



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química
Laboratorio de Procesos de Alimentos
Laboratorio de Análisis de Alimentos y Materias Grasas
Fundación para la Innovación Agraria

**“EXTRACCIÓN DE ACEITE DE QUINOA (*Chenopodium quinoa*
Willd) Y SU CARACTERIZACION DE DOS ECOTIPOS
PROVENIENTES DEL SECANO COSTERO DE LA REGIÓN VI DE
CHILE”**

Memoria para optar al título de Ingeniero en Alimentos

Patrocinante: Prof. Eduardo Castro Montero.

Directores : Prof. Lilia Masson Salaüé.

Prof. Eduardo Castro Montero.

YOLANDA PAOLA RUBIO ZAMORANO

Santiago, Chile

2005

Circulación restringida hasta 2007

Esta memoria fue realizada en los laboratorios de Procesos de Alimentos, de Análisis de Alimentos y Materias Grasas; y de Operaciones Unitarias, pertenecientes al Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. Esta memoria formó parte del proyecto “Desarrollo de harina de quinoa orgánica de alta calidad como una alternativa de consumo y de producción sustentable” financiado por la Fundación para la Innovación Agraria FIA, SUB-ES-C-2004-1-A-015.

INDICE GENERAL

	Pág.
INDICE GENERAL	ii
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE ANEXOS	ix
RESUMEN	x
SUMMARY	xi
1.- INTRODUCCION	1
2.- ANTECEDENTES GENERALES	3
2.1.- Lípidos	3
2.1.1.- Ácidos grasos saturados	3
2.1.2.- Ácidos grasos insaturados	4
2.2.- Extracción de aceites	4
2.3.- Antecedentes de la semilla de quínoa	5
2.3.1.- Morfología de la semilla de quínoa	5
2.3.2.- Valor nutricional de la semilla de quínoa	6
2.3.3.- Factores antinutricionales de la semilla de quínoa	7
2.3.4.- Composición en ácidos grasos del aceite de semilla de quínoa	7
3.- OBJETIVOS	9
3.1.- Objetivo general	9
3.2.- Objetivos específicos	9
4.- MATERIALES Y METODOS	10
4.1.- Materiales	10
4.1.1.- Materia prima	10
4.1.2.- Reactivos químicos	10
4.1.3.- Materiales y equipos	11

4.1.3.1.- Material de vidrio y otros	11
4.1.3.2.- Equipos	11
4.2.- Métodos	12
4.2.1.- Pruebas preliminares realizadas a la semilla de quínoa	12
4.2.2.- Extracción orgánica con etanol de la semilla de quínoa	13
4.2.3.- Determinación del contenido de humedad de la semilla de quínoa	14
4.2.4.- Determinación del contenido de materia grasa	14
4.2.5.- Procedimiento de obtención de aceite de quínoa de Paredones mediante extracción con solvente	15
4.2.5.1.- Procedimiento de obtención de aceite de quínoa de Mata Redonda mediante extracción con solvente	16
4.2.6.- Métodos analíticos efectuados al aceite de quínoa extraído mediante extracción con solventes	19
4.2.6.1.- Métodos químicos efectuados al aceite de quínoa	19
4.2.6.1.1.- Ácidos grasos libres	19
4.2.6.1.2.- Tiempo de inducción	19
4.2.6.1.3.- Índice de peróxidos	19
4.2.6.1.4.- Índice de saponificación	20
4.2.6.1.5.- Índice de yodo	20
4.2.6.1.6.- Materia insaponificable	20
4.2.6.1.7.- Valor de Anisidina	20
4.2.6.1.8.- Tocoferoles	21

4.2.6.2.- Métodos físicos efectuados al aceite de quínoa	21
4.2.6.2.1.- Índice de refracción	21
4.2.6.2.2.- Peso específico	21
4.2.6.2.3.- Cromatografía gas-líquido	22
4.2.7.- Determinación de los cambios químicos del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones	22
5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES	23
5.1.- Determinación del tamaño de partícula de la semilla de quínoa	23
5.2.- Extracción orgánica con etanol	23
5.3.- Determinación del contenido de humedad de las semillas de quínoa provenientes de la zona de Paredones y Mata Redonda	25
5.4.- Determinación del contenido de materia grasa de las semillas de quínoa provenientes de la zona de Paredones y Mata Redonda	26
5.5.- Caracterización del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones obtenido de forma semi-industrial y de la zona de Mata Redonda extraído a escala de laboratorio	26
5.5.1.- Análisis físicos y químicos realizados al aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda	27
5.5.2.- Perfil porcentual de los ácidos grasos del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda	34

5.6.- Estudio del cambio químico en el tiempo del aceite de quínoa proveniente la zona de Paredones	38
5.6.1.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones a las 3 temperaturas de almacenamiento	38
5.6.2.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones a las 3 temperaturas de almacenamiento	41
6.- CONCLUSIONES	43
7.- BIBLIOGRAFIA	44

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.3.2.1.: Contenido nutricional por 100 g de porción comestible de la semilla de quínoa	6
Tabla 2.3.4.1.: Composición en ácidos grasos (% ésteres metílicos) del aceite de la semilla de quínoa	8
Tabla 4.2.2.1.: Diseño experimental cuadrático 3 ²	13
Tabla 5.2.1.: Obtención de la variable respuesta del diseño experimental cuadrático 3 ²	24
Tabla 5.2.2.: Rendimiento de extracción de aceite para las humedades propuestas en el diseño experimental	25
Tabla 5.3.1.: Contenido de humedad inicial de los distintos ecotipos de quínoa, Paredones no pulida, Mata Redonda pulida y Mata Redonda no pulida	25
Tabla 5.4.1.: Contenido de materia grasa (% base seca) de los distintos ecotipos de quínoa, Paredones no pulida, Mata Redonda pulida y Mata Redonda no pulida	26
Tabla 5.5.1.1.: Caracterización física y química de los aceites extraídos de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda	28
Tabla 5.5.1.2.: Parámetros de calidad de los aceites extraídos de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda	32
Tabla 5.5.2.1.: Perfil porcentual de los ácidos grasos (% ésteres metílicos) del aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda	35
Tabla 5.5.2.2.: Distribución porcentual por grupo de ácidos grasos del aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda	36
Tabla 5.6.1.1.: Predicción de las ecuaciones para la evolución del porcentaje de ácido oleico a través del tiempo a distintas temperaturas de almacenamiento	39

Tabla 5.6.2.1.: Predicción de las ecuaciones para la evolución del índice de peróxido a través del tiempo a distintas temperaturas de almacenamiento	41
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 4.1.3.2.1.: Equipo Soxhlet utilizado para la extracción semi-industrial del aceite de la semilla de quínoa de Paredones	12
Fig. 4.2.5.1.: Diagrama de bloques del proceso de extracción de aceite de quínoa de Paredones	18
Fig. 5.5.2.1.: Comparación de los principales ácidos grasos del aceite de la semilla de quínoa con otras similares en composición	36
Fig. 5.6.1.1.: Evolución del porcentaje de ácido oleico de las muestras para las distintas temperaturas de almacenamiento, 20°C, 30°C y 40°C	38
Fig. 5.6.1.2.: Representación de una cinética de orden 2 para los cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones	40
Fig. 5.6.2.1.: Evolución del índice de peróxido de las muestras para las distintas temperaturas de almacenamiento, 20°C, 30°C y 40°C	41
Fig. 5.6.2.2.: Representación de una cinética de orden 1 para los cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones	42

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: a.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 40°C
b.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C
c.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 20°C
ANEXO 2: a.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 40°C
b.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C
c.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 20°C

RESUMEN

“Extracción de aceite de quínoa (*chenopodium quínoa willd*) y su caracterización de dos ecotipos provenientes del secano costero de la región VI de Chile”

Se planteó la posibilidad de realizar una extracción de aceite de quínoa de carácter orgánico con etanol como solvente, sin embargo no es posible realizar esta extracción ya que el etanol extrae otras sustancias no grasas como ceras, fosfátidos, azúcares, pigmentos, etc.

Para la extracción del aceite de quínoa se realizó una extracción con hexano y éter de petróleo, que permitió obtener rendimientos de un contenido graso de alrededor de un 6% para todas las muestras estudiadas.

De los parámetros de calidad del aceite de quínoa de Paredones se puede observar que el proceso de pulido deja más expuesta a la semilla, esto influye en un mayor deterioro y mayor inestabilidad del aceite.

De los análisis de caracterización química y física del aceite de quínoa destaca el contenido de ácidos grasos poliinsaturados, principalmente el ácido linoleico con un 56% y oleico con un 21%, y de un contenido moderado de linolénico con un 5% para todas las muestras en estudio.

El alto contenido de tocoferoles totales, alrededor de 1300 ppm para las muestras de Mata Redonda y 700 ppm para Paredones, le confiere al aceite una buena protección frente a la rancidez oxidativa.

Para evaluar los cambios químicos del aceite de quínoa se realizó un estudio de la cinética del deterioro térmico del aceite, a través de análisis de índice de peróxidos y acidez del aceite. Estas cinéticas corresponden a orden 2 para el caso de los cambios hidrolíticos y de orden 1 para los cambios oxidativos en el aceite.

SUMMARY

“Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) oil extraction and its characterization of two ecotypes from coastal dry land VI Region, Chile”

A quinoa oil extraction with organic character and ethanol as solvent was thought to make. However, this extraction wasn't possible to make it, because the ethanol extracts other non-fat substances like waxes, phosphatides, sugars, pigments, etc.

An extraction with hexane and petrol ether was carried out to extract the quinoa oil, obtaining yields of a fat content about 6% for all studied samples.

With Paredones quinoa oil quality parameters were observed that the polished process shows more the seed, it influences in a greater deterioration and greater oil instability.

With the chemical and physical characterization analyses of quinoa oil emphasize the polyunsaturated fatty acids content, mainly the linoleic acid with 56% and oleic with 21%, and a moderate content of linolenic with 5% for all studied samples.

