llama, usando H₂ como gas portador, unido a un integrador Hewlett-Packard 3395. La columna capilar utilizada fue de sílica fundida BPX-70 de 50 mm de largo y 0,25 mm de diámetro interno, con espesor de película de 0,2 µm. La temperatura del horno fue programada entre 160°C a 230°C, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. las temperaturas del inyector y del detector se fijaron a 240°C.

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla N°6 se presentan los valores obtenidos en la caracterización de la semilla de quínoa.

Tabla N° 6: Resumen caracterización semilla de quínoa.

Análisis	Lo Palmilla Pulida	Lo Palmilla Sin Pulir	Paredones Sin Pulir
Contenido de Humedad (%) (b.s.)	11,64 ± 0,04	11,30 ± 0,07	12,17 ± 0,08
Contenido de Materia Grasa (%) (b.s.)	6,72 ± 0,15	6,83 ± 0,20	6,10 ± 0,30

El contenido de humedad del grano al momento de la cosecha se encuentra entre 15 y 20%, dependiendo del estado de maduración de las plantas y de la humedad ambiental al momento de la cosecha. Si el grano es almacenado con estos contenidos de humedad, inmediatamente se produce un calentamiento, lo que acelera una serie de reacciones bioquímicas, como fermentaciones y oxidaciones del grano, lo que afecta a la calidad del mismo, por lo que se recomienda una humedad no mayor al 12%, GTZ et al., (2000). De acuerdo a esto el grano está de acuerdo a las especificaciones que debe tener un grano de quínoa para ser almacenado.

El contenido de materia grasa depende del material genético, el estado de madurez, la fertilidad del suelo y de los factores climáticos, sin embargo Ogungbenle, (2003) y GTZ et al., (2000), concuerdan en un valor de 6,3% de materia grasa en base seca, siendo éste un valor mayor para Paredones, pero menor para ambas semillas de Lo Palmilla. Según Bascur, (1959), la quínoa tiene un 7,4 % de materia grasa, siendo un valor bastante mayor a los encontrados en los ecotipos utilizados en este estudio. Koziol, (1993), compara diferentes bibliografías (De Bruin, 1964; Cardozo y Tapia (1979); Romero, (1981) y Koziol (1990)), encontrando un rango de porcentaje de materia grasa entre 1,8 a 9,5, promediando un 5,8%. De acuerdo a la tabla N° 3, el porcentaje de lípidos que se encuentra en otros tipos de cereales, es significativamente inferior al que presenta la quínoa, situándolo a éste como el pseudo cereal con mayor contenido de materia grasa.

En la Tabla N°7 se pueden observar el resumen de los valores medidos para la caracterización física y química, y parámetros de calidad de los diferentes aceites de quínoa obtenidos para cada semilla y proceso.

Tabla N° 7: Resumen caracterización física y química, y parámetros de calidad del aceite quínoa.

Análisis	Lo Palmilla Pulida	Lo Palmilla Sin Pulir	Paredones Sin Pulir
Índice de Refracción a 40°C	1,4726 ± 0,0	1,4726 ± 0,0	1,4726 ± 0,0
Grado de Refracción a 40°C	70,6 ± 0,0	70,6 ± 0,0	70,6 ± 0,0
Peso Específico 20/20°C	0,9224	0,9224	0,9239
Índice de Yodo (g I ₂ /100 g aceite)	149,3 ± 2,5	151,7 ± 1,6	140,5 ± 2,4
Índice de Saponificación (mg KOH/g aceite)	181,5 ± 1,2	183,1 ± 0,9	191,6 ± 5,3
Índice de Éster	181,17	182,7	190,9
Porcentaje de Grasa Neutra	99,8%	99,8%	99,6%
Materia Insaponificable (%)	8,5 ± 0,2	8,2 ± 0,1	6,5 ± 0,4
Ácidos Grasos Libres (% ácido oleíco)	0,344	0,382	0,741
Índice de Peróxido (meqO ₂ /kg aceite)	0,1	0,1	0,2
Valor de Anisidina (densidad óptica/g aceite)	4,7 ± 0,9	4,4 ± 0,3	31,9 ± 1,9
Tiempo de Inducción (Hora)	4,8 ± 0,1	5,3 ± 0,6	< 0,5

En la tabla N° 7 se puede observar que el índice de refracción en todas las muestras de aceite se obtuvo un valor similar de 1,4726. Koziol, (1993), indicó un valor de 1,464 que concuerda con una composición de ácidos grasos de cadena mediana. Este análisis está relacionado directamente conforme aumenta la longitud de las cadenas del ácido graso y con el número de dobles enlaces, característica que se confirma en el análisis del perfil de ácidos grasos, en el cual se encontró una presencia predominante de ácidos grasos de cadena mediana (C18).

Para el peso específico el cual varía con el peso molecular y la no saturación, se obtuvo un valor de 0,9224 para el aceite de Lo Palmilla y 0,9239 para Paredones. Koziol, (1993) informó un peso específico de 0,891, pero no informa la temperatura a la cual se realizó dicha medición, pero se sabe que al aumentar la temperatura de medición disminuye el peso específico observado.

