



**Facultad De Ciencias Exactas, Físicas Y
Naturales
Universidad Nacional De Córdoba**

Tesis Doctoral

“Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria”

Lic. Horacio Adrián Gorostegui

Director: Dr. Edgardo Luis Calandri

Córdoba 2015

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

**TRABAJO DE POSGRADO PARA LA OBTENCION DEL GRADO
ACADEMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA**

**“Obtención y caracterización del aceite de frutos de
Copernicia alba Morong (Palma Caranday), de la región
fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible
aplicación alimentaria”**



Lic. Horacio Adrián Gorostegui

Comisión Asesora:

- **Dr. Carlos A. Guzmán**
- **Dr. Edgardo L. Calandri**
- **Dr. Juan C. Oberti**

**Con el apoyo financiero del
Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONCyT), de la Secretaría
de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Formosa
(SECyT-UNaF) y del Gobierno de la Provincia de Formosa a través del
Ministerio de Cultura y Educación.
Córdoba, Argentina**

Septiembre de 2015

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
Facultad de Cs. Exactas, Físicas y Naturales

ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001 Acta: 03455 Hoja 01/01
LLAMADO: 1 04/04/2016
CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO	COND.	NOTA	FIRMA
28827715	GOROSTEGUI, Horacio Adrián	DNI: 28827715	2011	T	APROBADO	<i>[Signature]</i>

[Signature] *[Signature]* *[Signature]*
BALTANAS, Miguel Angel - NAZARENO, Mónica - NEPOTE, Valeria - RIBOTTA, Pablo Daniel - PENCI, María Cec

Observaciones:

[Signature]
Valeria Nepote

Córdoba, ___/___/___.

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: _____

1 0 1 0 1
Inscriptos Ausentes Examinados Reprobados Aprobados
31/03/2016 10:48:50

Libro/Acta: 0000103455 Hoja: 01/01

Dedicado a la memoria de mi hijo Mateo Joaquín

MATEO CON VOS APRENDÍ...

Aprendí a extrañarte con una sonrisa,

Aprendí a abrazarte en la gente que amo

Aprendí a sentirte sin verte, a acariciarte sin tocarte,

A caminar mirando al cielo, a esperarte en alguna señal

A soñarte con los ojos abiertos

Aprendí a levantarme afirmado de esperanza,

Aprendí a no guardar los sentimientos

Aprendí que el dolor vale la pena cuando te llena de tanto amor

Aprendí a llorar sin ahogarme

Y que se puede ser feliz aún con lágrimas

Aprendí a avanzar día a día, paso a paso.

Y aunque aprendí a vivir sin tenerte...

Mis brazos de padre aún te anhelan.

Dedicatoria

A mi esposa Valeria

Por todo el apoyo necesario para emprender esta carrera, por su comprensión, su amor y por brindarme la oportunidad de ser padre, experiencia única. Por todos los momentos vividos y amor que nos tenemos.

A mis padres

Por haberme enseñado el amor, la solidaridad, el respeto, el sacrificio y la responsabilidad, valores fundamentales para el desarrollo de una vida plena.

A mis hermanos

Por haberme brindado un ambiente de alegría, amor, en donde pude desarrollar las mejores cualidades a las que aspira toda persona de bien.

Agradecimientos

A todas las personas que de alguna manera colaboraron en la realización de éste trabajo, fundamentalmente al director de ésta tesis, Dr. Edgardo Calandri, no solo por su guía en la realización del trabajo, sino también por el apoyo brindado en el momento más doloroso de mi vida, como fue la perdida física de mi hijo Mateo.

A la Comisión de tesis constituida por los doctores Carlos Guzmán y Juan Carlos Oberti por sus claros y buenos consejos.

Al Dr. Aldo Eynard, la Dra. Patricia Quiroga y el Dr. David Cremonuzzi, con quienes realice el ensayo de evaluación toxicológica del aceite de la Palma, en la Facultad de Ciencias Médicas de la UNC.

Al Dr. Ulises Sedran y la Dra. Melisa Bertero, con quiénes realicé los ensayos de pirólisis y obtención de Bio-oil, en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.

A la Dra. María Angélica Perillo, por permitirme realizar el trabajo en el ICTA, permitiéndome desarrollar las actividades libremente.

A el Dr. Alberto Zorrilla, la Lic. Olga Comello y el Prof. Dardo Díaz, por haberme facilitado las licencias anuales desde el Ministerio de Cultura y educación de la Provincia de Formosa.

A todos y cada uno de mis compañeros de la Planta Piloto del ICTA, en especial al Dr. Camilo Orrabalís, por los momentos compartidos.

A todo el personal de la SECyT-UNaF, y en especial al CPN Alberto Ynfante, por su colaboración durante la realización del trabajo.

A todo el personal del Gremio ADUFOR-UNaF, y en especial a la Prof. Beatriz Malvitano, por su colaboración durante la realización de la Tesis.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Al Doctor Carlos Monzón, de la UNaF; por el apoyo incansable y aliento permanente para avanzar en la carrera.

A todos mis Profesores de la UNaF, por su incondicional apoyo, en especial al Ing. Rubiano quien me incentivo a seguir la carrera de investigación.

A las familias Malich, y Sánchez, un agradecimiento especial por haberme ayudado en la cosecha de las muestras de frutos.

También quiero agradecer a las entidades que con su valioso aporte técnico y financiero ayudaron a que éste sueño sea posible; SECyT-UNaF, MinCyT, ICTA-FCEfYN, ADUFOR y Ministerio de Cultura y Educación de la Provincia de Formosa.

A todos los que directa o indirectamente colaboraron ¡MUCHAS GRACIAS!

RESUMEN

Los principales objetivos del presente trabajo fueron dos: el primero obtener y caracterizar el aceite de los frutos de Palma Caranday, *Copernicia alba* Morong, de la provincia de Formosa, departamento capital, mientras que el segundo consiste en aprovechar los residuos generados a partir de la extracción del aceite.

El trabajo se divide en seis capítulos y una sección de conclusiones generales, siendo el primero el de los antecedentes generales, en el que se describe la región fitogeográfica de la Provincia de Formosa, indicando las especies vegetales que la caracterizan. Además, se describe a la *Copernicia alba* Morong, desde los aspectos botánicos hasta usos y potencialidades de sus frutos.

En el capítulo dos, se describen el método de recolección, partes constitutivas y el mantenimiento de los frutos. Además, se presentan la caracterización pomológica y la composición proximal, el contenido de fibra y los tipos y contenidos de metales, tanto para las semillas y pericarpio.

En el capítulo tres, se realizó la extracción del aceite mediante prensa de tornillo, el aceite extraído es sometido a refinado fisicoquímico tradicional; se lo caracteriza mediante índices fisicoquímicos, densidad, composición de ácidos grasos, contenido de metales pesados, presencia de componentes nocivos para el organismo (ácidos estercúlico y malvático) y se realiza un ensayo de estabilidad termo-oxidativa.

En el capítulo cuatro, se presenta el ensayo de toxicidad sub-crónica en ratones *Mus musculus* de la cepa Balb/C, incorporando el aceite de la Palma Caranday en su dieta base, determinándose el aumento de peso de los ratones, algunos parámetros séricos, entre ellos las enzimas indicativas de degeneraciones hepáticas y se realizó el estudio macro y microscópico de riñones, hígados e intestinos de los animales.

El capítulo cinco, se refiere al aprovechamiento de los residuos que se generan durante la extracción del aceite, se describe el proceso mediante el cual se obtiene un bio-combustible por pirolisis de los mismos, determinando los

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

componentes principales (bio-oil, tar y char), haciendo hincapié en los compuestos oxigenados.

En el capítulo seis, se determinaron el contenido de aminoácidos tanto libres como totales de los residuos de prensado y del pericarpio de la palma, considerando la posibilidad de utilizarlos en alimentación humana o animal, además de la composición de hidratos de carbono, diferenciando entre solubles, digeribles e indigeribles.

En la sección de conclusiones generales, se realiza una síntesis de las principales conclusiones, se mencionan los desafíos a futuro y las posibilidades de lograr el aprovechamiento sustentable de este valioso recurso con que cuenta la provincia.

ABSTRACT

The main objectives of this study were twofold first: to obtain and characterize the oil from the fruits of Palm Caranday, *Copernicia alba* Morong, in the province of Formosa, the department capital, while the second one is to exploit the waste generated from the oil extraction.

The work is divided into six chapters and a section of general conclusions, the first being that of the general background in which the phytogeographic region of the Province of Formosa described, indicating plant species that characterize each of them. Furthermore, it describes the *Copernicia alba* Morong, from botanical aspects to uses and potential of fruit.

In chapter two, the harvesting method, constituent parts and maintenance of the fruits is described, the pomological and characterization of such composition proximal is presented, fiber content and types and contents of metals for both seed and pericarp.

chapter three, oil extraction was performed using a screw press, the extracted oil is subjected to a traditional physicochemical refining and was characterized through physicochemical indexes, density, fatty acid composition, content of heavy metals and the presence of harmful components the body (malvalic and sterculic acids). Finally, a thermo-oxidative stability test of the oil was performed.

In chapter four, the sub-chronic toxicity test, on *Mus musculus* mice belonging to the Balb/C strain, incorporating the *Copernicia* oil in their diet is presented. The mice weight gain, serum indicative parameters such as some liver enzymes and macro- and microscopic examination of kidneys, livers and intestines of the animals, was performed.

Chapter five refers to the use of waste generated during the extraction of the oil. The process by which a bio-fuel is obtained by pyrolysis of those residues, identifying the major components (bio-oil, tar and char) are described, focusing on the oxygenate compounds.

In chapter six, the content of both, free and total amino acids, from palm pericarp and waste of pressing were determined, taking into account their

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

possible uses for human or animal consumption; in addition, the composition of carbohydrates were obtained, differencing between soluble, digestible and indigestible.

In the section of general conclusions, a summary of the main conclusions are performed, and the future challenges and opportunities to achieve the sustainable use of valuable resource available to the province, are mentioned.

Resumo

Os principais objetivos deste estudo foram dois: primeiro obter e caracterizar o óleo dos frutos de Palma Caranday, *Copernicia alba* Morong, na província de Formosa, a capital do departamento, enquanto a segunda é a de explorar os resíduos gerados a partir da extração de óleo.

O trabalho está dividido em seis capítulos e uma seção de conclusões gerais, sendo a primeira a do contexto geral em que a região fitogeográfica da Província de Formosa descrito, indicando espécies vegetais que caracterizam cada um deles. Além disso, descreve a *Copernicia alba* Morong, desde aspectos botânicos para usos e potencial de fruta.

No capítulo dois, o método de coleta, componentes e manutenção dos frutos são descritos. Além disso, a caracterização e composição pomológico proximal, teor de fibras e tipos e teores de metais, tanto para sementes e pericarpo está presente.

No capítulo três, extração de óleo foi realizada por prensa hidráulica, o óleo extraído é submetido a refinação físico-química tradicional, é o que caracteriza-se por índices físico-químicas, densidade, composição de ácidos graxos, teor de metais pesados, a presença de componentes prejudiciais organismo (ácidos sterculic e malvalic) e um teste de estabilidade termo-oxidativa é realizada.

No capítulo quatro, a toxicidade sub-crônica teste em camundongos *Mus musculus* do Balb / C tensão é apresentado incorporando o óleo em sua base dieta Carnaúba, determinar o ganho de peso dos ratos, alguns parâmetros de soro, incluindo enzimas hepáticas degenerações indicativas e exame macro e microscópico de rins, fígado e intestinos dos animais foi realizada.

Capítulo cinco, refere-se à utilização de resíduos gerada durante a extração de óleo, o processo pelo qual um bio-combustível é obtido por pirólise descrita a identificação dos principais componentes dos produtos do mesmo (bio-óleo, alcatrão e carvão) e focada em produtos oxigenados.

No capítulo seis, foram determinados o teor de aminoácidos livres, tanto como o total de resíduos de pericarpo de prensagem e de palma, considerando-

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

se a utilização em alimentação humana ou animal, para além da composição de hidratos de carbono, fazendo uma diferença entre solúvel, digestível e indigesta.

Na seção geral conclusões, um resumo das principais conclusões é realizada futuros desafios e oportunidades para alcançar o uso sustentável dos recursos valiosos disponíveis para a província são mencionados.

Índice de tablas

Tablas	Página
Tabla N° 2.1: Rendimiento de fruto y de aceite de ejemplares de la Palma Caranday	38
Tabla N° 2.2: Composición estructural del fruto de la Palma Caranday, expresados en porcentaje en peso.	40
Tabla N° 2.3: Parámetros físicos y las densidades de los frutos y semillas de la “Palma Caranday”	41
Tabla N° 2.4: Composición proximal de los componentes estructurales de la especie en estudio, expresados en porcentaje base seca.....	42
Tabla N° 3.1: Producción mundial de Aceites Vegetales, en millones de toneladas por año, tomado de Belitz, et al., 2009.....	50
Tabla N° 3.2: Rendimiento de la extracción de aceite, en base seca.	67
Tabla N° 3.3: Determinaciones realizadas a la fracción lipídica	68
Tabla N° 3.4: Comparación del Perfil de ácidos grasos de la Palma Caranday con los de cinco especies Palmeras Brasileñas.....	73
Tabla N° 3.5: Contenido de metales en aceites comestibles y valores máximos admitidos por el C.A.A. en mg/Kg	75
Tabla N° 4.2: Mezcla de Vitaminas.....	87
Tabla N° 4.3: Mezcla de Sales Minerales	87
Tabla 4.4 Diseño experimental del ensayo.....	88
Tabla N° 4.5: Peso de los órganos de los ratones Balb/c.	97
Tabla N° 4.6: perfil de ácidos grasos obtenidos de órganos de ratones Balb/C alimentados con aceites de palma y girasol, en p/p.	100
Tabla N° 4.7: Parámetros sanguíneos en ratones Balb/C alimentados con aceites de Palma y de girasol.....	101
Tabla N° 5.1. Propiedades de las biomásas utilizadas como materia prima (%p/p base seca).....	113
Tabla N° 5.2. Rendimientos de los productos de la pirólisis (%p/p.).....	114
Tabla N° 5.3: Composición química del bio-oil, expresado en porcentaje (b.s).	115
Tabla N° 5.4. Composición del tar y del bio-oil para las distintas materias primas (% p/p., base seca)	128
Tabla N° 5.5: Propiedades fisicoquímicas, PCS y composición elemental del bio-oil y del tar (% p/p, base seca) de Pericarpio y Residuo de Prensado	130
Tabla N° 5.6. Composición de los gases de pirólisis.....	132
Tabla N° 6.1: composición proximal y contenido de fibras de los residuos de extracción del aceite de la Palma Caranday	149
Tabla N° 6.2: Contenido de Metales (expresados como mg de Metal/Kg de Fruto) en las Semillas y el Pericarpio de los Frutos de la <i>Copernicia alba</i>	151

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Tabla N° 6.3: Propiedades Funcionales del Pericarpio y Residuo de Prensado de la Palma Caranday	152
Tabla N° 6.4: Aminoácidos libres en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteínas)	154
Tabla N° 6.5: Aminoácidos totales en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteínas), comparado a otras fuentes de proteínas	156
Tabla N° 6.6: Contenido de ácidos aspártico y glutámico, asparragina y glutamina en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteína)	157
Tabla N° 6.7: Comparación entre los requerimientos de aminoácidos esenciales y los presentes en las muestras.	158
Tabla N° 6.8: Requerimientos diarios de aminoácidos en vertebrados juveniles en crecimiento y los encontrados en los residuos analizados, en g AA/ 100 g alimento.	159

Índice de figuras

Figura	Página
Figura N° 1.1: Zonas climáticas e hidrografía de Formosa	3
Figura N° 1.2: Distribución de <i>Copernicia alba</i> Morong	10
Figura N° 1.3: Ejemplar de <i>Copernicia alba</i> Morong	11
Figura N° 2.1: Frutos de la Palma Caranday	24
Figura N° 2.2: Imagen satelital de la capital de Formosa.....	25
Figura N° 2.3: Fotografía del instrumento casero para realizar la cosecha	26
Figura N° 2.4: Almacenado de los frutos de <i>Copernicia alba</i> Morong	26
Figura N° 2.5: Dimensiones de los frutos de la Palma	29
Figura N° 2.6: horno de secado	31
Figura N° 2.7: Destilador semiautomático Marca Buchi	33
Figura N° 2.8: Montado equipos de Soxhlet en paralelo	34
Figura N° 2.9: Rotavapor Marca Buchi	35
Figura N° 2.10: Mufla Marca Indef	36
Figura N° 2.11: Partes constitutivas del fruto de <i>Copernicia Alba</i> Morong	40
Figura N° 3.1: Esquema de la prensa de tornillos	54
Figura N° 3.2: Aceite de Palma Caranday refinado.....	56
Figura N° 3.3: refractómetro de Abbe	59
Figura N° 3.4: Índices de Peróxidos de aceites crudo y refinado de Palma Caranday	69
Figura N° 3.5: Coeficiente de extinción específica (K_{232}) de aceites crudo y refinado de Palma Caranday	71
Figura N° 3.6: Actividad antirradicalaria de aceites crudo y refinado de Palma Caranday	72
Figura N° 3.7: Índices de acidez de aceites crudo y refinado de Palma Caranday	72
Figura N° 3.8: Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H - RMN	74
Figura N° 3.9: estructuras de los principales ácidos ciclopropenoides.....	75
Figura N° 4.1: Ratón hembra utilizado en el ensayo de toxicidad	85
Figura N° 4.3: Curvas de crecimiento de ratones BALB/c machos desde el destete al sacrificio.	92
Figura N° 4.4: Curvas de crecimiento de ratones BALB/c hembras desde el destete al sacrificio.	93
Figura N° 4.5: Ratón hembra siendo Autopsiada.....	94
Figura N° 4.6: Sección de hígado de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 40X).	95
Figura N° 4.7: Sección de riñón de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 40X).	96

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Figura N° 4.8: Sección de riñón de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 10X).	97
Figura N° 5.1: Reactor de acero inoxidable	110
Figura N° 5.2: Fases líquidas obtenidas, bio –oil y tar	110
Figura N° 5.3: Cromatógrafo Agilent utilizado en las determinaciones	111
Figura 6.1: Perfil de Aminoácidos obtenidos de las diferentes fracciones analizadas	153

Abreviaturas

AOAC: asociación oficial de químicos analíticos

AOCS: Métodos Oficiales y Prácticas Recomendadas de la Sociedad Americana de Químicos de Aceite

m: metros

nm: nanómetro

h: hora

Km: kilómetro

° C: grado centígrado

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

ha: hectárea

m³: metro cúbico

cm: centímetro

g: gramo

kg/m³: kilogramos por metro cúbico

% p/p: porcentaje peso en peso

D.A.P.: Diámetro a la altura del Pecho

mL: mililitro

g/mL: gramo por mililitro

HP: caballos de fuerza

G: fuerza centrífuga relativa a la gravedad

mm: milímetro

Kg/ha: kilogramos por hectárea

b.s.: base seca

mg/Kg: miligramos por kilogramos

g/cm³: gramos por centímetro cubico

d: densidad

IY: índice de yodo

UV/Vis: ultra violeta-visible

HPLC: Cromatografía líquida de alta presión

λ : longitud de onda

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

DPPH•: 2,2-difenil-1-picril hidrazil

AA: actividad antioxidante

Abs: absorción

cg: centigramo

C.A.A.: Código Alimentario Argentino

meq: mili equivalente

AGPI: ácidos grasos poliinsaturados

RMN: resonancia magnética nuclear

HE: hematoxilina eosina

GPT: γ -Glutamil Transpeptidasa

GOT: Glutación S-Transferasa

mUI/mL: miliUnidades Internacionales por mililitro

mg/dL: miligramo por decilitro

H. D. L.: colesterol unido a lipoproteínas de alta densidad

L. D. L.: colesterol unido a lipoproteínas de baja densidad

P.C.S.: poder calorífico superior

MJ/Kg. Megajoules por kilogramo

ECNT: enfermedades crónicas no transmisibles

FDA: Fibra detergente ácida

FB: fibra bruta

CRA: capacidad de retención de agua

CAMO: capacidad de absorción de molécula orgánica

CH: capacidad de Hinchamiento

CIC: capacidad de intercambio catiónico

EQ: escore químico

LDM: límite de detección inferior

g AA/ 100 g de proteínas: gramos de aminoácidos por cada 100 gramos de proteína

Índice de general

Contenido	Página
Capítulo N° 1: Identificación de la región fitogeográfica y características botánicas de la <i>Copernicia alba</i> Morong	1
Introducción	1
Copernicia alba Morong	7
Conclusión	15
Delimitación Del Problema	17
Objetivos	17
Hipótesis:	18
Bibliografía	19
Capítulo N° 2: Caracterización pomológica y composición proximal de los frutos de <i>Copernicia alba</i> Morong	23
Introducción	23
Materiales Y Métodos	24
Resultados Y Discusión	37
Conclusión	44
bibliografía	45
Capítulo N° 3: Extracción y caracterización del aceite de los frutos de <i>Copernicia alba</i> Morong	49
Introducción:	49
Materiales Y Métodos	52
Resultados Y Discusión	66
Conclusión	77
Bibliografía	78
Capítulo N° 4: Evaluación toxicológica del aceite extraído de la Palma Caranday	84
Introducción	84
Materiales Y Métodos	85
Resultados Y Discusión	90
Conclusión	103
Bibliografía	104
Capítulo N° 5: Pirolisis de los Residuos de prensado y del pericarpio de palma. Caracterización del producto líquido	107
Introducción	107
Materiales Y Métodos	109
Resultados Y Discusión	112
Conclusión	134
Bibliografía	135

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Capítulo N° 6: Caracterización de las harinas residuales de la extracción de aceite de <i>Copernicia alba</i> Morong.....	141
Introducción.....	141
Materiales Y Métodos	144
Conclusión.....	160
Bibliografía.....	161
Conclusiones Generales Y Perspectivas	167

Capítulo N° 1: Identificación de la región fitogeográfica y características botánicas de la *Copernicia alba* Morong

INTRODUCCIÓN

Caracterización del área de estudio:

La provincia de Formosa se encuentra ubicada en la región Nordeste de la República Argentina entre los paralelos 22° y 27° de latitud Sur y los meridianos 57° y 63° de longitud Oeste de Greenwich. Es atravesada en la zona Norte por el trópico de Capricornio, que la ubica en la región subtropical del país. Tiene una superficie de 72.066 Km², limita al Norte y al Este con la República del Paraguay, al Oeste con la Provincia de Salta y al Sur con la Provincia del Chaco.

Desde el punto de vista Fitogeográfico, integra la macro región del Parque Chaqueño (Parodi, 1934) o Provincia Chaqueña (Cabrera, 1976).

Aspectos Geomorfológicos

La provincia de Formosa pertenece a la zona geográfica natural que forma una extensa llanura de capa aluvial, ligeramente ondulada, recubierta por los depósitos de series pleistocénicos cuaternarios.

Su territorio está constituido por una gran planicie desprovista de elevaciones. Tiene una pendiente en el sentido NO-SE, del orden 0.05% que acompaña a los ríos y riachos, y otra en sentido N-S más suave, que condiciona los drenajes y escurrimientos de las aguas.

Los suelos de la Provincia de Formosa tienen su origen en materiales eólicos, fluviales y fluvio-aluvionales provenientes de la Cordillera de los Andes. Hacia el Este, se agregan materiales provenientes de la alta cuenca de los Ríos Paraguay y Paraná. Ésta provincia es parte de un enorme valle fluvial que fue surcado por numerosos cursos de agua que aportaron sus sedimentos a través de los siglos y fueron afectados según los diversos periodos con rasgos fluviales, fluvio-lacustres y lacustres. Convenio: M. A. A. y R. N. – INTA, 1985.

El Clima de Formosa

Características Climáticas Generales

El clima de la Provincia de Formosa es cálido y la temperatura media es de 22° C con variaciones extremas en verano que llegan hasta los 45° C. Formosa se debate entre la escasez y el exceso de humedad, variable según la época del año. El total anual de lluvias caídas en la zona occidental es de 600 mm. Desde el punto de vista agroecológico se la divide en tres grandes áreas: la zona Este o húmeda, la zona centro o Sub-Húmeda y la zona Oeste o semiárida.

A su vez, de acuerdo con su posición geográfica, se pueden distinguir tres tipos climáticos, como se muestra en la figura N° 1.1:

a) Al Oeste el clima es cálido con estación seca, temperaturas medias anuales superiores a los 23° C, con moderadas amplitudes térmicas estacionales y balance hídrico marcadamente deficitario.

b) Al Este, el clima cálido subtropical húmedo, con temperaturas ligeramente inferiores y precipitaciones abundantes durante todo el año, superiores a los 1.100 milímetros anuales.

c) Entre ambos extremos se ubica una amplia faja de orientación meridiana en la que se produce de Este a Oeste, una gradual disminución de las lluvias de 1.000 mm a 650 mm anuales.

En rasgos generales, el clima de la Provincia de Formosa presenta características climáticas tropicales a subtropicales. La diferenciación climática es más marcada de Este a Oeste que de Norte a Sur, con incremento del grado de aridez y continentalización. Convenio: M. A. A. y R. N. – INTA, 1985.

Figura N° 1.1: Zonas climáticas e hidrografía de Formosa



Fuente: www.formosa.gov.ar

La Temperatura de Formosa

La provincia de Formosa se caracteriza por tener un régimen térmico de altas temperaturas, oscilando las medias anuales entre los 21,9° C y los 23,6° C, para San Francisco de Laishí y Tacaaglé, respectivamente.

Las temperaturas máximas se registran en los meses de diciembre y enero, con un máximo absoluto de 45° C en Ing. Juárez. Sin embargo, estas características tropicales son alteradas por irrupciones de masas de aire frío austral, que originan pronunciadas bajas térmicas. Se evidencia en esto el carácter continental del centro y oeste de la provincia, con mínimos registrados en Las Lomitas e Ing. Juárez de -7° C y -5° C respectivamente.

El régimen de heladas, factor de gran importancia para la vida vegetal, se expresa como período libre de heladas. A medida que nos alejamos de la influencia del Río Paraguay el período libre de heladas se va haciendo cada vez menor, pero siempre dentro de un nivel próximo a los 350 días. El período de mayor frecuencia de heladas se produce entre los meses de mayo y agosto.

El carácter de continentalidad no se evidencia tanto en las temperaturas mensuales como en las variaciones térmicas diarias. La amplitud térmica diaria

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

aumenta de Este a Oeste, así, por ejemplo en Laguna Yema se ha establecido, una amplitud térmica diaria máxima de 17° C para el mes de septiembre y una mínima amplitud de 13,2° C en marzo. Convenio: M. A. A. y R. N. – INTA, 1985.

La Flora de Formosa

La vegetación

En la provincia de Formosa las masas forestales cubren aproximadamente 5.000.000 de hectáreas, predominando los bosques caducifolios, muchos de los cuales son xerófilos, aunque también hay presencia de bosques o selvas en galería, sabanas, palmares, pajonales, estepas y cardonales.

De acuerdo a las precipitaciones se puede dividir la provincia en dos Zonas:

Zona húmeda

Ubicada en la porción Este, donde los bosques están constituidos por numerosas especies que pueden aparecer formando bloques continuos o formando isletas de extensiones variables.

Estos bosques se desarrollan sobre terrenos sobre-elevados, antiguos albardones o lomadas, con suelos bien desarrollados, profundos y ricos en materia orgánica.

La estructura de estas formaciones es más simple que la que encontramos en la selva, donde podemos diferenciar tres estratos fundamentales: estrato arbóreo (con especies principales y secundarias), estrato arbustivo y estrato herbáceo.

A su vez se pueden clasificar a los Bosques de acuerdo a la altura de los árboles dominantes, en Bosques Altos y Bosques Bajos:

Bosques Altos

La altura de los árboles dominantes en este Tipo Forestal oscila entre 25 y 30 metros, y constituyen los mayores recursos forestales de esta región.

Los ejemplares de las especies arbóreas ascienden a los 273 árboles por ha, con volumen maderable entre 60 y 65 m³ por ha. Las especies principales más importantes y representativas son: Quebracho colorado chaqueño, Guayaibí, Palo piedra, Palo blanco, Palo mora, Espina corona, y Palo lanza.

Bosques Bajos

La altura de los árboles dominantes es menor que en el Tipo Forestal anterior, oscilando las alturas entre 20 y 22 metros, los fustes son más cortos, más ramificados y menos cilíndricos, presentando una conformación menos satisfactoria, siendo en general de menor calidad.

Este Tipo forestal se desarrolla en los suelos más pobres, con una composición de 250 árboles por ha, y volúmenes maderables entre 50 y 55 m³ por ha, destacándose las especies de Algarrobo blanco, Algarrobo negro, Guayaibí, Ibirá pitá í y Urunday.

En toda la Zona Húmeda son abundantes las sabanas, inundables en ciertos meses del año, con predominio de la vegetación herbácea (espartillo, paja amarilla, paja de techar).

Cuando estos campos bajos son de suelos alcalinos, el pastizal aparece salpicado de palmeras, la Palma Caranday (*Copernicia alba*), que en algunos casos forman masas más o menos puras y con ejemplares de hasta 20 metros de altura.

Existen otros sitios más bajos aún, con suelos muy arcillosos, que permanecen con agua durante casi todo el año. Suelen tener forma alargada lo que denuncia su posible origen en un cauce fluvial poco profundo, que oscila entre 0,50 y 1,50 metros; se los denomina: esteros, cañadas, bañados, y están poblados por abundante vegetación palustre como: pirí, paja brava, juncos, totoras, pegujó y sagitaria. En su interior aparecen plantas flotantes como: camalotes, repollitos, lentejas de agua e irupés.

Zona semiárida

Ubicada en el centro y Oeste de la provincia, donde los bosques son más bajos, su estructura es más simple comparados con los de la Zona Húmeda y el número de especies es menor.

La altura promedio de los árboles dominantes varía de 15 a 18 metros, y las especies más importantes y representativas son: Palo santo, Guayacan, Itín, Mistol y Guaraniná.

En espacios abiertos y muy degradados se encuentran las denominadas “plazuelas”, con suelos desnudos por la erosión eólica e hídrica y con abundante presencia de cactáceas de los Géneros *Cereus* (Cardón, Ucle) y *Opuntia* (Quimil).

Asimismo, existen áreas con suelos predominantemente arenosos y cubiertos con vegetación herbácea del Género *Elionurus* (Aibe). Estos son antiguos cauces fluviales o paleocauces.