The high content of total tocopherols, about 1300 ppm for samples of Mata Redonda and 700 ppm for Paredones, give a good protection to the oil, from oxidative rancidity.

To evaluate the chemical changes of the quinoa oil was carried out a kinetic study of the oil, thermal deterioration with an analysis of peroxide value and free fatty acids. These kinetics are order 2 to hydrolytic changes and order 1 to oxidative changes into the oil.

1.- INTRODUCCIÓN

La protohistoria muestra que la quínoa es uno de los cultivos más primitivos de los antiguos pueblos americanos. Su desarrollo posterior se equipara con el del maíz y la papa. Sin embargo, su cultivo no ha progresado porque la cultura española que penetró las tierras americanas, impuso principalmente el trigo y la cebada en el grupo de los cereales. Más tarde, estos y otros productos introducidos ocuparon la atención de las poblaciones nativas que entonces empezaron a usarlos. De este modo, el conocimiento y el mejoramiento de los cultivos andinos fue relegado a un segundo plano (Gandarillas, 1979).

El redescubrimiento de este tipo de alimentos olvidados podría contribuir a paliar el hambre en las zonas más desfavorecidas del planeta y eliminar la dependencia excesiva de la humanidad de unos pocos cultivos, especialmente para consumo humano (Johnson, 1990).

La quínoa (*Chenopodium quinoa Willd*) no es propiamente un cereal aunque forme granos o semillas, es una planta anual de hojas anchas perteneciente a la familia de las *quenopodiáceas*, a la que también pertenece la remolacha, las espinacas y las acelgas; y es susceptible a muchos de los mismos insectos y problemas de enfermedades de esos cultivos. Además de las semillas, también se aprovechan las hojas cocinadas como verdura fresca (Oelke et al., 1992).

La quínoa, un cultivo de semillas de la región de los Andes de Sudamérica, es también considerado como un cultivo de alto valor nutricional, debido particularmente al excepcional balance de aminoácidos de las proteínas de la semilla y a la cantidad de lípidos nutricionalmente favorables, los que se encuentran localizados principalmente en el endospermo y en el embrión o germen de la semilla (Prego et al., 1998).

El contenido de aceite de la semilla de quínoa varía desde un 1,8 a un 9,5%, con una media global calculada de 5,8% (Koziol, 1993).

En la composición de los lípidos dominan los ácidos grasos insaturados, destacando su alto contenido de ácido linoleico (50,2-56,1%) y oleico (22,0-24,5%), y moderado de linolénico (5,4-7%) (Herencia et al., 1999 y Masson y Mella, 1985).

La presencia de ácidos grasos linoleico y linolénico, normalmente hacen a los aceites susceptibles a la rancidez oxidativa, esto no ocurriría en el caso del aceite de semilla de quínoa debido a su contenido de antioxidantes naturales, denominados tocoferoles, que le brindan una buena protección (Koziol, 1993).

2.- ANTECEDENTES GENERALES

2.1.- Lípidos

Las materias grasas en general cumplen una serie de roles en la dieta humana, además de ser la principal fuente de energía, son constituyentes normales de la estructura celular y cumple un rol importante en las funciones de la membrana de ésta. Son fuente de ácidos grasos esenciales para el organismo animal, donde cabe destacar su papel en la síntesis de las prostaglandinas. Regulan el nivel de lípidos sanguíneos. Son vehículo de vitaminas liposolubles y aportan otros componentes importantes como pigmentos carotenoides, esteroides, etc (Masson y Mella, 1985).

Los ácidos grasos son los principales constituyentes de los lípidos neutros (triglicéridos) y lípidos polares (fosfolípidos, esfingolípidos, etc.) ya que se encuentran esterificando un alcohol el cual se puede considerar como un soporte (Masson y Mella, 1985).

Los ácidos grasos se dividen en dos grandes grupos:

- Los saturados
- Los insaturados

2.1.1.- Ácidos grasos saturados

Generalmente son de cadena recta, principalmente con número par de átomos de carbono, aunque también impares se han detectado en materias grasas comestibles de origen animal y marino y algunos ramificados, en general en proporciones pequeñas, del orden del 1%. El largo de cadena se encuentra entre cuatro y veinticuatro átomos de carbono para las materias grasas de consumo habitual (Masson y Mella, 1985).

2.1.2.- Ácidos grasos insaturados

Se caracterizan porque en la cadena hidrocarbonada aparece una doble unión C=C, lo cual, fuera de introducir una rigidez en la molécula, automáticamente complica la química de los ácidos grasos al aparecer dos tipos de isomerismo: de posición y geométrico cis, trans que confieren a su vez propiedades diferentes a los ácidos grasos. La presencia del doble enlace y su configuración en el espacio tiene un efecto notable en el punto de fusión de los ácidos grasos. La mayoría en forma natural presenta la configuración cis y lo hace ser líquidos a temperatura ambiente (Masson y Mella, 1985).

Los ácidos grasos insaturados pueden ser monoinsaturados, es decir, tener únicamente una sola doble ligadura en la molécula, o poliinsaturados con dos o más dobles enlaces. Los largos de cadena para los ácidos grasos insaturados habituales en las materias grasas comestibles son más restringidos. Los monoinsaturados se encuentran entre 10 y 22 átomos de carbono y los poliinsaturados entre 16 y 22 átomos de carbono (Masson y Mella, 1985).

2.2.- Extracción de aceites

Históricamente, se han usado muchos procesos para extraer el aceite de semillas, pero los tres procedimientos más comunes son los de prensa hidráulica, prensa de expulsión y extracción con solventes (Erickson et al., 1980).

En operaciones a gran escala, la extracción con solventes es un medio más económico de obtención de aceite que la extracción por presión, y su aplicación va aumentando rápidamente, especialmente para la obtención de aceite de soja. El aceite de la semilla difunde y es extraído a través del solvente, mientras que la proteína permanece en la torta residual con fibra e hidratos de carbono. Como solventes, en los métodos comerciales de extracción se recurre a hidrocarburos volátiles purificados, especialmente las

distintas clases de bencinas de petróleo, conocidas comúnmente como éter de petróleo, hexano o heptano. El hexano es el más utilizado tradicionalmente (Tapia, 2002).

2.3.- Antecedentes de la semilla de quínoa

La quínoa no es propiamente un cereal aunque forme granos o semillas, es una planta anual de hojas anchas perteneciente a la familia de las *quenopodiáceas*, a la que también pertenece la remolacha, las espinacas y las acelgas (Oelke et al., 1992).

La quínoa o quinua, de nombre botánico "*Chenopodium quinoa Willd*", se cultiva desde hace más de 5000 años, según testimonian los granos encontrados junto a las momias enterradas en toda la región andina que se extiende desde la sabana de Bogotá hasta el norte de Chile y Argentina, en zonas semiáridas, a más de 3000 metros de altura sobre el nivel del mar, en la región del altiplano andino de América del Sur. Los antiguos incas lo llamaron el Grano Madre y la veneraron como planta sagrada (Erdos, 1999).

2.3.1.- Morfología de la semilla de quínoa

La quínoa es una planta de desarrollo anual, de hojas anchas, dicotiledónea y usualmente alcanza una altura de 1 a 2 metros. El tallo central comprende hojas lobuladas y quebradizas. La raíz principal normalmente mide de 20 a 25 cm de longitud, formando una densa trama de radículas, las cuales penetran en la tierra y tan profundamente como la altura de la planta. El fruto es seco y mide aproximadamente 2 mm de diámetro, la semilla es usualmente lisa y de color blanco, rosado, naranja, rojo, marrón y negro. El peso del embrión constituye el 30% del peso de la semilla, formando una especie de anillo alrededor del endospermo que se desprende cuando la semilla es cocida (Ministerio de Agricultura del Perú, 2005).

2.3.2.- Valor nutricional de la semilla de quínoa

El principal componente de los granos de quínoa es el almidón, que constituye el 60% del peso fresco del grano (Herencia et al., 1999).

La característica nutricional más importante es el contenido de proteína, que es alrededor de 16% en base a materia seca y a su balance rico en aminoácidos esenciales tales como: histidina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano, valina y especialmente lisina (Berti et al., 2000).

Puede destacarse el contenido en hierro de alta biodisponibilidad, calcio, potasio, fósforo, magnesio, cobre, manganeso, azufre y otros minerales fácilmente disponibles (Herencia et al., 1999).

Además la quínoa es buena fuente de vitamina E, tiamina y niacina (Schlick y Bubenheim, 1996).

Tabla 2.3.2.1.: Contenido nutricional por 100 g de porción comestible de la semilla de quínoa.

Componente	g/100g parte comestible
Calorías	331
Humedad	9,8
Proteínas	13,0
Lípidos	7,4
Carbohidratos	64,1
Fibra cruda	2,7
Cenizas	3,0

Fuente: Tabla de Composición Química de los Alimentos Chilenos, 1992.

2.3.3.- Factores antinutricionales de la semilla de quínoa

La semilla de quínoa contiene varias sustancias antinutritivas que pueden afectar la biodisponibilidad de ciertos nutrientes esenciales como, proteínas y minerales; estos son saponinas, ácido fítico, inhibidores de tripsina y taninos (Improta y Kellems, 2001).

La saponina, un componente del pericarpio de la semilla de quínoa, es un conocido tóxico (triterpenoide) glicosídico. La saponina puede ser encontrada en el pericarpio de varias especies tales como quínoa, alfalfa y soja, es fácilmente identificada por la producción de espuma jabonosa en contacto con el agua, estas saponinas son solubles en agua, soluble en alcohol metílico y etílico e insoluble en solventes orgánicos (Johnson y Ward, 1993).

La saponina normalmente se encuentra en un rango de 0,11% a 2,0%, otorgándole un sabor amargo a la semilla. Sin embargo, es de fácil remoción por medio de lavado con agua. De acuerdo a la concentración de estos compuestos, se han separado las variedades de quínoa en “dulces”, que contienen menos de un 0,11% y variedades “amargas” con un contenido de saponinas mayor a éste (Berti et al., 2000).