El alto valor obtenido en el índice de yodo está de acuerdo al perfil de ácidos grasos obtenido, ya que en este análisis predominan los ácidos linoleico, linolénico y oleico. Esto también determina que este aceite pueda ser clasificado como un aceite poliinsaturado. En oposición con Ogungbenle, (2003), quien reportó valores de 54,0 g I₂/100 g aceite, lo que no concuerda con los valores obtenidos en el presente estudio y con el valor de 129 g I₂/100 g aceite reportado por Koziol, (1993).

Los valores de índice de saponificación obtenidos para los tres aceites están dentro del rango de un aceite de ácidos grasos de cadena media y de acuerdo a lo obtenido por el análisis de cromatografía gaseosa, este aceite tiene una alta presencia de ácidos linoleico, linolénico y oleico. Los resultados obtenidos para los aceites de los tres ecotipos estudiados concuerdan con los valores informados por Ogungbenle, (2003) y Koziol, (1993), con valores de 192,0 y 190,0 (mg KOH/g aceite) respectivamente.

Según los valores obtenidos para el índice de éster se puede observar que es muy similar al valor obtenido para el índice de saponificación lo que indica que existe sólo una pequeña cantidad de grasa que se encuentra como ácidos grasos libres, característica que se ratifica con el bajo valor de acidez que presentó el aceite, dando a su vez cuenta de un bajo deterioro desde el punto de vista hidrolítico. Este índice se ratifica además con el porcentaje de grasa neutra que se observó en todos los aceites obtenidos, los cuales fueron sobre 99,6%.

La materia insaponificable presentó un valor en Lo Palmilla entre (8,15 – 8,48%) y para Paredones (6,50%). Según Mehlenbacher, (1960), la experiencia de diversos investigadores y las aplicaciones industriales han demostrado que un método es, por cualquier razón, superior a otro en su empleo con ciertas grasas, por lo que la diferencia observada por Koziol, (1993), quien reportó un 5,2% de materia insaponificable puede deberse a una diferencia de método.

El índice de peróxido de todos los aceites crudos obtenidos están bajo el límite máximo permitido por el Reglamento Sanitario de los Alimentos (2000), si estos son comparados con el único aceite crudo al cual se hace referencia en la legislación chilena, como es, el aceite de oliva, el cual permite un índice de peróxido máximo de 2,5 meq O₂/kg aceite, a la fecha de elaboración. Ogungbenle (2003), reportó valores de 2,44 (meq O₂/kg aceite). Estos valores tienen una relación directa con el valor de anisidina determinado, ya que representan el estado de deterioro oxidativo secundario de los aceites. Para el aceite de Lo Palmilla este valor de anisidina está considerado dentro de lo aceptable, sin embargo, en el caso de Paredones muestra un estado oxidativo avanzado, dado que este análisis fue realizado después de un prolongado tiempo de almacenamiento.

Los valores obtenidos para la determinación de ácidos grasos libres expresados en porcentaje de ácido oleico están bajos si se sigue el mismo razonamiento aplicado al índice de peróxido, al compararlo con otro aceite crudo, como lo es el aceite de oliva, al cual se le permite por el Reglamento Sanitario de los Alimentos (2000), un valor de 1,5%, expresado como ácido oleico, lo que indica que estos aceites presentan un deterioro hidrolítico no muy alto. Así como también Ogungbenle, (2003), quien al caracterizar su aceite de quínoa presentó valores de 0,5% de ácidos grasos libres expresado en ácido oleico.

La prueba de estabilidad oxidativa, mostró un mayor valor para el aceite proveniente de las semillas sin pulir que las pulidas de Lo Palmilla, lo que demuestra una mayor estabilidad frente a condiciones más extremas de temperatura en presencia de un flujo constante de oxígeno, no así con respecto a la semilla sin pulir de Paredones, la cual a diferencia de las anteriores fue sometida a este análisis después de un prolongado tiempo de almacenamiento, lo que se ve reflejado en el bajo valor obtenido. Sin embargo, el aceite de quínoa por tener un bajo porcentaje de ácido linolénico lo hace más estable que otros aceites de origen vegetal.

En la Tabla N°8 se presenta el perfil de ácidos grasos por cromatografía gaseosa expresada en porcentaje de ésteres metílicos.

Tabla N° 8: Perfil de ácidos grasos por cromatografía gaseosa (% de ésteres metílicos).