Selvas en Galería

Son formaciones selváticas higrófilas que se extienden a lo largo de las riberas de los Ríos: Paraguay, Bermejo, Pilcomayo y sus afluentes. Difieren netamente de las comunidades florísticas aledañas y normalmente ocupan pocos metros de extensión desde la orilla hacia el interior.

En Formosa las Selvas en Galería incluyen grandes árboles como el Timbó colorado, Ibirá pitá guazú, Inga, Alecrin, Manduvirá, algunos de ellos presentes en otros ambientes y también especies exclusivas de las selvas marginales como el Laurel negro (Laurel-hú), Tarumá, Ceibo, Ingá, Mata ojo, Sauce, Ambay, Sangre de dragón, y dos bambúseas: la Tacuara y la picanilla.

Las especies más importantes son: Timbo blanco, Ibirá pitá guazú, Alecrin, Laurel-hú y Mataojo.

Copernicia alba Morong

El nombre del género "Copernicia" es un homenaje al astrónomo italiano Nicolás Copérnico (1473-1543), debido a la forma redondeada de su copa, dicha consideración se debe a que Copérnico fue el uno de los más importantes defensores de la Teoría que sostenía que la forma de la Tierra era redonda.

El género Copernicia es típicamente americano y restringidas a los trópicos y subtropicos, comprende a poco más de 30 especies (Trópico, 2011).

La *Copernicia alba* ha sido descrito por Morong y Britton en el año 1893, del material vegetal recogido en Paraguay (entre 1880-1890) por el Dr. Thomas Morong (Morong y Britton, 1893). El epíteto "alba" se refiere al color blanquecino del estípite de los ejemplares jóvenes. Dado el desconocimiento que se tenía de que esta especie se somete a cambio de color y el tamaño del vástago de acuerdo con el grado de madurez de la misma, fueron inicialmente propuesto tres especies diferentes en función de estos criterios, incluyendo *C. alba* Morong (palmera con menor estípite y de color negro); *C. rubra* Morong (palmera tallo con color rojo y de tamaño mediano) y *C. cerifera* Morong (palma con mayor tallo y de color negro). Posteriormente, a partir de la evidencia del cambio de tonalidad y el tamaño de la estípite (tronco de un árbol que no da ramas laterales) con su desarrollo y una mejor comprensión del género, se las considera pertenecientes a una única especie: *C. alba*.

Botánicamente (Trópicos, 2011), esta especie se clasifica como:

Clase: Equisetopsida C. Agardh

Sub-Clase: Magnoliidae Novák ex Takht.

Super-orden: lilianae Takht.

Orden: Arecales Bromhead

Familia: Arecaceae Bercht. Y J. Prest.

Género: Copernicia Mart. Ex Endl.

La especie en estudio, *Copernicia alba* ex Morong, Morong y Britton tiene los siguientes sinónimos (Trópico, 2011):

Copernicia australis Becc.

Copernicia australis var. alba (ex Morong Morong y Britton) Bertoni

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Copernicia australis var. *nigra* (Morong) Bertoni

Copernicia cerifera (Arruda) Mart.

Copernicia nigra Morong

Copernicia ramulosa Burret

Copernicia rubra Morong

Coryphomia tectorum N. Rojas

Se lo conoce por diferentes nombres populares o vulgares en las diferentes regiones donde se presenta (Degen-Naumann, 1996), a saber:

Brasil: carandá; carandá negro, coco carandá; carandá-blanco; carandá piranga, carandá rojo carandaú, Carandaí.

Paraguay: carandà'y; caranda hú (negro), caranda moroty (blanco), carandà'y del Chaco, negro, palma, palma blanca, palmeras descolorida. El nombre popular caranda`y, tiene origen guaraní, que significa palma que crece cerca del agua (Amador, 2006).

Argentina: Caranday.

China: 白巴西蜡棕, Bai ba xila Zong.

Inglés: Caranday palm, Caranday wax palm.

Otros nombres comunes: Techo de palma, tinga.

Distribución

Esta especie tiene una amplia distribución desde las florestas abiertas del humedal del Mato Grosso en Brasil, Este de Bolivia, Paraguay y el Noreste de Argentina (Kew, 2011), como se observa en la Figura N° 1.2. Existe una referencia que menciona su aparición en la República Oriental del Uruguay (Hahn, 1990).

En Brasil, la aparición de *C. alba* se limita a los estados de Mato Grosso y Mato Grosso do Sul. En este último, la distribución de carandaizales ocurre sobre todo en el sur del Pantanal y algunos puntos del norte, en las estribaciones de los guacamayos. Al sur del Pantanal, las carandaizales se presentan hasta el río Paraguay (Silva *et al.*, 2000). Este hecho, se explica como el resultado de las características hidromórficas del suelo, específicamente mayor tamaño de partícula en el suelo. La ocurrencia de esta palma se asocia con la acumulación de carbonato sub-superficiales (Mereles, 2001). Estas formaciones monodominantes de *C. alba* (Carandaizales), cubren extensas áreas en el Pantanal de Mato Grosso y se clasifican como Parque Estépico - Sabana (IBGE, 1992). Las mismas tienen diferentes formas de ocurrencia, pueden ser continuas y densas, escasas y aisladas o intercaladas con otros árboles (Mereles, 2001).

En Bolivia, se ha registrado la aparición en las localidades de Andrés Ibáñez, Chiquitos, Ángel Sandoval y Sara de la provincia de Santa Cruz (RAMSAR, 2012).

En Paraguay, esta especie se distribuye en poblaciones puras o asociadas a lo largo del "Chaco Húmedo", región que se encuentra entre el río Paraguay y Pilcomayo. En la zona de transición con el Chaco Boreal, la especie está formando colonias. Aglomeraciones de esta especie también se dan al Este, cerca del río Apa en el Norte de Caaguazú, en las proximidades del lago Ypacaraí e Ypoá y en las sabanas inundadas de Ñeembucú (Hahn, 1990).

En la Argentina, las provincias de Corrientes y Santa Fe, representan el límite austral de esta especie (PACSOA, 2011). En esta región (Este de Chaco), su presencia se asocia con las llanuras de inundación de los grandes ríos (Paraná, Paraguay y Bermejo), una amplia llanura que se extiende de 50 a 100 m sobre el nivel del mar, cubierta principalmente por gramíneas en las sabanas inundables, según la temporada. En los bordes de estas sabanas se producen concentraciones *C. alba*, y esta puede ser intercalada con otras especies o mono-específicas.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Figura N° 1.2: Distribución de *Copernicia alba* Morong



Fuente: Grassía J. (2010).

Caracterización Botánica

Las palmeras son casi siempre solitarias, raramente cespitosas, carente de palmito visible, formando una copa más o menos redondeada. Las palmeras adultas pueden superar los 13 m de altura, con un diámetro que varía desde 11 hasta 26,50 cm, tal como se observa en la Figura N° 1.3.

Su tallo es cilíndrico, sin ramas, por lo general marcado por cicatrices de hojas transversales. Las hojas se caracterizan por una vaina que rodea el tallo, son múltiples flabeladas, orbicular de 30 a 50 segmentos foliares ligeramente coriáceas, glauco, bífidas en su ápice.

Su pecíolo es mucho más amplio que la hoja, con espinas marginales, cuneiformes, horizontales o curvadas hacia abajo, de coloración marrón oscuro.

La vaina es membranosa y fibrosa. En la inflorescencia del eje central desde donde parten ramificaciones secundarias se originan las flores, con ramas florales de 2 a 6 cm de ancho, que emergen de las vainas primarias, con ramos florales pubescentes y flores dispuestas en espiral, en grupos solitarios o de dos.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

El cáliz cupular posee, el borde ligeramente dentado y la corola tiene dos veces el tamaño de la copa. Los frutos tienen entre 1 y 1,5 cm de diámetro, subglobosos o elipsoides, perianto persistente formando un tallo corto, redondo o elipsoide negro, que presenta una sola semilla.

Las semillas son de 1 cm de diámetro, son globular-ovoideas con hilo subbasilar elíptico, alargadas hacia el ecuador, el tegumento liso con algunas pequeñas venas que se introducen en el mismo, el albumen córneo, gris-blanquecino, resultado de dilataciones longitudinales internas del tegumento, embrión cónico, ligeramente curvado en el ápice, basilar. Negrelle y Degen-Naumann, (2012).

Figura N° 1.3: Ejemplar de *Copernicia alba* Morong



Fuente: Fotografía del autor.

Floración y fructificación de la *Copernicia alba*

La *Copernicia alba* florece en dos oportunidades durante la temporada; la primera es de mediados de agosto a finales de octubre y la segunda comienza a finales de febrero. En la primera floración, abundante y prolífica, se producen

inflorescencias color amarillo pálido, de hasta 2,3 m interfoliares, erectas, guardando un ángulo entre 30 y 45° con el eje del estípite.

Los frutos son verde oscuro cuando maduran, sub-globosos y de 1,2 – 1,5 cm de diámetro, con una semilla ovoide de abundante endospermo blanco y homogéneo. Las infrutescencias penden por el peso de los frutos, sobresaliendo del follaje de la corona.

La producción de frutos comienza a principios de octubre, cuando algunos individuos aún están floreciendo, lo cual genera una superposición de infrutescencias e inflorescencias que facilita la polinización debida a la visita de variados insectos.

Los frutos inmaduros, color verde, ovoides y cubiertos por un tomento amarillo-blancuzco son visitados por avispa y dípteras que los parasitan depositando huevos en ellos y dañándolos. La maduración continua hasta principios de mayo donde la fruta ya tiene el tamaño definitivo, el color vira al verde oscuro y la fruta se torna brillante, esférica, turgente y lisa, perdiendo el tomento juvenil.

Es habitual hallar un número (variable según la temporada) de frutos color café y/o negros sujetos muy débilmente a las raquillas lo cual lo torna inviable ya que suelen caer de la palma y están parasitados por larvas que atacan el endospermo de la semilla.

Aspectos Etno-botánicos

Usos y Potencialidades

El tallo: La madera del tronco presenta una distribución muy homogénea debido a una esclerenquima uniforme. Presenta gran cantidad de canalículos fibrovasculares, distribuidos por toda la masa parenquimatosa, que le confiere una coloración marrón oscura, muy lignificada en el exterior del tallo, que la hace densa y que le proporciona una mayor dureza. Estos túbulos tienen una sección circular en el corte transversal, con líneas sinuosas en la sección longitudinal.

A lo largo de la región de su distribución, de acuerdo con el color de la madera, los troncos tienen distinto valor económico y aplicaciones. Cuanto más desarrollada es la madera, más oscura y resistente es (con peso específico $>850 \text{ kg/m}^3$) se emplean normalmente para la fabricación de postes. Las otras etapas de desarrollo (con peso específico $<850 \text{ kg/m}^3$) son empleados en carpintería y ebanistería, incluida la construcción de paredes y techos, así como muebles.

También se utilizan para las cercas en general. Industrialmente, se utilizan para la fabricación de parquet y revestimientos (Grassia, 2010; Moraes, 1991). En Paraguay, se produjo entre 1991 y 1997, la extracción de 10.600 tallos relacionados con este tipo de uso. (Mereles, 1998).

Las hojas: tienen una alta densidad de fibras que son difíciles de extraer, posee baja resistencia y longitud media, lo que no justifica la extracción de las mismas.

Sin embargo, dada la relación de diámetro x largo de la fibra de celulosa que poseen, esta podría ser utilizada por la industria del papel. En 100 gramos de hoja seca se identifican un 30,8% p/p de celulosa, el 2,3% p/p de extracto etéreo, 5,3% p/p de cenizas y 5,9% p/p de humedad (Guth, 1963).

Cuando estas hojas son rascadas, se obtiene cera de relativa calidad, de alto punto de fusión, con características químicas de calidad inferior a la cera de carnauba, aunque puede sustituir a aquella en diversos usos (Degen - Naumannn, 1996). Popularmente, la cera extraída de las hojas se ha utilizado para producir velas caseras.

En general, las hojas se utilizan en la cobertura de la construcción rugosa y para la elaboración de artesanías, como cestas, abanicos, lámparas, sombreros y cuerdas. También se utilizan como recurso forrajero, en la alimentación animal (Grassia, 2010).

Meristemo: Desde tiempos pre-coloniales, no hay registro del uso de meristemas de la *C. alba* como una fuente de alimento para las poblaciones aborígenes. En la actualidad, ha sido utilizado industrialmente, especialmente en Paraguay, como un sustituto del palmito (*Euterpe edulis*) (Degen-Naumannn, 1996).

Frutos: Se utilizan como carnada de pesca y es apreciada por la fauna de aves, incluyendo pericos, guacamayos y emúes que también son considerados sus principales dispersores (Lorenzi *et al.*, 2004).

Flores: a lo largo del período de floración y debido a la alta densidad de los carandaizales es aprovechada por los apicultores como recurso para la producción de miel. Según Cabrera (2006), al menos el 45% de las muestras de miel recogidas en la Provincia de Formosa (Argentina) tuvieron polen de *C. alba*.

También se registró la aparición de miel de flores de *C. alba* en la Provincia del Chaco (Salgado, 2006).

Planta entera: debido a la ausencia de espinas en el tronco, la forma palmada y la coloración azul-grisácea de sus hojas, así como su robustez y resistencia al frío, hacen que la *C. alba* sea utilizada en proyectos de jardinería y paisajismo en varias partes del mundo (Grassia, 2010).

Las palmas se utilizan como materiales de uso doméstico y diferentes partes del mismo como alimento, entre ellos podemos citar a las tribus indígenas del Chaco, como los Chamacoco (Ishyr tribu) del Distrito de Bahía Negra, quienes con los brotes de las hojas emergentes tejen sombreros, abanicos, agarraderas, canastas y otras artesanías decorativas (López *et al.*, 1987). Mientras que otras tribus, como los Ayoreo, cosechan el corazón del meristemo como fuente de alimento, lo hacen hervir o cocinan directamente al fuego, lo que ellos denominan “quema de ceniza”. También se lo puede comer crudo, solo o junto con otras especies de palmas, la *C. alba* es utilizada como un sustituto de la sal (López *et al.*, 1987; Peña-Chocarro *et al.*, 2006).

CONCLUSIÓN

Considerando lo expuesto en relación a la especie en estudio, se puede afirmar que la misma reviste una importancia mayúscula para las culturas en donde la Palma se distribuye, esto se debe fundamentalmente a que de ella se obtienen diferentes recursos que son utilizados para suplir un significativo número de necesidades, entre ellas, como se ha mencionado el de vivienda y alimentación.

Con el correr del tiempo y las mejoras en cuanto a tecnologías y disponibilidad de los distintos recursos forestales, el uso que se le asignó a los mismos fue haciéndose cada vez más específico, llegando en estos días a considerar el aprovechamiento racional de los recursos forestales disponibles, evitando generar materiales de desechos, es decir, aprovechar la integridad del fruto, es por ello que entre los objetivos principales del trabajo se encuentra la de desarrollar tecnologías y procesos que posibiliten el agregado de valor a este recurso bastante distribuido en la provincia de Formosa y que hasta el momento no ha sido estudiado detalladamente como aquí se ha hecho.

En este punto se puede decir que desde que Morong y Britton (1893) realizaron la descripción y clasificación botánica de la especie en estudio, los trabajos científicos más destacados han sido desarrollados por: Degen-Naumann (1996), quien ha estudiado su dinámica poblacional; Amador, (2006) que ha analizado la composición florística y caracterización estructural de los carandaizales del pantanal del sur del Mato Grosso; mientras que Moraes (1991), estudio el ciclo biológico de la Palma Caranday en una estancia ganadera en Espiritu, Bolivia; Salis y Mattos (2009), describieron los procesos de floración y fructificación de dos palmeras del pantanal Matogrossense: la *Acrocomia acuelata* y la *Copernicia alba*; Negrelle y Degen-Naumann (2012), describieron aspectos botánicos, ecológicos, etnobotánicos y ecológicos de la Palma Caranday. Particularmente en la provincia de Formosa podemos mencionar los siguientes trabajos: Sanchez *et al*, (2008), quienes realizaron una evaluación cuali-cuantitativa de Palma Caranday en la Provincia de Formosa; Cabrera (2006), quien encontró que las mieles de la provincia de Formosa contenían polen proveniente de las flores de la *Copernicia alba*; en relación al aprovechamiento del estípite de la Palma Caranday, Zibetti *et al*, (2013)

realizaron un estudio anatómico del estípite de la *Copernicia alba* y Sosa Pinilla *et al*, (2012) realizaron un estudio sobre la impregnación de palma (*Copernicia alba* Morong) con tanino verificando las variaciones en sus parámetros físicos; en cuanto a la extracción de aceites de los frutos de la Palma, Dos Santos (2009), logro extraer y cuantificar dicho aceite, siendo el pionero en hacerlo de acuerdo la bibliografía existente; mientras que Rompató *et al*, (2010), pudo cuantificar el aceite contenido tanto en el fruto entero como en la semilla (almendra).

Como puede verse las referencias bibliográficas referidas a la especie en estudio son escasas particularmente las dedicadas al estudio de los frutos y a su aprovechamiento, es por ello que consideramos de vital importancia el desarrollo de la presente tesis, pues consideramos que es necesario desarrollar nuevos productos, tanto alimenticios (aceite de la Palma Caranday) como forrajeros para animales o bien biocombustibles, particularmente bio-oil, a manera de aprovechar la integridad del fruto y de esa forma no generar residuos que atenten contra el bienestar del planeta.

DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA

Los frutos de la Palma Caranday, *Copernicia alba* Morong, no fueron estudiados detalladamente, por consiguiente no se ha logrado determinar a ciencia cierta sus posibles usos y aplicaciones, solo se dispone de los conocimientos que han sido transmitidos por las culturas principalmente aborígenes, quienes utilizaban como alimento animal. Por todo lo mencionado, y considerando que se conoce la existencia de aceite en tales semillas, que el mismo no ha sido caracterizado físico-químicamente, no es posible asignarle algún de tipo de valor agregado, mediante proceso industrial, que le otorgue importancia económica para la provincia.

OBJETIVOS GENERALES:

- El objetivo general de la presente tesis es obtener y caracterizar el aceite de los frutos de Palma Caranday, *Copernicia alba* Morong, de la provincia de Formosa, departamento capital y aprovechar los residuos generados a partir de dicha extracción mediante la obtención de productos secundarios de interés industrial.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Obtener el aceite de los frutos secos de la Palma Caranday mediante la técnica de extracción por Soxhlet.
- Determinar las condiciones óptimas de extracción del aceite mediante prensa de tornillo.
- Caracterizar el aceite obtenido, tanto física como químicamente.
- Establecer un lapso de aptitud del aceite, mediante estudios de enranciamiento termo-acelerados.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

- Evaluar la inocuidad del aceite mediante un estudio toxicológico utilizando como modelos ratones Balb/c.
- Caracterizar los residuos obtenidos durante la extracción de aceite.
- Establecer alternativas para el uso de tales residuos.

HIPÓTESIS:

- ❖ Las características físico-químicas del aceite de los frutos de la Palma Caranday, permiten su utilización a escala industrial y comercial.
- ❖ Los residuos de producidos durante la extracción pueden ser aprovechados económicamente, mediante la obtención de productos de interés industrial, como el de forrajes o suplementos.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

Amador, G.A. (2006) Composição florística e caracterização estrutural de duas áreas de carandazais nas sub-regiões de Miranda e Nabileque, Pantanal Sul Mato-Grossense, Brasil. Campo Grande, 56 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

Cabrera, A. L. (1976) Regiones Fitogeograficas de Argentina. Ed. ACME. Bs. As. Argentina.

Cabrera, M. (2006) Caracterización polínica de las mieles de la Provincia de Formosa –Argentina. Rev. Mus. Argentino Cienc. Nat., v. 8, n.2, p. 135-142.

Degen - Naumann, R.D. (1996) Dinâmica poblacional de *Copernicia alba* Morong. Assunção: F.C.Q./UMA. 36 p.

Dos Santos, J. (2009). Presencia de aceites en frutos secos de *Copernicia alba* Morong. Arecaceae, “Palma blanca”, “Caranday”. Tesis de grado. UNaF.

Grassia, J. A. (2010). Palmeras en la Ciudad de Resistencia. *Copernicia alba*. Disponible en: <http://palmasenresistencia.blogspot.com.ar/2010/09/copernicia-alba.html>.

Guth, E. (1963). Las hojas de palmeras flabeladas argentinas. *Biología y Producción Vegetal*, v.2, n.8, p.105-133.

Hahn, W. (1990). A synopsis of the Palmae of Paraguay. U.S.A: Cornell University. 226 p.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (1992). Manual técnico da vegetação brasileira. Rio de Janeiro:IBGE, 92 p.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Kew Royal (2011) Botanical Gardens. World checklist of selected plant families. Disponible em: <http://apps.kew.org/wcsp/home.do> Acceso: 4 julio de 2013.

López, J.A.; Little, E. L.; Ritz, G.F.; Rombold, J.S. and Hanh, W.J. (1987). Árboles Comunes del Paraguay. Ñande Yvyra Mata Kuera. Cuerpo de Paz Colección e Intercambio de Información.

Lorenzi, H.; Souza, H.M.; Costa, J.T.M.; Cerqueira, L.S.C.; Ferreira, E. (2004). Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas. Nova Odessa: São Paulo, Instituto Plantarum, 303 p.

Mereles, M. F. (1998). Estudios de la vegetación dentro del mosaico de la sabana sabana de palmares, vegetación hidrófita en el Chaco boreal, Paraguay. Ginebra: Univ.Genève. 269 p.

Mereles, F. (2001). Estudios cuantitativos en las sabanas de "Karandá'y", *Copernicia alba* Morong, en el Chaco boreal y la sub-cuenca del lago Ypacarai, Paraguay. *Rojasiana*, 5(2):279-290.

Ministerio de Asuntos Agropecuarios y Recursos Naturales. (1985). INTA. Convenio. Mapeo de Suelos de la Provincia de Formosa. Argentina.

Moraes, M. (1991). Contribución al estudio del ciclo biológico de *Copernicia alba* em uma estância ganadera (Espíritu, Beni, Bolivia). *Ecologia em Bolivia*, n.18, p.1-20.

Morong, T. y Britton, N.L. (1893). An enumeration of the plants collected by Dr. Thomas Morong in Paraguay, 1898-1890. *Ann.New York Acad.Sci*, v.7, p.45-280.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Negrelle, R.R.B y Degen-Naumann, R.L. (2012). *Copernicia alba* Morong ex Morong & Britton: Aspectos Botánicos, Ecológicos, Etnobotánicos E Agronômicos. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.13, n.2, ISSN 1518-5192.

PACSOA – Palm y Cycad Society of Australia. Palms *Copernicia*. Disponible en:

www.pacsoa.org.au. Acceso en: abril de 2013.

Parodi, R. L. (1934). Las plantas indígenas no alimenticias cultivadas en Argentina. *Rev. Arg. de Agronomía*. 1 (3): 165-212.

Peña-Chocarro, M.C.; de Egea Juvinel, J.; Vera, M.; Maturo, H. and Knapp, S. (2006). *Guía de Árboles y Arbustos del Chaco Húmedo*. 1st edn. [Asunción, Paraguay]. Pp 37,223,227,229,267.

RAMSAR. The Ramsar Convention on Wetlands. Bolivia. Disponible en: www.ramsar.org. Acceso en: abril de 2013.

Rompato, K. ; Gasparri, Z.; Rompato, L. y Garro, O.; (2010). Lípidos en frutos de *Copernicia alba* nativa de Formosa. Resúmenes XIII jornadas de ciencia y tecnología. Año 13. Nº 13. ISSN 1851 – 8923.

Salgado, C. (2006). *Flora melífera en la Provincia del Chaco*. Argentina: PROSAP.

Salis, S.M. y Mattos, P.P. (2009). *Floração e frutificação da bocaiuva (Acrocomia aculeate) e do Carandá (Copernicia alba) no Pantanal*. Corumbá: EMBRAPA Pantanal, 6 p.

Sánchez, V.; Bogado, D.; Acosta, R.; Iribarren, R.; Oviedo, R.; Ferreira, J.; Gon, V. (2008). Evaluación cuali-cuantitativa de palma caranday (*Copernicia alba* Morong) en la Provincia de Formosa. Resúmenes XI jornadas de ciencia y tecnología. Año 11. Nº 11. ISSN 1851 – 8923.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Silva, M.P.; Mauro, R.; Mourão, G.; Coutinho, M. (2000). Distribuição e quantificação de classes de vegetação do Pantanal através de levantamento aéreo. Rev. bras. Bot., v.23 n.2.

Sosa Pinilla, C.; Castillo, G.; D'Augero, G. y Noguera, G. (2012). Impregnación De Palma (*Copernicia Alba*, Morong) Con Tanino. Resúmenes XV jornadas de ciencia y tecnología. Año 15. Nº 15. ISSN 1851 – 8923.

Trópicos. (2011) Disponible en www.tropicos.org. Acceso: Marzo, 2013.

Zibetti, G.; Gorostegui, H.; Sandoval, E. y Calandri, E. (2013). Estudio anatómico del estípite de *Copernicia alba*. Resúmenes XVI jornadas de ciencia y tecnología. Año 16. Nº 16. ISSN 1851 – 8923.

Capítulo N° 2: Caracterización pomológica y composición proximal de los frutos de *Copernicia alba* Morong

INTRODUCCIÓN

Los frutos de la *Copernicia alba* Morong, presentados en la Figura N° 2.1, corresponden a las drupáceas, se caracterizan por presentar un monospermo de mesocarpio carnoso, coriáceo o fibroso que rodea un endocarpio leñoso con una sola semilla en su interior. Estos frutos se desarrollan de un único carpelo y en su mayoría de flores con ovarios súperos, Foster y Gifford, (1974).

A partir de ellos, Dos Santos, J. (2009) y Rompato *et al.*, (2010), extrajeron el aceite aplicando el método de Soxhlet utilizando como solvente el n-hexano, siendo los únicos estudios de composición química realizados al mismo.

Actualmente no existe uso alguno para los frutos, aunque hay vagas referencias de un empleo comestible por parte de comunidades aborígenes (Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sustentable).

En el presente Capítulo se presentan las determinaciones físicas y químicas realizadas a los frutos maduros de la Palma Caranday, realizadas con el objetivo proponer un método económico y sustentable de extracción, caracterizarlo de acuerdo a los componentes proximales y a partir de ello inferir posibles usos y aplicaciones a las diferentes partes constitutivas de los mismos.

Figura N° 2.1: Frutos de la Palma Caranday



Fuente: fotografía del autor

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del sitio de cosecha de los frutos

Se seleccionó el lugar de cosecha de los frutos en función de la disponibilidad del terreno. Así, los frutos fueron recolectados en el campo denominado “Chacra 37”, distante a 7 km de la ciudad capital de Formosa, en dirección Noroeste, según puede verse en la Figura N° 2.2. Se ubica a los 26° 09’01,58” de latitud Sur y 58°11’54,72” de longitud Oeste. El mismo recibe anualmente un máximo de precipitaciones que oscila entre 1200 – 1300 mm anuales, que se concentran entre los meses de otoño principalmente. En dicha chacra, se estudiaron las producciones de frutos y sus características de manera sucesiva durante los años 2010 al 2012, conformándose para ello diferentes lotes, con igual cantidad de muestra (referida como peso de frutos secos), seleccionada de manera aleatoria según se describe posteriormente.

Figura N° 2.2: Imagen satelital de la capital de Formosa



Fuente: imagen satelital obtenida mediante Google Earth. 2009.

Selección de los ejemplares de palma y cosecha de los frutos

Se realizaron muestreos aleatorios por conglomerados, (Casal y Mateu, 2003). Para ello se procedió a subdividir el universo en un número finito de conglomerados y, entre ellos, se escogieron algunos de los mismos. Una vez cumplida esta etapa se efectuó una segunda selección, dentro de cada uno de los conglomerados elegidos, para llegar a un número más reducido de unidades muestrales. Se seleccionaron los ejemplares que en apariencia se encontraban en las mejores condiciones de sanidad y que no estuviesen afectados por factores externos, como incendios o ataques de insectos.

En la citada parcela se contabilizaron los ejemplares en estudio y se tomaron muestras del 10 % de ellas. Para el corte de los racimos de frutos, se dispuso de una herramienta preparada *ad hoc*, consistente en una cuchilla soldada a un mango de caño de aproximadamente 4 m de longitud, que puede verse en detalle en la Figura N° 2.3, la misma permitía alcanzar y cortar los racimos, sin dañar la planta.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Figura N° 2.3: Fotografía del instrumento casero para realizar la cosecha



Fuente: fotografía del autor

Se cosecharon los frutos e inmediatamente se sometieron a secado, según se explica en el apartado siguiente, de esta manera se evitó que estos se vean afectados en sus propiedades coligativas, reológicas y de textura, debido a la presencia del agua en su matriz. (Nielsen, 2009).

Figura N° 2.4: Almacenado de los frutos de *Copernicia alba* Morong



Fuente: Fotografía tomada por el autor.

Cuantificación de la productividad por ejemplar de Palma y por hectárea

Con el objetivo de estimar la capacidad productiva de cada ejemplar de Palma Caranday, se seleccionaron tres parcelas de una hectárea de superficie cada una. En las mismas se contabilizaron los ejemplares de Palma con D.A.P. (Diámetro a la altura del Pecho, 1,3 m) mayor a 10 cm y 1,5 m de altura de estípite (Lamprecht, 1990). Estas condiciones garantizan que el ejemplar posee la capacidad de producir frutos, ya que se encontraría en un período lento de elongación del estípite comenzando ya la producción de frutos y flores (Moraes, 1991). Del total, se seleccionaron al azar un 10% de los ejemplares y de ellos se recogieron todos los frutos que produjeron en el año.

Al realizarse la cosecha de los frutos, los mismos fueron almacenados en bolsas de tipo arpillera, como se muestra en la Figura N° 2.4, los mismos se identificaron por el número de ejemplar de Palma y lote, para su posterior pesaje y registro de los datos obtenidos.

A continuación, se determinó el rendimiento promedio de las masas de los frutos para los ejemplares seleccionados en la parcela, y luego utilizando el valor obtenido y considerando la cantidad de Palmas en edad de producción, se estimó la cantidad de frutos por hectárea.