2.3.4.- Composición en ácidos grasos del aceite de semilla de quínoa

En la composición de los lípidos dominan los ácidos grasos insaturados, destacando su alto contenido de ácido linoleico (50,2-56,1%) y oleico (22,0-24,5%), y moderado de linolénico (5,4-7%) (Herencia et al., 1999 y Masson y Mella, 1985).

Tabla 2.3.4.1: Composición en ácidos grasos (% ésteres metílicos) del aceite de la semilla de quínoa.

Ácidos grasos	Semilla de quínoa (% ésteres metílicos)
C14:0 Ac. Mirístico	2,4
C16:0 Ac. Palmítico	11,1
C18:0 Ac. Esteárico	1,1
C22:0 Ac. Docosanoico	0,3
C14:1 Ac. Miristoleico	1,0
C16:1 Ac. Palmitoleico	1,2
C18:1 Ac. Oleico	22,8
C18:2 n-6 Ac. Linoleico	50,5
C18:3 n-3 Ac. Linolénico	7,8

Fuente: Masson y Mella, 1985.

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo General

Obtener aceite de quínoa mediante un proceso de extracción con solvente y la caracterización del aceite obtenido mediante realización de análisis físicos, químicos y perfil de ácidos grasos por cromatografía.

3.2.- Objetivos Específicos

1. Determinar pre-tratamientos de la semilla de quínoa y extracción orgánica de aceite de quínoa.
2. Obtener aceite de quínoa de carácter no orgánico.
3. Caracterizar el aceite de quínoa obtenido mediante análisis físicos y químicos; y perfil de ácidos grasos por cromatografía.
4. Evaluar cambios químicos del aceite de quínoa, a tres temperaturas de almacenamiento 20, 30 y 40°C.

4.- MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.- Materiales

4.1.1.- Materia Prima

Para realizar las experiencias se utilizó quínoa (*Chenopodium quinoa Willd*) pulida y sin pulir, cosecha 2004, proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda, Región VI, Chile.

4.1.2.- Reactivos Químicos

- Acido acético glacial p.a.
- Acido clorhídrico p.a.
- Acido sulfúrico p.a.
- Alcohol etílico p.a. y técnico
- Almidón como indicador
- Cloroformo p.a.
- Cloruro de sodio p.a.
- Eter de petróleo 40-60°C p. eb. p.a.
- Fenolftaleína 1% en etanol
- Hexano p.a. y técnico
- Hidróxido de potasio p.a.
- Hidróxido de sodio p.a.
- Isooctano calidad uvasol
- Metanol p.a.
- Metilato de sodio p.a.
- *p*-anisidina p.a.
- Reactivo de Wijs p.a.
- Tiosulfato de sodio 0,1 N (Tritrisol, Merck)
- Yoduro de potasio p.a.

4.1.3.- Materiales y equipos

4.1.3.1.- Material de vidrio y otros

- Balones, bureta, cápsulas de porcelana y metálicas, embudos de decantación, matraces aforados, matraces Erlenmeyer, matraces fondo plano esmerilado, microbureta, picnómetro, pipetas graduadas y volumétricas, probetas, refrigerantes, rejillas de secado de acero galvanizado 44*25 cm, soxhlet, tamices ASTM, Arthur Thomas Company, Philadelphia, P.A., U.S.A., termómetros y vaso de precipitado.

4.1.3.2.- 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 termostático Haake, modelo FE, Saddle Brook, Karlsruhe, Germany.
- Cromatógrafo de gases HP 5890, Integrador HP 3395, Hewlett Packard Corp., U.S.A.
- Equipo Soxhlet Quickfit
- 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.
- Lámpara de sodio Carl Zeiss, Germany.
- Molino de cuchillas Ritter Gold modelo K65, Germany.
- Plato calefactor IKA - COMBITHERM, HCH Staufen, Breisgau.

- Refractómetro Carl Zeiss, Germany
- Rancimat 679, Metrohm, Herisau, Switzerland.
- Rotavapor Heidolph VV 2000, Germany.
- Rotavapor R-205 Buchi, VWR Scientific, Inc, Atlanta, GA



Fig. 4.1.3.2.1: Equipo Soxhlet utilizado para la extracción semi-industrial del aceite de la semilla de quínoa de Paredones.

4.2.- Métodos

4.2.1.- Pruebas preliminares realizadas a la semilla de quínoa.

Para aumentar la eficiencia de la extracción de aceite de la semilla de quínoa es necesario disminuir el tamaño de partícula de la semilla, considerando que mediante esta disminución de tamaño se aumenta la superficie de contacto de la semilla con el solvente lo que finalmente se traduce en un mayor rendimiento de extracción de aceite.

La quínoa fue molida en distintos molinos, en cada una de estas moliendas se determinó el tamaño de partícula promedio de la semilla y además se realizaron extracciones de aceite para determinar si existían diferencias en los rendimientos de extracción o si existía algún problema durante la extracción por causa del tamaño de partícula.

4.2.2.- Extracción orgánica con etanol de la semilla de quínoa.

Se planteó la posibilidad de obtener aceite de quínoa mediante una extracción orgánica con etanol. Para ello se estableció un diseño experimental cuadrático 3^2 con dos repeticiones en el centro.

Tabla 4.2.2.1.: Diseño experimental cuadrático 3^2 .

Pruebas	Variables independientes		Variable respuesta
	X_1	X_2	% Rendimiento aceite
1	-1	-1	
2	0	-1	
3	1	-1	
4	-1	0	
5	0	0	
6	1	0	
7	-1	1	
8	0	1	
9	1	1	
10	0	0	
11	0	0	

Donde:

Las variables independientes corresponden a:

X_1 : % Humedad de la semilla de quínoa.

X_2 : Concentración de etanol (%v/v)

Las variables utilizadas en el diseño experimental fueron determinadas a partir de revisión bibliográfica correspondiente a distintos tipos de semillas oleaginosas.

Mediante el análisis estadístico del diseño experimental se determinarán las variables que permitan optimizar el rendimiento de extracción de aceite.

4.2.3.- Determinación del contenido de humedad de la semilla de quínoa

De acuerdo a lo descrito por el método oficial A.O.C.S. Ab 2-49 (1993), se determinó el contenido de humedad presente en la semilla de quínoa. El secado de la semilla de quínoa molida se realizó en estufa a 105°C, hasta que la muestra presentara peso constante.

4.2.4.- Determinación del contenido de materia grasa

De acuerdo a lo descrito por el método oficial A.O.C.S. Aa 4-38 (1993) se determinó mediante el método Soxhlet, la cantidad de materia grasa contenida en la semilla de quínoa, por la extracción de ésta con éter de petróleo 40-60°C p.a., evaporación de éste en rotavapor y la estimación gravimétrica del residuo.

4.2.5.- Procedimiento de obtención de aceite de quínoa de Paredones mediante extracción con solvente.

El proceso de extracción de aceite de quínoa está descrito por el siguiente procedimiento:

1. **Recepción de la semilla de quínoa:** La quínoa fue recibida en sacos de papel Kraft doble de 25 kg, los que fueron almacenados a temperatura ambiente y en un lugar seco.
2. **Limpieza:** Se realizó una limpieza manual para eliminar las impurezas presentes, tales como, piedrecillas, semillas defectuosas y otras semillas.
3. **Lavado:** Se efectuó un lavado con agua fría para eliminar la totalidad de la saponina, ésta produce una detergencia la que se ve reflejada por la formación de espuma. En este punto se realizó un pulido a la semilla ya que se están eliminando las capas exteriores de ésta.
4. **Secado:** El secado se realizó en estufa de aire forzado a 80°C por 3 horas hasta llegar a una humedad de alrededor del 8%.
5. **Molienda:** Esta operación se efectuó en un molino de cuchillas, el cual reduce el tamaño de las partículas de las semillas de quínoa, permitiendo la ruptura de las células lo que facilita la liberación del aceite de éstas, el tamaño promedio de partícula es de 240 μ .
6. **Extracción con solvente (Hexano técnico):** La extracción de aceite se realizó en un extractor Soxhlet, con capacidad de 3 kg de semilla. La quínoa molida se introduce en un capacho en donde se pone en contacto con el solvente, con el cual se realiza la extracción, el proceso continúa hasta que no se observan restos de aceite en el extractor donde está contenida la semilla molida.
7. **Evaporación del solvente:** El solvente mezclado con el aceite extraído es evaporado en un rotavapor, en donde se realizó la separación del solvente y el aceite.

8. **Almacenamiento:** El aceite extraído se almacenó en botellas de vidrio ámbar y protegidas de la luz.

4.2.5.1- Procedimiento de obtención de aceite de quínoa de Mata Redonda mediante extracción con solvente.

El proceso de extracción de aceite de quínoa está descrito por el siguiente procedimiento:

1. **Recepción de la semilla de quínoa:** La quínoa fue recibida en sacos de papel Kraft doble de 25 kg, los que fueron almacenados a temperatura ambiente y en un lugar seco.
2. **Limpieza:** Se realizó una limpieza manual para eliminar las impurezas presentes, tales como, piedrecillas, semillas defectuosas y otras semillas.
3. **Secado:** El secado se realizó en estufa de aire forzado a 80°C por 3 horas hasta llegar a una humedad de alrededor del 8%.
4. **Molienda:** Esta operación se efectuó en un molino de cuchillas, el cual reduce el tamaño de las partículas de las semillas de quínoa, permitiendo la ruptura de las células lo que facilita la liberación del aceite de éstas, el tamaño promedio de partícula es de 240 μ .
5. **Extracción con solvente (Eter de petróleo):** La extracción de aceite se realizó en un extractor Soxhlet, con capacidad de 200 g de semilla. La quínoa molida se introduce en un capacho de papel filtro en donde se pone en contacto con el solvente, con el cual se realiza la extracción, el proceso continúa hasta que no se observan restos de aceite en papel filtro donde está contenida la semilla molida.
6. **Evaporación del solvente:** El solvente mezclado con el aceite extraído es evaporado en un rotavapor, en donde se realiza la separación del solvente y el aceite.