Aceite de extracto de semilla de Quínoa Lo Palmilla			
Ácidos Grasos		Sin Pulir	Pulido
		X ± D.S.	X ± D.S.
Ac. Mirístico	C14:0	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,01
Ac. Pentadecanoico	C15:0	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Ac. Palmítico	C16:0	8,97 ± 0,05	9,07 ± 0,11
Ac. Palmitoleico	C16:1	0,08 ± 0,00	0,11 ± 0,00
Ac. Hexadecaenoico	C16:1 Isómero	0,06 ± 0,00	0,08 ± 0,00
Ac. Hexadecadienoico	C16:2 Probable	0,05 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Ac. Heptadecanoico	C17:0	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Ac. Heptadecaenoico	C17:1 Isómero	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00
Ac. Heptadecaenoico	C17:1	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,00
Ac. Octadecaenoico	C18:0 Ramificado	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Ac. Estearico	C18:0	0,64 ± 0,00	0,73 ± 0,04
Ac. Elaidico	C18:1 ω 9 t	0,08 ± 0,01	0,15 ± 0,02
Ac. Oleico	C18:1 ω 9c	19,54 ± 0,03	19,79 ± 0,06
Ac. Octadecaenoico	C18:1 ω7c	1,13 ± 0,00	1,25 ± 0,01
Ac. Octadecaenoico	C18:1 Isómero	0,07 ± 0,00	0,20 ± 0,03
Ac. Octadecadienoico	C18:2 Isómero	0,08 ± 0,01	0,17 ± 0,02
Ac. Linoleico	C18:2 ω 6	56,13 ± 0,09	55,55 ± 0,09
Ac. Octadecadienoico	C18:2 Isómero	0,11 ± 0,00	0,37 ± 0,00
Ac. Linolénico	C18:3 ω3	6,66 ± 0,01	6,56 ± 0,03
Ac. Eicosanoico	C20:0	0,47 ± 0,02	0,45 ± 0,01
Ac. Eicosaenoico	C20:1 Probable	1,26 ± 0,00	1,25 ± 0,01
No Identificado		0,19 ± 0,01	0,14 ± 0,00
No Identificado		0,16 ± 0,02	0,14 ± 0,00
Ac. Docosanoico	C22:0	0,67 ± 0,03	0,64 ± 0,03
Ac. Docosaenoico	C22:1	0,97 ± 0,00	0,92 ± 0,03
No Identificado		1,70 ± 0,00	1,42 ± 0,02
No Identificado		0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00
Ac. Tetracosanoico	C24:0	0,28 ± 0,03	0,27 ± 0,02

De la composición de ácidos grasos obtenidos por cromatografía gaseosa, se aprecia como los ácidos poliinsaturados son el grupo predominante, estos son el ácido linoleico (C18:2 ω6), ácido linolénico (C18:3 ω3) y en los ácidos monoinsaturados se destaca el ácido oleico (C18:1 ω9). En donde, la presencia de ácido linolénico le confiere una mayor inestabilidad oxidativa. No obstante lo anterior este ácido es el conocido ω3 que en conjunto con el ácido linoleico (ω6) son los llamados ácidos grasos esenciales, ya que su ausencia en la dieta produce un síndrome de deficiencia en el organismo humano.

La composición de ácidos grasos en ambas semillas es muy similar sin importar si es pulida o sin pulir, dando un total de ácidos saturados entre 11,5 – 11,4%, un total de ácidos monoinsaturados de 23,9 – 23,4% y un total de ácidos poliinsaturados con valores de 62,1 – 62,8%. La relación saturados : monoinsaturados : poliinsaturados es de 1 : 2 : 5 en el caso de la semilla pulida y sin pulir.

Si se compara la composición de ácidos grasos del aceite de quínoa con el de otros cereales, se puede encontrar que en caso del arroz (*Oriza sativa*) la composición predominante son los ácidos monoinsaturados con un 40,5%, a diferencia del trigo (*Triticum aestivum L.*) y maíz (*Zea mais*), que al igual que la quínoa predominan los ácidos poliinsaturados (56,8 ; 59,9 ; 58,3%) respectivamente, (Masson y Mella, 1985).

En base a lo informado por Koziol, (1993), existe similitud entre la composición de ácidos grasos y algunas propiedades fisicoquímicas del aceite de maíz con el aceite de quínoa, a diferencia de Masson y Mella, (1985), encontraron más semejanzas en la composición de ácidos grasos del aceite de trigo con el aceite de quínoa.

Al comparar la composición de ácidos grasos obtenidos en este estudio entre las semillas de Lo Palmilla Pulida y sin Pulir, no se encontró diferencias significativas entre los procesos.

Vida útil ecotipo Paredones sin pulir

En las tablas 9 y 10, se presentan los valores obtenidos de acidez libre (% ácido oleíco) e Índice de peróxido (meqO₂/kg aceite) respectivamente, durante el almacenamiento durante 24 semanas a tres distintas temperaturas (°C) del aceite de quínoa proveniente de Paredones sin pulir.

Tabla N° 9: Valores de acidez libre durante almacenamiento a distintas temperaturas.

Tiempo (Semanas)	Acidez libre (% ácido oleico)		
	20°C	30°C	40°C
0	4,13	4,13	4,13
2			4,37
4		4,40	4,43
6			4,43
8	4,20	4,37	4,40
10			4,43
12		4,43	4,50
14			4,53
16	4,20	4,43	4,60
18			4,70
20		4,50	4,70
22			4,43
24	4,20	4,47	4,60

Tabla N° 10: Valores de índice de peróxido durante almacenamiento a distintas temperaturas.