Secado de los frutos y obtención de las muestras

El proceso de secado se realiza para controlar (dentro de ciertos parámetros) la actividad de agua contenida en el material vegetal. De esta forma se evita su posible influencia en alguna de las muchas reacciones químicas y enzimáticas que ocurren en los frutos (entre los que podemos citar: oscurecimiento, reacciones hidrolíticas, oxidación de lípidos, etc.), así como el crecimiento de hongos, levaduras y bacterias. Badui Dergal, 2006.

Para ello, se dispusieron los frutos dentro de un horno de circulación forzada (Figura N° 2.6), en bandejas de aproximadamente 3 kg cada una, a temperaturas entre 95 y 100°C, durante aproximadamente 4 horas, realizando cada 30 minutos un pesaje, hasta obtener peso constante. En estas condiciones se elimina no sólo el agua libre sino también cierta cantidad del agua ligada. A partir del total de frutos ya secos, se aplicó el método del cuarteo (Day y

Underwood, 1995), con el fin de obtener varias muestras representativas, de aproximadamente 5 Kg cada una, que fueron guardadas en bolsas de polietileno, hasta el momento de realizar las experiencias planeadas. El material sobrante fue almacenado en cajas de cartón, dentro de una cámara fría a $5 \pm 1^\circ \text{C}$, para su posterior uso en otras determinaciones.

Determinación de parámetros físicos de los frutos y semillas. Composición estructural

La caracterización física afecta nociones tan simples como el tamaño, la forma y la densidad, entre otros; estos parámetros son útiles para evaluar fenómenos de transporte y almacenamiento o bien para el cálculo de transferencias de masa o de calor que involucran al material en estudio. Rudot, 2004.

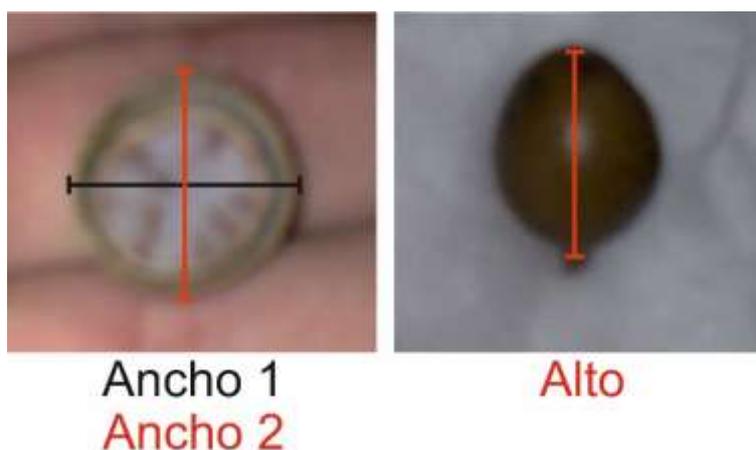
Se seleccionaron al azar 30 frutos, se les midió la masa total; luego, con la ayuda de un trinchante, se separaron las partes estructurales (pericarpio y semilla) y se determinó la masa de cada parte. Todas las pesadas se realizaron en una balanza analítica, precisión 0,0001 g. Se calcularon las masas promedios del fruto entero y sus partes constituyentes. Los porcentajes de participación de cada parte en el fruto se establecieron de la siguiente manera:

$$\% \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{m_{ij}}{M_j} \cdot 100 \right)$$

Donde:

- $\% \bar{X}$ = % promedio de la parte "i" en el fruto "j".
- m_{ij} = masa de la parte i en g en el fruto j.
- M_j = masa en g del fruto "j".

Figura N° 2.5: Dimensiones de los frutos de la Palma



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor

Por otra parte, se tomaron nuevamente treinta semillas y treinta frutos y se determinaron sus dimensiones con un calibre Vernier que posee una precisión de 5×10^{-5} m. Se midieron el largo, el ancho 1 y el ancho 2, como se observa en la figura N° 2.5. Éste último se obtuvo girando el fruto o la semilla 90° luego de la medición del ancho 1.

Determinación de densidad aparente y relativa de semillas y frutos

Densidad aparente: tanto en el fruto como en la semilla se determinó midiendo a su turno, la masa de frutos necesarios para llenar una probeta de 250 mL o de semillas para llenar una probeta de 25 mL, en una balanza analítica electrónica con precisión de 0,01 g.

$$\delta_{ap} = \frac{m}{v}$$

Donde:

m = masa de semilla o frutos

v = 25 mL (semillas) o 250 mL (frutos)

Densidad relativa: se realizó por triplicado, mediante el método del empuje de Arquímedes (Roudot, 2004). La masa de un grupo de frutos o semillas se

determinó empleando un matraz aforado de $100 \pm 0,1$ mL, en él se introdujeron una cantidad de frutos o semillas tal de llenar parcialmente su capacidad, se lo pesó y se lo enrasó con benceno. Para el cálculo de la densidad se aplicó la siguiente fórmula:

$$\delta_p = m_p / \left(100 - \left(\frac{m_t - m_p}{\delta_b} \right) \right)$$

Donde:

δ_p = densidad del fruto o semilla, en g/mL

m_p = masa del fruto o semilla, en g

δ_b = densidad del benceno en g/mL

m_t = masa de la mezcla que llena el recipiente, en g.

En todos casos, la masa se determinó mediante balanza analítica de precisión 0,0001 g.

Preparación de las muestras para análisis proximal

Con los frutos ya secos, se procedió a extraer las semillas de los mismos, utilizando para ello, en primera instancia un molino de discos marca Braun, modelo U.A. 53, Motor 2 HP, Fuerza Centrífuga relativa 302 G, de esa manera se trituró el pericarpio, permitiendo la separación de las semillas mediante un tamiz de malla 5.

A continuación, utilizando un molino de martillo marca Fritsch, motor 1,5 HP, Fuerza Centrífuga relativa 636 G, se procedió a la molienda final de las semillas y del pericarpio, separando la harina obtenida mediante un tamiz de 0,25 mm, siendo éstas las utilizadas en las determinaciones.

Análisis proximal de las muestras

Fueron determinados por triplicado, según técnicas de la AOAC (1999):

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Humedad: según método gravimétrico indirecto por desecación en estufa (Marca Dalvo) a $100 \pm 1^\circ \text{C}$, hasta peso constante de la muestra. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 934.01.

Procedimiento: cada muestra, previamente pesada, se introdujo en un horno, tal como se observa en la Figura N° 2.6, cuya temperatura se graduo, considerando el valor mencionado. A intervalos de tiempo de 1 hora se las retiró, se les permitió alcanzar la temperatura ambiente en un desecador con sílica gel y luego se las pesó. Repitiendo la operación hasta que dos pesadas sucesivas de cada muestra no presentaron variación. La cantidad de humedad se determino por diferencia gravimétrica, según la siguiente ecuación:

$$\% H = \frac{P_{H_2O}}{P_M} * 100$$

Donde:

P H₂O = peso del agua en la muestra (en g)

P M = peso de la muestra inicial seca (en g)

Figura N° 2.6: horno de secado



Fuente: fotografía del autor

Proteína: según el método de Kjeldhal. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 984.13. Para la conversión de nitrógeno a proteína bruta, se empleó el factor empírico 6,25. (FAO-OMS, 1985)

El método de Kjeldahl, cuya técnica se describe a continuación, es utilizado para determinar la cantidad de nitrógeno presente en una muestra. Para calcular el contenido proteico se multiplica el contenido de nitrógeno de cada muestra por el factor experimental, que depende de cada tipo de muestra. (Nielsen, 2010).

El procedimiento consta de las siguientes etapas:

1. Digestión de la muestra: Se realiza con ácido sulfúrico en ebullición, utilizando catalizador de CuSO_4 y K_2SO_4 para aumentar el punto de fusión. En un primer momento la muestra se oscurece, y el proceso finaliza al cabo de tres horas, cuando se evidencia que la muestra se vuelve totalmente transparente. En este proceso, todo el nitrógeno se transforma en ion amonio, el cual queda fijado como sulfato ácido.

2. Destilación: Esta etapa tiene por objetivo destilar el amoníaco para luego retenerlo en una solución al 3 % de ácido bórico, la cual contiene una mezcla de indicadores (16 gotas de rojo de metilo y 1 gota de azul de metileno, por cada 300 mL de la solución del ácido bórico). De manera automática el equipo alcaliniza la solución a destilar con solución de NaOH 32 % p/p, y el amoníaco liberado es arrastrado con vapor de agua, para ello se utilizó el destilador que se muestra en la Figura N° 2.7.

La mezcla de indicadores varía su color desde un fucsia claro hasta un verde flúor por el aumento del pH, lo que pone en evidencia la absorción del amoníaco.

3. Titulación: Se tituló la solución que contiene el amoníaco absorbido en el ácido bórico, con HCl (de concentración próxima a 0,01 M) previamente valorado, hasta viraje del indicador, del color verde flúor al fucsia claro. Se trabajó con una solución de HCl valorada con NaOH , el cual fue previamente valorado con ftalato ácido de potasio como patrón primario.

El contenido de Nitrógeno se calculó:

$$\% N \text{ total} = \frac{(v1 - v2) * N * 1,4007}{P M S}$$

Donde:

% N total = porcentaje de nitrógeno en la muestra.

v1 = volumen de HCl gastado en la muestra (en mL)

v2 = volumen de HCl gastado en el blanco (en mL)

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

N = Concentración de la solución de HCl

P M S = peso de la muestra inicial seca (en g)

Luego se calculó el porcentaje de proteína total, de acuerdo a:

$$\% P \text{ total} = \% N \text{ total} * f$$

Donde:

f = factor proteico, se empleo el valor de 6,25, según FAO-OMS,1985.

Figura N° 2.7: Destilador semiautomático Marca Buchi



Fuente: fotografía del autor

Lípidos: las grasas libres totales fueron determinadas por medio de extracciones sólido-líquido por Soxhlet, con n-Hexano como solvente durante 12 h. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 920.39C.

Para la determinación de aceite en la muestra molida, se pesó la misma y se la dispuso en un cartucho de papel de filtro. Luego se cargó el solvente extractor (hexano) en el balón y se encendió el equipo de extracción que se observa en la Figura N° 2.8.

Junto con el aceite se extraen otras sustancias de baja polaridad que también están presentes en las semillas molidas. Sin embargo, la mayor parte son triglicéridos, por lo que los resultados se expresaron como tales.

Figura N° 2.8: Montado equipos de Soxhlet en paralelo



Fuente: fotografía del autor

Finalizada la extracción, se prosiguió a la evaporación del hexano en dos etapas consecutivas. En una primera instancia se utilizó un rotavapor marca Buchi, modelo R 215, que se muestra en la Figura siguiente, con un baño a 60 °C y, a continuación, un horno con vacío a temperatura moderada (aproximadamente 60° C) para asegurar la total eliminación del solvente. Luego se determinó la masa de aceite extraído, y con este valor, el porcentaje de aceite en la muestra.

El porcentaje de lípidos se calculó según:

$$\% L = \frac{P L}{P M} * 100$$

Donde:

P L = peso de los lípidos en la muestra (en g)

P M = peso de la muestra inicial seca (en g)

Figura N° 2.9: Rotavapor Marca Buchi



Fuente: fotografía del autor

Cenizas: según método directo por calcinación en mufla (marca Indef modelo 273), Figura N° 2.10, el residuo corresponde a los óxidos de metales. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 923.03.

Para ello, las distintas muestras fueron dispuestas en 6 crisoles de porcelana previamente pesados en balanza analítica, los cuales fueron luego calcinados en una mufla según el siguiente programa de calentamiento:

Tiempo de espera (Stand by): 0

Calentamiento suave a 100 °C, mantenimiento 1 h

Calentamiento a 300 °C, tasa 12 °C/min, mantenimiento 3 h

Calentamiento a 600 °C, tasa 12 °C/min, mantenimiento 3 h

Calentamiento final a 900 °C, tasa 12 °C/min, mantenimiento 10 h

Una vez finalizada la calcinación, los crisoles se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador, luego de lo cual se pesaron nuevamente en balanza analítica para determinar el contenido de cenizas, calculado según:

$$\% C = \frac{P C}{P M} * 100$$

Donde:

P C = peso de las cenizas en el crisol (en g)

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

P M = peso de la muestra inicial seca (en g)

Figura N° 2.10: Mufla Marca Indef



Fuente: fotografía del autor

Hidratos de carbono: fueron calculados por diferencia, utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Carbohidratos} = 100 - (\% \text{ humedad} + \% \text{ cenizas} + \% \text{ lípidos} + \% \text{ proteína bruta})$$
 (Wattanapat *et al.* 1994).

Fibras: fibra bruta (FB), mediante digestión ácida (utilizando ácido sulfúrico) seguida de digestión básica (con hidróxido de sodio) hasta dejar sólo la fracción no digerible, que es principalmente celulosa y parte de lignina como lignocelulosa. Como en el residuo hay también algo de minerales, para mayor exactitud se incineró y se descontaron las cenizas. Fibra detergente ácida (FDA), digestión ácida (ácido sulfúrico) con cloruro de cetiltrimetilamonio El residuo filtrado y desecado se considera como fibra detergente ácida (Osborne *et al.*, 1986).

Las determinaciones fueron realizadas por triplicados, indicando en cada caso el valor medio y el desvío estándar.

Determinación de minerales

A partir de las cenizas se determinó la presencia de elementos metálicos, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer modelo Analyst 600. Se siguió el procedimiento de Maldonado y Guzmán (1998), adoptando las condiciones operativas de máxima sensibilidad. Las determinaciones fueron realizadas por triplicado, los resultados se expresaron como sus valores medios y desvíos estándar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuantificación del rendimiento en frutos y aceite por hectárea

Al contabilizar el número de ejemplares de Palmas en edad de producir frutos, se obtuvo el valor de 117, que estuvo ligeramente por debajo de lo obtenido por Mereles (2011), quien contabilizó 143 en la región Oriental del Paraguay, y muy por debajo de los 421 obtenidos por la misma autora en la Región del Chaco Húmedo del país vecino.

De los mismos, fueron seleccionados al azar 11 ejemplares y se cosechó el total de frutos producidos entre los años 2010 a 2012. En la tabla N° 2.1 se observa que los rendimientos fueron próximos a 39 Kg de frutos por ejemplar, siendo el año de menor producción el 2011 y el de mayor el año 2012. Además, se observaron diferencias significativas entre los lotes 2011 y 2012, mientras que el lote 2010 no fue significativamente diferente a los demás para el nivel de significación elegido. Dichas diferencias pueden deberse a condiciones fenológicas y climáticas, fundamentalmente a la cantidad de precipitaciones caídas y las horas de insolación recibidas. Salis y Mattos, (2009).

Es importante destacar que la cosecha de los frutos se realizó de una a dos semanas antes de alcanzar el estado óptimo de madurez, de ésta manera se evitó que los mismos se desprendan de los racimos y caigan al suelo, fueron almacenados en bolsas de tipo arpillera, como se muestra en la Figura N° 2.4, y por último se identificaron por el número de ejemplar de Palma y lote, para su posterior pesaje y registro de los datos obtenidos.

Considerando que la mayoría de los frutos alcanza el grado de madurez casi simultáneamente (Negrelle y Degen – Naumman, 2012), la cosecha se realizó en una sola etapa, lo que posibilitó cortar todos los racimos, facilitando la tarea de recolección.

Por otra parte, si tenemos en cuenta que para el desarrollo de la presente tesis, los frutos fueron cosechados en Formosa y transportados en ómnibus hasta la ciudad de Córdoba, el tiempo que se demoró fue entre 24 y 48 h, se puede decir que se dispone de dicho tiempo desde la cosecha hasta comenzar el procesado de los frutos en las plantas de extracción de aceite, sin tener alteraciones significativas en el producto final.

Además, es posible estimar el costo de mano de obra para realizar la cosecha, pues como se mencionó antes, se contabilizaron 117 ejemplares de palmas en edad productiva por hectárea, de los cuales fueron cosechados el 10 %, para lo cual se requirió el trabajo de dos personas por un tiempo de 1,5 h aproximadamente. Lo cual permite inferir que para la cosecha de la totalidad de palmas de una hectárea serán necesarios 15 h de trabajo de dos personas, lo que equivalen a 633,51 pesos por trabajador (en base a \$ 337,87/jornal; Resolución N° 84/15 del Ministerio de Trabajo, Empleo y Seguridad Social) a partir de los cuales es posible producir entre 402,18 y 435,31 L de aceite/hectárea, (Tabla N° 2.1).

Tabla N° 2.1: Rendimiento de fruto y de aceite de ejemplares de la Palma Caranday

Lote	Masa de Frutos por Palma (Kg)	Masa de Frutos* en Kg/ha	Peso de Frutos secos en Kg/ha	Peso de semillas en Kg/ha	Peso de aceite en Kg/ha	Litros de aceite/ha
2010	38,87 ± 2,55 ^{A B}	4547,79	3865,62	1932,81	386,56	420,18
2011	37,27 ± 3,01 ^A	4360,59	3706,50	1853,25	370,65	402,88
2012	40,27 ± 1,47 ^B	4711,59	4004,85	2002,43	400,49	435,31

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

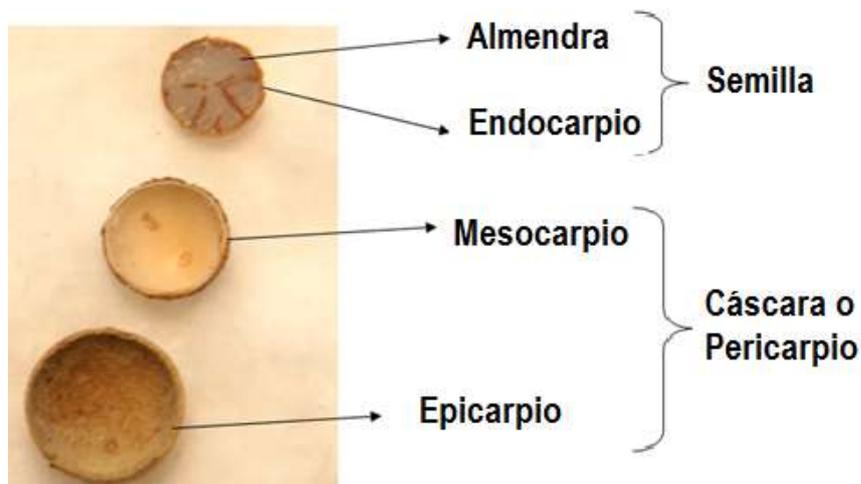
*Valor Estimado.

A partir de los datos obtenidos de masa de frutos por ejemplar de palma y la cantidad de ejemplares contabilizados en la hectárea de trabajo, se estimó la masa de frutos para dicha área y considerando que luego de realizar la cosecha de los frutos, los mismos son secados a fin de evitar su deterioro, y que experimentalmente se determinó que los frutos pierden aproximadamente un 15% de agua durante dicho proceso, por lo que se tiene un 85 % del peso de frutos secos, además si se considera que la semilla representa aproximadamente un 50 % del fruto y teniendo en cuenta el valor del contenido lipídico (Tabla N° 2.4) y la densidad del mismo (Cap. 3, Tabla N° 3.3), se puede calcular el rendimiento en aceite por hectárea de la especie en estudio, a manera comparativa se calculan para los tres lotes estudiados.

Al comparar los resultados obtenidos con especies aceiteras por excelencia, como el girasol, la colza, la soja y el cártamo, se tiene que como es de esperar por su alto contenido lipídico, el girasol y la colza (con porcentajes de aceites en semillas de 45 y 50 %, respectivamente) superan ampliamente a la Palma con valores cercanos a los 1000 litros de aceite/ha, mientras que para la soja y el cártamo (18 y 35 % de aceite en semillas, respectivamente) los rindes son equiparables a la de la Palma con producciones entre 523 y 414 L de aceite/ha. Terra, 2012.

En la Figura N° 2.11, se observan las partes constitutivas del fruto y la forma en que se consideraron para su estudio, en la misma se observa que el endocarpio o tegumento se introduce en la almendra (semilla), como fuera descrito por Negrelle y Degen-Naumann (2012).

Figura N° 2.11: Partes constitutivas del fruto de *Copernicia Alba* Morong



Fuente: fotografía del autor

En la Tabla N° 2.2 se presentan los valores promedios del peso del fruto y de sus partes constitutivas, junto al porcentaje de participación de cada una en el fruto. Puede observarse que pericarpio y semilla contribuyen casi por igual al peso del fruto, de lo que se desprende la importancia de aprovechar ambas fracciones del fruto, a fin de no generar desechos que pudieran afectar el medioambiente.

Tabla N° 2.2: Composición estructural del fruto de la Palma Caranday, expresados en porcentaje en peso.

Componente	Masa en g b.s.	Proporción Promedio en % p/p
Fruto entero	1,01 ± 0,09	100
Pericarpio	0,52 ± 0,03	51,32
Semilla	0,49 ± 0,07	48,48

n= 30

En la Tabla N° 2.3 se exponen las dimensiones y densidades de fruto y semilla. Tanto el fruto como la semilla resultaron ligeramente oblongos. Las densidades relativas del fruto y de la semilla presentaron una marcada similitud. Para ambos, las densidades aparentes fueron menores a sus respectivas densidades relativas, hecho esperable si se tiene en cuenta que el apilamiento de frutos y semillas en un recipiente deja una cantidad significativa de espacios libres. La mayor densidad aparente de la semilla respecto al fruto es

consecuencia del menor tamaño de aquella, logrando así un empaquetamiento más compacto. Se podría almacenar un 30 % más de semillas que frutos, en iguales volúmenes.

Tabla N° 2.3: Parámetros físicos y las densidades de los frutos y semillas de la “Palma Caranday”

Parámetros	Dimensiones			Densidad aparente* en g/mL	Densidad relativa* en g/mL
	Alto en cm	Ancho 1 en cm	Ancho 2 en cm		
Frutos (n=50)	1,83 ± 0,04	1,49 ± 0,05	1,49 ± 0,04	0,338 ± 0,002	0,524 ± 0,003
Semillas (n=50)	0,97 ± 0,07	0,68 ± 0,08	0,77 ± 0,08	0,443 ± 0,005	0,531 ± 0,009

*n= 3

En la Tabla N° 2.4 se presentan la composición proximal y de fibras para semilla y pericarpio. Se observa que, con casi un 20 % de aceite, la semilla contiene diez veces más lípidos que el pericarpio. El valor hallado es superior al 12,9 % encontrado por Dos Santos (2009) y a los reportados por Rompató *et al.* (2010), quienes cuantificaron entre un 9,3 y 10,08 % de aceite dependiendo del número de extracciones, ya sean cuatro o diez extracciones respectivamente, en ambos casos para la misma especie. El contenido de aceite en la semilla es inferior al señalado por Belitz y Grosch, (1997) para la semilla de la palma africana, *Eleaéis guineensis* (40–45%). No obstante ello, la extracción del aceite de palma caranday puede ser económicamente viable si tenemos en cuenta que variedades de palmeras brasileñas como Bacaba (*Oenocarpus distichus*), Tacumá (*Astrocaryum vulgare*), Muru–muru (*Astrocaryum murumuru*) y Pataua (*Jessenia pataua*), con concentraciones de aceite entre 18 y 30 % p/p, son consideradas potenciales aceiteras (Mambrim y Barrera–Arellano, 1997), mientras que el algodón y la soja, con alrededor de un 18 % de lípidos (Gunstone *et al.*, 2007), son explotados actualmente como semillas oleaginosas. Claro está que en el caso que nos ocupa, la explotación será aún más factible si se aprovecha íntegramente las partes del fruto.

Tabla N° 2.4: Composición proximal de los componentes estructurales de la especie en estudio, expresados en porcentaje base seca

Determinaciones		Semilla (n=6)	Pericarpio (n=6)
Lípidos % b.s.		19,95 ± 1,02	1,89 ± 0,07
Proteínas % b.s.		7,07 ± 0,09	8,61 ± 0,18
Cenizas % b.s.		2,29 ± 0,03	6,67 ± 0,08
Hidratos de Carbono % b.s.	.Totales	70,7 ± 1,1	82,8 ± 0,4
	Fibra bruta	10,8 ± 1,1	24,3 ± 0,4
	Fibra Det. Acida	51,7 ± 1,0	31,7 ± 1,9
	Fibra Soluble	8,2 ± 3,2	26,9 ± 2,7

La Tabla N° 2.4 muestra que la semilla resultó rica en carbohidratos, próximos al 71 % y con un contenido de proteínas del 7,07 %, valores que se verían incrementados si se extrae el aceite. El residuo de extracción podría así destinarse a la alimentación animal. En el pericarpio también resultó importante la presencia de hidratos de carbono, superiores al 80 % b.s., así como de proteínas, cercanos al 9 %. Si bien el contenido de fibras resultó algo mayor que en la semilla, en ésta última la fibra bruta fue casi 5 veces inferior a la fibra detergente. De la fibra insoluble presente, la FDA mide en conjunto lignina y celulosa, mientras que la FB representa casi exclusivamente lignina (Seguras *et al.*, 2007). Se deduce entonces que aproximadamente el 40 % de la fibra en la semilla resultó insoluble pero digerible (Belén–Camacho *et al.*, 2005). Aunque el pericarpio mostró un mayor contenido en hidratos de carbono, posee una fibra insoluble de menor calidad, siendo el 75 % lignina y el resto celulosa. También presentó una parte importante de fibra soluble, próxima al 27 % del total de hidratos de carbono presentes. Dado el elevado contenido en fibra no digerible, el pericarpio no sería recomendable para la alimentación animal; sin embargo, podría ser destinado a la producción de carbón activado o de energía (Bussi *et al.*, 2004). Recientemente se realizaron ensayos de producción de bio–oil con pericarpio de palma que lo sitúan como una potencial fuente energética y de productos químicos renovables (Bertero *et al.*, 2011). Por su parte, el desengrasado en frío de la semilla deja un residuo que aún contiene

aproximadamente un 5 % de aceite que, junto con las fibras y proteínas presentes, podría constituirse en un excelente recurso forrajero.

En la Tabla N° 2.4 podemos comprobar que la presencia de cenizas en el pericarpio es casi 3 veces mayor que para la semilla. Dicha tendencia concuerda con la observada para el contenido de metales en ambas partes del fruto. Por ejemplo, en el pericarpio el potasio está tres veces más concentrado y el calcio seis veces más que en la semilla (Tabla N° 2.5). Según Claye *et al.*, (1998), el calcio es ligado principalmente por la hemicelulosa y la lignina. En la Tabla N° 2.4 se verifica que la lignina está más concentrada en el pericarpio. Además, cabe resaltar que tanto el pericarpio como la semilla presentan contenidos muy reducidos en plomo, cadmio y cromo, elementos que de otra forma resultarían peligrosos para la ingesta de tales fracciones.

Tabla N° 2.5: Elementos determinados mediante espectrometría de absorción atómica, resultados expresados en mg de elemento/Kg de Fruto

Metal	Semilla (mg/Kg de Fruto)	Pericarpio (mg/Kg de Fruto)
Na	147,1 ± 3,1	311,3 ± 0,853
K	3521,38 ± 10,24	8568,3 ± 18,9
Cu	3,10 ± 0,07	4,771 ± 0,008
Mg	435,7 ± 5,7	549,57 ± 2,37
Zn	3,16 ± 0,03	2,92 ± 0,08
Ca	158,6 ± 0,6	987,33 ± 0,09
Fe	7,77 ± 0,07	13,70 ± 0,02
Pb	0,101 ± 0,001	0,2225 ± 0,0008
Cd	0,00033 ± 0,00001	0,00138 ± 0,00002
Cr	1,342 ± 0,022	0,303 ± 0,004
Mo	0,031 ± 0,003	0,0335 ± 0,0004
Mn	4,790 ± 0,002	7,24 ± 0,16

n= 3

CONCLUSIÓN

Como pudo indicarse, la Palma Caranday posee un contenido lipídico similar al de algunas oleaginosas, con rindes por hectáreas semejantes, lo que la posiciona como fuente potencial de aceite, por ello en los capítulos 3 y 4 se lo caracteriza fisicoquímicamente y se realiza un estudio de toxicidad sub-crónica en ratones Balb/C, respectivamente, a fin de contar con la información necesaria para solicitar su inclusión en el Código Alimentario Argentino.

Además, como se menciona al generar importantes cantidades de residuos, se caracteriza también a los mismos, encontrando que contienen proteínas, hidratos de carbono y fibras digeribles que le otorgan potencial forrajero. No obstante a ello, en el Capítulo 6 se realiza una evaluación de los aminoácidos presentes, tanto en pericarpio como en semilla, a fin de establecer su verdadero valor nutricional. Mientras que en el Capítulo 5 se determina la aptitud de los residuos como materia prima para la producción de energía mediante pirolisis.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

AOAC International. (1999). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. 16th Edition, 5th Revision, Gaithersburg, USA.

Badui Dergal, S. (2006). Química de los alimentos. Cuarta Edición. Pearson Educación. México.

Belén–Camacho, D.R.; López, I.; García, D. González, M.; Moreno–Álvarez M.J.; y Medina, C. (2005). Evaluación físico–química de la semilla y del aceite de corozo (*Acrocomia acuelata* Jacq.) Grasas y aceites. 59 (4): 311–316.

Belitz, H.D. y Grosch, W. (1997). Química de los alimentos. (2da Edición) Editorial Acriba. S.A. Zaragoza, España, pp. 659–669.

Bertero, M., Gorostegui, H.A.; Orrabalís, C.J.; Guzmán, C.A.; Calandri, E.L.; y Sedran, U. (2011). Pirólisis de biomasa residual de frutos de chañar y palma. Caracterización del bio–oil. Cuarto Congreso Nacional, Tercer Congreso Iberoamericano. Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía HYFUSEN.

Bussi J.; Castiglioni, J. y Tancredi, N. (2004). Biomasa como materia prima para la producción de energía, compuestos químicos y otros materiales. En: Química Sustentable. Ediciones UNL. 51–72.

Casal, J. y Mateu, E. (2003). Tipos de muestreo. Rev. Epidem. Med. Prev. 1: 3–7. Barcelona, España.

Clay S.S.; Idouraineb, A.; and Weberc, C.W. (1998). In–vitro mineral binding capacity of fiber sources and their insoluble components for magnesium and calcium. Food Chem. 61: 333–338.

Day, J.R. Jr. y Underwood, A.L. (1995). Química Analítica Cuantitativa. Capítulo 2. Los errores y el tratamiento de datos analíticos. 5ta Edición. México. 9–45.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Dimitri, M. J. (1972). Enciclopedia argentina de agricultura y jardinería. Volumen I. Editorial Acme. Bs As Argentina.