7. **Almacenamiento:** El aceite extraído se almacenó en botellas de vidrio ámbar y protegidas de la luz.

El diagrama de bloques correspondiente a los procesos de extracción de aceite se presenta en la Fig. 4.2.5.1.

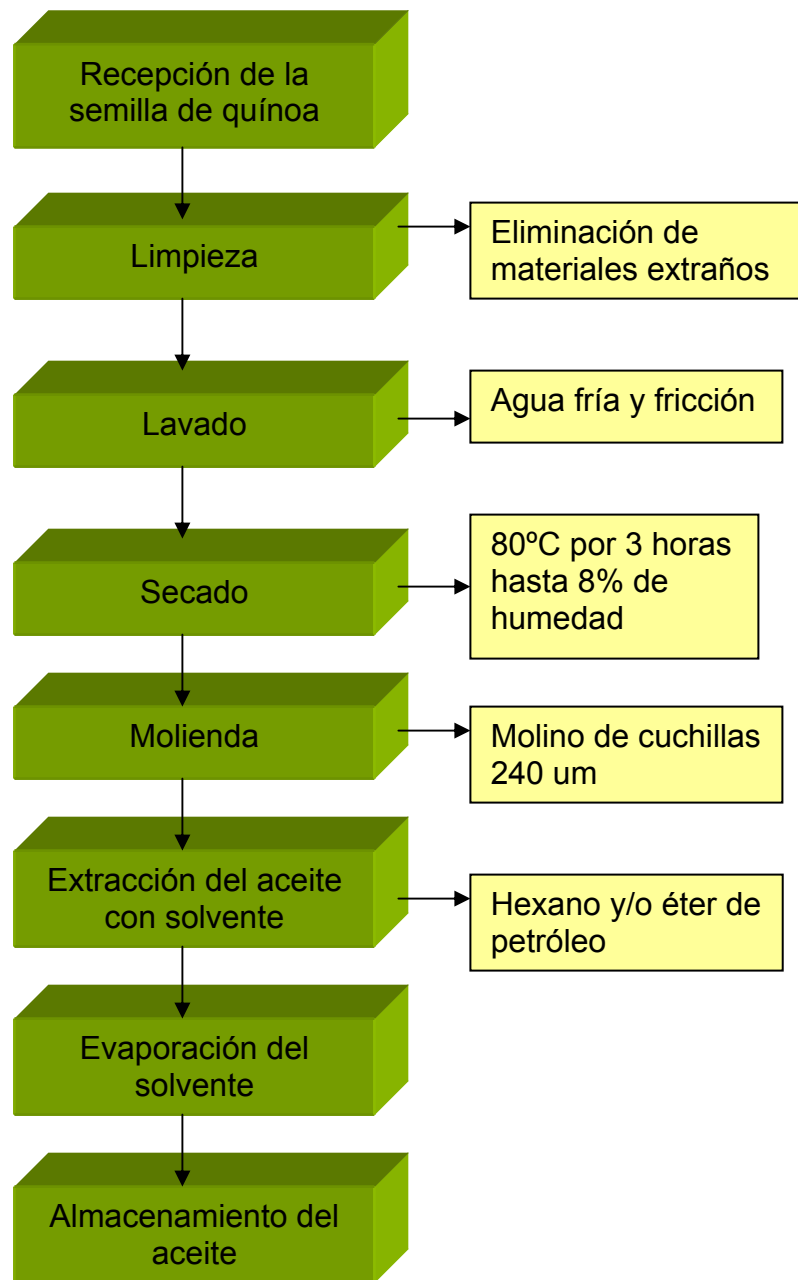


Fig. 4.2.5.1.- Diagrama de bloques del proceso de extracción de aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda.

4.2.6.- Métodos analíticos efectuados al aceite de quínoa extraído mediante extracción con solvente.

Los análisis químicos y físicos realizados tanto a la semilla de quínoa como al aceite, se encuentran descritos por los métodos oficiales de “American Oil Chemistry Society” (AOCS, 1993).

4.2.6.1.- Métodos químicos efectuados al aceite de quínoa extraído

4.2.6.1.1.- Ácidos grasos libres

Método oficial A.O.C.S Ca 5a-40. Se determinó el contenido de los ácidos grasos libres existentes en la muestra, que pueden ser expresados como ácido oleico, palmítico o láurico, según corresponda la naturaleza del cuerpo graso.

4.2.6.1.2.- Tiempo de inducción

Método oficial A.O.C.S Cd 12b-92. Se determinó el tiempo (en horas) correspondiente al punto de inflexión de la curva, llamado tiempo de inducción. El tiempo de inducción se determinó utilizando un equipo Rancimat (modelo 679, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a una temperatura de 110°C y un flujo de aire de 18 L/min.

4.2.6.1.3.- Índice de peróxidos

Método oficial A.O.C.S Cd 8-53. Se determinó el contenido de hidroperóxidos expresados en términos de meq de peróxido por 1000 g de muestra, por oxidación del yoduro de potasio (KI) bajo las condiciones de operación del ensayo.

4.2.6.1.4.- Índice de saponificación

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

4.2.6.1.5.- Índice de yodo

Método oficial A.O.C.S Cd 1-25. Se determinó la medida de la insaturación de grasas y aceites; y está expresada en términos de gramos de halógeno absorbido por 100 gramos de materia grasa.

4.2.6.1.6.- Materia insaponificable

Método oficial A.O.C.S Ca 6b-53. Se determinaron todas las sustancias que frecuentemente se encuentran disueltas en grasas y aceites y que no pueden ser saponificadas por tratamientos cáusticos usuales, pero son solubles en solventes comunes de grasas y aceites. Dentro de este grupo de compuestos están los alcoholes alifáticos superiores, esteroides, pigmentos e hidrocarburos. Este índice se expresa en g por 100 g de materia grasa.

4.2.6.1.7.- Valor de Anisidina

Método oficial A.O.C.S Cd 18-90. Se determinó la cantidad de aldehídos presentes en el aceite, mediante reacción en una solución de ácido acético, de los componentes aldehídicos del aceite y la *p*-anisidina, y luego la medición de la absorbancia a 350 nm.

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.

4.2.6.1.8.- Tocoferoles

Método oficial A.O.C.S Ce 8-89. Se determinó el contenido de Tocoferoles presente en el aceite de quínoa. El aceite es disuelto en hexano HPLC y sometido a separación mediante HPLC. Los tocoferoles presentes en el aceite son expresados en ppm.

4.2.6.2.- Métodos físicos efectuados al aceite de quínoa extraído

4.2.6.2.1.- Índice de refracción

De acuerdo a lo descrito por el método oficial A.O.C.S Cc 7-25 (1993), se determinó el índice de refracción, el cual es la velocidad de un rayo de luz en el vacío a la velocidad de la luz en la sustancia. El índice de refracción para aceites es característico dentro de ciertos límites para cada tipo de aceite. Está relacionado con el grado de saturación, pero está afectado por otros factores como el contenido de ácidos grasos libres, oxidación y calentamiento térmico. 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.

4.2.6.2.2.- Peso específico

De acuerdo a lo descrito por el 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 25°C y el peso de una unidad de volumen de agua a 25°C.

4.2.6.2.3.- Cromatografía gas-líquido

Método oficial A.O.C.S. Ce 1-62. Este método es aplicable a ésteres metílicos de ácidos grasos que contienen 8 a 24 átomos de carbono, en muestras grasas animales, aceites vegetales y ácidos grasos después de su conversión a ésteres metílicos. La muestra fue metilada para formar ésteres metílicos de acuerdo a la norma UNE 55-037 –737311. La separación de los ésteres metílicos se realizó en un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5860, con detector de ionización de llama, usando H₂ como gas portador. La columna capilar de sílica fundida fue BPX-70 de 50m, 0,25 mm de diámetro interno, con un espesor de film de 0,25 μm, programada entre 160°C a 230°C, a 1°C/min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron fijadas a 240°C.

4.2.7.- Determinación de los cambios químicos del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones.

Para evaluar los cambios químicos del aceite de quínoa se realizó un estudio de la cinética del deterioro térmico del aceite, a través de análisis de índice de peróxidos y acidez del aceite. El aceite se almacenó a tres temperaturas 20, 30 y 40°C. Estas mediciones se efectuaron a distintos tiempos dependiendo de la temperatura de almacenamiento, a los 20°C las mediciones se realizaron cada 8 semanas, para los 30°C cada 4 semanas y a 40°C cada 2 semanas.

El deterioro oxidativo del aceite se determinó mediante el índice de peróxidos de acuerdo al método oficial de la A.O.C.S Cd 8-53 (1993) y el deterioro hidrolítico se determinó mediante el análisis de ácidos grasos libres de acuerdo al método oficial de la A.O.C.S Ca 5a-40.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1.- Determinación del tamaño de partícula de la semilla de quínoa.

El tamaño óptimo de partícula promedio utilizado para las extracciones fue de 240 μm , para tamaños de partícula más pequeños del orden de 100 μm no hubo mayores diferencias en el rendimiento de aceite, el problema es que se generaba un polvillo demasiado fino que durante la extracción se traspasaba al aceite. Para tamaños de partículas del orden de 380 μm se observó una leve disminución en el rendimiento de aceite y además el tiempo de extracción prácticamente se duplicaba.

5.2.- Extracción orgánica con etanol.

Una vez elegidos los rangos (máximo y mínimo) de las variables independientes para el desarrollo del diseño estadístico se procedió a realizar las pruebas experimentales de todas las combinaciones proporcionadas por el diseño experimental cuadrático, en la tabla 5.2.1 se observan las combinaciones de experimentos y los resultados obtenidos.

Tabla 5.2.1.: Obtención de la variable respuesta del diseño experimental cuadrático 3^2 .