Tiempo (Semanas)	Índice de peróxido (meqO ₂ /kg aceite)		
	20°C	30°C	40°C
0		14,90	14,90
2			18,90
4		17,13	28,06
6			35,08
8	5,82	15,34	43,71
10			50,78
12		20,77	58,73
14			65,67
16	10,29	23,45	67,46
18			68,93
20		42,24	89,35
22			88,63
24	26,32	71,68	87,21

Gráfico N° 1:

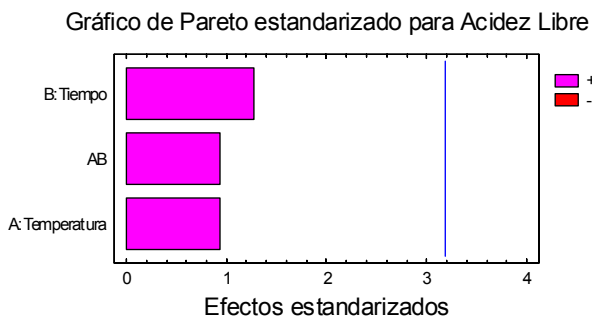


Gráfico N° 2:

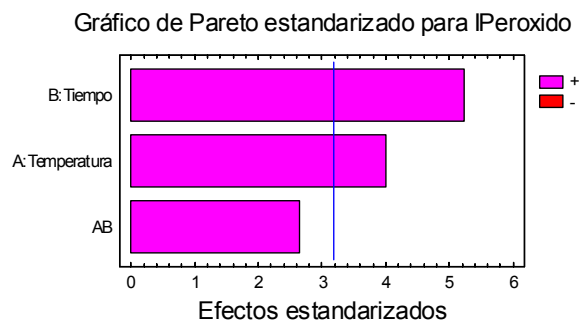


Gráfico N° 3:

Superficie de Respuesta estimada

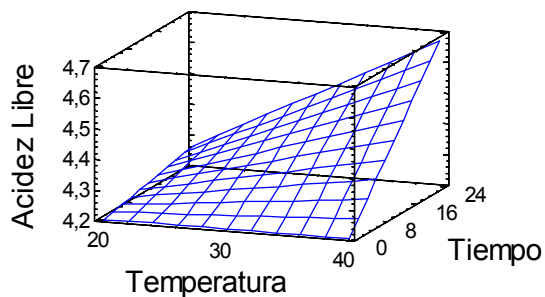
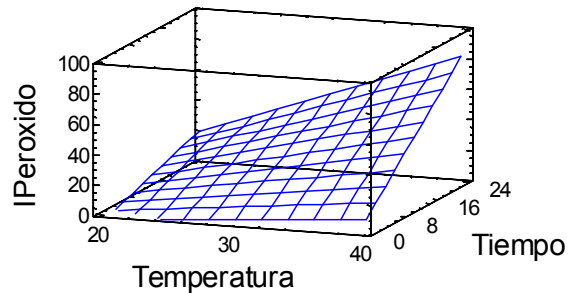


Gráfico N° 4:

Superficie de Respuesta estimada



Con los valores obtenidos de los análisis de acidez libre e índice de peróxido que se presentaron en las tablas 9 y 10, se analizaron para ver la significación estadística de cada efecto.

En el caso de la acidez libre se observa en el Diagrama de Pareto (Gráfico N°1) que no hay significación de los parámetro medidos en forma individual ni en conjunto, no obstante en el Gráfico de Superficie de Respuesta (Gráfico N°3) se ve la influencia del tiempo y temperatura, en cuanto a que, cuando aumentan sus valores, aumenta el deterioro hidrolítico medido con la acidez libre.

Para el índice de peróxido se observa según el Diagrama de Pareto (Gráfico N°2) que existe significación de los parámetros medidos en forma individual pero no cuando estos están en conjunto. En el Gráfico de Superficie de Respuesta (Gráfico N°4) se observa claramente que a mayor tiempo y temperatura es significativo el aumento del deterioro oxidativo medido con el índice de peróxido.

Ecuación N° 1: Regresión de acidez libre que se ajustó a los datos:

$$Ac.Libre = 4,20214 + 0,0 \cdot Temp - 0,01375 \cdot Tiempo + 0,0008333 \cdot Temp \cdot Tiempo$$
$$R^2 = 0,5306$$

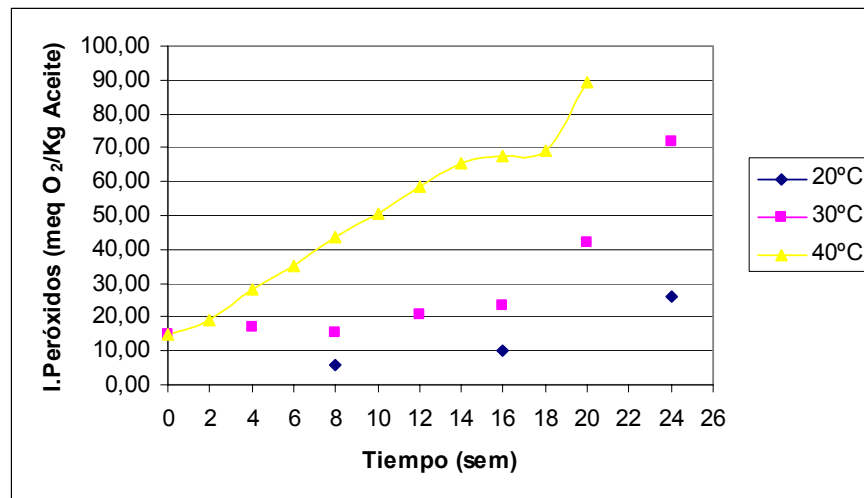
Ecuación N° 2: Regresión de índice de peróxido que se ajustó a los datos:

$$I.Peróxidos = -15,065 + 0,621 \cdot Temp - 1,02583 \cdot Tiempo + 0,100958 \cdot Temp \cdot Tiempo$$
$$R^2 = 0,9437$$

Cinética de oxidación de lípidos

En el gráfico N° 5, se muestran los resultados obtenidos en los análisis de índice de peróxido para el aceite crudo de quínoa que fue almacenado por 24 meses a tres temperaturas diferentes con el fin de obtener la cinética de oxidación de lípidos para este tipo de aceite, la cual permitió posteriormente determinar la vida útil del aceite crudo de quínoa en diferentes condiciones de almacenamiento.

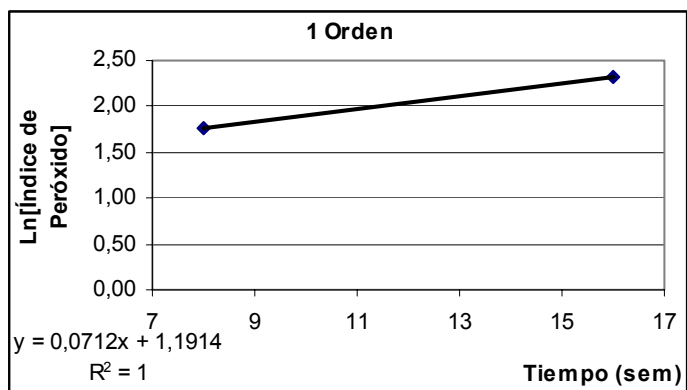
Gráfico N° 5: Índice de peróxido medidos a tres temperaturas diferentes durante 24 semanas.



Los modelos moleculares clásicos de oxidación de lípidos establecen que las reacciones ocurren a través de mecanismos en cadena controlados por la formación de radicales libres con tres típicos estados: iniciación, propagación y terminación. El estado al cual se le asigna mayor importancia es el de iniciación en donde se describen reacciones mono y bimoleculares que serían responsables de los cambios oxidativos a través de la descomposición de los hidroperóxidos.

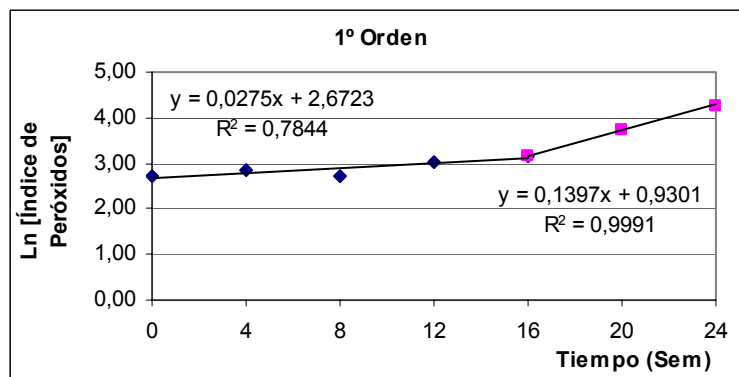
En este estudio no se pudo observar el estado inicial monomolecular el cual se presenta al inicio de las reacciones de oxidación con cinética de reacción de orden $\frac{1}{2}$ y valores de índice de peróxido no mayor de 2,5 meq O_2 /Kg aceite (Özilgen y Özilgen, 1990).

Gráfico N° 6: Cinética índice de peróxido almacenamiento a 20°C.



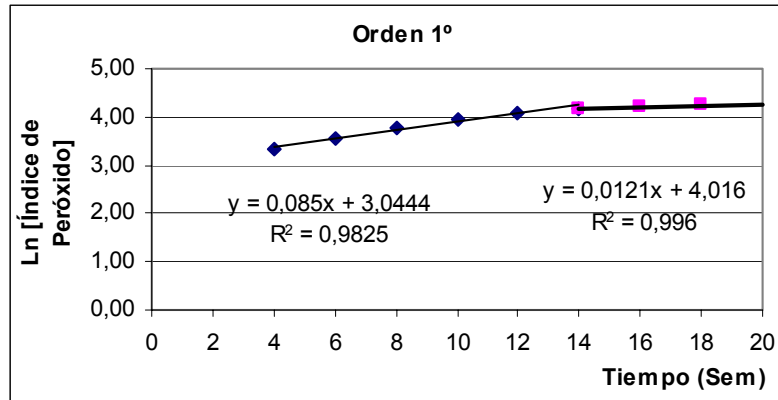
En el gráfico N° 6 se observa que este ensayo sigue una cinética de orden 1, la que corresponde el estado de iniciación bimolecular.