Dos Santos, J. (2009). Presencia de aceites en frutos secos de *Copernicia alba* Morong. Arecaceae, "Palma blanca", "Caranday". Tesis de grado. Universidad Nacional de Formosa.

FAO/OMS. (1985). Necesidades de energía y de proteínas. Informe de una reunión consultiva conjunta de expertos. Serie de informes técnicos N° 724. Roma.

Foster, A. y Gifford, E. (1974). Comparative morphology of vascular plants. Editorial W. H. Freeman. San Francisco. EE.UU., pp. 728, 729, 751.

Gunstone, F.D.; Harwood J.L. and Dijkstra, A.J. (2007). The Lipid Handbook. Tercera Edición. C.R.C. Press. EE.UU., pp. 44, 59.

Haene, E. y Aparicio, G. (2001). 100 árboles argentinos. Editorial Albatros. Bs As Argentina, pp. 8–16 y 91.

Lamprecht, H. (1990). Silvicultura en los trópicos. Los ecosistemas forestales en los ecosistemas tropicales y sus especies arbóreas: posibilidades y métodos para un aprovechamiento sostenido. Asoc. Tec. Alemana (GTZ). Eschborn.

Maldonado, E.M. y Guzmán, C.A. (1998). Contenido de algunos elementos y cenizas totales en semillas de nueve cultivares de maní de la provincia de Córdoba (Argentina). *Fyton* 42 (2): 185–189.

Mambrim, M.C. T. y Barrera–Arellano, D. (1997). Caracterización de aceites de frutos de palmeras de la región amazónica del Brasil. *Grasas y aceites* 48 (3):154–158.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Mereles, M. F. (2011). Estudio cuantitativo en las sabanas de Karanday, *Copernicia alba* Morong, en el Chaco Boreal y la Sub-Cuenca del lago Ypacarai, Paraguay. *Rajaisiana* 2 (5): 279 – 290.

Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sustentable
[http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/PBVyAP/File/A3/PIARFON%20PCHs a/PFNM%20.pdf](http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/PBVyAP/File/A3/PIARFON%20PCHs%20a/PFNM%20.pdf). Fecha de última consulta: 03/05/2012.

Moraes, M. (1991). Diversity and distribution of Palms in Bolivia. *Principles* 40 (2): 1 – 20.

Negrelle, R.R.B y Degen-Naumann, R.L. (2012). *Copernicia Alba Morong Ex Morong & Britton: Aspectos Botânicos, Ecológicos, Etnobotânicos E Agronômicos*. Visão Acadêmica, Curitiba, v.13, n.2, ISSN 1518-5192.

Nielsen, S. S. Editor. (2010). *Food Analysis*. Fourth edition. Purdue University. West Lafayette, IN, USA. Springer.

Osborne, D.R. y Voogt, P. (1986). Análisis de los nutrientes de los alimentos. Sección 4: Carbohidratos. Editorial Acribia. Zaragoza, España, pp. 158-161.

Rompato, K. ; Gasparri, Z.; Rompato, L. y Garro, O.; (2010). Lípidos en frutos de *Copernicia alba* nativa de Formosa. Resúmenes XIII jornadas de ciencia y tecnología. Año 13. N° 13. ISSN 1851 – 8923.

Roudot, A.C. (2004). *Reología y análisis de la textura de los alimentos*. Editorial Acribia, pp. 12.

Salis, S. M. Y Mattos, P. P. (2009). *Floração e frutificação de bocaiúva (Acrocomia aculeata) e do carandá (Copernicia alba)*. Corumbá: Embrapa Pantanal, 6 p. (Embrapa Pantanal.Comunicado Técnico, 78).

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Seguras S.F.; Echeverri, F.R.; Patiño, L.A.; y Mejía, G.A. (2007). Descripción y discusión acerca de los métodos de análisis de fibra y del valor nutricional de forrajes y alimentos para animales. VITAE. Revista de la facultad de química y farmacéutica. 14: 1, 72–81.

Terra (2012). Noticias Argentinas. En la Argentina, el cultivo Jatropha Curcas lidera el rendimiento en biodiesel. 13 de junio de 2012. Disponible en: <http://noticias.terra.com.ar/en-la-argentina-el-cultivo-jatropha-curcas-lidera-el-rendimiento-en-biodiesel,bb7aaba97b7e7310VgnVCM3000009acceb0aRCRD.html>. Accedido el 15 de julio de 2013.

Wattanapat R.; Nakyama, T.; Beuchat, L.R.; and Phillips, R.D. (1994). Kinetic of acid hydrolysis of defatted peanut flour. J. Food Science 59 (3): 621–625.

Capítulo N° 3: Extracción y caracterización del aceite de los frutos de *Copernicia alba* Morong

INTRODUCCIÓN:

El aceite vegetal es una mezcla de compuestos orgánicos obtenido a partir de semillas u otras partes de las plantas, algunos no son aptos para consumo humano, como el de castor o algodón. Como la mayoría de las grasas, está constituido por glicerina y tres ácidos grasos. Para utilizar eficazmente estos productos, es necesario tener conocimiento de las propiedades y comportamiento de los aceites y grasas (Chavarria, 2010).

La materia prima básica generalmente es de origen vegetal, presentando muchas alternativas de fuentes de extracción de aceites, entre la materia prima vegetal para la obtención de aceite destacan, la soya, el maíz, la canola, el girasol, coco, las olivas, entre otros. (Martínez, 2005).

Dicho aceite puede provenir de varios frutos o semillas, entre ellos: aceituna (fruto del olivo), soya, palma (tanto del fruto como de la almendra), sésamo, girasol, arroz, maíz, lino, cáñamo, almendra, nuez, avellana, pepitas de uva, semillas de amapola, semillas de calabaza (Chavarria, 2010).

El aceite vegetal se obtiene mecánica o químicamente. En el método mecánico las semillas y frutos oleaginosos se someten a un proceso de prensado. Los residuos de este prensado se aprovechan como alimento para el ganado, por ser un producto muy rico en proteínas. Finalmente se somete al aceite extraído a otro proceso de refinamiento. El método químico utiliza solventes, por lo que se consiguen extracciones que resulta más rápidas pero menos económicas, además de dar mejor rendimiento. El solvente generalmente usado es Hexano (Martínez, 2005).

En el presente capítulo se presenta el proceso de extracción, refinado fisicoquímico y caracterización del aceite de la Palma Caranday, realizado con el objetivo de determinar su aptitud como producto alimenticio y definir sus posibles usos y aplicaciones.

Producción mundial de aceites vegetales comestibles

La producción mundial de aceites de semillas oleaginosas se resume en la Tabla N° 3.1, como puede verse, la producción mundial de grasas vegetales ha ido en constante aumento desde el período de entre guerras. Se ha producido un aumento significativo en la producción a partir de 1981 para los aceites de soja, palma y girasol, en órdenes que van desde 2,5; 5 y 2 veces respectivamente (Belitz *et al.*, 2009).

Tabla N° 3.1: Producción mundial de Aceites Vegetales, en millones de toneladas por año, tomado de Belitz *et al.*, 2009.

Semillas oleaginosas	1935/39	1965	1981	2004
Soja	1,23	4,86	12,5	31,9
Girasol	0,56	2,38	4,5	9,5
Algodón	1,56	2,57	3,25	3,9
Palma	1,33	1,6	6,16	31,6
Oliva	0,87	1,95 ^a	1,33 ^b	2,8

^a Producción del año 1964.

^b Valor estimado para el año 1982.

Argentina es el tercer productor mundial de semillas de girasol, detrás de Rusia y Ucrania, ocupa el sexto lugar en semillas de lino, y el séptimo en semillas de cártamo (Belitz *et al.*, 2009).

Extracción de aceites mediante prensado

En los últimos años, se ha intensificado el interés por la obtención de aceites a través de tecnologías de prensado. En el caso de la obtención de aceites vegetales no tradicionales, el prensado, tanto mediante prensa hidráulica como de tornillo, provee un método sencillo para obtener aceites de pequeños

lotes de semillas (Wiesenborn *et al.*, 2001; Singh *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2003). A pesar que los rendimientos en aceite obtenidos mediante esta tecnología son menores que en la extracción por solvente, resulta apropiado para materiales con alto contenido en aceite, requiere instalaciones menos costosas e implica operaciones más seguras y de menor riesgo para el ambiente. El principio de extracción por prensado se basa en que cada partícula retiene el aceite en su interior y el objetivo del prensado es lograr que el mismo salga del sistema hacia el exterior. El aceite, en la estructura celular, se encuentra dentro de pequeños orgánulos de forma esférica (esferosomas), rodeados por una fina membrana. La aplicación de una fuerza externa durante el prensado, produce una serie de alteraciones (deformaciones) tanto a nivel microscópico (células) como macroscópico. Se comprime cada partícula y se reacomodan en el conjunto. Las membranas que limitan a cada esferosoma se destruyen, al igual que las paredes celulares, permitiendo al aceite salir de la partícula y fluir hacia el exterior. Estos dos últimos efectos resultan de la deformación producida por la fuerza y la consecuente reducción del espacio físico disponible (Mattea, 1999).

El rendimiento en la extracción por prensa de tornillo depende de varios factores, entre ellos, el acondicionamiento del material, que consiste en una serie de operaciones como la limpieza, molienda, calentamiento, secado o humedecimiento hasta alcanzar el contenido de humedad óptimo (Fils, 2000). La aplicación de un tratamiento térmico antes o durante el prensado generalmente mejora la extracción del aceite ya que influye sobre la viscosidad del fluido y la resistencia mecánica de las partículas (Ward, 1976). El efecto del contenido de humedad de la semilla en el momento del prensado ha sido ampliamente estudiado en una gran variedad de materiales (Singh y Bargale, 2000; Wiesenborn, 2001; Singh *et al.*, 2002). El porcentaje de humedad resulta muy importante ya que no sólo aumenta la plasticidad del material sino también contribuye en el prensado por su acción lubricante. Sin embargo, altos contenidos de humedad pueden afectar negativamente la extracción o alterar la calidad química del aceite, por ejemplo mediante la hidrólisis de glicéridos y el consiguiente incremento de la acidez.

Singh y Bargale (2000), desarrollaron un expeler de dos etapas, en el cual analizaron la influencia de la humedad del material y de la temperatura de prensado sobre la cantidad de aceite extraído, relacionando estos parámetros con el tiempo de prensado y la energía consumida. En concordancia con Singh *et al.* (2002) y Zheng *et al.* (2003), concluyeron que existe un porcentaje de humedad óptimo para lograr la máxima extracción de aceite. Asimismo, observaron que la energía consumida disminuye al aumentar el contenido de humedad, lo cual fue atribuido a una reducción del coeficiente de fricción por efecto de una mayor plasticidad del material.

Por otro lado, Oseni *et al.*, (2002) compararon el rendimiento, la calidad del aceite y los costos de obtención del producto utilizando una prensa de tornillo helicoidal y una hidráulica en la extracción del aceite de palma africana. No observaron diferencias en la calidad de los aceites obtenidos y concluyeron que el empleo de la prensa de tornillo resulta más eficiente y económico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal

Se empleó un lote de aproximadamente 5 Kg de frutos secos, de lotes 2010 y 2011. La cosecha de los racimos de los frutos se realizó según la metodología indicada en el capítulo 2. Se seleccionaron frutos que no estuviesen afectados por factores externos o ataques de insectos.

Humectación de las semillas

Se procedió a la humectación de las semillas mediante el procedimiento descrito por Coskun *et al.*, 2005

Para ello, se determina la masa de semillas a humectar, se calcula la cantidad de agua destilada necesaria para la humectación, se coloca el material molido en bandejas amplias, se humectan las semillas mediante un dispositivo de aspersión de agua (nebulizador), se realiza un mezclado en bandejas de

acero inoxidable, se dispone las semillas humectadas en bolsas plásticas de polietileno, se mezclan nuevamente y se las deja en reposo durante 48 h en cámara fría a 4°C.

Se calcula la cantidad de agua a añadir mediante la siguiente ecuación de mezcla:

$$m_{H_2O} = \frac{(H_f - H_i) \cdot m_i}{100 - H_f}$$

Siendo:

m_i = Masa inicial de la muestra a humectar (g)

H_i = Contenido inicial de humedad en la muestra (% H₂O)

m_{H_2O} = Masa de agua destilada a agregar (g)

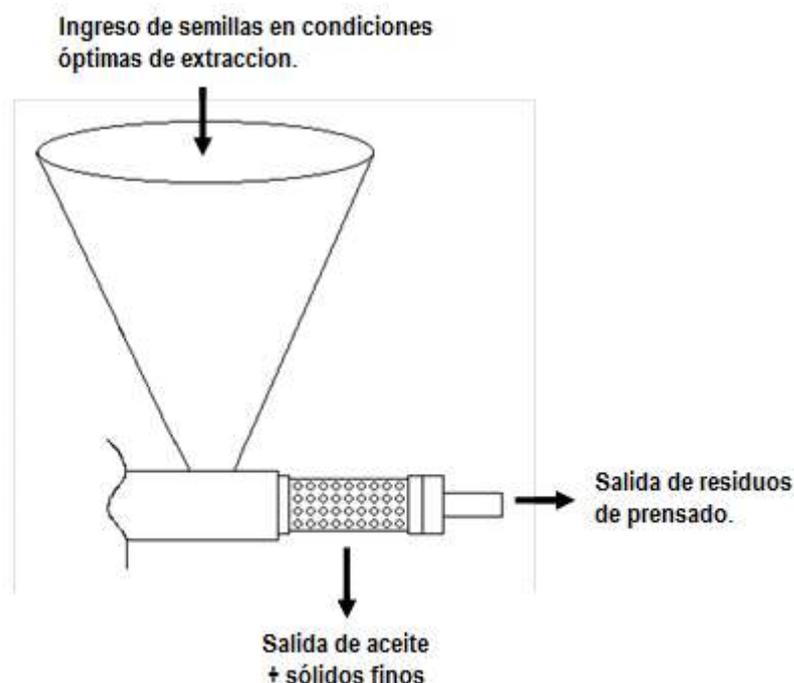
m_f = Masa total final (g)

H_f = Contenido de humedad final buscado 12 % (% H₂O)

Pre-molienda: en molino de martillos marca Fritsch Pulverisette 16, se utilizó un tamiz de 0,6 mm.

Extracción de aceite: se ajustó la humedad de las semillas al 12 %. La extracción en sí se realizó en una prensa de tornillo, que se observa en la Figura N° 3.1 (Oekotec IBG Monforts). Tanto el cabezal como el tornillo, la tolva y la muestra fueron calentados a 60 °C antes de comenzar el proceso extractivo. El calentamiento se llevó a cabo en un horno a gas de convección forzada (Industrias Brafh). La prensa se operó empleando una boquilla de paso número 8 (d8), que permitió una buena extracción de aceite, sin producir atascamientos.

Figura N° 3.1: Esquema de la prensa de tornillos



Fuente: tomado y editado de Rodríguez Aliciardi *et al.*, 2011.

El aceite crudo obtenido de la Palma Caranday, fue envasado en frascos de vidrio color caramelo, provistos de tapa a rosca y se almacenó en cámara fría a $5 \pm 1^\circ \text{C}$, hasta su posterior uso en la determinación de los distintos índices fisicoquímicos y refinación.

Refinado del aceite

Centrifugado

Esta operación se llevó a cabo mediante el uso de una centrífuga discontinua marca Cavor VT 3216 y recipientes cónicos de plásticos, aptos para centrifugación, de 50 mL cada uno. La operación permitió la remoción de los sólidos gruesos del aceite obtenido por prensado y se utilizaron las siguientes condiciones de operación: Fuerza Centrífuga relativa 410 G, por un tiempo de 10 minutos.

Winterizado

El proceso de winterizado consiste en el enfriamiento del aceite hasta 4-6 °C para la cristalización de las ceras, y posterior filtración con el uso de ayuda filtrante. Este procedimiento tiene la finalidad de remover las ceras, ésteres de ácidos grasos de elevados pesos moleculares y alcoholes grasos de cadenas largas, que cristalizan a bajas temperaturas.

El procedimiento llevado a cabo consistió en la refrigeración del aceite en cámara fría a temperaturas entre 2 y 5 °C y posterior filtración con ayuda filtrante (Celite grado Codex Alimentarius, entre mallas Tyller 20 y 60 ASTM), en un kitasato con un embudo de Büchner de 90 mm y bomba de vacío. El tipo de papel de filtro utilizado fue uno de poro grueso y de alta rapidez de filtración (Watchman Nº 4). Este es un método de filtración a escala laboratorio, requirió poca cantidad de materia prima de partida. Para volúmenes mayores el filtro prensa de placas y marcos es el equipo de elección. Rodríguez Aliciardi *et al.*, 2011.

Desgomado

La operación de desgomado consistió en mezclar el aceite con solución de ácido fosfórico 0,04% p/p, calentada a 80 °C. Se añadió una cantidad de solución ácida igual a la cantidad de aceite, para permitir una eficiente y rápida separación. La separación de las capas fue llevada a cabo en una ampolla de decantación, obteniéndose los fosfolípidos en la fase acuosa.

Luego de la remoción de los fosfolípidos, el aceite fue lavado con sucesivas porciones de agua para remover el exceso de ácido fosfórico. Se lavó con agua hasta que el pH de la misma fuera de 7, lo cual asegura la completa remoción del ácido. Al final de este proceso se obtuvo aceite húmedo.

Secado

El aceite crudo fue colocado en un kitasato el cual se dispuso sobre un calentador, con agitador magnético y conectado a una trampa de agua para vacío, con una trampa en medio para evitar el reflujo de agua hacia el recipiente

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

en caso de que, accidentalmente, se suspendiera el vacío. La temperatura se controla con un termómetro que atraviesa el tapón de silicona, el cual se dispone cerrando la parte superior del kitasato. Dicho dispositivo puede verse en la Figura N° 3.2. Se trabaja con velocidades de agitación bajas, con el fin de no generar vorticidad y consecuente introducción de aire en la mezcla, que contribuiría al espumado y dificultando el proceso de secado.

A medida que procede el secado se nota una pérdida gradual de turbidez del aceite y el agua ebulle formando burbujas. El secado se considera finalizado una vez que el aceite alcanzaba los 110 °C, temperatura a la cual no se observa ya ebullición y el aceite se vuelve translúcido y brillante. Usualmente el secado concluye en aproximadamente 1 hora.

Figura N° 3.2: Aceite de Palma Caranday refinado



Fuente: fotografía del autor

Caracterización fisicoquímica del aceite crudo y refinado de la Palma Caranday

Densidad

Mediante el empleo de un picnómetro se determinó la masa de la unidad de volumen (mL) a una temperatura de 25 ± 1 °C. Se determina la masa de la

unidad de volumen, expresada en gramos por centímetro cúbico, a una temperatura dada.

La temperatura se ha de controlar exactamente ya que la densidad de las materias grasas varía aproximadamente 0,00068 por grado. La temperatura de la determinación no diferirá de la referencia en más de 5 °C.

Para la determinación de la densidad el picnómetro debe estar a la temperatura del medio ambiente, se llena el picnómetro hasta el borde superior del tubo capilar, se introduce el termómetro, se pesa y anota la temperatura de la determinación.

Para calcular la densidad,

$$\text{Densidad (D)} = ((P'' - P) / (P' - P))$$

$$d = \text{g/cm}^3$$

Donde:

P = peso en g del picnómetro vacío.

P' = peso en g del picnómetro lleno con agua a la temperatura de referencia.

P'' = peso en g del picnómetro lleno con aceite a la temperatura de referencia.

d = densidad del agua a la temperatura de la determinación.

Correcciones

El valor de la densidad calculado anteriormente puede corregirse del efecto del empuje del aire por la fórmula:

$$\text{Densidad corregida} = D = d + 0,0012 (1 - d)$$

d = densidad sin corregir

La temperatura de la determinación y la temperatura de referencia se relacionan en la siguiente forma:

$$d' = d + (T - t') 0,00068 \text{ si } t > t'$$

$$d' = d - (t' - t) 0,00068 \text{ si } t < t'$$

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

d = densidad a la temperatura de la determinación t

d' = densidad a la temperatura de referencia t'

Índice de refracción

El índice de refracción se define como la razón de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a la velocidad de la luz en el medio evaluado. Por razones prácticas, normalmente los instrumentos comparan con la velocidad de la luz en el aire en lugar del vacío. El índice de refracción es característico dentro de ciertos límites para cada aceite, por lo que es un indicador de la pureza del mismo.

Este valor está relacionado con el grado de saturación, con la razón cis/trans de los dobles enlaces y puede estar influenciado por el daño que sufre el aceite tras la oxidación.

Para la determinación del índice de refracción del aceite de la palma, se calibró el refractómetro marca Officine Galileo presentado en la Figura N° 3.3, utilizando como patrón al agua destilada. Los valores de referencia se tomaron de la bibliografía.

A continuación de la calibración, se limpió el refractómetro y se dispuso en el cristal una gota del aceite en estudio, se igualaron los campos usando el tronillo macrométrico, y se realizó la lectura del índice de refracción.

Luego de cada una de las determinaciones se limpió el cristal con un solvente adecuado, en este caso se utilizó n-hexano, buscando que no queden restos de aceites en el cristal, lo que ocasionaría errores en las próximas mediciones.

Figura N° 3.3: refractómetro de Abbe



Fuente: fotografía del autor

A partir del promedio obtenido, se corrige el valor del índice para expresarlo a 20° C, (Bandoni, 2003):

$$\eta \text{ (Corregido)} = \eta \text{ (observado)} + 0,00045 \cdot (t^\circ \text{ de lectura} - 20)$$

Índice de yodo

Fue determinado de la siguiente manera: se pesó en un erlenmeyer de 250 mL, aproximadamente 0,100 g de aceite, se agregaron 20 mL de tetracloruro de carbono. Se lo dejó reposar durante 45 minutos, en un lugar oscuro y con una temperatura de 25° C.

Transcurrido dicho tiempo, se adicionaron a la mezcla 20 mL de yoduro de potasio al 15 % p/p y 200 mL de agua destilada, y se lo valoró con solución patrón de tiosulfato de sodio, de concentración 0,0108 N, hasta la aparición de un color amarillo, a continuación se añadió 2 mL de solución de almidón al 1 %, y se continuó la valoración hasta la desaparición del color azul.

Para el cálculo del índice de yodo se utilizó la siguiente fórmula:

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 0,1269}{p} \cdot 100$$

Donde:

- a: volumen, en ml, de Na₂S₂O₃ gastados en la prueba en blanco.
- b: volumen, en ml, de Na₂S₂O₃ gastados en la prueba con la muestra.
- N: normalidad del Na₂S₂O₃, en este caso: 0,0108 N
- p: masa de la muestra, en gramos
- 0,1269: factor de conversión, igual al peso del yodo.

Cuando se dispone del perfil de ácidos grasos de los aceites, es posible realizar el cálculo teórico de dicho índice. Existe una muy buena correlación entre el método analítico (Método de Wijs) y el método teórico (Maestri *et al.*, 1998) que permiten comparar los resultados obtenidos por ambos métodos.

Fórmula para el cálculo teórico:

$$IY = (\% \text{ Ác. Oleico} \times 0,899) + (\% \text{ Ác. Linoleico} \times 1,814) + (\% \text{ Ác. Linolénico} \times 2,737)$$

Índice de saponificación

El índice de saponificación (IS) se define como los miligramos (mg) de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para saponificar 1 g de aceite o grasa. El procedimiento utilizado fue el AOAC 920.160. En este se lleva a cabo la saponificación de una masa conocida de aceite mediante una solución etanólica de KOH especialmente preparada. La saponificación se da en condiciones de reflujo, las cuáles se repiten para el blanco.

Una fracción de la muestra reacciona con el KOH para formar jabón, y el KOH remanente (en exceso) es el que se titulará posteriormente con HCl valorado. La diferencia entre los volúmenes de titulación del blanco respecto de la muestra, constituyen los mL de HCl equivalentes al KOH que ha reaccionado

en la saponificación. Es en base a éste volumen y conociendo la concentración del ácido, que se calcula el índice de saponificación.

Procedimiento: se pesó con una precisión de 1 mg, en un matraz de vidrio, 2 g de grasa, aproximadamente y se agregaron 25 mL de solución etanólica de KOH 0,5 N medidos con exactitud. Se adaptó el refrigerante de reflujo y se llevó a ebullición, manteniendo el reflujo durante 60 min, agitando por rotación esporádicamente. Finalizada esta etapa, se retiró de la fuente de calor, se agregaron 4 ó 5 gotas de fenolftaleína, y valoró la solución jabonosa, todavía caliente, con solución de ácido clorhídrico 0,5 N. Se realizó un ensayo de blanco, en las mismas condiciones.

Se calcula el índice de saponificación, expresando el resultado en mg de KOH por g de grasa.

$$\text{índice de saponificación} = \frac{(V1 - V2) \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

Donde:

- V1 = volumen en ml de solución de HCl 0,5 N utilizados en la prueba en blanco.
- V2 = volumen en mL de solución de HCl 0,5 N utilizados en el ensayo.
- N = normalidad exacta de la solución de ácido clorhídrico utilizado.
- m = peso en g de la muestra grasa.

Índice de acidez

La acidez del aceite, debida a la presencia de ácidos grasos libres (AGL) y otros compuestos acídicos, es una medida del grado en el que la hidrólisis ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con la molécula de glicérido original. Se define como los miligramos de hidróxido de potasio (KOH)

necesarios para neutralizar las sustancias acídicas (principalmente AGL) de 1 g de aceite. AOCS, 1998.

El procedimiento consiste en diluir una porción de aceite en etanol desnaturalizado (90 % etanol + 10 % metanol) y titularlo con hidróxido de potasio en dicha solución. Este último fue previamente titulado con una solución de biftalato ácido de potasio, patrón primario.

Procedimiento: en un erlenmeyer de 100 mL se pesaron 0,5 gramos de muestra y se agregaron 20 mL de etanol desnaturalizado, neutralizado con hidróxido de potasio y unas gotas de fenolftaleína.

A continuación se tituló con solución de hidróxido de potasio de concentración próxima a 0,01 N, utilizando para ello una microbureta.

Para el cálculo del índice de acidez se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{índice de acidez} = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

Donde:

- V: volumen, en mL, de KOH gastados
- N: normalidad del KOH.
- m: masa de la muestra, en gramos
- 56,1: factor de conversión, igual al peso del KOH.

Índice de peróxido

Se denomina índice de peróxidos a los miliequivalentes de oxígeno activo contenidos en un kilogramo de la materia ensayada, calculados a partir del yodo liberado por reacción con yoduro potásico, operando en las condiciones que se indican en la metodología.

Las sustancias que oxidan el yoduro potásico en las condiciones descritas se supone son peróxidos u otros productos similares de oxidación de la grasa, por lo que el índice obtenido puede tomarse, en una primera aproximación, como una expresión cuantitativa de los peróxidos de la grasa.

Para realizar dicha determinación, se toma un matraz con cierre esmerilado, de unos 250 mL, previamente seco, y se llena con un gas inerte, puro y seco (anhídrido carbónico o nitrógeno). Se introduce tan rápidamente como se pueda la muestra del aceite que se desea ensayar, cuyo tamaño se estima en función del índice que se presume para el aceite en cuestión. Se agrega 10 mL de cloroformo, en el cual se disuelve rápidamente la grasa por agitación, 150 mL de ácido acético glacial y 1 mL de una disolución acuosa de yoduro potásico. Se cierra el matraz y se mantiene en agitación durante un minuto, imprimiéndole un suave movimiento de rotación, conservándolo después en la oscuridad durante 5 min; transcurrido este tiempo, se agregan 75 mL de agua, se agita vigorosamente y se valora el yodo liberado con una disolución de tiosulfato de concentración próxima a 0,01 N. Paralelamente, se efectúa un ensayo testigo, sin aceite.

El índice de peróxidos se expresa en miliequivalentes de oxígeno por kilogramo de muestra, y se calculó aplicando la fórmula siguiente:

$$\text{índice de peróxidos} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m}$$

Donde:

- V = volumen de tiosulfato de sodio en mL, consumido en la valoración.
- N = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.
- m = peso, en gramos, de la muestra de grasa tomada para la determinación.

Ensayo acelerado de termo-oxidación (Schaal Oven Test)

Se realizó el ensayo utilizando volúmenes iguales (20 mL) de aceite crudo y refinado de la Palma Caranday, en frascos color caramelo de 50 mL de capacidad dispuestos en una estufa de convección forzada a $60 \pm 1^\circ \text{C}$, los mismos fueron almacenados durante 12 días.

Cada dos días fueron extraídas las muestras a fin de realizar los ensayos correspondientes índice de peróxido e índice de acidez, según las metodologías descritas anteriormente y el coeficiente de extinción específica (k_{232}) y la actividad antioxidante, según se describen a continuación:

Coeficiente de extinción específica K_{232}

Se pesó alrededor de 0,02 g de aceite de cada muestra, con una aproximación de 0,0001 g y se colocó separadamente en matraces aforados de 10 mL. El volumen final se completó con ciclohexano de calidad HPLC, las soluciones resultantes se homogeneizaron y una alícuota de la misma se utilizó para medir la absorbancia de la misma a 232 nm ($\lambda = 232$), utilizando el solvente puro como referencia. Para realizar dicha medición se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 25.

Los coeficientes de extinción específica se calcularon según:

$$K_{232} = A / (b \times c)$$

Donde:

- K_{232} = coeficiente de extinción específica a la longitud de onda λ .
- A = absorbancia leída en el espectrofotómetro a la longitud de onda λ .
- b = espesor de la cubeta en cm.
- c = concentración de la solución del aceite en g/100 mL.

Actividad antioxidante

Para evaluar la actividad antioxidante de los aceites se pesó 100 mg de cada muestra, luego se le agrego 1 mL de metanol (Burda y Oleszek, 2001) y se agitó vigorosamente por 30 segundos a temperatura ambiente. A continuación, se agregaron 3,9 mL de solución 10^{-4} M de DPPH• (radical 2,2-difenil-1-picril hidrazil) en metanol, seguido de agitación. Luego de 60 minutos de incubación en la oscuridad, se midió la absorbancia a 517 nm, en un espectrofotómetro UV/Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 25. Se utilizó la misma solución de DPPH• en metanol, a la misma concentración a fin de utilizarlo como Patrón y poder comparar las absorbancias.

La actividad antioxidante fue calculado como el porcentaje de decoloración del DPPH•, utilizando la siguiente ecuación:

$$AA = 100 \times (1 - \text{Abs } m / \text{Abs patrón})$$

Donde:

- AA = porcentaje de actividad antioxidante
- Abs m = absorbancia de la muestra a 517 nm.
- Abs patrón = absorbancia del patrón a 517 nm.