Pruebas	% Humedad	Concentración de etanol (% v/v)	% Rendimiento aceite
1	8	90	10,6
2	12	90	9,2
3	16	90	8,2
4	8	95	11,1
5	12	95	9,6
6	16	95	8,3
7	8	99	10,3
8	12	99	10,2
9	16	99	10,2
10	12	95	9,6
11	12	95	9,8

Al realizar las extracciones con etanol se observó que este solvente no sólo se extrae el aceite de la semilla sino que también extrae otros compuestos como azúcares, ceras, pigmentos, etc. Johnson y Lusas (1983) indican que algunos alcoholes como el etanol forman mezclas azeotrópicas al mezclarse con agua, esto produce una disminución de la solubilidad del aceite en el solvente y un aumento de la capacidad de extraer otras sustancias no grasas como fosfátidos, azúcares, pigmentos, etc.

Por este motivo no se continuó con el análisis estadístico del diseño experimental y se decidió utilizar hexano como solvente. Sin embargo, para confirmar los datos aportados por las pruebas experimentales del diseño se realizaron extracciones con hexano con las humedades propuestas para el diseño experimental. En la tabla 5.2.2 se observan los resultados obtenidos.

Tabla 5.2.2.: Rendimiento de extracción de aceite para las humedades propuestas en el diseño experimental.

Humedades	% Rendimiento aceite b.s.
8	6,1
12	5,5
16	4,3

De acuerdo a lo expuesto en la tabla 5.2.2 se procedió a realizar las extracciones con hexano y el secado de la semilla de quínoa se realizó hasta obtener una humedad de la semilla del orden del 8%.

5.3.- Determinación del contenido de humedad de las semillas de quínoa provenientes de la zona de Paredones y Mata Redonda.

La humedad de las semillas de quínoa fue realizada inmediatamente después de recepcionados cada uno de los ecotipos.

Tabla 5.3.1.: Contenido de humedad inicial de los distintos ecotipos de quínoa, Paredones no pulida, Mata Redonda pulida y Mata Redonda no pulida.

Muestra	Paredones No Pulida	Mata Redonda Pulida	Mata Redonda No Pulida
1	10,4	11,1	11,0
2	10,6	11,5	11,0
3	10,9	11,4	10,9
Promedio	10,6^a ± 0,2	11,3^b ± 0,2	11,0^{ab} ± 0,06

(^ay^b) denotan diferencias significativas estadísticamente (P<0,05)

De la tabla 5.3.1 se puede observar que la muestra proveniente de Paredones es la que tiene un menor porcentaje de humedad, además la

muestra de Mata Redonda pulida es la que tiene el valor más alto, esto puede deberse a que el grano de quínoa está más expuesto al medio ambiente, por lo tanto, absorbe más humedad.

5.4.- Determinación del contenido de materia grasa de las semillas de quínoa provenientes de la zona de Paredones y Mata Redonda.

Tabla 5.4.1.: Contenido de materia grasa (% base seca) de los distintos ecotipos de quínoa, Paredones no pulida, Mata Redonda pulida y Mata Redonda no pulida.

Muestra	Paredones No Pulida	Mata Redonda Pulida	Mata Redonda No Pulida
1	6,2	6,6	6,7
2	5,9	6,5	6,6
3	6,1	6,3	6,4
Promedio	6,1^a ± 0,1	6,4^b ± 0,2	6,5^b ± 0,2

(^{a y b}) denotan diferencias significativas estadísticamente (P<0,05)

De las muestras analizadas se puede observar que la quínoa proveniente de la zona de Paredones tiene un contenido graso levemente menor comparado con el ecotipo, tanto pulido como no pulido, proveniente de Mata Redonda.

5.5.- Caracterización del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones obtenido de forma semi-industrial y de la zona de Mata Redonda extraído a escala de laboratorio.

5.5.1.- Análisis físicos y químicos realizados al aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda.

Los resultados corresponden a los análisis químicos efectuados al aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda para su caracterización, estos resultados están expresados como el promedio de tres repeticiones y su desviación estándar.

Tabla 5.5.1.1.: Caracterización física y química de los aceites extraídos de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda.

Análisis físicos y químicos	Paredones pulida	Mata Redonda pulida	Mata Redonda no pulida
Índice de refracción (a 40°C)	1,4726 ± 0	1,4669 ± 0,0003	1,4653 ± 0,0006
Peso específico (a 25°C)	0,9239 ± 0	0,9236 ± 0,0003	0,9231 ± 0,0003
Índice de yodo (g halógeno/100 g aceite)	141 ± 0,9	142 ± 1,0	140 ± 2,2
Índice de saponificación (mg KOH/ g aceite)	192 ± 2,1	192 ± 2,1	191 ± 4,1
Indice de éster	188 ± 2,1	190 ± 2,1	190 ± 4,5
Grasa neutra (%)	97,8 ± 0,1	98,7 ± 0,1	99,5 ± 0,1
Materia insaponificable (%)	6,5 ± 0,2	7,3 ± 1,0	7,4 ± 0,4
α – tocoferol (ppm)	396 ± 2	933 ± 24	875 ± 3
β – tocoferol (ppm)	51 ± 0	8 ± 1	7 ± 1
γ – tocoferol (ppm)	264 ± 3	447 ± 1	435 ± 6
δ – tocoferol (ppm)	8 ± 0	9 ± 0	10 ± 1

De los resultados de la caracterización física y química del aceite de quínoa proveniente de Paredones y Mata Redonda, presentados en la tabla 5.5.1.1. Erickson et al. (1980), señala que el índice de refracción de las grasas líquidas está en relación directa al peso molecular, a la longitud de cadena de los ácidos grasos y al grado de insaturación de éstos, pero en relación inversa a la temperatura. De acuerdo a los resultados obtenidos, el aceite de quínoa de Paredones presentó un índice de refracción de 1,4726 realizado a 40°C, el aceite de quínoa pulida de Mata Redonda presentó un valor de 1,4669 y el aceite de quínoa no pulida de Mata Redonda arrojó un valor de 1,4653. Estos valores son similares a los descritos por De Bruin (1964) que indica un índice de refracción de 1,464, algunos aceites con índices similares al aceite de quínoa son el aceite de maíz y el aceite de soja. Estos datos se confirman con los resultados obtenidos en la cromatografía gas-líquido, que da cuenta de un aceite poliinsaturado.

Erickson et al. (1980) indica que el peso específico de los aceites vegetales está en relación inversa al peso molecular de los ácidos grasos y en relación directa al grado de insaturación. El aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones presentó un peso específico de 0,9239, el aceite de quínoa pulida de Mata Redonda arrojó un valor de 0,9236 y el aceite de quínoa no pulida de Mata Redonda presentó un valor de 0,9231, estos valores son mayores respecto a lo observado por De Bruin (1964) con un peso específico de 0,891, y muy similar a algunos aceites como pepa de uva y rosa mosqueta.

El índice de yodo que está en relación con el grado de insaturación de las materias grasas, arrojó valores entre 140 y 142 g halógeno/ 100 g de aceite para las tres muestras de aceite, estos valores indican que el aceite de semilla de quínoa es un aceite altamente insaturado. Esta aseveración fue ratificada por la cromatografía gas-líquido, que indica un alto contenido de ácidos grasos insaturados como oleico, linoleico y linolénico.

El índice de saponificación da una medida aproximada del peso molecular de los triglicéridos que componen el aceite. El valor del índice de saponificación era el esperado para aceites con ácidos grasos de cadena mediana y estuvo para las tres muestras de aceite entre 191 y 192. Estos valores son bastante similares a los resultados descritos por De Bruin (1964) y Ogungbenle (2003), que presentan índices de 190 y 192 respectivamente.

El índice de éster, proporciona una medida de la cantidad de materia grasa neutra presente en el aceite. De acuerdo a los resultados obtenidos todas las muestras de aceite de quínoa presentaron un índice de éster inferior al índice de saponificación, lo que implica que existe un porcentaje elevado de grasa que se encuentra como ácidos grasos libres, esto concuerda con los valores de acidez libre obtenidos.

El contenido de materia insaponificable estuvo entre 6,5 y 7,4% para las tres muestras analizadas, estos resultados son mayores a los descritos por De Bruin (1964), que presenta un valor de 5,2%.

El contenido de tocoferoles reveló que los aceites con mayor contenido de α – tocoferol fueron los obtenidos de las semillas de Mata Redonda, tanto pulida como no pulida, con valores 933 y 875 ppm, respectivamente, estas concentraciones son mayores a las reportadas por Koziol (1993), que presenta valores entre 690 y 740 ppm de α – tocoferol. El mayor contenido de β – tocoferol se obtuvo para el aceite de Paredones con 51 ppm. En cuanto al contenido de γ – tocoferol el mayor contenido se obtuvo para el aceite proveniente de Mata Redonda de quínoa pulida como no pulida, con valores de 447 ppm y 435 ppm respectivamente, estos valores son menores que los reportados por Koziol (1993), que presenta valores entre 790 y 930 ppm de γ – tocoferol. El contenido de δ – tocoferol es bastante bajo y muy similar en todas las muestras analizadas. El aceite de Paredones presentó un contenido menor de tocoferoles respecto a las otras muestras analizadas, ya que el análisis fue realizado cuando este aceite llevaba un mayor tiempo de almacenamiento en

comparación a los otros aceites, por lo que estuvo más expuesto a condiciones desfavorables para la disminución del contenido de tocoferoles.

Tabla 5.5.1.2: Parámetros de calidad de los aceites extraídos de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda.

Parámetros de calidad	Paredones pulida	Mata Redonda pulida	Mata Redonda no pulida
Acidez libre (% ácido oleico)	4,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,0 ± 0,4
Índice de peróxido (meq O ₂ / kg aceite)	14,9 ± 0,2	4,6 ± 0,2	10,5 ± 0,5
Valor de Anisidina (densidad óptica/ g aceite)	31,9 ± 0,1	24,2 ± 0,1	25,8 ± 0
Totox	61,7	33,4	46,8
Tiempo de inducción (h)	< 30 min	6,4	8,0

Los resultados de la tabla 5.5.1.2 muestran los parámetros de calidad de los aceites de semilla de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda, se puede observar que las muestras de quínoa pulida presentan un deterioro hidrolítico, siendo mayor para el aceite de Paredones con un contenido de acidez libre de 4,1%, expresado como ácido oleico. El límite señalado por el Reglamento Sanitario de los Alimentos es de 0,25% de acidez libre para aceites refinados, este valor es sólo tomado como una referencia ya que el aceite de quínoa obtenido es de tipo crudo. Este índice elevado de acidez libre da cuenta del estado de la semilla al momento de la extracción del aceite, lo que indica una mala conservación de ésta, que puede deberse a diversos factores como, condiciones de secado y de almacenamiento de la semilla molida, a mezclas de cosechas de otros años, etc.