Gráfico N° 7: Cinética índice de peróxido almacenamiento a 30°C.



En el gráfico N° 7 se observan dos estados, ambos siguen una cinética de orden 1 y corresponden al estado de iniciación bimolecular y propagación.

Gráfico N° 8: Cinética índice de peróxido almacenamiento a 40°C.



En el gráfico N° 8 se observan también dos estados, donde ambos siguen una cinética de orden 1, la que corresponden a los estados de propagación y terminación.

De acuerdo a la cinética obtenida en este estudio y Özilgen y Özilgen, (1990), se pudo constatar que para el estado inicial bimolecular se sigue un modelo cinético de reacción de orden 1.

Tabla N° 11: Parámetros cinéticos calculados.

Tratamientos	C ₀	C _{máx}	Iniciación Bimolecular		Propagación		Terminación	
			Orden 1		Orden 1		Orden 1	
			k ₂ (sem ⁻¹)	R ²	k ₃ (sem ⁻¹)	R ²	k ₄ (sem ⁻¹)	R ²
Peróxido 40°C	14,90	88,63	-	-	0,0850	0,9825	0,0121	0,9960
Peróxido 30°C	14,90	71,68	0,0275	0,7844	0,1397	0,9991	-	-
Peróxido 20°C	2,48	26,32	0,0712	1	-	-	-	-

Según lo presentado en la Tabla N°11 las constantes de velocidades deberían aumentar con la temperatura y se puede observar que los valores calculados de k₂ y k₃ disminuyen al aumentar las temperaturas, esto debido a reacciones de hidroperóxidos que son catalizadas por la temperatura y que hacen disminuir los indicadores evaluados que son los que determinan las constantes de velocidad en este estudio.

Dado que este aceite fue extraído en gran cantidad y los problemas que se tuvo con la eliminación de las trazas de *n*-hexano, por lo cual se sometió a una aireación en caliente, no se pudo apreciar la etapa inicial monomolecular por los altos valores del índice de peróxido obtenidos al empezar este estudio. Sin embargo se obtuvieron valores de las constantes de velocidad (sem⁻¹) para las diferentes temperaturas y etapas de oxidación de

los lípidos que permitieron graficar y obtener la energía de activación asociada a estas etapas según la ecuación de Arrhenius, teniendo claro que con dos puntos por etapa es insuficiente para aplicar un Arrhenius, ya que la recta siempre va a ser 1, sin perjuicio de esto, se realizó para ver si seguía la tendencia que se describe en la bibliografía.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad (\text{Ecuación N° 3})$$

Gráfico N° 9: Estado de iniciación bimolecular.

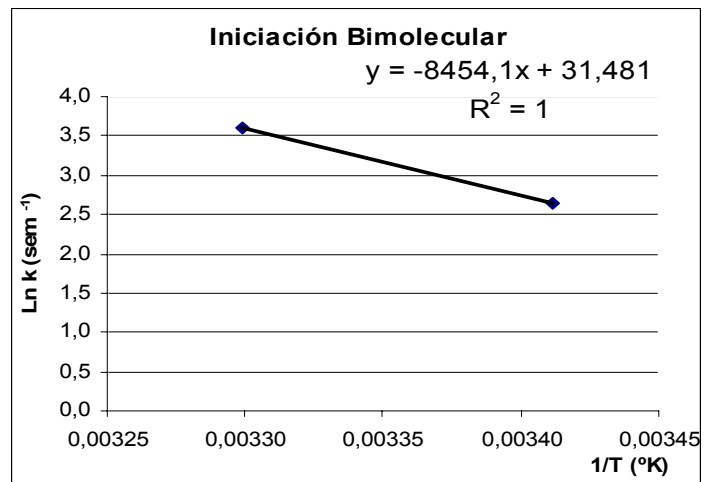
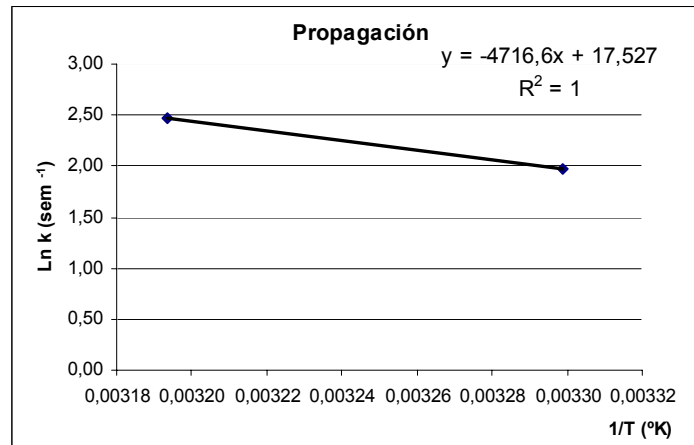


Gráfico N° 10: Estado de propagación



De acuerdo a las energías de activación obtenidas en las etapas de iniciación bimolecular ($E_a = 16.798,3$ Cal/mol) y de propagación ($E_a = 9.371,9$ Cal/mol), se puede indicar que la etapa de iniciación bimolecular es más sensible a los cambios de temperatura. Con las E_a calculados se pudo predecir el Q_{10} de acuerdo a la siguiente relación:

$$Q_{10} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{10}{T_1 \cdot T_2} \right)} \quad (\text{Ecuación N° 4})$$

La cual se define como el número de veces que cambia la velocidad de reacción por cada aumento de 10°C, lo que equivale a un cambio en la vida útil del alimento cuando se incrementa en 10°C su temperatura de almacenamiento.