Perfil cromatográfico del aceite

La composición de ácidos grasos fue determinada mediante cromatografía gaseosa, en un Cromatógrafo marca Varian 3700. Fase estacionaria: PEGS 5% soportada en SUPERGOPOST 80/100. Longitud de la columna 3 metros (DEGS/Supelcoport x 2,10 m x 1/8”), acoplada a detector FID. La muestra de aceite fue tratada según la técnica de la AOAC (1999), para la conversión de los ácidos grasos en sus correspondientes esteres metílicos. La identificación y determinación cuantitativa de los esteres metílicos se realizó tomando como referencia los tiempos relativos de una mezcla patrón (AccuStandard FAMQ-

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

005) formada por los derivados de los ésteres metílicos de ácidos grasos estándares. Las condiciones de trabajo fueron: gas portador N₂, 1 mL/min; temperatura inyector, 250°C; temperatura del horno 30°C (15 min); a 180°C (15 min) rampa 3°C/min.; temperatura del detector, 250°C; volumen de muestra, 1 µL.

Determinación de ácidos ciclopropenoides ¹H - RMN

La presencia de este tipo de ácidos, entre los que podemos destacar el estercúlico y el malválico, nocivos para el organismo, fue determinado utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear, en un equipo marca Bruker 400 (Knothe y Kenar, 2004). La muestra la disolvió en cloroformo deuterado (DCCl₃) y determinó el espectro protónico de la muestra. La determinación se realizó en el Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA), Córdoba, Argentina; bajo protocolo estandarizado.

Determinación de metales en el aceite

La presencia y cantidad de cobre, cromo, hierro, mercurio y plomo fueron determinados mediante la determinación multielemental por medio de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente y provisto de detector de espectrómetro de masas como detector (ICP-MS, marca Agilent 7500) (Sahan *et al.*, 2007). Previamente, las muestras fueron tratadas por digestión ácida, en horno de microondas. Dicha determinación se realizó en el ISIDSA; de acuerdo al protocolo estandarizado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La finalidad de la adición de humedad a las semillas molidas es aumentar la eficiencia en la extracción de aceite mediante la prensa de tornillo. La humectación facilita el desprendimiento del aceite favoreciendo la poca contaminación del mismo con fragmentos del residuo de prensado, ya que el

agua brinda lubricación a la torta impidiendo su quebrantamiento y desprendimiento, Sacilik *et al.*, 2003.

Se sabe que con una humedad del 10-12% se alcanzan buenos rendimientos en la extracción de aceite, y atendiendo a que tanto frutos como semillas son almacenadas en la cámara fría a 4 ± 1 °C, con un mínimo de humedad, a fin de evitar su deterioro, para poder realizar la humectación de las semillas, previamente se determinó su contenido de agua y considerando dicho valor se ajustó de acuerdo a la humedad óptima para realizar la extracción.

Como puede verse en la tabla N° 3.2, el proceso de la extracción mediante prensado resultó ser muy eficiente, pues se logró extraer en las condiciones indicadas cerca del 80% de los lípidos presentes en la semilla de la Palma Caranday, quedando el residuo de prensado con un contenido de aceite de aproximadamente 4%, siendo posible una segunda extracción mediante el uso de solventes (Bockish, 1998) o bien se podría aprovechar el residuo en la alimentación animal, optimizando de esta manera el aporte energético, gracias a la presencia del aceite.

Tabla N° 3.2: Rendimiento de la extracción de aceite, en base seca.

Método	% de extracción lote 2010	% de extracción lote 2011
Soxhlet	19,95 \pm 1,00	14,33 \pm 1,20
Prensa	15,52 \pm 0,72*	11,37 \pm 0,35*
Eficiencia del Proceso	77,81 \pm 0,76	79,34 \pm 0,40

* n = 5

En la tabla N° 3.3 se presentan los parámetros fisicoquímicos del aceite, tanto crudo como refinado. Como se observa allí, el valor de acidez libre para el aceite refinado, de 0,17% expresado como ácido oleico, se ubica por debajo del valor máximo admitido por el Código Alimentario Argentino (C.A.A.) para los aceites comestibles. Es importante remarcar que el proceso de refinación reduce el contenido de ácidos grasos libres hasta valores inferiores al 10% respecto del aceite crudo, esto evidencia la efectividad del proceso físico (superior al 90%) para disminuir la acidez libre, causante del mal sabor y olor de las grasas y aceites.

La determinación del índice de refracción es de suma importancia, debido a que mediante su valor se pueden analizar y detectar adulteraciones en los aceites comestibles como el de oliva, que en muchas ocasiones es mezclado con otros de menor valor en el mercado (Bailey, 1984). Se observa que éste parámetro no es afectado de manera sustancial al someter el aceite al refinado además, en éste caso se realizó la corrección del valor obtenido a fin de expresar el mismo para 20° C, recurriéndose a la ecuación propuesta por Bandoni, (2003).

Como vemos, el índice de saponificación disminuye su valor al refinar el aceite, esto podría explicarse si consideramos que en la etapa de desgomado se eliminan los fosfolípidos.

Tabla N° 3.3: Determinaciones realizadas a la fracción lipídica

Determinación	Aceite Crudo	Aceite refinado	Unidad
Densidad	0,921 ± 0,001	0,916 ± 0,070	g/mL
Í. de refracción	1,46724*	1,46371*	Adimensional
Í. saponificación	240,47 ± 2,30	222,50 ± 1,78	mg KOH/g aceite
Í. de yodo	66,24 ± 1,07	69,88 ± 0,84	cg I/g aceite
Í. de acidez	1,74 ± 0,03	0,17 ± 0,02	g ác. Oleico/ 100 g aceite
Í. de peróxidos	9,79 ± 0,15	6,73 ± 0,06	meq O/Kg aceite

*valor corregido, expresado a 20°C.

El índice de yodo se ve incrementado ligeramente pues en el proceso se eliminan además de los ácidos mencionados otras sustancias como las gomas y pigmentos concentrando los ácidos grasos insaturados. El índice de yodo de un aceite es una medida indirecta de su grado de insaturación puesto que mide el contenido de dobles enlaces con capacidad para reaccionar con este halógeno. Expresa concentraciones de ácidos grasos insaturados junto con el grado de insaturación en un solo número, por lo que es un parámetro de calidad muy sencillo y útil, de acuerdo a este índice, los aceites se clasifican en secantes (índice mayor a 140), semisecantes (entre 100 y 140) y no secantes (menor a 100).

El índice de yodo calculado teóricamente a partir del perfil de ácidos grasos del aceite crudo, presentada en la Tabla N° 3.4, arroja un valor de 65,85 cg I/g,

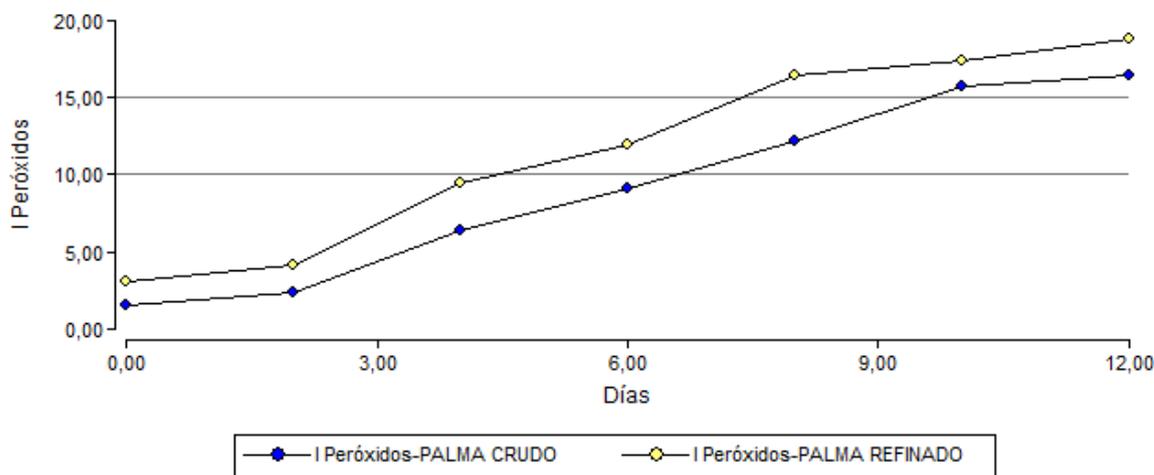
muy próximo al determinado analíticamente, lo que indicaría la exactitud en las determinaciones realizadas.

Asimismo podría decirse que dicho valor supera a los obtenidos para el aceite de coco (9 – 16 cg l/g), la palma corozo (21 cg l/g) y la palma africana (51 cg l/g), que son clasificados como no secantes, lo que favorece el uso de los últimos en la industria de cosméticos y perfumes de acuerdo a Hernández *et al.* (2005), y es inferior al de aceite de oliva 84 cg l/g. (Belitz y Grosch, 1997).

El índice de peróxidos disminuye ligeramente su valor, ello podría deberse a la remoción de los fosfolípidos, pero aún el valor obtenido para el aceite crudo, está por debajo del máximo permitido por la normativa vigente en Argentina.

Las variaciones observadas en los valores de la tabla N° 3.3 son coincidentes con las encontradas para otras especies de palmas por Hernández *et al.*, (2005), con excepción del índice de yodo, para el cual estos autores no observan variación alguna.

Figura N° 3.4: Índices de Peróxidos de aceites crudo y refinado de Palma Caranday



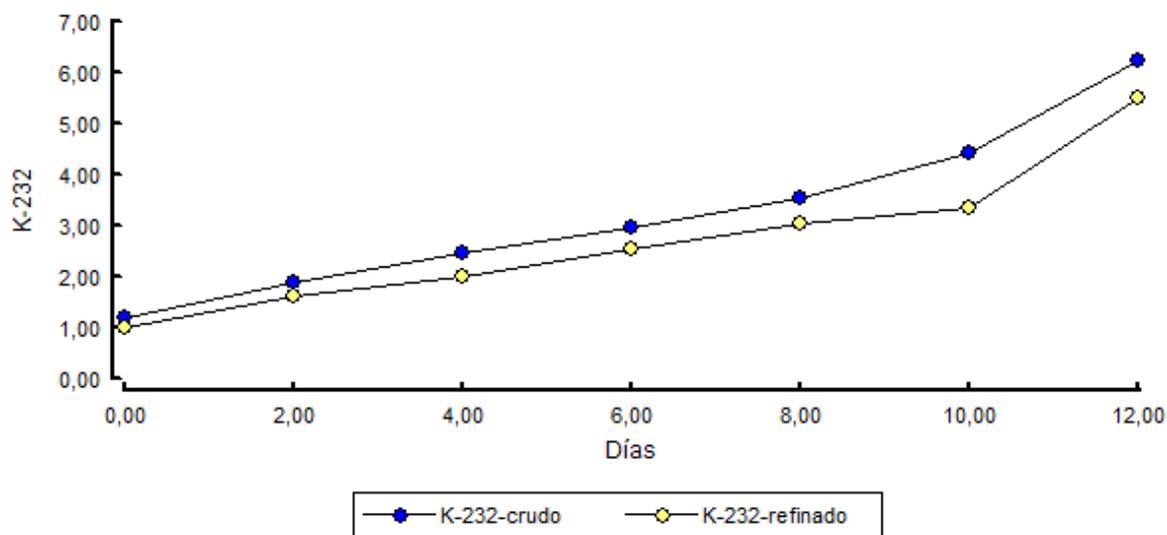
En la figura N° 3.4 se observa la evolución del Índice de peróxidos respecto al tiempo, para el aceite de Palma Caranday tanto crudo como refinado, durante el ensayo de termo-oxidación. Es importante remarcar que ninguno de los aceites fue aditivado, por lo que los resultados son promisorios, considerando que en ninguno de los aceites se utilizó antioxidantes a fin de retardar la natural oxidación de los mismos, en todos los tiempos el aceite crudo fue el más estable,

como es de esperar debido a la presencia de compuestos antioxidantes, como los son los tocoferoles y flavonoides, disminuidos en cantidad luego del refinado.

Si consideramos las reglamentaciones vigentes en la República Argentina, (C.A.A.) y el Codex Alimentarius, establecen índices de peróxidos máximos de 10 y 15 meq de oxígeno/Kg de aceite, respectivamente, para aceites extraídos mediante prensado y que no poseen legislación en particular, como es el caso del aceite de Palma. A partir de la figura N° 3.4 se deduce que para el aceite crudo se alcanzarán esos valores entre los 6 y 10 días de almacenamiento (equivalentes a seis y diez meses, Evans *et al.*, 1973) y el aceite refinado luego de 4 y 8 días, que corresponderían a cuatro a ocho meses, pues según dicho autor, 24 h de almacenamiento bajo las condiciones indicadas (del Schaal Oven Test), puede considerarse equivalente a 1 mes de almacenamiento en condiciones normales de góndola de supermercados.

En la figura N° 3.5 se presenta la variación del coeficiente de extinción específica K_{232} durante el tiempo del ensayo, esta determinación se realiza con el objetivo de conocer el grado de alteración sufrido por el aceite durante el proceso al que ha sido sometido, esto se debe a que los compuestos de oxidación primarios (peróxidos e hidroperóxidos) formados durante la oxidación del aceite, absorben a 232 nm, mientras que los dienos y trienos conjugados también absorben a dicha longitud de onda (Paz Antolín y Molero Meneses, 2000). En la figura mencionada, se puede ver un comportamiento semejante al observado para el índice de peróxido. La mayoría de los ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) presentan las dobles ligaduras separadas por un carbono metilénico; los hidrógenos dialílicos de estos son pasibles del ataque radicalario durante los procesos oxidativos, permitiendo la formación de dienos conjugados. La sustracción de un hidrógeno dialílico da lugar a un sistema de dobles enlaces conjugados más estables. Su presencia es indicativa de un proceso oxidativo con formación de hidroperóxidos lipídicos que conservan la conjugación y que absorben luz de longitud de onda 252 nm, Moon y Shibamoto, (2009).

Figura N° 3.5: Coeficiente de extinción específica (K_{232}) de aceites crudo y refinado de Palma Caranday



Con respecto a la actividad antirradicalaria, que se presenta en la figura N° 3.6, la misma proporciona una medida de la capacidad de los aceites para estabilizar radicales libres. Se observa que tanto el aceite crudo como el refinado presentaron buenas actividades luego de una hora de incubación, presentando ambos valores superiores al 90% de inhibición al inicio de la experiencia, siendo el de mejor capacidad antioxidante el aceite crudo, pues la disminución de su actividad fue del 10 % aproximadamente, a los 12 días de iniciado el experimento, por lo que podemos inferir una buena concentración de sustancias antioxidantes naturalmente presentes en el aceite. El aceite refinado mostró una caída pronunciada en su actividad antioxidante, luego de los 8 días de iniciado el experimento e indicativa de una pérdida relativa de sustancias inhibidoras de la actividad oxidativa, que habría tenido lugar durante el proceso de refinado.

Figura N° 3.6: Actividad antirradicalaria de aceites crudo y refinado de Palma Caranday

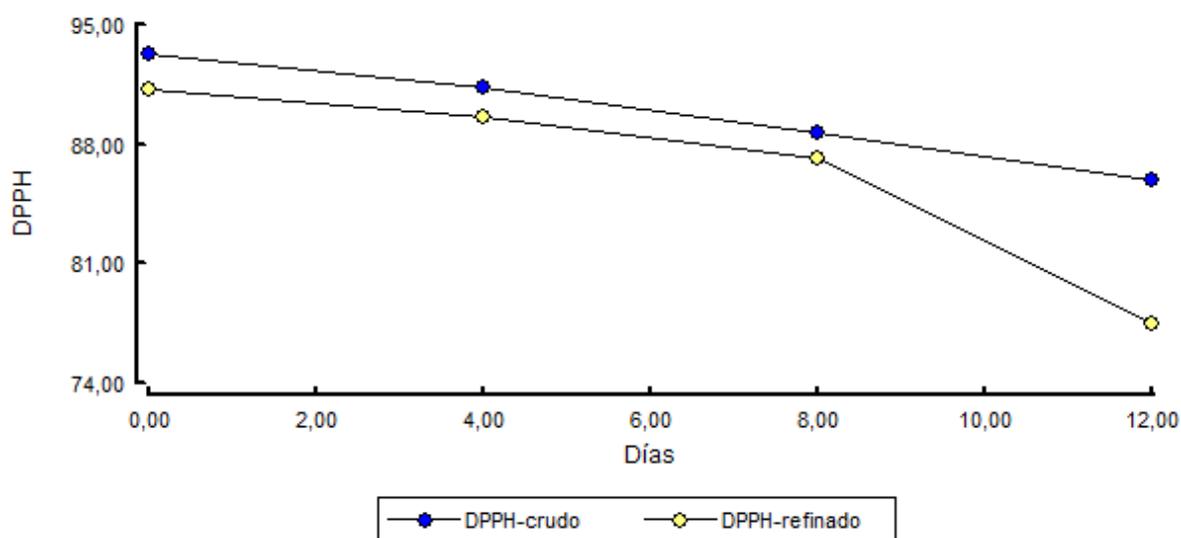
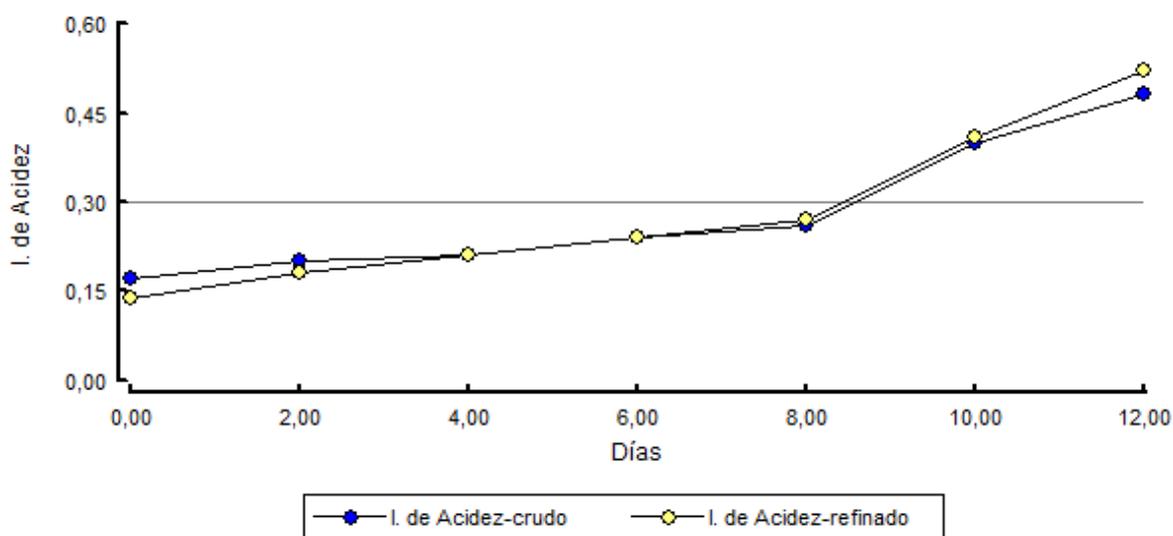


Figura N° 3.7: Índices de acidez de aceites crudo y refinado de Palma Caranday



En la Figura N° 3.7, se presenta la variación del índice de acidez de los aceites de Palma Caranday. Se puede observar que tanto el aceite crudo como el refinado alcanzaron el máximo admitido por el C.A.A. de 0,3 %, expresado como ácido oleico, luego de 8 días de almacenamiento en las condiciones del ensayo, que como se discutió anteriormente, equivalen a 8 meses de almacenamiento en condiciones de góndola. Es posible que las enzimas lipolíticas, presentes en la semilla de la palma, no hayan sido removidas durante

el refinado, lo que explicaría el hecho de que no observemos diferencias significativas en la evolución de la acidez entre aceite crudo y refinado. En general, durante el proceso industrial de refinación de aceites vegetales, se emplea el lavado con álcalis para desactivar a las lipasas presentes (Fennema, 1993). En nuestro caso se eligió un tratamiento más suave, mediante el lavado con varias alícuotas de agua, lo cual parece no ser efectivo a la hora de remover las lipasas del aceite de palma.

Tabla N° 3.4: Comparación del Perfil de ácidos grasos de la Palma Caranday con los de cinco especies Palmeras Brasileñas.

Ácidos Grasos	Especies de Palmas					
	Caranday*	Bacaba**	Buriti**	Inajá**	Pupunha**	Tacumá**
12:0	0,10±0,01	-	-	4,6±0,5	-	-
14:0	1,10±0,01	-	-	10,7±0,4	-	-
16:0	34,60±0,01	25,9±0,5	20,8±2,3	25,1±2,3	39,6±1,1	23,4±0,2
18:0	4,10±0,01	4,7±0,2	1,6±0,1	1,6±0,1	1,7±0,0	2,6±0,1
18:1	47,00±0,01	46,2±0,5	71,6±2,1	39,2±1,0	46,2±1,3	64,7±1,0
18:2	11,50±0,01	20,0±0,2	2,5±0,1	12,9±0,6	4,0±0,1	4,1±0,2
18:3	1,00±0,01	0,6±0,0	1,4±0,1	1,5±0,2	1,3±0,1	3,1±0,1
otros	0,60±0,01	2,7±0,0	2,0±0,3	4,6±1,1	7,2±0,7	2,0±0,8

*n= 3

** = según Santos *et al.*, 2013.

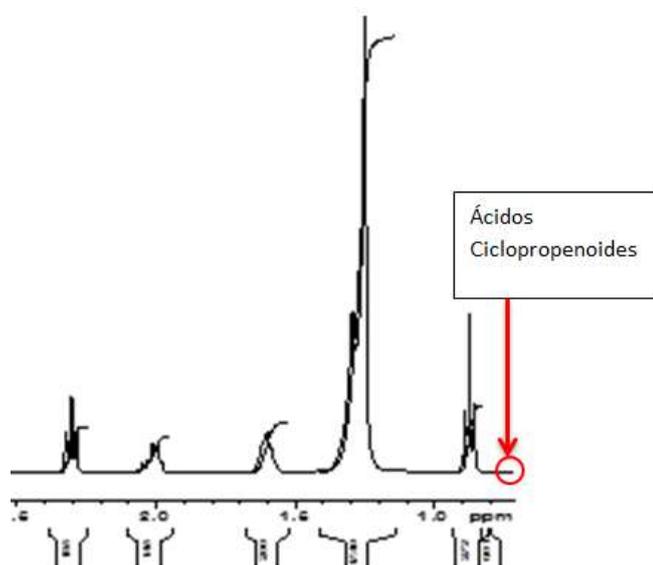
En la tabla N° 3.4 se presentan los resultados del perfil de ácidos grasos. El aceite resulta altamente insaturado, con una relación de ácidos oleico/linoleico de 4,09, que lo posiciona como de alto oleico, aunque inferior a los indicados para los aceites de oliva (8,12), canola, y girasol de alto oleico (6,38), pero superior al indicado para la palma africana (3,9), (Gunstone *et al.*, 2007). La relación de ácidos grasos insaturados/saturados es de 1,49, sensiblemente mayor a la encontrada por García de Sotero *et al.*, (2008), para la palma africana, que posee un 0,95.

Los tres componentes mayoritarios son los mismos que los encontrados por García de Sotero en la palma africana, pero con una inversión en la

concentración de los dos ácidos principales. Por consiguiente, y al igual que para el caso de su congénere africana, se podría obtener una gran variedad de productos de importancia industrial, a partir del aceite de la especie en estudio, ya sea como aceite de cocina, para la obtención de mantecas y bases para margarinas, en la industria oleo química y como materia prima para la fabricación de jabones, velas, y grasas lubricantes (Berger y Ong, 1985).

Cuando comparamos la composición de ácidos grasos con las palmeras Brasileñas, notamos que la Palma Caranday presenta prácticamente los mismos ácidos grasos mayoritarios (palmítico y oleico) que la Pupunha y es próximo a la Inajá ya que este último presentan menor cantidad de ácido palmítico. Es importante destacar que estas especies de palma presentan cantidades importantes de ácidos grasos saturados (cercano al 40%) y composición similar a la oleína de palma, por lo que es posible pensar en aplicaciones alimenticias similares a la oleína, Santos *et al.*, 2013.

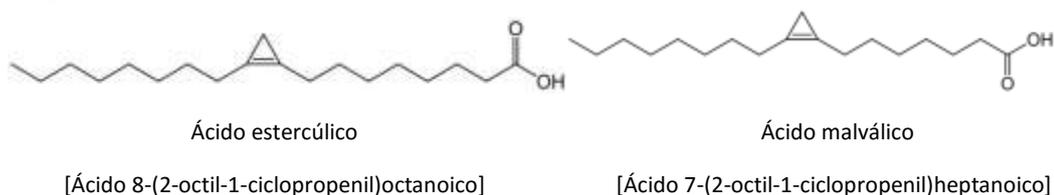
Figura N° 3.8: Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H - RMN



En la figura N° 3.8, se presenta el espectro de ^1H -RMN, del aceite refinado. No se observan picos para un corrimiento químico de $\delta = 0,78$, correspondientes a los hidrógenos metilénicos de anillos de ciclopropenos (Zeomar Nitão Diniz *et al.*, 2008). Los anillos de tres miembros son característicos de ácidos como el malvático y estercúlico (Figura N° 3.9) cuyas altas toxicidades son bien

conocidas, Fehling *et al.*, (1998), Reiser y Raju (1964). La no observancia de tales señales permite asegurar la ausencia de estas sustancias, al menos para el límite de detección de la técnica empleada ($\leq 1\%$).

Figura N° 3.9: estructuras de los principales ácidos ciclopropenoides



Según Trease y Evans (1988), estos ácidos derivan de la reacción del ácido oleico con la metionina, que suministra el grupo metilo adicional. Los valores de metionina observados en el residuo de prensado, que se presenta en el Capítulo N° 6, en determinaciones de aminoácidos tanto libres como totales fueron inferiores a 0,7 g AA/100 g Proteína (Gorostegui *et al.*, 2012). El bajo contenido de metionina podría explicar la ausencia de ácidos ciclopropenoides en el aceite analizado.

Tabla N° 3.5: Contenido de metales en aceites comestibles y valores máximos admitidos por el C.A.A. en mg/Kg

Metal	Palma Caranday	C.A.A.	Maíz	Soja	Girasol
Cr	0,0018 ± 0,0002	0,05	0,0044*	n/d	0,1254*
Cu	0,0568 ± 0,0009	0,1	0,021***	0,053***	0,066***
Hg	< LDM	0,05	n/d	n/d	2,5**
Pb	0,0345 ± 0,0001	0,1	0,009***	0,015***	0,010***
Fe	1,222 ± 0,001	1,5	16,2***	22,5***	29,2***

C.A.A. = Máximos admitidos según el art. 525 - (Res 2012,

19.10.84). Cap. VII del C.A.A.

* = según Bakkali *et al.*, 2009.

** = según Kadarjova y Venelinov, 2002.

*** = según Zhu *et al.*, 2011.

n/d = no determinado

LDM: límite de detección inferior

LDM_(Hg) = 0,0012.

En la tabla N° 3.5, se observa que los contenidos de los metales analizados en el aceite de palma, se encontraron por debajo de los máximos admitidos por el C.A.A., aunque es importante destacar que, en el caso del hierro, metal que se encuentra en mayor concentración en el aceite, el valor hallado es muy próximo al permitido por dicho organismo nacional, representando poco más del 80% de dicho valor. El cobre y el plomo son los elementos que le siguen, representando un 56,8% y 34,5%, respectivamente, de la concentración máxima tolerada por la reglamentación.

Al comparar los contenidos de metales del aceite de Palma Caranday con aceites comestibles, admitidos por el C.A.A., se observa que el contenido de cobre para el aceite de Palma supera al de maíz (0,021 mg/Kg; Zhu *et al.*, 2011) y es muy próximo al de la soja (0,053 mg/Kg; Zhu *et al.*, 2011), aunque es superado por el girasol (0,066 mg/Kg; Zhu *et al.*, 2011). En cuanto al tenor en plomo el aceite de palma caranday es algo superior a los antes mencionados. El contenido de hierro (1,222 mg/Kg; Zhu *et al.*, 2011) es muy inferior al de los demás aceites comestibles, quienes superan los 16,2 mg/Kg de dicho metal. Este aspecto es muy importante ya que el hierro es uno de los principales prooxidantes presentes (Fennema, 1993). Respecto al cromo, su contenido en el aceite de Palma Caranday es superado por el maíz y el girasol y, para el caso del mercurio, su valor no alcanza el LDM (0,0012 mg/Kg), lo cual no deja de ser importante ya que es un elemento muy tóxico y que en algunos aceites, como por ejemplo el de girasol ronda los 2,5 mg/Kg; Kadarjova y Venelinov, 2002. Es importante destacar que ninguno de los aceites mencionados supera para cada uno de los metales a los valores admitidos por la normativa vigente.

El plomo causa envenenamiento agudo y crónico, efectos adversos sobre el riñón, hígado, corazón y el sistema vascular y el inmune (Dugo *et al.*, 2004). La determinación de la presencia de cobre, hierro y plomo en aceites de origen vegetal es un factor importante ya que estos pueden afectar la velocidad de oxidación y su presencia en concentraciones elevadas en aceites comestibles puede causar modificaciones en su calidad nutricional y en otras propiedades (Cindric *et al.*, 2007). Según Matos Reyes *et al.*, (2006), metales como el hierro y el níquel tienen efecto catalítico sobre los mecanismos de auto-oxidación, afectando el sabor y la estabilidad de los aceites.

CONCLUSIÓN

Los rendimientos de aceite obtenidos, tanto por extracción con solventes como por prensado, las características fisicoquímicas del mismo, las concentraciones de metales, que se encuentran por debajo de los máximos admitidos por el C.A.A. y la ausencia de ácidos nocivos para el organismo (estercúlico y malválico), permiten considerar al aceite de Palma Caranday como un aceite potencialmente comestible; sin embargo, se hace necesario realizar estudios de toxicidad crónicos en ratas y/o ratones a fin de solicitar su inclusión en el Código Alimentario Argentino.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

AOAC International. (1999). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. 16th Edition, 5th Revision, Gaithersburg, USA.

AOCS (1998) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5th ed, edited by D. Firestone, AOCS Press, Champaign.