Respecto al índice de peróxidos todas las muestras presentaron un deterioro oxidativo, siendo mayor para el aceite de Paredones con un índice de peróxido de 14,9 meq O₂/ kg aceite. El límite permitido por el Reglamento Sanitario de los Alimentos que exige un máximo de 10 meq O₂/ kg materia grasa, es tomado sólo como una referencia, ya que este límite está señalado para aceites refinados y no para aceites crudos como es el caso de este aceite. Este deterioro oxidativo da cuenta de problemas de la semilla en su período de cosecha y almacenamiento; y principalmente del inadecuado manejo de la semilla molida antes de realizar la extracción y del mal manejo del aceite cuando éste fue extraído, antes de ser almacenado.

El valor de Anisidina complementa los resultados aportados por el índice de peróxido, ya que da cuenta del deterioro oxidativo secundario del aceite. Todas las muestras presentaron un elevado valor de Anisidina, correspondiendo el valor más alto al aceite de semilla pulida proveniente de la zona de Paredones con 31,9, las otras muestras de Mata Redonda dieron valores del orden de 25.

El aceite de semilla de quínoa pulida de Paredones presentó un tiempo de inducción menor a 30 minutos, el aceite de quínoa pulida proveniente de Mata Redonda presentó un tiempo de inducción de 6,4 h y el aceite de la semilla no pulida de la misma zona presentó un tiempo de inducción de 8,0 h siendo este último el aceite más estable.

De los análisis de parámetros de calidad del aceite de quínoa de Paredones se puede observar que el proceso de pulido deja más expuesta a la semilla, esto influye en un mayor deterioro y mayor inestabilidad del aceite.

5.5.2.- Perfil porcentual de los ácidos grasos del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda.

Los resultados corresponden al promedio de dos repeticiones y su desviación estándar.

Tabla 5.5.2.1: Perfil porcentual de los ácidos grasos (% ésteres metílicos) del aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda.

Ácidos grasos	Paredones	Mata Redonda pulida	Mata Redonda no pulida
Ac. Mirístico (C14:0)	0,21 ± 0	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0
Ac. Pentadecanoico (C15:0)	0,06 ± 0	0,06 ± 0	0,06 ± 0,01
Ac. Palmítico (C16:0)	8,76 ± 0,02	8,50 ± 0,13	8,44 ± 0,05
Ac. Palmitoleico (C16:1)	0,10 ± 0	0,10 ± 0	0,11 ± 0
Ac. hexadecaenoico (C16:1, isómero)	0,07 ± 0	0,08 ± 0	0,07 ± 0
Ac. Hexadecadienoico (C16:2, probable)	0,04 ± 0	0,05 ± 0	0,04 ± 0
Ac. Heptadecanoico (C17:0)	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0
Ac. Heptadecaenoico (C17:1, isómero)	0,05 ± 0	0,05 ± 0	0,05 ± 0
Ac. Heptadecaenoico (C17:1)	0,13 ± 0	0,13 ± 0	0,13 ± 0
Ac. Octadecanoico (C18:0, ramificado)	0,06 ± 0	0,08 ± 0	0,08 ± 0
Ac. Esteárico (C18:0)	0,64 ± 0,01	0,57 ± 0	0,55 ± 0
Ac. Elaídico (C18:1w9t)	Trazas	0,08 ± 0	0,05 ± 0
Ac. Oleico (C18:1w9c)	21,21 ± 0	21,31 ± 0,14	21,60 ± 0,04
Ac. Octadecaenoico (C18:1w7c)	1,17 ± 0,01	1,02 ± 0,23	1,21 ± 0,01
Ac. Octadecaenoico (C18:1, isómero)	0,13 ± 0	0,10 ± 0	0,12 ± 0,01
Ac. Octadecadienoico (C18:2, isómero)	0,06 ± 0	0,09 ± 0	0,09 ± 0,01
Ac. Linoleico (C18:2w6)	55,36 ± 0,05	56,94 ± 0,60	56,64 ± 0,03
Ac. Octadecadienoico (C18:2, isómero)	0,30 ± 0	0,23 ± 0	0,29 ± 0
Ac. Linolénico (C18:3w3)	5,74 ± 0,01	5,01 ± 0,02	4,66 ± 0,01
Ac. Eicosanoico (C20:0)	0,47 ± 0,03	0,44 ± 0,04	0,38 ± 0,01
Ac. Eicosaenoico (C20:1)	1,31 ± 0,01	1,32 ± 0,02	1,31 ± 0,03
Ac. Docosanoico (C22:0)	0,63 ± 0,01	0,67 ± 0,05	0,57 ± 0,01
Ac. Docosaenoico (C22:1)	1,10 ± 0	1,07 ± 0	1,10 ± 0
Ac. Tetracosanoico (C24:0)	0,27 ± 0	0,29 ± 0	0,23 ± 0,01

Tabla 5.5.2.2: Distribución porcentual por grupo de ácidos grasos del aceite de quínoa de Paredones y Mata Redonda.

Ácidos grasos	Paredones	Mata Redonda pulida	Mata Redonda no pulida
Saturados	11,2	10,9	10,6
Monoinsaturados	25,3	25,3	25,8
Poliinsaturados	63,5	63,8	63,6
Índice de poliinsaturación	5,7	5,9	6,0

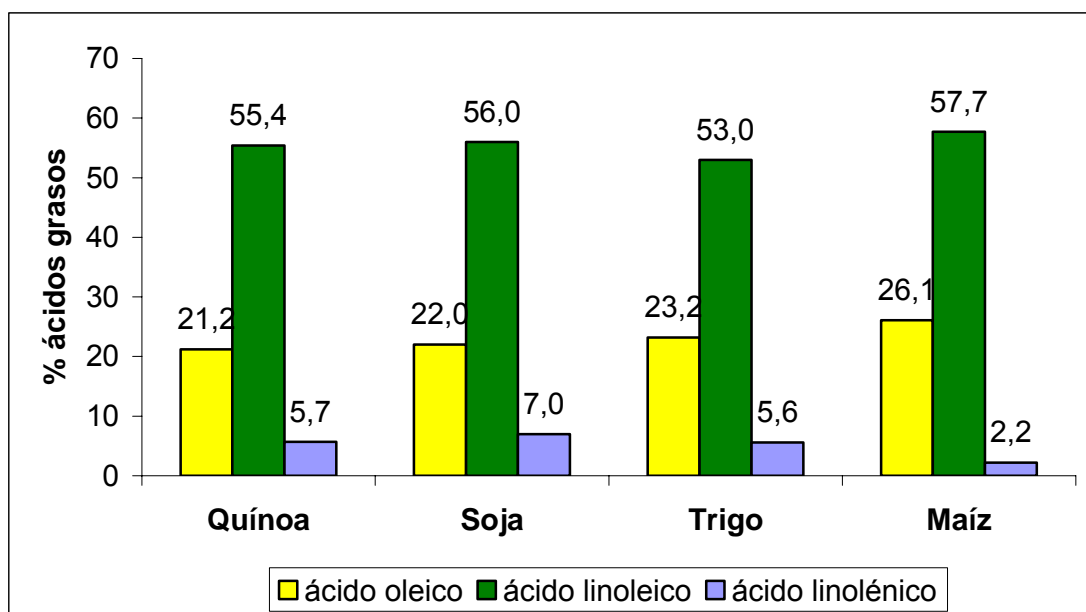


Fig. 5.5.2.1.: Comparación de los principales ácidos grasos del aceite de la semilla de quínoa con otras semillas similares en composición.

De la cromatografía gas-líquido presentada en la tabla 5.5.2.1 del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones y Mata Redonda, se puede observar que los grupos de ácidos grasos predominantes son los ácidos grasos

poliinsaturados y monoinsaturados, entre los que destacan principalmente el ácido linoleico (ω -6) con un contenido del orden del 56%, el ácido linolénico (ω -3) con un contenido del orden del 5% y el ácido oleico con un 21%. Estos porcentajes concuerdan con los datos reportados por Ruales et al. (2002) y Masson y Mella (1985) que presentan porcentajes similares para la mayoría de los ácidos grasos. La fig. 5.5.2.1 muestra una comparación de los aceites similares al aceite de quínoa de Paredones en composición de los principales ácidos grasos oleico, linoleico y linolénico, estos aceites son el de soja, de maíz y el aceite de germen de trigo que es el más parecido en composición de los tres ácidos grasos mencionados, Masson y Mella (1985).

El índice de poliinsaturación (tabla 5.5.2.2) es la relación que existe entre el contenido de ácidos grasos poliinsaturados y el contenido de ácidos grasos saturados, por lo tanto, un aceite con un mayor porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados tendrá un índice de poliinsaturación mayor que un aceite en que predomina el contenido de ácidos grasos saturados. En las tres muestras analizadas de aceite de quínoa, se obtuvo un índice de poliinsaturación entre 5,7 y 6,0. Algunos aceites con índices de poliinsaturación similares al aceite de quínoa son los aceites de semilla de cártamo (*Carthamus tinctorius*) variedad Fénix y de semilla de girasol (*Helianthus annuus*) de acuerdo a lo descrito por Masson y Mella (1985).

5.6.- Estudio del cambio químico en el tiempo del aceite de quínoa proveniente de la zona de Paredones.

Se realizó un estudio del deterioro hidrolítico y deterioro oxidativo del aceite, el cual fue almacenado a tres temperaturas distintas 20°C, 30°C y 40°C. Estas mediciones se efectuaron a distintos tiempos dependiendo de la temperatura de almacenamiento, cada 8 semanas para la temperatura de 20°C, cada 4 semanas para los 30°C y cada 2 semanas para 40°C.