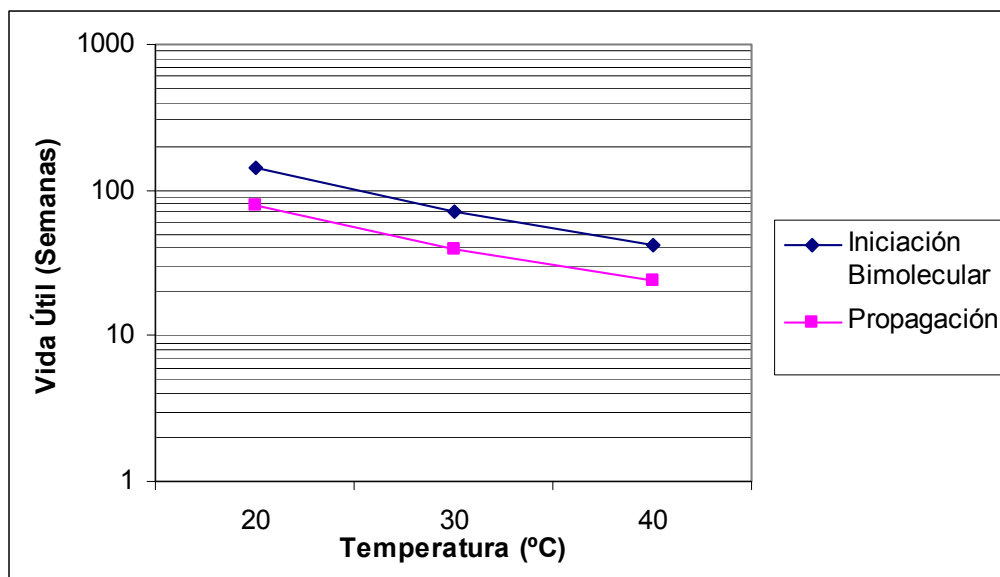
Tabla N° 12: Predicción de Q_{10} para el valor de índice de peróxido en aceite quínoa.

	E_a (Cal/mol)	Q_{10}	
		20-30°C	30-40°C
Iniciación Bimolecular	16.798,3	2,59	2,44
Propagación	9.371,9	1,70	1,64

Según Labuza, (2005), la energía de activación para la reacción de iniciación bimolecular esta en un rango de 10-20 Kcal/mol y de 5 Kcal/mol para la reacción de propagación. Así mismo este autor especificó que los valores de Q_{10} esperados para las

reacciones de oxidación lipídicas están en un intervalo de 1,5 a 4. Los valores obtenidos de Q_{10} cumplen con disminuir cuando aumenta la temperatura.

Gráfico N° 11: Vida útil



El Gráfico N°11 es el resultado al graficar la Ecuación N°4 en donde se relaciona el Q_{10} con la energía de activación y con la temperatura de almacenamiento del aceite de quínoa proveniente de Paredones, siendo la etapa de iniciación bimolecular la que entrega un valor apropiado para estimar la vida útil del aceite de quínoa, ya que en esta etapa es donde se alcanzan los valores de índice de peróxido (20 meq O_2 /kg Aceite) que permite el Reglamento Sanitario de los Alimentos (2000), como límite máximo de vida útil para el aceite de oliva extra virgen y el cual es nuestro parámetro de comparación al no haber otra legislación sobre aceites crudos.

Por lo que la vida útil del aceite de quínoa se verá disminuida 2,5 veces en el tiempo cuando se produce un aumento de la temperatura de almacenamiento en 10°C.

CONCLUSIONES

El contenido de materia grasa de las semillas de quínoa provenientes de Lo Palmilla es superior al determinado en la semilla proveniente de Paredones, sin embargo hubo

diferencias entre la pulida y sin pulir, siendo la de mayor contenido de materia grasa la semilla sin pulir.

El valor de ácidos grasos libres expresado en porcentaje de ácido oleico determinado en todas las muestras, está bajo el máximo que permite el Reglamento Sanitario de los Alimentos (1,5%), así mismo como el índice de peróxido (2,5 meq O₂/kg Aceite), tomando como referencia al aceite de oliva, el cual es el único aceite crudo al cual se hace referencia en la legislación chilena.

La composición de ácidos grasos determinados en la cromatografía presentó un alto contenido de ácidos poliinsaturados, destacando la presencia de los ácidos linoleico ($\omega 6$), linolénico ($\omega 3$) y ácidos monoinsaturados como el ácido oleico. Los dos primeros son considerados ácidos grasos esenciales para el organismo humano.