Bailey, A. E. (1984). Aceites y grasas industriales. Editorial Reverte. Madrid, España.

Bakkali, K.; Ballesteros, E.; Souhail, B. y Ramos Martos, N. (2009). Determinación de trazas metálicas en aceites vegetales de España y Marruecos mediante espectroscopia de absorción con cámara de grafito después de la digestión en horno de microondas. Grasas Y Aceites, 60 (5), 490-497.

Bandoni, A. (2003). Los recursos vegetales aromáticos de Latinoamérica. Su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores. Serie CYTED. Segunda edición.

Belitz, H.D. y Grosch, W. (1997). Química de los alimentos. (2da edición). Editorial Acribia S.A. Zaragoza.

Belitz, H. D.; Grosch, W. y Schieberle, P. (2009). Food Chemistry. Cuarta edición, Revisada y Extendida. Editorial Springer. Berlin, Alemania.

Berger, K. y Ong S. (1985). The industrial uses of palm and coconut oils. Oleagineux **40**, 613-621.

Bockish M. (1998). Extraction of vegetable oils. Fats and oils handbook. Editorial AOCS Press, Champaign, USA.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Burda, S. y Oleszek, W. (2001). Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2774 – 2779.

Chavarria L. (2010). *Grasas y Aceites Comestibles* N° 14. 1a edición. [Consultado el 19 de febrero del 2013]. Formato Pdf. Disponibilidad Libre en: <http://www.google.com.pe/#sclient=psyab&hl=es&source=hp&q=consumo+de+aceite+comestible+pdf&pbx=1&oq=consumo+de+aceite+comestible+pdf&aq=f&aqi&aql=&gs_sm=e&gs_upl=13420114778121150721414101010189018901611110&bav=cf.osb&fp=a3c639a6dd562fa6&biw=1218&bih=739>

Cindric, I. J.; Zeiner, M. y Steffan, I. (2007). Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GFAAS. *Microchem J*, **85**, 136-139.

Código Alimentario Argentino. Ley 18.284 18/07/69. Decreto 2126/71. Reglamento de la Ley 18.284. Capítulo VII: Alimentos Grasos aceites alimenticios. Disponible en <http://www.anmat.gov.ar/CODIGOA/CAA1.htm> consultado 24 de abril de 2012.

Dimitri, M. J. (1977). *Enciclopedia argentina de agricultura y jardinería*. Tomo I. Volumen I. Editorial ACME S.A.C.I. 3ra Edición. Bs As Argentina. 185 – 194.

Dugo, G.; La Pera, L.; La Torre, G. L. y Giuffrida, D. (2004). Determination of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. *Food Chemistry*, **87**, 639-645

Evans, C. D.; List, G. R.; Moser, H. A. y Cowan, J. C. (1973). Long term storage of soybean and cottonseed salad oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 50,2. 18-22.

Fehling, E.; Schönwiese, S.; Klein, E.; Mukherjee, K.D. y Weber, N. (1998). Preparation of Malvalic and Sterculic Acid Methyl Esters from *Bombax munguba* and *Sterculia foetida* Seed Oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 75,12. 1757-1760.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Fennema, O. R. (1993) .Química de los Alimentos. Ed. Acribia, S. A. Pág. 198.

Fils, J. M. (2000). The production of oils. En: Edible oil processing (Hamm, W., Hamilton, R.J., Eds.), Sheffield Academic Press, Sheffield, England, pp. 47-78.

García de Sotero, D.; Sandoval del Águila, J.; Saldaña Ramírez, R.; Cárdenas de Reátegui, G.; Soplín Ríos, J. A.; Sotero Solís, V.; Pavan Torres, R. y Mancini Filho, J. (2008). Fraccionamiento e interesterificación del aceite de palma (*Eleaëis guineensis*) cultivado en la amazonia peruana. Grasas y aceites. **59** (2), 104-109.

Gorostegui, H. A.; Mufari, J. R.; Orrabalis, C. J.; Guzmán, C. A. y Calandri, E. L. (2012). Cuantificación de aminoácidos totales en harinas residuales de la extracción de aceites de *Copernicia alba* Morong. En: II Jornadas de investigación en Ingeniería del NEA y países limítrofes. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Resistencia. Resistencia – Chaco. 14 y 15 de junio de 2012. Disponible en: <http://www.frre.utn.edu.ar/IJCyT/clean/files/get/item/2200>

Gunstone, F.D.; Harwood, J. L. y Dijkstra, A. J. (2007). The Lipid Handbook. Tercera Edición. C.R.C. Press. EEUU. 51 – 55.

Hernández, C. y Mieres Pitre, A. (2005). Extracción y purificación del aceite de la almendra de la palma corozo (*Acrocomia acuelata*). Revista Ingeniería UC. Vol. **12**. N° 1, 68 – 75.

Karadjova, I. y Venelinov, T. (2002). Determination of arsenic and mercury in sunflower oil by electrothermal atomic absorption. Food Additives and Contaminants. Vol. 19, N° 10, 948 – 953.

Knothe, G. y Kenar, J. 2004. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **106**, 88–96.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Maestri, D. M.; Labuckas, D. O.; Meriles, J. M.; Lamarque, A. L.; Zygodlo, J. A. y Guzman, C. A. (1998). Seed composition of soybean cultivars evaluated in different environmental regions. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 77: 494-498.

Martínez, J. (2005). La competitividad de las cadenas agro productivas en Colombia: Análisis de su estructura y dinámica. 479-508 P. 939 p. ISBN: 958-9328-59-8.

Mattea, M. A. (1999). Fundamentos sobre el prensado de semillas oleaginosas. *Aceites y Grasas*, 427-431.

Matos Reyes, M. N. y Campos, R. C. (2006). Determination of Cooper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*. **70**, 929 – 932.

Moon, J. K. y Shibamoto, T. (2009). Antioxidant assays for plant and food components. *J. Agric. Food Chem.* 57, 1655 – 1666.

Oseni, K.; Owolarafe, M.; Faborode, O. y Obafemi O. A. (2002). Comparative evaluation of the digester–screw press and a hand-operated hydraulic press for palm fruit processing. *Journal of Food Engineering*, 52 (3): 249-255.

Paz Antolín, I. y Molero Meneses, M. (2000). Aplicación de la espectrofotometría UV-Visible al estudio de la estabilidad térmica de aceites vegetales comestibles. *Grasas y Aceites*, 51 (6), 424-428.

Reiser, R. y Raju, P. K. (1964). The inhibition of saturated fatty acid dehydrogenation by dietary fat containing sterculic and malvalic acids. *Biochemical And Biophysical Research Communications*. Vol. 17, No. 1, 8 – 11.

Rodríguez Aliciardi, M.; Montes, J.; Calandri, E.; Vaca Chávez, J. y Guzmán, C. (2011). Producción a escala laboratorio de FAME de *Jatropha*

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

curcas L. de origen paraguayo y caracterización de acuerdo a la legislación de Argentina. Aceites y Grasas. Tomo XXI. Vol 1. 92 – 96.

Sahan, Y.; Basoglu, F. y Gücer, S. (2007). ICP-MS analysis of a series of metals (namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. Food Chem. **105**, 395-399.

Sánchez, V.; Bogado, D.; Acosta, R.; Iribarren, R.; Oviedo, R.; Ferreiro, J. y Gon, V. (2008). Evaluación cuali y cuantitativa de palma caranday (*Copernicia alba* Morong) en la Provincia de Formosa. Resúmenes XI jornadas de ciencia y tecnología. Año 11. Nº 11. ISSN 1851 – 8923.

Santos, M.F.G.; Marmesat, S.; Brito, E.S.; Alves, R.E. y Dobarganes, M.C. (2013). Major components in oils obtained from Amazonian palm fruits. Grasas y Aceites, 64 (3), 328-334.

Singh, J. y Bargale, P.C. (2000). Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. Journal of Food Engineering, 43 (2): 75-82.

Singh, K. K.; Wiesenborn, D. P.; Tostenson, K. y Kangas, N. (2002). Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed. Journal of the American Oil Chemist's Society, 79 (2): 165-170.

Trease, G. E. y Evans, W. C. (1988). Tratado de Farmacognosia. 12da Edición. Editorial Interamericana S.A. de C.V. México.

Ward, J.A. (1976). Processing high oil content seeds in continuous press. Journal of the American Oil Chemist's Society, 53: 261-264.

Wattanapat R, Nakyama T, Beuchat LR and Phillips RD. (1994). Kinetic of acid hydrolysis of defatted peanut flour. J. Food Science. **59** (3), 621 – 625.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Wiesenborn, D.; Doddapaneni, R.; Tostenson, K. y Kangas, N. (2001). Cooking indices to predict screw-press performance for crambe seed. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 78 (5): 467-471.

Zheng, Y., Wiesenborn, D. P., Tostenson, K. y Kangas, N. (2003). Screw pressing of whole and dehulled flaxseed for organic oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 80 (10):1039-1045.

Zeomar Nitão, D.; Pushkar Singh, B.; Queiroga Neto, V. y Oliveira Cavalheiro, J. M. (2008). *Sterculia striata* seed kernel oil: characterization and thermal stability. *Grasas Y Aceites*. **59** (2), 160-165.

Zhu, F.; Fan, W.; Wang, X.; Qu, L.; y Yao, S. (2011). Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food and Chemical Toxicology* 49, 3081–3085.

Capítulo N° 4: Evaluación toxicológica del aceite extraído de la Palma Caranday

INTRODUCCIÓN

Los ensayos de toxicidad son pruebas que se realizan sobre animales de laboratorio para comprobar que determinadas sustancias no afecten a la salud humana para su consumo o en algunos casos a nivel de contacto dérmico (WHO, 1974). La incorporación de un nuevo alimento, droga o aditivo alimentario, a la dieta del hombre requiere de varios estudios, entre ellos, los conducidos sobre animales de laboratorio, sobre los que se realizan análisis bioquímicos e histopatológicos tanto a corto como largo plazo (FAO, 1974; FAO, 1996). Las evaluaciones recomendadas para aditivos alimentarios incluyen pruebas en donde se evalúan, entre otros aspectos, la ausencia de efectos tóxicos, el aspecto físico y comportamiento de los animales; crecimiento y ganancia de peso; consumo de alimento; absorción y utilización de otros nutrimentos como nitrógeno, grasas, calcio, y fósforo; digestibilidad y utilización de los alimentos; análisis químico de sangre y plasma; y como complemento, la autopsia sistemática post sacrificio que incluye peso e histopatología macroscópica y microscópica de órganos (FAO/WHO, 2000).

En las secciones anteriores hemos discutido algunas cuestiones referidas tanto a frutos como al aceite obtenido de la *Copernicia alba* Morong. Así, en el Capítulo N° 1, se presentaron evidencias del consumo de los frutos de la palma por parte de algunas comunidades aborígenes del Chaco Argentino, en el Capítulo N° 2 se determinó el porcentaje del aceite contenido en los frutos de la especie en estudio, mientras que en el Capítulo N° 3 se caracterizó dicho aceite, concluyendo que su aplicación alimentaria sería posible. Considerando todo lo hasta aquí mencionado, resulta de crucial importancia demostrar la inocuidad del aceite.

En el presente capítulo se presentan los resultados de estudios toxicológicos subcrónicos (60 días), efectuados en ratones BALB/c, alimentados con una dieta en la que se incorpora aceite de Palma Caranday (*Copernicia alba* Morong).

MATERIALES Y MÉTODOS

Animales

Se utilizaron 36 ratones (*Mus musculus*) de la cepa Balb/c de ambos sexos, 16 machos y 20 hembras recién destetados, de aproximadamente un mes de edad, como se observa en la figura N° 4.1. Las líneas endocrinas se obtuvieron del Bioterio Central de la Universidad Nacional de Rosario, y el mantenimiento se llevó a cabo en el Instituto de Biología Celular de la Facultad de Ciencias Médicas (UNC).

Los ratones se alojaron en cajas grupales identificadas, higienizadas y desinfectadas con cloruro de benzalconio dos veces por semana. La viruta que ofrecía de lecho para los animales fue desinfectada de la misma manera y cambiada regularmente. El agua administrada era potable y hervida por más de un minuto. Los bebederos se limpiaron y desinfectaron semanalmente. Los animales fueron mantenidos a $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ con una humedad relativa de 60 % ($\pm 5\%$), con períodos de 12 horas de luz/oscuridad. Las dietas, como el agua, se administraron *ad libitum*.

Figura N° 4.1: Ratón hembra utilizado en el ensayo de toxicidad



Fuente: fotografía del autor

Toda la manipulación de los animales se realizó de acuerdo a los principios éticos para el uso de animales de laboratorios y según los procedimientos normalizados para tal fin. (Home Office, 1989).

Preparación de las dietas

La preparación de las dietas se realizó semanalmente y en forma manual siguiendo lo sugerido por Eynard *et al.*, 1992. El alimento base, cuyo valor calórico fue de 3,92 cal/g, se preparó según se indica en la Tabla N° 4.1. Al mismo se le incorporó el aceite, ya sea de palma refinado o de girasol. La concentración de aceite utilizado en la dieta fue de 10 % p/p. De la misma manera se preparó una dieta control utilizando aceite de girasol, también al 10 % p/p, cuya ausencia de toxicidad está ampliamente comprobada (Perez-Granados *et al.*, 1998).

La dieta base fue preparada previamente (según Tabla N° 4.1), a la misma, antes de alimentar a los ratones, se les añadió la cantidad de aceite según la dieta que correspondía en cada caso.

Tabla N° 4.1: Composición porcentual de la dieta base

Ingredientes	Porcentaje p/p
Sacarosa	36
Fécula de maíz	40
Caseína	17
Mezcla de Vitaminas ^a	1,5
Sales Minerales ^b	3,5
Fibra	2

^a ver Tabla N° 4.2 , ^b ver Tabla N° 4.3

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Tabla N° 4.2: Mezcla de Vitaminas

Vitamina	mg/100 g de dieta base
Nicotidamida	22,72
Cloruro de Colina	100
Inositol	20
Piridoxano	4,54
Tiamina	9,09
Rivoflavina	2,25
Ácido fólico	0,5
Pantotenato de Calcio	5,27
Cianocobalamina	0,0022
Menadiona	0,025
Biotina	0,113
Acetato de retinol	25
Acetato de tocoferol	4,54
Ergocalciferol	0,113
Vitamina C	68,15

Tabla N° 4.3: Mezcla de Sales Minerales

Sales Minerales	mg/100 g de dieta base
Carbonato de calcio	1315
Cloruro de potasio	280
Fosfato monobásico de potasio	530
Cloruro de sodio	172
Sulfato ferroso	27
Fluoruro de sodio	0,025
Zinc	0,225
Molibdenos	0,045
Cobalto	0,045
Boro	0,045

En las Tablas N° 4.2 y 4.3 muestran las mezclas de vitaminas y sales minerales, respectivamente, utilizadas durante la experiencia. Las mismas corresponden a los valores recomendados por Eynard *et al.*, (1992), para cubrir las necesidades de los ratones, en función de la etapa de desarrollo que atraviesan.

A fin de alcanzar los requerimientos de la tabla 4.2, se incorporó a cada kilogramo de la dieta base doce pastillas del complejo multivitamínico Supradyn®, previamente molido en un mortero; asimismo, se adicionaron las sales que dicho producto comercial no contenía, a fin de cumplimentar los requerimientos indicados en la tabla 4.3, que garanticen el normal desarrollo y crecimiento de los ratones en la experiencia, Eynard *et al.*, (1992).

A esta dieta base se le agregó el aceite de girasol (dieta control) o el aceite de palma (dieta experimental), en cantidad suficiente como para representar el 10% en peso, de la mezcla final.

Diseño experimental

Para este estudio los animales fueron asignados al azar dentro de nueve grupos de cuatro animales cada uno, diferenciándolos entre machos y hembras. Se asignaron cuatro grupos a la dieta control, mientras que, a la dieta experimental, se le asignaron cinco grupos., tanto los grupos control como los experimental se mantuvieron durante un periodo de 60 días corridos.

Tabla 4.4 Diseño experimental del ensayo.

Tratamiento	Machos	Hembras
Aceite Girasol al 10 %	8	8
Aceite Palma al 10 %	8	12

Los animales fueron alimentados diariamente (figura N° 4.2), inspeccionados clínicamente y su peso registrado una vez por semana. Durante todo el tiempo que duró este estudio se observó el comportamiento de los animales, la evolución semanal del peso y el consumo del alimento. Para el pesado de los ratones se utilizó una balanza de precisión y los resultados se expresaron en gramos. (Janaki y Sashidhar, 2000).

Figura N° 4.2: Ratones machos recibiendo su alimento durante el ensayo.



Fuente: fotografía del autor

Autopsias Sistemáticas

Al final del tiempo experimental de 60 días, todos los animales fueron anestesiados con isoflurano y luego sacrificados, por decapitación, para extraer muestras de sangre y luego fueron autopsiados. Fue prioritaria la identificación y registro de la observación macroscópica tanto de la superficie externa como de corte. Se seccionaron los órganos según el modo normal para cada uno de ellos, con el propósito de hallar posibles lesiones internas. En todos los animales autopsiados se tomaron muestras de tejidos de diferentes órganos, principalmente hígado, riñones e intestino, como de aquellos órganos que macroscópicamente presentaran cualquier tipo de lesión, para ser procesados mediante la técnica histológica de rutina (López, *et al.*, 1998). Para ello, las muestras de tejidos fueron fijadas en formol al 10 % neutralizado con acetato de calcio. Varios trozos de los órganos y tejidos a estudiar se deshidrataron e incluyeron en parafina. Se realizaron múltiples cortes con micrótomo a 5 μm de cada muestra, las que posteriormente se colorearon con hematoxilina eosina (HE).

Determinación del perfil lipídico de riñones e hígado

La extracción de los lípidos presentes en los órganos se realizó mediante extracción en frío utilizando solvente orgánico, se procedió de la siguiente manera, en un mortero se maceró una muestra de 1 g de cada órgano y se lo trituró juntamente con el solvente, en este caso se utilizó hexano. Se dejó macerar dicha mezcla por 24 h y luego se centrifugó a 250 G por 15 minutos, la fracción líquida, correspondiente al solvente más los lípidos extraídos fueron recogidos en tubos de ensayo, debidamente etiquetados.

A continuación, se procedió a derivatizar dicho aceite para obtener los esteres metílicos, se siguió el procedimiento descrito por la AOAC, y la determinación de los perfiles correspondientes se realizó de acuerdo a los procedimientos explicados en el capítulo 2.

Parámetros séricos determinados

A partir del volumen de sangre extraído a cada animal, diferenciando los machos de las hembras, se realizaron las siguientes determinaciones, hemoglobina, Glutación S-Transferasa (GOT) y γ -Glutamil Transpeptidasa (GPT), también se evaluaron las proteínas totales, los triglicéridos, el HDL, el LDL, el colesterol total y la concentración de creatinina.

Dichos estudios se realizaron en el Laboratorio de Análisis Clínicos Especializados (LACE) de la Ciudad de Córdoba, según los procedimientos habituales para dichas determinaciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio realizado, durante un periodo de 60 días de duración en ratones BALB/c, considerado un estudio subclínico, permitió corroborar la ausencia de toxicidad del aceite de la Palma Caranday, para su uso alimentario (Anderson *et al.*, 1982; Taupin y Anderson, 1982). La dieta base utilizada contuvo el balance

adecuado de nutrientes, necesarios para el crecimiento y normal desarrollo de los ratones BALB/c. La alimentación con aceites de girasol, al igual que la dieta con aceite de palma, no afectó el crecimiento de los machos ni de las hembras, tal como se muestra a continuación.

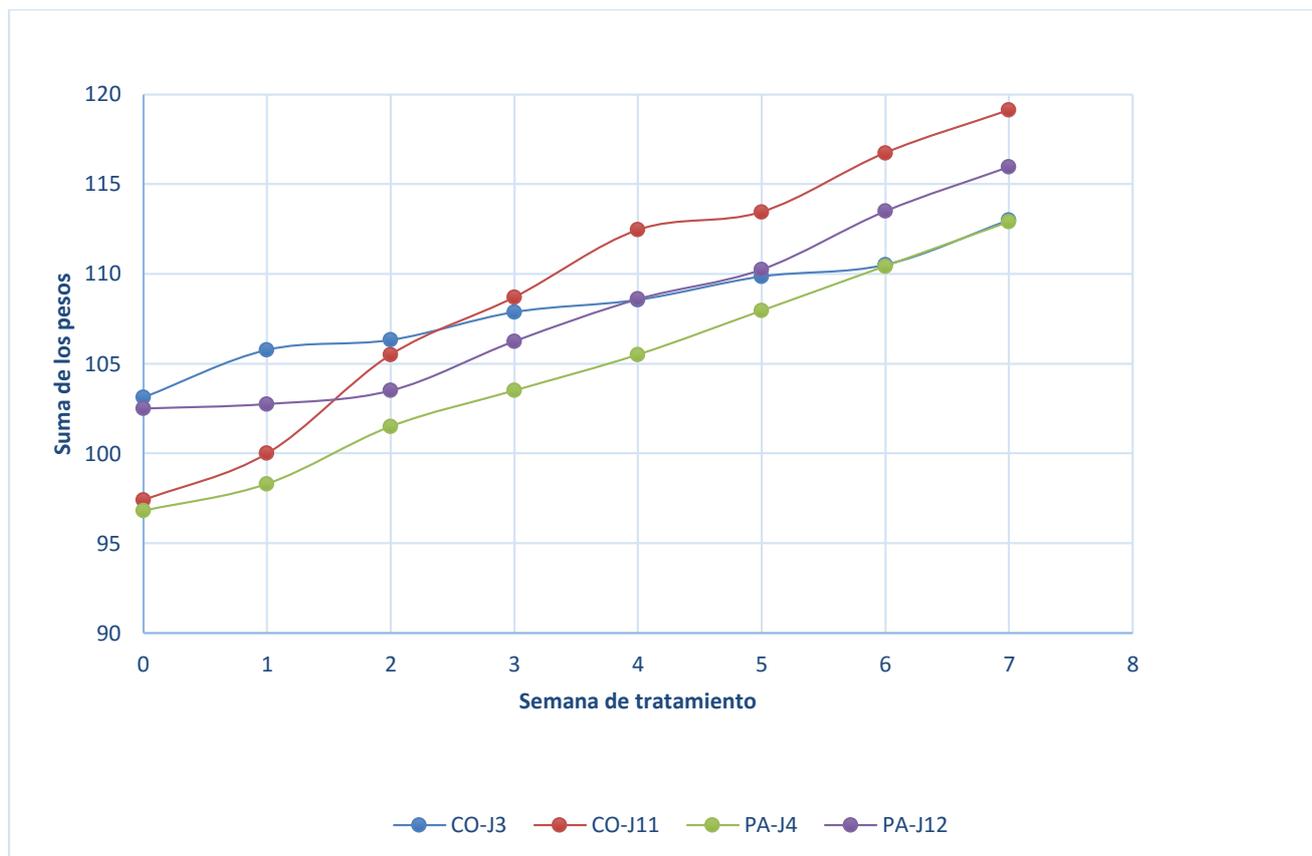
Vale resaltar aquí que existe gran similitud entre el sistema cardiovascular de los ratones y otros mamíferos, incluido el hombre; esa y otras ventajas que estos roedores poseen, los vuelve un modelo viable para evaluar el efecto que pudieran tener los aceites, sobre los tejidos (Campbell *et al.*, 1986).

Crecimiento de los animales

Los animales alimentados tanto con aceite de palma como de girasol aceptaron la dieta sin inconvenientes y en ninguno de ellos se detectaron alteraciones en el comportamiento ni en su aspecto físico general, durante el periodo de estudio.

Las curvas de crecimiento de los ratones BALB/c macho no mostraron diferencias significativas en los tratamientos (Figura N° 4.3). En dicha figura se observa que en ninguno de los casos se logra una estabilización en el crecimiento de los animales, pues no se llega aún al tamaño adulto (aproximadamente 120 días) (Von Muller *et al.*, 2009). Se puede observar que no existen diferencias significativas entre los distintos grupos, tanto en el peso inicial como en el peso final, luego de los 60 días que duró el tratamiento.

Figura N° 4.3: Curvas de crecimiento de ratones BALB/c machos desde el destete al sacrificio.



Referencias:

CO-J3 = Ratones alimentados con dieta control en Jaula N° 3

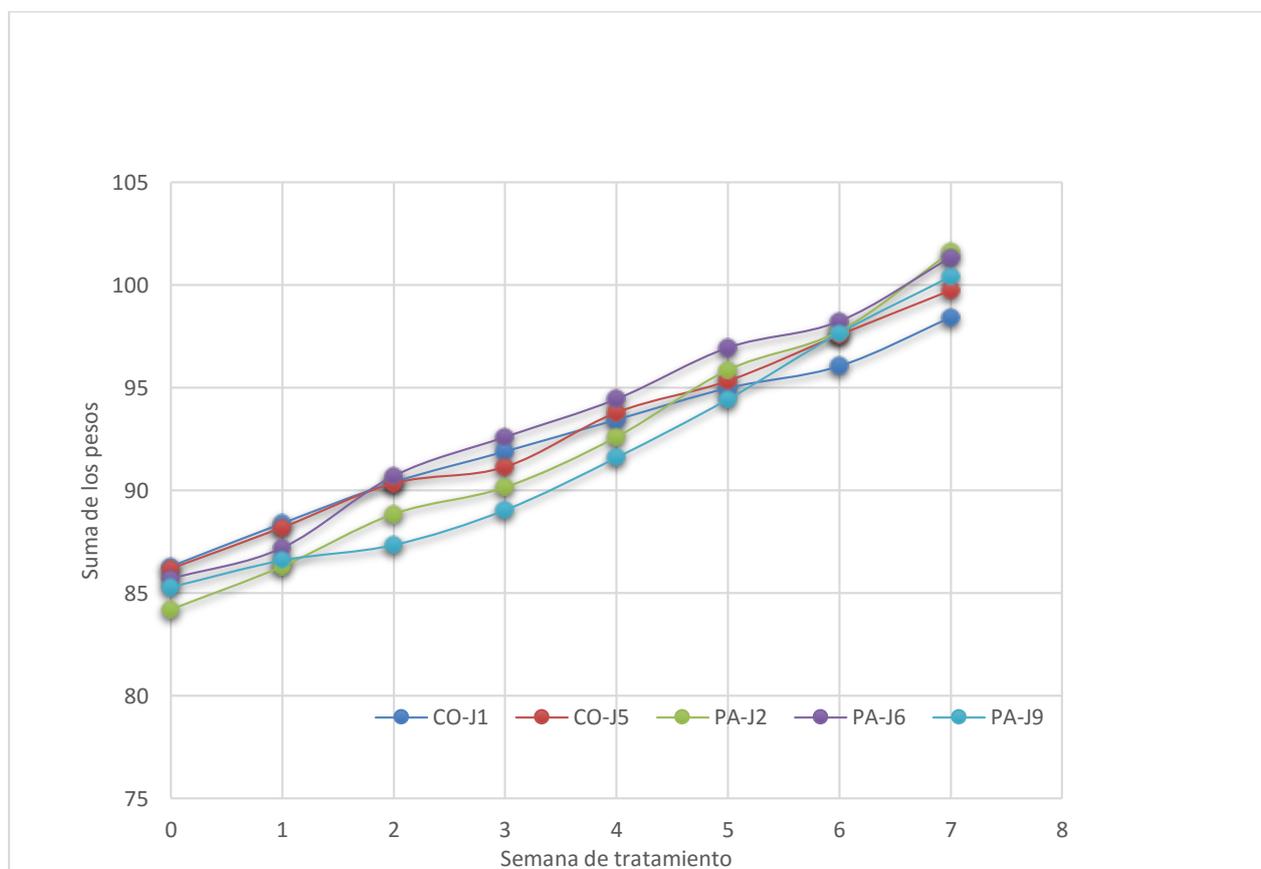
CO-J11 = Ratones alimentados con dieta control en Jaula N° 11

PA-J4 = Ratones alimentados con dieta experimental en Jaula N° 4

PA-J12 = Ratones alimentados con dieta experimental en Jaula N° 12

Las curvas de crecimiento de los ratones BALB/c hembras, al igual que en el caso de los machos no alcanzan aún una estabilización a los 60 días de comenzado el ensayo (Figura N° 4.4).

Figura N° 4.4: Curvas de crecimiento de ratones BALB/c hembras desde el destete al sacrificio.



Referencias:

CO-J1 = Ratones alimentados con dieta control en Jaula N° 1

CO-J5 = Ratones alimentados con dieta control en Jaula N° 5

PA-J2 = Ratones alimentados con dieta experimental en Jaula N° 2

PA-J6 = Ratones alimentados con dieta experimental en Jaula N° 6

PA-J9 = Ratones alimentados con dieta experimental en Jaula N° 9

Considerando que, tanto el aumento de peso corporal como el consumo de alimentos son indicadores del estado general de salud de los animales, representan un buen criterio para considerar la ausencia de toxicidad por parte del ingrediente estudiado, en este caso el aceite de la palma caranday; una tendencia contraria por lo general permite presumir una acción indeseable del analito en estudio, Piccirillo, (1999); Auletta, (1999).

Autopsias Sistemáticas

Al finalizar la experiencia, cada animal fue sacrificado de la manera descrita, y se realizó la inmediata observación macroscópica, tanto de la superficie externa como la del corte. En la figura N° 4.5 se observa a un ratón hembra al momento de su autopsia.

Figura N° 4.5: Ratón hembra siendo Autopsiada



Fuente. Fotografía del autor.

El análisis macroscópico de las secciones histológicas de todos los hígados de los ratones BALB/c incluidos en el estudio, tanto en el tratamiento como en el grupo control, mostraron conservación de su histo-arquitectura. No se observa presencia de fibrosis, ni signos de hepatitis como lo serían la activa cirrosis, la congestión hepática o la proliferación maligna. (Pérez-Granados, *et al.*, 1998).