5.6.1.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones a las 3 temperaturas de almacenamiento.

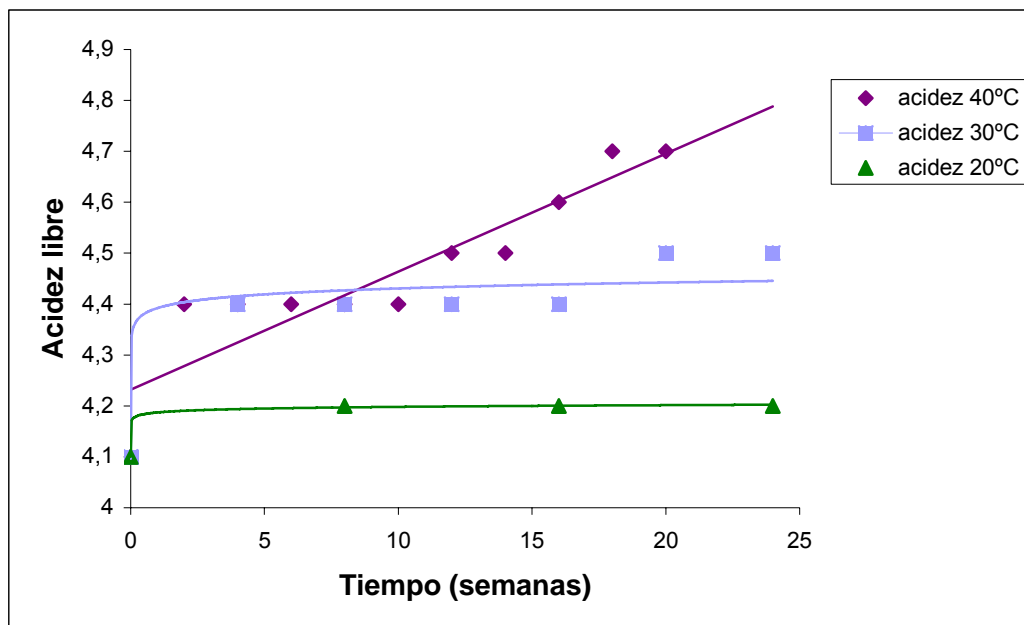


Fig. 5.6.1.1.- Evolución de la acidez libre de las muestras para las distintas temperaturas de almacenamiento, 20°C, 30°C y 40°C.

Tabla 5.6.1.1.: Predicción de las ecuaciones para la evolución de la acidez libre a través del tiempo a distintas temperaturas de almacenamiento.

Temperaturas de almacenamiento	Ecuación	Coefficiente de correlación
20 ▲	$Y = 4,1872x^{0,0011}$	0,9982
30 ■	$Y = 4,3923x^{0,0038}$	0,9153
40 ◆	$Y = 0,0232x + 4,2318$	0,8283

Donde:

Y = Acidez libre

x = Tiempo (semanas)

La fig. 5.6.1.1 muestra la evolución de la acidez libre a través del tiempo para las tres temperaturas de almacenamiento. Cabe destacar que el contenido inicial de acidez libre es alto, debido a que la semilla presentaba cierto deterioro al momento de la extracción del aceite. Se puede observar el aumento de la acidez libre en todas las temperaturas de almacenamiento, siendo este aumento mayor para 40°C y menor para 20°C. (Anexo 1).

Con los datos obtenidos (Anexo 1) del contenido de acidez libre del aceite de quínoa de Paredones se realizó un estudio de la cinética del deterioro térmico, para determinar si los cambios hidrolíticos de este aceite correspondían a orden 0, orden 1 u orden 2. Para discriminar el posible orden de reacción de los datos obtenidos fue necesario obtener correlaciones lineales para todos los casos, es necesario señalar que por tratarse de datos experimentales las correlaciones son más bajas, comparado con las obtenidas de datos teóricos. Primeramente se graficaron los datos de acidez libre versus el tiempo de almacenamiento del aceite, para determinar si la reacción corresponde a orden 0, luego se graficaron los datos del logaritmo natural de la acidez libre versus el tiempo de almacenamiento del aceite, para determinar si

es de orden 1 y por último se graficaron los datos del inverso de la acidez libre versus el tiempo de almacenamiento del aceite, para determinar si es de orden 2. Una vez realizados los gráficos se observó la curva que presentó la mejor correlación lineal siendo en este caso la que determinó un orden 2 para los cambios hidrolíticos del aceite.

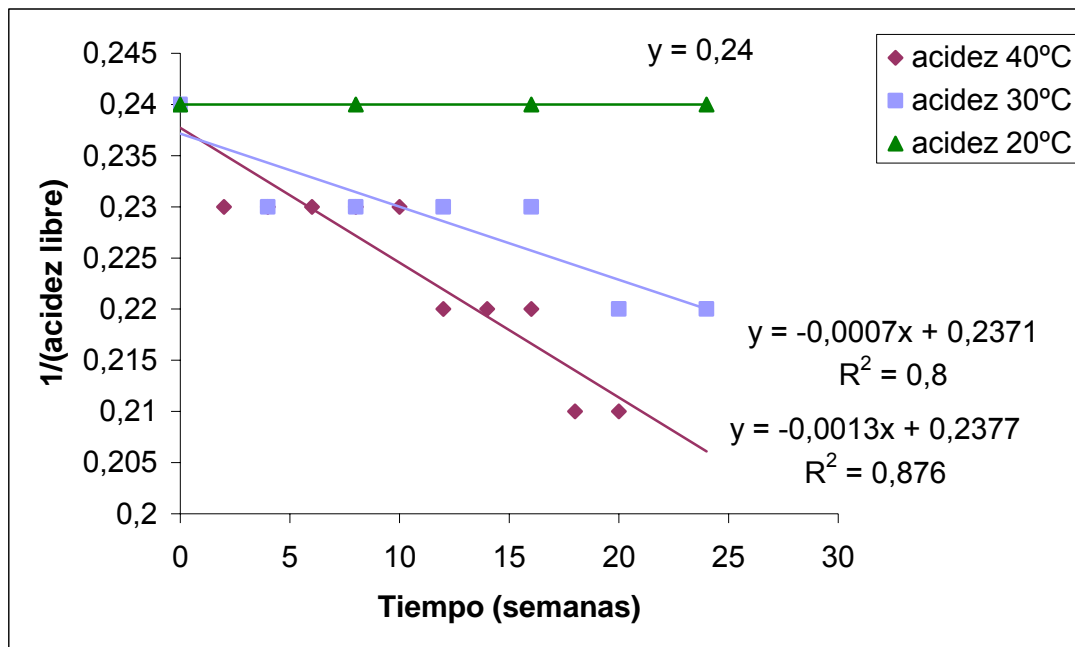


Fig. 5.6.1.2.: Representación de una cinética de orden 2 para los cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones.

5.6.2.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones a las 3 temperaturas de almacenamiento.

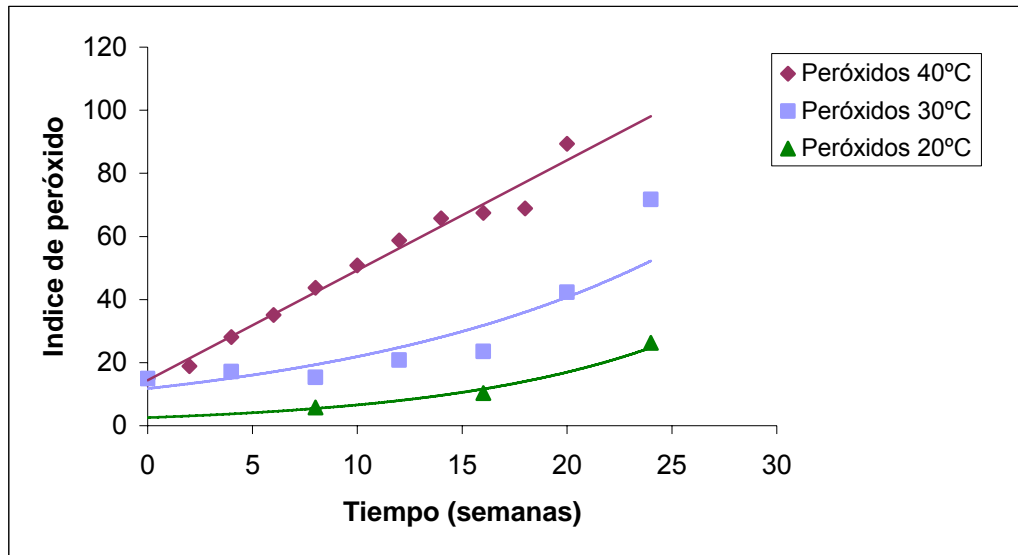


Fig. 5.6.2.1.- Evolución del índice de peróxidos de las muestras para las distintas temperaturas de almacenamiento, 20°C, 30°C y 40°C.

Tabla 5.6.2.1.: Predicción de las ecuaciones para la evolución del índice de peróxido a través del tiempo a distintas temperaturas de almacenamiento.

Temperaturas de almacenamiento	Ecuación	Coefficiente de correlación
20 ▲	$Y = 2,5638e^{0,0945x}$	0,9811
30 ■	$Y = 11,775e^{0,0621x}$	0,8315
40 ◆	$Y = 3,4859x + 14,386$	0,9769

Donde:

Y = índice de peróxidos

x = Tiempo (semanas)

La fig 5.6.2.1 muestra la evolución del índice de peróxidos a través del tiempo para las tres temperaturas de almacenamiento. Es necesario señalar que el contenido inicial de peróxido es alto, debido a que durante el proceso de extracción se inició el deterioro oxidativo del aceite. Se puede observar un aumento del índice de peróxido en todas las temperaturas de almacenamiento, siendo este aumento mayor para 40°C y menor para 20°C (Anexo 2).