El Diagrama de Pareto para el ensayo de vida útil muestra que no hay significación entre los parámetros medidos de acidez libre en forma individual ni en conjunto, solo tiene significación en forma individual para los valores obtenidos por el Índice de Peróxido. No obstante, el Gráfico de Superficie Respuesta muestra que aumentan los valores de Acidez Libre e Índice de Peróxido a medida que aumenta el tiempo y la temperatura.

La cinética de reacción para el ensayo de vida útil mostró ser de orden 1 en las etapas de iniciación bimolecular, propagación y terminación. La energía de activación calculada según la ley de velocidad obtenida en el estudio de vida útil fue de 16.798,3 Cal/mol para la etapa de iniciación bimolecular y 9.371,9 Cal/mol para la etapa de propagación, siendo la reacción de iniciación bimolecular más sensible a los cambios de temperatura.

El Q_{10} obtenido para el aceite crudo de quínoa para la etapa de iniciación bimolecular es de 2,59 en el rango de temperatura 20-30°C y 2,44 para 30-40°C. En la etapa de propagación en cambio, el Q_{10} determinado fue de 1,70 entre 20-30°C y de 1,64 para las temperaturas de 30-40 C.

BIBLIOGRAFÍA

- **A.O.C.S. 1993:** "Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society", 4° edn. Champaign, 1993.
- **Albarrán, A. (1993):** "Estudio de algunos componentes químicos, caracteres morfoanatómicos y patrones proteicos en semillas de dos ecotipos de quínoa (*Chenopodium quinoa Willd*)". Memoria para optar al título de Ingeniero Agrónomo. Universidad de Concepción. Chillán, Chile.
- **Bascur, L. (1959):** "Estudio Bromatológico y Biológico de la Quínoa", Anales de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Tomo XI, 43.
- **Cardozo, A. y Tapia, M. (1979):** "Quinua y kañiwa, cultivos andinos", Valor nutritivo, Centro Internacional para el Desarrollo, Bogotá, Colombia, 149-192.
- **De Bruin, A. (1964):** "Investigation of the food value of quinoa and cañihua seed", Journal Food Science, Vol. 29, 872-876.
- **Fellows, P. (1994):** "Tecnología del procesamiento de los alimentos, principios y prácticas", Editorial Acribia, Zaragoza, España.
- **GTZ, IICA, ERPE, INIAP (2000):** "Manual de Producción de Quinua de Calidad en el Ecuador".
- **Herencia, L. y Urbano, P. (1999):** "Cultivo de la quínoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) en la región Centro", Editorial Eumedia, Madrid, España Revista N°87.
- **Koziol, M.J. (1990):** "Quinua, hacia su cultivo comercial", Composición química, Ch. Wahli (ed.), Quito, Ecuador, 137-159.
- **Koziol, M.J. (1992):** "Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa" J. Food Composition and Analysis, 5, 35-68.
- **Koziol, M.J. (1993):** "Quinoa: A potential new oil crop", J. Janick and J.E. Simon (eds.), New crops. Wiley, New York, 328-336.
- **Labuza, T. (2005):** "Reaction Kinetics of Food Deterioration", Department of Food Science and Nutrition, University of Minnesota.
- **Masson, L y Mella, M. (1985):** "Materias Grasas de Consumo Habitual y Potencial en Chile", Editorial Universitaria, Santiago, Chile.
- **Mehlenbacher, V. (1970):** "Análisis de Grasa y Aceites", ediciones URMO, Barcelona, España.

- **Ogungbenle, H. N. (2003):** “Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour”, International Journal of Food Sciences and Nutrition, Vol. 54, 153-158.
- **Özilgen, S. y Özilgen, M. (1990):** “Kinetics model of lipid oxidation in foods”, Journal Food Science, Vol. 55, pág. 498-536.
- **Prego, I.; Maldonado, S. y Otegui, M. (1998):** “Seed Structure and Localization of Reserves in *Chenopodium quinoa*”. Annals of Botany. 82, 481-488, Article No. bo980704.
- **RSA, (2000):** “Reglamento Sanitario de los Alimentos”.
- **Romero, J.A. (1981):** “Evaluación de las características físicas, químicas y biológicas de ocho variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.)” Tesis de Maestro, Universidad de San Carlos de Guatemala, Ciudad de Guatemala, Guatemala.
- **Schmidt-Hebbel, H. (1981):** “Avances en Ciencia y Tecnología de Alimentos”. Editorial Alfa beta impresores, Santiago, Chile, 169.
- **Schmidt-Hebbel, H.; Pennacchiotti, M.; Masson, L.; Mella, M. (1992):** “Tabla de Composición Química de los Alimentos Chilenos”, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Octava Edición, Santiago, Chile, 16.
- **Solíz-Guerrero, J.B.; Jasso de Rodríguez, D.; Rodríguez-García, R.; Angulo-Sánchez, J.L.; Méndez-Padilla, G. (2002):** ”Quínoa Saponins: Concentration and Composition Analysis”. Reimpresión desde: “Trends in new crops and new uses”. Janick, J. and Whipkey, A. ASHS Press, Alexandria, VA.