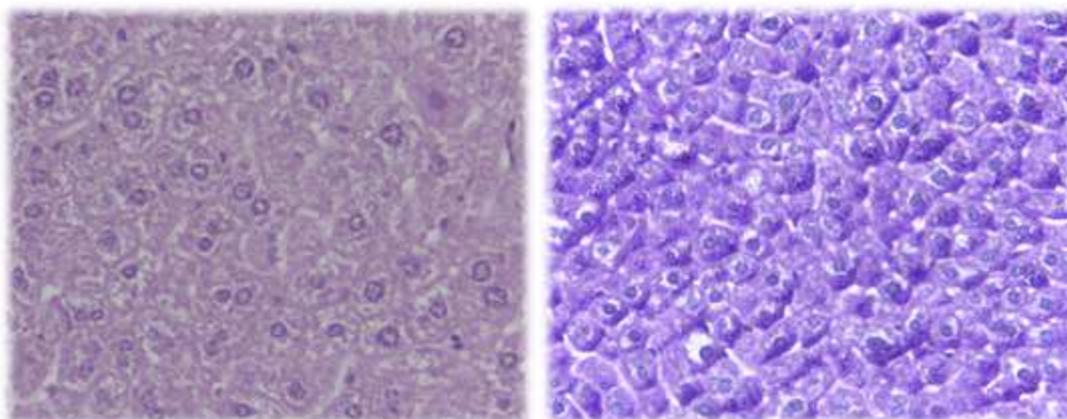
Micro-histológico de tejidos preparados con HE

La examinación histopatológica de las secciones de hígado teñidos con HE fue realizada minuciosamente ya que este órgano interviene en numerosos procesos metabólicos y cualquier indicio de toxicidad se manifiesta en forma de

anormalidades estructurales (Janaki y Sashidhar, 2000). En la Figura N° 4.6 puede observarse secciones de hígado de ratones BALB/c alimentados con aceite de Palma Caranday (a la izquierda) y aceite de Girasol (a la derecha) (aumento 40X). Ambos resultaron normales aunque en el caso de los ratones alimentados con aceite de Palma, se observaron halos peri-nucleares en algunos de ellos; sin embargo, esta anomalía no resulta significativa para la funcionalidad del órgano.

Considerando que en ningún caso se observaron pérdidas de la estructura Micro-histológica del órgano, en todos los casos analizados se concluyó que se trataban de hígados normales.

Figura N° 4.6: Sección de hígado de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 40X).



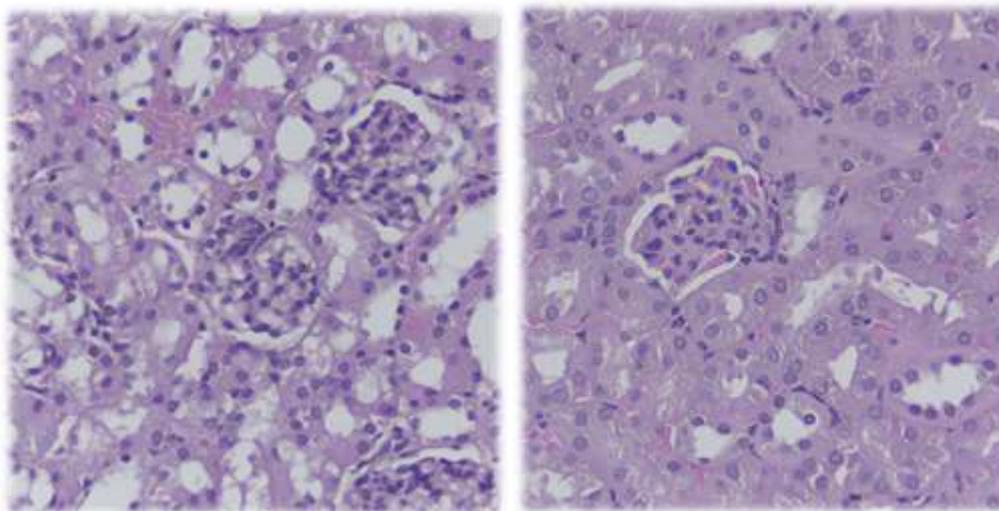
Fuente. Fotografía del autor.

En cuanto a los riñones, la arquitectura se mantuvo conservada, no observándose signos de nefropatía tóxica como la lesión tubular directa, venosa y cortical. Tampoco se presentaron signos de angeítis renal, un claro indicio de ausencia de hipersensibilidad a determinados productos químicos. (Pérez-Granados *et al.*, 1998).

Los riñones son indicadores de posibles efectos tóxicos en la dieta, por lo cual también se realizaron análisis Micro-histológico de este órgano en particular, al igual que en hígado (Janaki y Sashidhar, 2000). Los resultados de estos estudios muestran riñones normales tanto en los ratones alimentados con dieta control (Aceite de girasol) como de aquellos que en su dieta se incluyó el aceite de Palma.

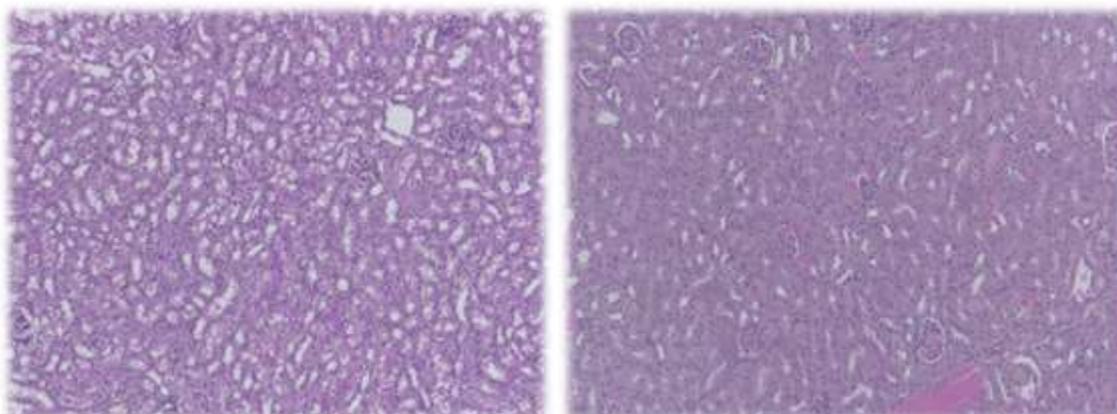
En la figura N° 4.7, se observan secciones del riñón de ratones BALB/c alimentados con aceite de Palma Caranday (a la izquierda) y aceite de Girasol (a la derecha), en este caso el aumento es de 40X, donde tampoco se encontraron anomalías significativas. Mientras que en la figura N° 4.8, se observa la imagen del mismo órgano, pero con un aumento de 10X.

Figura N° 4.7: Sección de riñón de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 40X).



Fuente. Fotografía del autor.

Figura N° 4.8: Sección de riñón de ratón BALB/c alimentado con aceite de Palma (izquierda) y aceite de Girasol (derecha) (Aumento 10X).



Fuente. Fotografía del autor.

El resto de los órganos no tuvo particularidades macro ni microscópicas.

Los resultados de las autopsias sistemáticas de los ratones BALB/c, realizadas al finalizar el periodo de estudio de 60 días, no arrojaron, en general, diferencias significativas en el peso de los órganos internos (hígado, riñones e intestino), tanto para machos como para hembras., Además, los valores encontrados para estos órganos coinciden con los hallados por Alemán, *et al.*, (2000), quienes determinaron los principales indicadores fisiológicos en tres especies de animales de laboratorio y Gámez, *et al.*, 2007, que determinaron la toxicidad del D-003 en ratones de la cepa NMRI, encontrando resultados similares.

Tabla N° 4.5: Peso de los órganos de los ratones Balb/c.

Grupo	Sexo	Hígado	Riñón	Intestino
Rango Normal ^a		4,42 ± 0,21	0,76 ± 0,10	6,75 ± 0,13
Girasol	M	4,39 ± 0,25 ^A	0,77 ± 0,09 ^A	6,59 ± 0,25 ^A
	H	4,28 ± 0,19 ^B	0,74 ± 0,10 ^B	6,62 ± 0,30 ^B
Palma	M	4,40 ± 0,21 ^A	0,75 ± 0,11 ^A	6,56 ± 0,22 ^A
	H	4,27 ± 0,20 ^B	0,74 ± 0,10 ^B	6,61 ± 0,27 ^B

Valores medios ± desvío estándar

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

^a Según Alemán, *et al.*, (2000).

Asimismo, es importante destacar que atendiendo a que no se encontró acumulación de grasa en los hígados de los ratones (independientemente del tratamiento) se puede pensar que el consumo de aceite de Palma Caranday no genera dicha alteración; aspecto no menor si se tiene en cuenta que tal fenómeno sí fue observado por otros aceites, como el de palta, por ejemplo (Ortiz-Moreno *et al.*, 2011).

Considerando que el tratamiento utilizado no modificó el peso de los órganos, al compararlos (diferenciando entre sexos) con el grupo control, pues no se observan diferencias significativas entre ellos y además se encuentran dentro de los valores normales para la especie en estudio, según Alemán *et al.*, (2007), por lo que podríamos suponer que no se han producido alteraciones relevantes, incluidas reacciones inflamatorias en dichos órganos, Gámez *et al.*, (2007).

Perfil lipídico de riñones e hígado de los ratones

En la Tabla N° 4.6 se observa el perfil lipídico determinado en órganos internos de ratones. Como es de esperar y teniendo en cuenta la composición de ácidos grasos de los aceites utilizados en la experiencia, tanto en el riñón como en el hígado de los ratones alimentados con aceite de palma, rico en ácido oleico (mono-insaturado), se observó una notoria prevalencia del mismo, mientras que aquellos sometidos a la dieta control, presentaron una concentración importante de ácido linoleico (18:2), para ambos órganos, tal como era de esperar dada las características propias del aceite de girasol. El ácido palmítico, si bien presente en los dos, se destaca más en aquellos ratones alimentados con dieta control, pero se observa que, mientras este ácido tiende a concentrarse más en el Riñón, lo contrario ocurre con el ácido linoleico (tabla N° 4.6). Las concentraciones del ácido palmítico, en el riñón de los animales cuya dieta incluía aceite de girasol fue sustancialmente alta: 42,31%, mientras que para ratones alimentados con aceite de palma fue significativamente inferior: 29,45%.

De los restantes ácidos grasos determinados, podemos destacar el ácido araquidónico, encontrados en el riñón en 9,13 % y 7,03 % para las dietas con aceites de girasol y palma, respectivamente, mientras que en hígado dicho ácido graso no supera el 4,1 %. La presencia del esteárico es importante en los riñones, alcanzando valores de 8,6 % y 6,83 % para dietas con aceite de palma y girasol, respectivamente. Mientras que el ácido eicosapentenoico alcanza al 8,14 % en los riñones de ratones alimentados con aceite de girasol. Los demás ácidos grasos determinados no superan al 5 % de concentración, independientemente del órgano o del aceite con que se alimentaron los ratones.

Si bien se encontró una importante concentración de ácidos grasos en los órganos estudiados y con diferencias según el aceite utilizado en la alimentación, debe destacarse que en ningún caso se observaron anomalías como hígado graso, o aumento del tamaño del órgano (Ortiz-Moreno *et al.*, 2007). A esto debe agregarse que no se encontraron modificaciones en la histoarquitectura de los órganos, ni en la funcionalidad de los mismos, por lo que podemos concluir que el consumo de aceite de palma por parte de los ratones que conformaron el grupo blanco, no presentaron modificaciones significativas en los órganos estudiados.

Tabla N° 4.6: perfil de ácidos grasos obtenidos de órganos de ratones Balb/C alimentados con aceites de palma y girasol, en p/p.

	Riñón		Hígado	
	Palma	Girasol	Palma	Girasol
14:0	3,91 ± 0,10	0,47 ± 0,01	0,93 ± 0,07	1,49 ± 0,07
16:0	29,45 ± 0,30	42,31 ± 2,25	22,54 ± 0,14	21,17 ± 0,26
16:1	7,04 ± 0,32	s/d	2,85 ± 0,10	2,12 ± 0,12
18:0	8,60 ± 0,10	6,83 ± 0,51	2,94 ± 0,10	3,20 ± 0,14
18:1 n9	34,22 ± 0,90	13,56 ± 0,96	56,34 ± 0,84	27,91 ± 0,11
18:2 n6	5,89 ± 0,20	17,24 ± 1,15	4,24 ± 0,10	22,24 ± 0,57
18:3 n3	0,49 ± 0,07	s/d	s/d	s/d
18:3 n6	0,06 ± 0,01	s/d	s/d	s/d
20:1 n9	0,62 ± 0,10	s/d	0,13 ± 0,10	0,57 ± 0,10
20:4 n6	7,03 ± 0,34	9,13 ± 0,49	2,85 ± 0,71	4,07 ± 0,40
22:5 n3	2,60 ± 0,13	8,14 ± 0,13	0,53 ± 0,14	0,39 ± 0,07

Valores medios ± desvío estándar

Parámetros sanguíneos

El hepatograma se observa que los valores de las enzimas hepáticas se encuentran dentro de los parámetros normales para los ratones BALB/c (Morris Quevedo *et al.*, 2002) (Tabla N° 4.7).

Los valores de hemoglobina, hallados en los ratones alimentados con aceites de palma y girasol, se encuentran dentro de los parámetros normales y coinciden con los encontrados por Gámez *et al.*, (2007) y Cava *et al.*, (2011).

La determinación de triglicéridos, arrojaron valores similares a los encontrados por Poveda *et al.*, (2005), quienes determinaron que los aceites de soja y palma africana poseen 103,5 y 100,5 mg/mL, valores que son similares a los presentados en la tabla N° 4.7, mientras que los aceites de girasol, maíz y canola presentaron valores superiores.

Respecto al colesterol total y el colesterol HDL, todos los valores reportados en el presente trabajo superan ligeramente a los hallados por Poveda *et al.*,

mientras que Cova *et al.* (2011) encontraron valores superiores trabajando con hámster alimentados con harina de lombriz roja y fuentes convencionales.

Con respecto a las enzimas marcadoras de lesiones hepáticas, no se encontraron diferencias significativas entre los grupos blanco y de control. Sin embargo, mientras que los resultados para GPT (γ -Glutamyl Transpeptidasa), se encontraron dentro de los valores normales (entre 45 y 55 mUI/mL) y coinciden con los hallados por Gámez *et al.*, (2007) y Alemán *et al.*, (2000), los de GOT (Glutación S-Transferasa) superan a los hallados por los autores citados. De todas maneras, los valores expuestos en la tabla N° 4.7 se encuentran dentro de los parámetros normales para ratones BALB/c, tanto machos como hembras, por lo que puede afirmarse que no hay diferencias entre los tratamientos y por ende, entre la alimentación con uno u otro aceite.

Tabla N° 4.7: Parámetros sanguíneos en ratones Balb/C alimentados con aceites de Palma y de girasol

Parámetros determinados	Palma		Girasol		Unidad de medida
	Hembra	Macho	Hembra	Macho	
Hemoglobina	11,56 ± 0,78	12,46 ± 0,73	11,62 ± 0,43	12,36 ± 0,57	g/dL
Prot. Totales	3,54 ± 0,22	4,09 ± 0,34	3,59 ± 0,23	3,83 ± 0,53	g/dL
G. O. T.	246,8 ± 2,53	297,6 ± 2,13	254,30 ± 2,36	286,30 ± 2,83	mUI/mL
G. P. T.	49,3 ± 0,83	55,04 ± 0,79	45,73 ± 0,85	55,60 ± 0,72	mUI/mL
Triglicéridos	99,40 ± 1,33	107,05 ± 1,65	98,75 ± 1,43	104,25 ± 1,88	mg/dL
H. D. L.	59,20 ± 0,68	56,25 ± 0,79	59,25 ± 0,73	53,40 ± 0,75	mg/dL
L. D. L.	34,35 ± 0,53	36,45 ± 0,59	27,50 ± 0,55	29,25 ± 0,58	mg/dL
Coles. Total	97,00 ± 1,79	113,70 ± 1,93	103,35 ± 1,85	106,50 ± 1,78	mg/dL
Creatinina	0,125 ± 0,028	0,135 ± 0,032	0,110 ± 0,027	0,140 ± 0,031	mg/dL

Valores medios ± desvío estándar

La importancia de los estudios histopatológicos en hígado y riñones radica en que estos órganos internos intervienen en numerosos procesos metabólicos y de allí la importancia de los estudios, tanto a nivel enzimático como histológico, para establecer la existencia de efectos tóxicos de la alimentación. El hígado juega un importante rol en la eliminación de toxinas presentes en el organismo, mientras que los riñones intervienen en la purificación del plasma y la excreción

de sustancias tóxicas. Cuando estos órganos fallan en su función, esto se manifiesta a través de diversos tipos de daños a nivel hepático o renal. En el presente estudio no se observaron anomalías histopatológicas en el momento de la autopsia, ni en los ratones sometidos a la dieta control ni en aquellos alimentados con aceite de Palma Caranday. Tampoco se observaron anomalías en los preparados micro histológicos de tejidos. Estos resultados son coincidentes con lo observado en otros trabajos de toxicidad crónica, realizados con los aceites comerciales más utilizados en la industria alimentaria, como los obtenidos de girasol, maíz y soja, entre otros. (Perez-Granados, *et al.*, 1998).

CONCLUSIÓN

La incorporación de aceite de Palma Caranday en concentraciones de hasta el 10 % en la dieta de ratones BALB/c no provoca efectos adversos en el consumo y la utilización de la dieta, ni en el aspecto clínico de los mismos.

Además los perfiles enzimáticos, y los exámenes histopatológicos, tanto macro como microscópicos, no revelaron efectos tóxicos, por lo que se puede afirmar que este producto natural, extraído de la *Copernicia alba*, es apto para consumo humano, puede ser incorporado al Código Alimentario Argentino y ser utilizado en la industria alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

Anderson, D.M.W.; Ashby, P.; Busuttil, A.; Eastwood, M.A.; Hobson, B.M.; Ross, A.H. McL. y C.A. Street. (1982). Subchronic effects of gum arabic (*Acacia*) in the rat. *Toxicology Letters* (14): 221-227.

Anderson, D.M.W. (1988). Evidence for the safety of gum tragacanth (*Asiatic Astragalus sp.*) and modern criteria for evaluation of food additives. *Food Additives and Contaminants* (6): 1-12.

Alemán, C.L., M. Noa, R. Más, I. Rodeiro, R. Mesa, R. Menéndez, R. Gámez y C. Hernández. (2000). Reference data for the principal physiological indicators in three species of laboratory animals *Lab. Animals* 34: 379-385.

Auletta, C. (1999). Acute Systemic Toxicity. In: *Product Safety evaluation Handbook*: (S.C. Gad., ed), Ed Marcel Dekker, Inc. U.S., pp. 43-86.

Campbell, S.; Gerdes, A. y Smith, T. (1986). Comparison of regional differences in cardiac cardionocyte dimensions in rats, hamsters and guinea pigs. *Anat Rec.* (219): 53-59.

Cova, L.; García, D. E.; Briceño, S.; Scorza, J. V.; Montilla, F.; Medina, M. G.; Moratinos, P.; Perea, F.; González, D. (2011). Parámetros hematológicos y bioquímicos en el hámster dorado (*Mesocricetus auratus* L.) alimentado con base en harina de lombriz roja (*Eisenia spp.*) y fuentes convencionales. *Avances en Investigación Agropecuaria*, vol. 15, núm. 1, pp. 9-29. Universidad de Colima. Colima, México.

Eynard, A.R.; Muñiz, S.; Lamarque, A. y C.A. Guzmán. (1992). Lipidic composition and nutritional evaluation of the (*Ramnaceae*) *Ziziphus mistol* oil seed as the sole source of fat for mice. *Comunicaciones Biologicas* 10: 213-224.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1974). *FAO Nutrition Meetings Report Series 46a. Arabic Gum*. 2 pp.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1996). Cumbre Mundial sobre la Alimentación. Viale delle Terme di Caracalla. 00100 Roma, Italia 13 al 17 de Noviembre de 1996. Roma Italia. [19 de mayo de 2004]. <http://www.fao.org/docrep/003/w2612s/w2612s06.htm>

Gámez, R., M. Noa, R. Más, M. Rodríguez, I. Rodeiro, R. Menéndez, C. Hernández y H. García. (2007). Toxicología Subcrónica Oral del D-003 en Ratonés NMRI. Lat. Am. J. Pharm. 26 (5): 663-668.

Home Office. (1989). Code of practice for the housing and care of animals used in scientific procedure. 2da Ed. Hm&o, Londres. 200 pp.

Janaki, B. y R. B. Sashidhar. (1998). Physico-chemical analysis of Gum Kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a potencial food additive. Food Chemistry (61):231:236.

Janaki, B. y R. B. Sashidhar. (2000). Subchronic (90-day) Toxicity Study in Rats Fed Gum Kondagogu (*Cochlospermum gossypium*). Food and Chemical Toxicology 38: 523-534.

Joint FAO/WHO Food Standards Programme. (2000). Informe de la 32ª Reunión del Comité del Codex sobre Aditivos Alimentarios y Contaminantes de los Alimentos. Beijing, República Popular de China. 20-24 de marzo de 2000. [8 de Noviembre de 2004]

<http://www.fao.org/docrep/meeting/005/X7137E/X7137E00.htm>

López, C.B.; Barotto, N.N.; Valentich, M.A.; y A.R. Eynard. (1998). Morphological and biological characterization of two mesenchymal murine tumors and the modulation of their growth parameters by n-3 and n-6 polyunsaturated fatty acids. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids 59: 341-347.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Morris Quevedo, H.J.; Borges Quintana, L.; Martínez Manrique, C.E. y O. Carrillo Farnés. (2002). Aspectos bioquímicos de la recuperación de ratones Balb/c malnutridos con un hidrolizado proteico de *Chlorella vulgaris*. Revista Cubana de Alimentación y Nutrición 16 (1): 5-12.

Muñoz, S.E.; Piegari, M.; Guzmán, C.A. y A.R. Eynard. (1999). Differential effects of dietary *Oenothera*, *Ziziphus mistol* and corn oils and essential fatty acids deficiency on the progression of murine mammary gland adenocarcinoma. Nutrition 15: 208-212.

Perez-Granados, A.; Vaquero, M.; Navarro, M. (1998). Ingesta y evolución ponderal de ratas alimentadas con diferentes aceites crudos y fritos. Grasas y aceites. (49) fascículo 2. 177-185.

Piccirillo, VJ. (1999). Repeated-Dose Toxicity Studies. In: Product Safety evaluation Handbook. (S.C. Gad., ed) Ed Marcel Dekker, Inc. U.S., pp. 201-22.

Ross, O.E. y C.M. López (inédito). (1993). Informe de toxicidad aguda va oral goma de brea molida: Determinación de la dosis letal 50 (DL50) solicitado por Pitroca S.A.. Protocolo 2349. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires.

Taupin, P.J.Y. & D.M.W. Anderson. (1982). Subchronic toxicity study in rats fed gum karaya. Food and Chemical Toxicology (20): 513-517.

von Müller A, Christina B. López, Aldo R. Eynard y Carlos A. Guzmán. (2009). Subchronic toxicological evaluation of brea gum (*Parkinsonia preacox*) as a food additive in BALB/c mice. Drug Chem Toxicol. 32(4):307-311.

WHO- World Health Organization. (1974). WHO Food Additives Series 5. Arabic Gum. 3 pp.

Capítulo N° 5: Pirolisis de los Residuos de prensado y del pericarpio de palma. Caracterización del producto líquido

INTRODUCCIÓN

La biomasa lignocelulósica representa una alternativa sostenible para la producción de combustibles y de materias primas para la industria química. Entre las principales ventajas de su utilización pueden mencionarse su carácter renovable, el reducido costo de las materias primas y el balance nulo de emisión de CO₂, dada la reabsorción durante el desarrollo de la biomasa. En este sentido, existe un creciente interés en la producción de biocombustibles líquidos, para lo cual la pirólisis representa una opción interesante.

La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, y produce entre 30 y 70 % p/p de un producto líquido formado por muchísimos compuestos, en su mayoría oxigenados, que pueden separarse en dos fracciones, según la solubilidad en agua de las mismas (Czernik y Bridgwater, 2004). La fracción insoluble en agua, denominada tar, es viscosa y más densa que la soluble en agua, denominada bio-oil.

El bio-oil tiene entre otros usos posibles, potencial como combustible en motores diesel (Chiaramonti *et al.*, 2003), turbinas de gas y calderas (Czernik y Bridgwater, 2004), y para la producción de hidrocarburos, principalmente en el rango de la gasolina, por transformación catalítica (Adjaye y Brakhshi, 1995; Gayubo *et al.*, 2010) o hidrot ratamiento (Elliott, 2007). Además, posee aplicaciones como materia prima para la industria química, por ejemplo, en la producción de resinas (Effendi *et al.*, 2008) y de productos gastronómicos y farmacéuticos (Czernik y Bridgwater, 2004). Algunos químicos de alto valor agregado, como metanol, ácido acético, acetona y especialmente mezcla de fenoles, pueden aislarse a partir del bio-oil, por ejemplo, por extracción líquido-líquido (Kawser y Farid, 2000) o destilación al vacío (Amén-Chen *et al.*, 1997). Algunas de estas aplicaciones podrían verse afectadas por ciertas propiedades de los bio-oils, como elevada acidez, elevado contenido de agua e inestabilidad

durante el almacenamiento, pero que podrían mejorarse, por ejemplo, a través de tratamientos térmicos (Valle *et al.*, 2007; Bertero *et al.*, 2012) o fisicoquímicos (Chiaramonti *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2007)

Diversos residuos lignocelulósicos provenientes de industrias alimentarias han sido ensayados para la producción de bio-oil por pirólisis. Entre estos pueden destacarse los residuos de la extracción de aceites vegetales tales como oliva (Putün *et al.*, 2005), soja (Putün *et al.*, 2002) y palma africana (Khor *et al.*, 2009), así como también las cáscaras de frutos y granos como pistacho (Apaydin-Varol *et al.*, 2007), maní (Demirbas 2001) y arroz (Putün *et al.*, 2004). Los resultados, que dependen de la materia prima y de las condiciones del proceso, mostraron que pueden alcanzarse rendimientos de bio-oil entre 30 y 50 % p/p., con elevado contenido de oxígeno (entre 25 y 40 % p/p.) y de agua (entre 20 y 50 % p/p).

El alto contenido lignocelulósico del pericarpio del fruto de la Palma Caranday, así como también del residuo del prensado de su semilla, resultaron características indicativas de su potencial para la producción de derivados pirolíticos. A continuación se describen los procedimientos y resultados obtenidos de la pirólisis de los materiales antes señalados. Se compararon las distribuciones de productos obtenidos, la composición de las fracciones líquidas (bio-oil y tar) y sus propiedades fisicoquímicas más relevantes

MATERIALES Y MÉTODOS

Material Vegetal

Las materias primas utilizadas para la producción de bio-oil fueron pericarpio del fruto de Palma Caranday (*Copernicia alba Morong*) y el residuo de prensado, obtenido luego de la extracción del aceite de la semilla de la citada Palma. Tanto el residuo de prensado como las cáscaras o pericarpio, se obtuvieron tal como se describe en el capítulo 2. El rendimiento del primero fue de alrededor de 20 % p/p, mientras que para las cáscaras se situó en el 51%.

Las mismas luego fueron molidas para alcanzar tamaños de partícula entre 2380 y 4760 μm y secadas en estufa a 100 °C durante 6 h. Los contenidos de humedad, lípidos, proteínas, cenizas y fibras fueron determinados según métodos estándares de la AOAC (métodos 934.01, 920.39, 984.13 y 923.03; AOAC, 1999). El contenido de carbohidratos fue calculado por diferencia (Wattanapat *et al.*, 1994), según se describió en capítulos anteriores.

Pirólisis

Los bio-oils se obtuvieron por pirólisis de la materia prima constituida como un lecho fijo en un reactor de acero inoxidable de 21,0 cm de longitud y 1,9 cm de diámetro interno, calentado eléctricamente dentro de un horno, tal como se observa en la figura N° 5.1. Se utilizaron entre 10 y 15 g de biomasa en cada experimento. La rampa de calentamiento fue 15 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 550 °C, mantenida constante durante 30 min. Durante la pirólisis, hubo circulación continua de un caudal de 20 mL/min de nitrógeno dentro del reactor, para remover los vapores de la zona de reacción y minimizar las reacciones secundarias de condensación y carbonización. El tiempo de residencia de los vapores dentro del reactor fue estimado en alrededor de 3 min. Los efluentes del reactor pasaron por un condensador inmerso en un baño de hielo-agua donde se retuvieron los líquidos, y los gases fueron liberados a la atmósfera, previa toma de muestras de los mismos. Las masas del sólido residual en el reactor (char) y de los productos líquidos se determinaron por

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

pesada de precisión del reactor y del colector de líquidos, respectivamente, antes y después de cada experimento. La masa de gases se determinó por diferencia.

Figura N° 5.1: Reactor de acero inoxidable



Fuente: fotografía del autor

El producto líquido de la pirólisis fue centrifugado con una Fuerza Centrifuga Relativa de 2300 G, durante 8 min para separar una fracción acuosa, denominada bio-oil, y otra de aspecto alquitranoso denominada tar, (figura N° 5.2).

Figura N° 5.2: Fases líquidas obtenidas, bio –oil y tar



Fuente: fotografía del autor

Caracterización de los productos obtenidos

Todas las fracciones líquidas y los gases se analizaron por cromatografía gaseosa capilar convencional en un cromatógrafo Agilent 6890N con detector de ionización de llama (FID) y columna HP-1 de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de fase, que se muestra en la figura N° 5.3. Para el análisis cromatográfico, el tar fue disuelto en metanol al 10 % p/p. Los gases también fueron analizados con detector de conductividad térmica (TCD) en una columna GS-CARBONPLOT de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno y 3 μm de espesor de fase. La identificación de productos se realizó mediante la inyección de patrones y el empleo de espectrometría de masas (GC/MS). La calibración de las áreas cromatográficas se realizó utilizando factores de respuesta para cada grupo químico, determinados mediante el uso de mezclas de compuestos patrones con un compuesto de referencia (tetralina para líquidos y metano para gases). A los picos no identificados, cada uno representando menos de 0,5 % del área total, se les asignó un factor de respuesta promedio.