Para determinar el orden de la reacción se procedió de la misma manera que en el caso anterior para los cambios hidrolíticos del aceite.

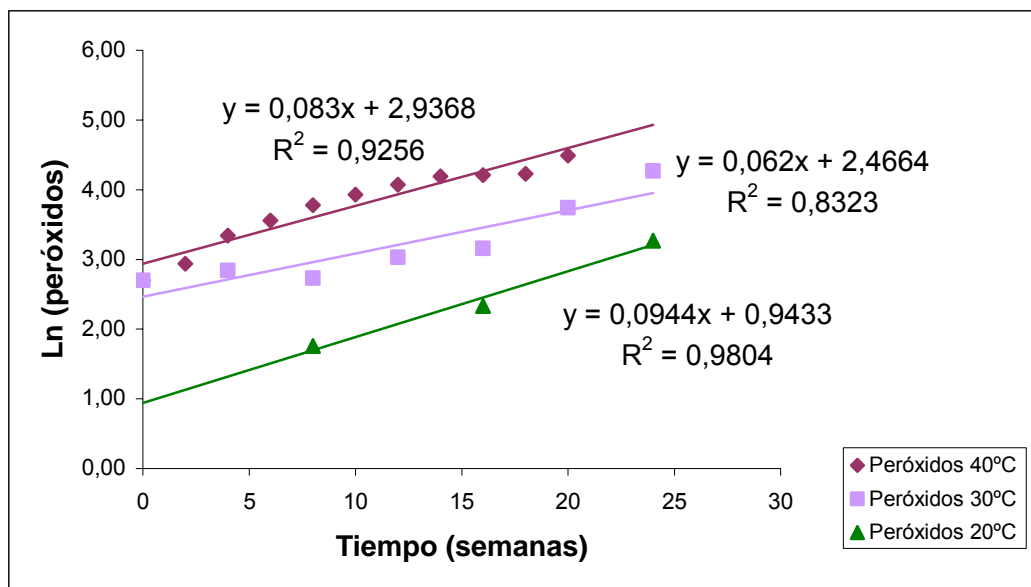


Fig. 5.6.2.2.: Representación de una cinética de orden 1 para los cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones.

Esta cinética de orden 1 concuerda con datos obtenidos por Labuza (1982) que indica que uno de los tipos de deterioro con orden 1 es la rancidez.

6.- CONCLUSIONES

- No fue posible obtener aceite de quínoa de carácter orgánico ya que el etanol, solvente usado para este propósito extrae otras sustancias no grasas como ceras, fosfátidos, pigmentos, etc.
- La quínoa proveniente de la zona de Paredones utilizada para la extracción de aceite presentó un contenido graso de 6,1% en base seca, mientras que la quínoa proveniente de la zona de Mata Redonda, tanto pulida como no pulida, presentó valores de 6,4 y 6,5% en base seca respectivamente.
- El proceso de pulido de la semilla de quínoa la deja más expuesta, esto influye en un mayor deterioro y mayor inestabilidad del aceite.
- De la cromatografía gas-líquido se puede concluir que en el aceite de quínoa de los ecotipos estudiados predominan los ácidos grasos insaturados, destacando el alto contenido de ácido linoleico alrededor de 56% y oleico de 21%; y moderado linolénico con un promedio de 5% para todas las muestras en estudio.
- El alto contenido de tocoferoles del orden de 1100 ppm en promedio para los tres aceites, le brinda a éste una buena protección frente a la rancidez oxidativa.
- La cinética de deterioro térmico para las muestras almacenadas a 40°C, 30°C y 20°C, es de orden 2 para los cambios hidrolíticos del aceite y para los cambios oxidativos es de orden 1.
- El proceso de extracción de aceite no fue el adecuado ya que el tiempo y las temperaturas manejadas durante la extracción afectaron el aceite, contribuyendo con el deterioro hidrolítico y oxidativo de éste, en especial para el aceite extraído a escala semi-industrial.
- Se recomienda como proceso de extracción de aceite, el prensado en frío, mediante una prensa de tornillo.

7.- BIBLIOGRAFIA

- A.O.C.S. Oficial Methods and Recommended Practices of the American Chemistry Society. Four Edition. Champaign. Illinois. USA, 1983.
- BERTI, M., [R. WILCKENS](#), F. HEVIA, [H. SERRI](#), [I. VIDAL](#) Y C. MÉNDEZ. Fertilización nitrogenada en quínoa (*Chenopodium quinoa* Willd). Ciencia e Investigación Agraria. 27(2): 107-116, 2000.
- Catálogo Rancimat. Publicación en línea.
<<http://www.metrohm.com/products/stability.html>>. [Consulta: 25 de enero, 2005].
- DE BRUIN, A. Investigation of the food value of quinoa and canihua seed. Journal Food Sciences. Vol 29. Pág 872-876. 1964.
- ERDOS, J. Quínoa, Mother Grain of the Incas. Publicación en línea.
<<http://www.planeta.com/planeta/99/1199quinoa.html#author>>. [Consulta: 13 de enero, 2005].
- ERICKSON, D., PRYDE, E., BREKKE, O., MOUNTS, T. AND FALB, R. Manual de procesamiento y utilización de aceite de soya. Asociación Americana de Soya. Cuauhtecmoc. México, 1980.
- GANDARILLAS H. Genética y origen. En: TAPIA M. (ed). La quínoa y kañiwa: cultivos andinos. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, Bogotá, Colombia, 1979.

- HERENCIA, L.I., GONZÁLEZ, J.A., URBANO, P. Cultivo de la quínoa en la región centro. Publicación en línea “Vida Rural”, <<http://www.eumedia.es/articulos/artcereal.htm>>. [Consulta: 22 de marzo, 2004].
- IMPROTA, F. y KELLEMS, R.O. Comparación de la quínoa al natural, pulida y lavada con dietas basadas en trigo, sorgo y su efecto en el crecimiento y supervivencia en pollos de engorde. Publicación en línea, Benson Institute. <<http://benison.byu.edu/Publication/RELAN/V15/V153/Comparacion.htm>> [Consulta: 25 de junio, 2004].
- JOHNSON, D.L. New grains and pseudograins. In: J. Janick y J.E. Simon (eds). Advances in new crops. Pág. 122 - 127. Timber Press, Portland, OR, 1990.
- JOHNSON, D.L. and WARD, S.M. Quínoa. In: J. Janick y J.E. Simon (eds). New crops. Pág. 219 - 221. Wiley, New York, 1993.
- JOHNSON, L.A. and LUSAS, E.W. Comparison of Alternative Solvents of oils Extraction. 60 (2). 1983.
- KOZIOL, M.J. Quínoa: A potencial new oil crop. In: J. Janick y J.E. Simon (eds). New crops. Pag. 328 - 336. Wiley, New York, 1993.
- LABUZA, T. Shelf-Life Dating of Foods. Departament of Food Science and Nutrition. University of Minnesota. Food & Nutrition Press, Inc. Wesport, Connecticut, USA, 1982.

- MASSON, L. y MELLA, M. Materias grasas de consumo habitual y potencial en Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Ed. Universitaria, Universidad de Chile, 1985.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA DE PERÚ. Línea de cultivos emergentes. Publicación en línea, “Portal agrario”. <www.portalagrario.gob.pe/quinua.shtml>. [Consulta: 22 de marzo, 2004].
- MINISTERIO DE SALUD. Reglamento Sanitario de los Alimentos. Ediciones Publiley. Santiago. Chile, 2003.
- OELKE, E.A., PUTNAM, D.H., TEYNOR, T.M. Y OPLINGER, E.S. Quínoa. Publicación en línea, Universidad de Minnesota y Universidad de Wisconsin-Madison. <<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/afcm/quinua.html>>. [Consulta: 07 de enero, 2005].
- OGUNGBENLE, H. N. Nutritional evaluation and functional properties of quinoa (*Chenopodium quinoa*) flour. International Journal of Food Sciences and Nutrition. Vol 54. Pág 153 – 158, 2003.
- PREGO, I., MALDONADO, S. y OTEGUI, M. Seed structure and localization of reserves in *Chenopodium quínoa*. Annals of Botany 82: 481 – 488, 1998.

- RUALES, J., DE GRIJALVA, Y., LÓPEZ-JARAMILLO, P., y NAIR, B. The nutritional quality of an infant food from quinoa and its effect on the plasma level of insulin-like growth factor-1 (IGF-1) in undernourished children. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. Vol 53. Pág 143 – 154, 2002.
- SCHLICK, G. y BUBENHEIM, D.L. Quinoa: Candidate crop of NASA's Controlled Ecological Life Support Systems. In: J. Janick (ed.), *Progress in new crops*. Pág. 632 – 640. ASHS Press, Arlington, VA., 1996.
- TAPIA, C. Apuntes de clase Operaciones Unitarias II, Extracción. Universidad de Chile, 2002.

ANEXO 1

a.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 40°C.

Tabla 1: Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 40°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
0	4,1
2	4,4
4	4,4
6	4,4
8	4,4
10	4,4
12	4,5
14	4,5
16	4,6
18	4,7
20	4,7

b.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C.

Tabla 2: Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
0	4,1
4	4,4
8	4,4
12	4,4
16	4,4
20	4,5
24	4,5

c.- Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 20°C.

Tabla 3: Cambios hidrolíticos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 20°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
0	4,1
8	4,2
16	4,2
24	4,2

ANEXO 2

a.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 40°C.

Tabla 1: Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones a 40°C almacenado a 40°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
0	14,9
2	18,9
4	28,1
6	35,1
8	43,7
10	50,8
12	58,7
14	65,7
16	67,5 ⁱ
18	68,9
20	89,4

b.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C.

Tabla 2: Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones almacenado a 30°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
0	14,1
4	17,1
8	15,3
12	20,8
16	23,5
20	42,3
24	71,7

c.- Cambios oxidativos del aceite de quínoa de Paredones a 20°C.

Tabla 3: Deterioro oxidativo del aceite de quínoa de Paredones a 20°C.

Tiempo (semanas)	Valor Promedio
8	5,8
16	10,3
24	26,3