Figura N° 5.3: Cromatógrafo Agilent utilizado en las determinaciones



Fuente: fotografía del autor

La caracterización de los productos líquidos se completó con un microanálisis elemental realizado con un equipo Carlo Erba EA 1108. En el caso del bio-oil, se determinó además el contenido de agua por el método de Karl-Fischer (IRAM 21320), la densidad por gravimetría y el pH. El poder calorífico de los líquidos y de los gases se calculó con la fórmula de DuLong (Özbay *et al.*, 2008), y en el caso del bio-oil, se corrigió considerando el contenido de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades de las materias primas

Las propiedades de las biomásas se presentan en la Tabla N° 5.1, donde se observan diferencias considerables entre las dos materias primas. El contenido de material lignocelulósico fue elevado en todos los casos, siendo los racimos vacíos de la palma africana aceitera quien presentó la mayor concentración, seguido del residuo de prensado de la Palma Caranday, pero el pericarpio de la palma presentó mucha más lignina que las de las otras materias primas, que como se dijo en capítulos anteriores, presentaron mayor contenido de carbohidratos (celulosas y hemicelulosas). Las materias primas derivadas de los frutos de la palma presentaron importante contenido de proteínas y en consecuencia, de nitrógeno. El mayor contenido de lípidos se observó en residuo de prensado. El contenido de oxígeno fue elevado en todos los casos, con Poderes Caloríficos Superiores (PCS) aceptables, siendo el de los racimos de la palma africana quien superó ligeramente a las demás. Otras biomásas lignocelulósicas, como aserrines de madera, pericarpio de diferentes frutas y bagazo de caña de azúcar, presentaron valores de PCS entre 15 y 19 MJ/kg (Xianwen *et al.*, 2000; Özbay *et al.*, 2008).

Tabla N° 5.1. Propiedades de las biomásas utilizadas como materia prima (%p/p base seca).

Parámetros	Pericarpio	Res. Prensado	Racimos*
Humedad	4,7	6,4	8,65
Lípidos	1,9	5,2	n/d
Proteínas	8,6	6,6	n/d
Cenizas	6,7	4,7	3,92
Composición Elemental			
C	46,5	43,3	43,21
H	6,0	6,9	7,42
O	43,9	48,5	47,76
N	3,6	1,3	0,86
PCS (MJ/Kg)	16,5	15,9	18,66
Hidratos de Carbono	82,8	83,5	92,40
Lignina	24,3	10,8	20,36
Celulosa+Hemicelulosa	58,5	72,7	72,04

*Racimos vacíos de la Palma Africana aceitera. Según Kohr *et al.*, (2009).

Distribución de productos de pirólisis

Los rendimientos de los productos de pirólisis dependen principalmente de la materia prima y de la temperatura de reacción. De acuerdo a lo informado por otros autores, existe un máximo de producción de bio-oil, alrededor de los 550 °C (Williams and Besler, 1996; Pütün *et al.*, 2002; Bertero *et al.*, 2011), y la velocidad de calentamiento tiene poca influencia sobre la distribución de productos en el rango de 5 a 80 °C/min (Özbay *et al.*, 2008).

En la Tabla N° 5.2 se presentan los rendimientos de los productos de la pirólisis de las distintas materias primas. En ambos casos se obtuvieron tres corrientes de productos: una sólida residual en el reactor (denominada char), una líquida y otra gaseosa. Como se describió en la Sección Experimental, el producto líquido fue separado por centrifugación en dos fracciones, según su solubilidad en agua, denominadas bio-oil (soluble) y tar (insoluble). La máxima producción de bio-oil y de tar se obtuvo con el residuo de prensado (34,9 y 8,8 % p/p, respectivamente). El residuo de prensado y el pericarpio de la palma

produjeron entre 20 y 26 % p/p de gases, respectivamente. Otros autores reportaron valores similares para las tres corrientes de productos pirolíticos, en residuos tales como aserrín de maderas, pulpa de frutas, residuos de cosechas y cáscaras de frutos (Kawser y Farid 2000; Demirbas, 2001; Pütün *et al.*, 2002, 2004 y 2005; Özbay *et al.*, 2008).

Tabla N° 5.2. Rendimientos de los productos de la pirólisis (%p/p.)

Parámetros	Pericarpio	Res. Prensado
Líquidos	34,9	43,7
Bio - Oil	31,8	34,9
Tar	3,1	8,8
Char	38,5	36,0
Gases	26,6	20,4

Composición química del bio-oil

Los bio-oils son mezclas acuosas muy complejas de numerosos compuestos orgánicos, derivados, principalmente, de la despolimerización y fragmentación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. En la Tabla N° 5.3 se presenta la composición de los bio-oils obtenidos, agrupados según sus funciones químicas. Los fenoles fueron agrupados en fenoles alquilados y éteres fenólicos, de acuerdo a las unidades de sustitución molecular, y los compuestos no identificados fueron arbitrariamente separados en tres grupos, dependiendo de su peso molecular estimado a partir del orden de elución cromatográfico. Se lograron identificar 111 compuestos, en su mayoría oxigenados, con pesos moleculares entre 32 y más de 350 g/mol. Algunas observaciones fueron comunes para todos los bio-oils, por ejemplo, que los principales grupos químicos fueron ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes y fenoles, representado entre 50 y 70 % de los productos identificados, las principales familias químicas obtenidas a partir de los residuos de la palma africana se detallan en la Tabla N° 5.4. Entre estos destacan los ácidos carboxílicos livianos, de hasta 5 átomos de carbono, pentanonas lineales y cíclicas, metanol, guaiacoles, cresoles y catecoles.

La familia de los ácidos es la principal, siendo los obtenidos del pericarpio los de mayor concentración; 50,48 %, seguido por los de los racimos vacíos de la palma africana con 37,87 %. El ácido acético, que proviene principalmente de la desacetilación de la hemicelulosa (Alén *et al.*, 1996), fue el principal compuesto dentro del grupo. Típicamente los bio-oils contienen gran cantidad de ácido acético, por ejemplo, los bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y cáscara de frutos presentan entre 15 y 59 % p/p de éste ácido (Güllü y Demirbas, 2001; Valle *et al.*, 2011). El ácido acético es un producto útil para la industria química y puede recuperarse a partir del bio-oil por ejemplo por extracción líquido-líquido usando aminas terciarias alifáticas (Mahfud *et al.*, 2008).

Para el resto de los grupos, pudieron observarse diferencias significativas según la materia prima utilizada. Por ejemplo, los derivados del fruto de palma presentaron muchos más compuestos nitrogenados que el bio-oil derivado del fruto de chañar, en consistencia con el mayor contenido de proteínas de las materias primas; Bertero *et al.*, 2011.

Tabla N° 5.3: Composición química del bio-oil, expresado en porcentaje (b.s).

Componentes químicos	Pericarpio	Res. Prensado
Ácidos	50,48	32,70
Ácido fórmico	0,71	0,81
Ácido acético	45,06	21,97
Ácido propanoico	2,07	4,44
Ácido isocrotónico	0,14	0,48
Ácido 2-metil propanoico	-	-
Ácido butanoico	0,35	1,08
Ácido pentanoico	0,62	0,91
Ácido 4-metil pentanoico	0,45	1,37
Ácido 3-propil pentanedioico	1,08	1,64
Esteres	4,70	5,18
Acetato de metilo	1,22	-
Acetato de 2-propenilo	0,27	0,42
Anhidrido acetico	-	-
Acetato de vinilo	0,52	0,74
Butanoato de metilo	0,99	1,93
Butanoato de vinilo	0,15	0,12
Butanoato de 2-Propenilo	0,97	0,86
Acetilacetato de alilo	0,24	0,59
Isobutanoato de Isobutilo	0,34	0,52

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Componentes químicos	Pericarpio	Res. Prensado
Aldehídos y Cetonas lineales	5,75	8,24
Acetaldehído	0,02	-
Acetona	1,06	1,45
2-Butanona	0,06	0,15
1-Hidroxi 2-Pentanona	0,37	0,23
3-Penten-2-ona	2,30	1,74
2-Pentanona	0,90	0,28
2,3-Pentadiona	0,05	0,16
4-Hidroxi -3metil 2-Butanona	0,22	0,40
4-Hidroxi 4-metil 2-Pentanona	0,19	0,10
Octanal	0,42	1,35
2,6-dimetil- 2,5-Heptadiona	0,16	2,38
Cetonas cíclicas	2,74	5,53
Ciclopentenona	0,33	0,72
Ciclopentanona	0,12	0,21
2-Metil- Ciclopentenona	0,23	0,50
3-Metil- Ciclopentenona	0,14	0,48
2-Metil- Ciclopentanona	0,07	0,40
Ciclohexanona	0,04	0,29
2,4-dimetil- Ciclopentenona	0,85	1,04
3,4-dimetil- Ciclopentenona	0,15	0,30
1-metil- Ciclohexanona	0,08	0,26
2-metil- 1,2- Ciclohexanona	0,13	0,12
2-hidroxi-3-metil- ciclohexanona	0,34	0,64
2-hidroxi-3-etil- Ciclohexanona	0,26	0,57
Furanos	5,32	9,84
3-metil- Furano	0,35	0,66
Furfural	0,04	0,09
2-metil- 2-Furanona	2,78	2,79
2-Furanometanol	0,98	1,55
5-metil-Furfural	0,48	2,05
5-(hidroximetil)-Furfural	0,18	0,44
2-Acetilfurano	0,19	1,19
Dibenzofurano	0,19	0,25
γ-Heptilbutirolactona	0,13	0,82
Alcoholes y azúcares	9,58	3,59
Metanol	8,92	2,57
Etanol	0,10	0,05
Levoglucosano	0,23	0,67
Lactosa	0,33	0,30
Eteres	0,24	0,30
1-etoxi-2-metil-Propano	0,10	0,11
1-etoxi-Butano	0,05	0,05
2-etoxi-Pentano	0,09	0,14
Otros compuestos oxigenados	1,33	2,90
2,3-Dihidropirano	0,69	2,00
Carbonato de Propileno	-	-
Fenilacetona	0,07	0,16

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Componentes químicos	Pericarpio	Res. Prensado
1,2,4-Trimetoxibenceno	0,20	0,46
1,2,5-Trimetoxibenceno	0,37	0,28
Fenoles	5,80	16,24
Fenoles alquilados	2,90	8,12
Fenol	0,78	0,90
Cresol	0,51	2,42
2-Metilhidroquinona	0,09	0,23
4-etil-Catecol	0,22	0,16
Dimetilfenol	0,94	3,40
Etilfenol	0,15	0,40
4-etil- 1,3-Bencenodiol	0,07	0,15
2,5-Dimetilhidroquinona	0,14	0,25
2,6-Di-tert-butil-p-cresol	-	0,21
Eteres fenólicos	8,75	8,41
Guayacol	1,19	2,00
Metilguayacol	2,50	2,38
Metoxicatecol	1,46	1,48
4-vinil- Guayacol	0,45	0,29
Etilguayacol	0,33	0,39
Vainillina	0,19	0,14
3,4-dihidroxi- Acetofenona	0,17	0,17
Siringol	0,84	0,15
Eugenol	0,08	0,24
Isoeugenol	0,35	0,42
Acetoguayacona	0,29	0,13
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi- Benzoico	0,21	0,25
Guayacilacetona	0,42	0,13
3,4-dimetoxi- Acetofenona	0,06	0,10
4-propenil- Siringol	0,11	0,02
Hidrocarburos	0,70	1,31
2-metil-1,4-Pentadieno	-	-
2-Hexeno	0,16	0,44
1-(1-metil-etil)-Ciclopenteno	0,05	0,32
Ciclooctano	0,03	0,11
Decano	0,09	0,11
Benceno	0,05	0,17
Trimetilnaftaleno	0,12	0,16
Fluoreno	0,05	-
Metilfluoreno	0,07	-
Fluorenol	0,08	-
Tetrametilnaftaleno	-	-
Ditolilmetano	-	-
Fenantreno	-	-
Antraceno	-	-
Metilantraceno	-	-
Compuestos Nitrogenados	1,12	1,81
Anilina	0,06	0,21
2-Formilpirrol	0,12	0,22

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Componentes químicos	Pericarpio	Res. Prensado
2-Pirimidol	0,11	0,26
sec-Butil nitrato	0,10	0,22
2-Acetilpirrol	0,58	0,74
2-metil-3-Pirimidol	0,15	0,16
Desconocido	3,49	3,95
1	1,53	1,50
2	1,66	2,16
3	0,30	0,29

Compuestos fenólicos en los bio-oils

La segunda familia en importancia, de las producidas en las pirolisis, es el de los fenoles, siendo la palma africana quien debido a las características como materia las que mayores cantidades generan, seguido por los generados a partir del residuo de prensado de la Palma Caranday.

La lignina es un biopolímero aromático de unidades de fenilpropano sustituidas, unidas por grupos hidroxilo y metoxi. La proporción de los principales monómeros (unidades guayacilo, siringilo y p-hidroxifenilo) varía ampliamente entre los distintos tipos de biomasa. La pirólisis de la lignina, que involucra reacciones despolimerización, homólisis y craqueo (Egsgaard y Larsen, 2000), genera principalmente compuestos fenólicos y cantidades menores de metanol, ácido acético e hidrocarburos (Alén *et al.*, 1996; Kawamoto y Saka, 2007).

La presencia de grandes cantidades de compuestos fenólicos en el bio-oil (típicamente entre 8 y 22 % p/p) es una de las características principales de estos líquidos (Oasmaa y Peacocke, 2001), y puede condicionar algunas de sus posibles aplicaciones. Por ejemplo, la viabilidad de la transformación catalítica de bio-oils en combustibles de transporte sobre zeolitas ácidas podría verse afectada por su elevado contenido de compuestos fenólicos, principalmente de éteres fenólicos, precursores de la formación de coque que contribuyen a la desactivación del catalizador (Adjaye y Bakhshi, 1995; Gayubo *et al.*, 2010). Por el contrario, la presencia de fenoles, especialmente de algunos éteres fenólicos (como vainillina, siringol y guaiacol son útiles como intermediarios en la síntesis de productos farmacéuticos y de polímeros, y para la producción de adhesivos (Amen-Chen *et al.*, 1997; Czernik y Bridgwater, 2004; Effendi *et al.*, 2008).

Guaiacol, metilguaiacol y metoxicatecol, representaron entre 40 y 70 %, del total de éteres fenólicos, en consistencia con observaciones previas para bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y de cáscara de trigo (Bertero *et al.*, 2012). El guaiacol y sus homólogos alquilados son los principales éteres fenólicos presentes en los bio-oils, y térmicamente bastante lábiles, por lo que sufren transformaciones secundarias durante la pirólisis, generando fenoles alquilados e hidrocarburos aromáticos (Egsgaard y Larsen, 2000; Hosoya *et al.*, 2008).

El mayor contenido de fenoles alquilados se observó con bio-oil del residuo de prensado (8,1 %). Entre el 50 y 70 % de estos lo constituyeron el Cresol y el dimetilfenol, productos del craqueo severo de la lignina y de reacciones secundarias posteriores (Murwanashyake *et al.*, 2001).

Los hidrocarburos aromáticos son productos de la transformación térmica de fenoles y de reacciones del tipo Diels-Alder entre compuestos fenólicos y productos de la degradación de los polisacáridos (Williams y Horne, 1995; Egsgaard y Larsen, 2000).

Los compuestos de elevado peso molecular presentes en los bio-oils, definidos arbitrariamente como los que tienen pesos moleculares mayores a 130 g/mol sin discriminación del tipo químico, son considerados precursores de la formación de coque durante la transformación catalítica de bio-oils sobre zeolitas ácidas (Srinivas *et al.*, 2000). La concentración de estos compuestos fue mucho menor en el bio-oil de pericarpio (13,5 % p/p) que en el del residuo de prensado (20,9 % p/p). Otros bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y de cáscara de trigo presentaron contenidos entre 20 y 40 % p/p de estos compuestos (Bertero *et al.*, 2012).

Procesos de fraccionamiento del bio-oil

La pirolisis rápida ofrece ventajas respecto a las otras alternativas de valorización de la biomasa comentadas (fermentación y gasificación), debido a que, en primer lugar es un proceso con reducida incidencia medioambiental y,

en segundo lugar, por las perspectivas que ofrece la valorización a gran escala de sus productos, en particular el producto líquido (bio-oil).

El bio-oil es considerado como un combustible líquido con un alto potencial, debido a sus ventajas: es renovable, tiene bajo contenido de S y N, y su combustión es neutra en el balance de CO₂ (Wang *et al.*, 2007).

Rutas de valorización

Entre las alternativas para agregar valor al bio-oil, se destacan (según Jacobson *et al.*, 2013): i) la extracción de componentes; ii) el uso como combustible; iii) como vector de H₂; iv) la transformación catalítica mediante craqueo, para la obtención de combustibles y materias primas, bien en unidades diseñadas específicamente o bien en unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) co-alimentado con hidrocarburos del gasóleo de vacío, por ejemplo n-hexadecano (VGO); y v) el hidrogenado, co-alimentado en unidades de refinería.

En todos los casos se debe considerar la finalidad del proceso de separación o fraccionamiento del bio-oil, que será acorde a la aplicación que se le quiera dar. En el caso de la refinación de bio-oil, el producto combustible es claramente un “commodity”, mientras que los productos químicos (componentes de resina y aditivo de ensilaje) se ubican más cerca del espectro de productos de química fina o especialidades (“specialities”). El “commodity” combustible siempre va a tener un mercado, mientras que las especialidades pueden o no ser vendibles, dependiendo de las alternativas que hay en el mercado y la relación precio/beneficio del producto.

Desde un punto de vista industrial es un desafío el que se pueda contar con procesos de pirólisis eficaces que se enfoquen en la producción de los principales compuestos del bio-oil (ácidos orgánicos, aldehídos, azúcares etc.), en la extracción de estos compuestos desde la matriz (purificación) y además en la utilización del bio-oil como un posible combustible.

Por lo tanto, las estrategias del fraccionamiento están enfocadas en dos principales objetivos.

- **Obtención de productos químicos:** para este objetivo el bio-oil debe ser sometido a un fraccionamiento completo, en el cual se prioriza la mayor recuperación de los productos y la pureza que se requiere. Los residuos obtenidos pueden ser quemados para su uso como combustible. La desventaja de utilizar este proceso es que los compuestos químicos no se encuentran en un alto porcentaje y la alta complejidad del bio-oil demanda fraccionamientos altamente selectivos, haciendo de este punto una solución poco viable. Además, un fraccionamiento completo del bio-oil producirá un gran número de sub-fracciones que no pueden ser utilizadas como combustibles.
- **Obtención de combustible y productos químicos:** si se desea obtener de un combustible con mejores propiedades que el bio-oil crudo, se deben realizar extracciones selectivas para la eliminación de los interferentes o compuestos indeseados. Cuando además nos interesan los productos químicos, se debe dar prioridad al proceso de separación de dichos componentes. Esto último, muestra mayores ventajas, al incluir el combustible como un producto del fraccionamiento, considerando que la obtención exclusiva de productos químicos es poco factible por su baja concentración.

Es importante considerar que la formación de bio-oil se realiza lejos del equilibrio termodinámico, y por consiguiente, el bio-oil fresco es una mezcla de componentes reactivos que experimentan reacciones químicas que tienden a aumentar su peso molecular medio, disminuir la polaridad de algunos constituyentes, y aumentar el contenido de agua. En consecuencia, la solubilidad mutua de los componentes cambia, y el bio-oil es propenso a separarse en dos o más fases, una fase acuosa y otra orgánica resinosa.

El proceso de separación se evalúa para grupos de compuestos, a continuación se detalla el procedimiento seguido en cada caso.

A. Extracción de compuestos volátiles del bio-oil

La extracción de compuestos volátiles permite una mejor estabilidad del bio-oil, junto con mejorar su olor. Los principales compuestos volátiles son cetonas, aldehídos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular. El fraccionamiento completo de bio-oil por destilación no es posible, ya que el 50 % en peso del bio-oil está constituido por compuesto de alto punto de ebullición, muchos de ellos se descomponen con la temperatura, o aumentan su reactividad. No obstante, utilizando sistemas de vacío o la utilización de solventes, es posible crear una mezcla azeotrópica que facilite la separación.

B. Extracción de ácidos y aldehídos por extracción con solvente

Una alternativa de refinación que extrae los ácidos y aldehídos desde el bio-oil crudo es la utilización de un solvente poco polar que no disuelve apreciablemente la lignina pirolítica. Entre los solventes comunes utilizados, el metil ter-butyl éter (MTBE), éste es uno de los pocos que además del agua, no disuelve apreciablemente la lignina pirolítica y que al mismo tiempo es suficientemente polar para extraer aldehídos y ácidos. Es posible recuperar entre un 70-80 % de los ácidos, usando una extracción en caliente de bio-oil con MTBE a 45 °C. La principal desventaja es que utilizando temperatura hay una mayor solubilidad de la lignina pirolítica. Esto es posible debido a que el MTBE en medio ácido y en presencia de temperatura, se puede descomponer en isobutileno y metanol. Este último logra disolver la lignina. Por lo tanto, es de esperar que este tipo de muestras presenten un nivel importante de lignina pirolítica.

C. Extracción con solventes

En esta extracción se prioriza la utilización de solventes que sean inmiscibles con agua, presenten característica polar y que puedan solubilizar gran parte del bio-oil, junto con la lignina pirolítica. Pueden ser:

a) Extracción con metil-isobutil cetona (MIC)

Usando una relación 1:5 de bio-oil:MIC hacen posible la extracción de aproximadamente el 85 % de los ácidos. El extracto contiene también gran parte de la lignina pirolítica. La presencia de un solvente con grupo carbonilo, interferirá en el método químico para la determinación de grupos carbonilos.

b) Extracción con n-butanol.

El n-butanol es un solvente que se puede obtener de fuentes renovables y se encuentra en la lista de solventes ambientalmente favorables. Presenta una miscibilidad parcial con el agua. La fase acuosa contiene hasta un 10% en peso de n-butanol y la fase orgánica cerca de un 50% de agua. Desde el punto de vista de un solvente de extracción, la miscibilidad parcial usualmente es indeseable, pues dificulta la recuperación del solvente. No obstante, la miscibilidad es muy sensible a la presencia de sales en la fase acuosa, las que disminuyen significativamente la solubilidad mutua agua/n-butanol. Para el trabajo con este solvente es necesario agregar agua para producir la separación de fases. La fase orgánica contiene principalmente ácidos carboxílicos, lignina pirolítica y carbonilos. En el refinado acuoso se puede encontrar algunos ácidos y compuestos carbonílicos que no fueron completamente extraídos y azúcares. Es posible el uso de NaHCO_3 , pues influye en la miscibilidad que presenta el n-butanol con agua, en éste caso obtendremos 2 fases, en la fase orgánica se encontrará principalmente ácidos y algunos aldehídos, en la fase acuosa se espera encontrar azúcares.

c) Extracción con n-pentanol

El n-pentanol presenta una menor solubilidad en agua que el n-butanol. En la fracción acuosa es posible encontrar lignina pirolítica, aldehídos volátiles, ácidos orgánicos y azúcares. En la fase orgánica es posible encontrar gran parte de los aldehídos, también una fracción de ácidos orgánicos.

d) Separación de solventes de la fase orgánica

La separación del solvente por destilación azeotrópica a presión atmosférica, retornando la fase acuosa del destilado a la columna, es una manera para recuperar el solvente por destilación. La destilación subsecuente del agua permite recuperar también parte de los ácidos presentes.

e) Extracción con acetato de etilo y acetato de butilo

La finalidad de esta extracción es la obtención de la lignina pirolítica, junto con los compuestos fenólicos en la fase orgánica y los azúcares, ácidos y grupos carbonilos en la fase acuosa.

D. Separación de la lignina pirolítica del bio-oil

La separación de lignina desde el bio-oil se realiza adicionando agua. Uno de los procedimientos es agregar agua y dejar decantar la lignina pirolítica. La fase acuosa es comúnmente llamada humo líquido y contiene principalmente ácidos orgánicos, aldehídos y azúcares. También es posible encontrar esos mismos componentes en la fase orgánica, pero en baja concentración.

Además de la separación de los componentes mediante sus solubilidades diferenciales, tal como se describió precedentemente, es posible su incorporación en las refinerías de petróleo, a partir del proceso llamado craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), implicando esta acción una serie de desafíos, que se describen a continuación:

Craqueo catalítico del bio-oil

El craqueo catalítico de bio-oil se presenta como una estrategia versátil para obtener combustibles de automoción y materias primas (olefinas ligeras, aromáticos), bien en unidades diseñadas al efecto, operando en condiciones óptimas para objetivos concretos de producción, o bien, como resulta más interesante para la viabilidad a gran escala, en unidades FCC de refinería, coalimentando el bio-oil con la alimentación habitual.

El proceso FCC, tiene por objetivo transformar fracciones pesadas del petróleo, principalmente gasoil atmosférico y de vacío, en gasolina de alto octanaje, gasóleos ligeros y gases ligeros ricos en olefinas.

Las unidades de FCC se consideran claves para progresar en la filosofía de una Refinería Sostenible, porque tienen una gran versatilidad, adecuada para valorizar alimentaciones no habituales, como: i) corrientes de refinería de interés secundario, como los residuos de destilación (Arandes *et al.*,2009); ii) corrientes externas, derivadas de residuos de la sociedad de consumo, como las plásticos (Arandes *et al.*,2004) y las ceras producto de la pirolisis de los plásticos poliolefínicos (Torre *et al.*, 2006) y iii) materiales de biomasa, como los aceites vegetales y bio-oil (Talmadge *et al.*, 2014).

Craqueo del bio-oil

Diferentes autores han comparado el comportamiento de diferentes catalizadores ácidos en el craqueo del bio-oil. Adjaye y Bakhshi (1994) han trabajado en un reactor de lecho fijo en el intervalo 330-410 °C, comprobando el siguiente orden de la actividad: HZSM-5 > H-modernita > HY > sílice - alúmina > silicato.

Sobre zeolitas HZSM-5 y HY en el intervalo 290-500 °C se obtienen rendimientos de hidrocarburos en el intervalo 6-26 %, mayoritariamente aromáticos con la zeolita HZSM-5 y parafínicos con la HY (Adjaye y Bakhshi, 1995). El rendimiento de oxigenados (fenoles, alcoholes, ácidos, cetonas y furanos, como productos mayoritarios) está en el intervalo 6-18 % y el rendimiento de coque es muy elevado, 10-30 %, siendo mayor para la zeolita HY. En estos trabajos mencionados y en otros en los que se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la distribución de productos, en el craqueo sobre zeolitas HZSM-5 y HY de bio-oil y de mezclas de compuestos (Samolada *et al.*, 2000), se ha comprobado que al aumentar la temperatura las reacciones de desoxigenación más importantes son sucesivamente las de deshidratación, craqueo y en particular por encima de 500°C, las de descarboxilación y descarbonilación.

Gayubo *et al.*, (2004) hacen hincapié en la similitud del esquema cinético de craqueo de la fracción acuosa del bio-oil sobre catalizador de zeolita HZSM-5 en el intervalo 400-500 °C, con los de transformación de metanol y etanol, con formación de olefinas, parafinas y aromáticos, apuntando en el interés de co-alimentar esta fracción del bio-oil junto con el metanol. También destacan las dificultades añadidas de: i) una elevada deposición de coque, con un contenido en el catalizador por encima del 9 %, siendo mayoritariamente externo y de origen térmico; y ii) la desactivación irreversible de la zeolita HZSM-5 por desaluminización (> 450 °C), debido al elevado contenido de agua en el medio de reacción, lo que exige una estabilización más eficaz del catalizador.

El esfuerzo para craquear el bio-oil completo, evitando el problema de deposición de coque (derivado de la lignina pirolítica) en el lecho catalítico y la consiguiente rápida desactivación del catalizador, ha llevado a Valle, (2009) a proponer un proceso con dos etapas (térmica-catalítica) en línea. En la primera

etapa (sin catalizador) se deposita la lignina pirolítica (en mayor medida al tratar bio-oil completo), y los volátiles remanentes son transformados catalíticamente en línea en la segunda etapa, consistente en un reactor de lecho fluidizado con catalizador de zeolita HZSM-5. La composición y propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5 desempeñan un importante papel en la selectividad de productos, que puede estar orientada a la obtención de monoaromáticos o de olefinas C2-C4 (Valle *et al.*, 2010), moderando en este caso la acidez de la zeolita para atenuar el avance del esquema cinético, en el que las olefinas ligeras son productos primarios.

Además, Gayubo *et al.*, (2004) han comprobado que la co-alimentación de metanol con el bio-oil contribuye eficazmente a disminuir la deposición de coques sobre el catalizador, lo que se explica por el aumento de la relación H/C en la alimentación. La utilización de un reactor de lecho fluidizado también contribuye a atenuar la desactivación del catalizador, respecto al lecho fijo, al homogeneizarse la actividad del catalizador en el lecho.

Composición química del tar

El tar es la fracción insoluble en agua del producto líquido de la pirólisis de biomasa lignocelulósica, es viscoso y más denso que el bio-oil, y está compuesto principalmente por derivados de la lignina: monoméricos, como fenol, guaiacoles y catecoles, o diméricos, como estilbenos, bifenoles, resinol, difeniléter y fenilcumarano. También están presentes algunos compuestos derivados de la degradación de los polisacáridos, como aldehídos y cetonas (Oasmaa *et al.*, 2003; Bayerbach y Meier, 2009). La formación de tar puede deberse al craqueo parcial de la lignina durante la pirólisis o a la transformación térmica de los productos de bajo peso molecular (por ejemplo, polimerización de fenoles y aldehídos derivados de los carbohidratos) (Egsgaard y Larsen, 2000; Scholze *et al.*, 2001).

En la Tabla N° 5.4 se comparan la composición de los tars obtenidos en la pirólisis del residuo de prensado y pericarpio de la Palma Caranday y los residuos de la obtención de aceites de la palma africana (racimos vacíos, Kohr

et al., 2009), grupos funcionales principales, con los correspondientes bio-oils. Como puede verse allí, los principales compuestos fueron esencialmente los mismos en todos los casos, pero sus distribuciones fueron muy distintas. Los bio-oils presentaron algunos compuestos de la degradación de los carbohidratos, principalmente ácidos, ésteres, cetonas y furanos. Los compuestos más importantes fueron los ácidos acético, isocrotónico, 4-metilpentanoico y 3-propilpentanodioico, los ésteres acetato de vinilo y butanoato de 2-propenilo, las cetonas dimetilciclopentenona y 2-hidroxi-3-metilciclopentenona, y los furanos furfural, 5-metilfurfural y 3-metilfurano.

Del mismo modo que para el bio-oil, pudieron observarse importantes diferencias en la composición según la materia prima utilizada. Por ejemplo, el tar del pericarpio presentó el mayor contenido de ésteres, particularmente de acetilacetato de alilo y 2-propenilbutanoato, y de compuestos nitrogenados, consistente con el mayor contenido de proteínas de esta materia prima. Por su parte, el tar del residuo de prensado presentó el doble de ácidos que el de cáscara, pero cantidades sustancialmente menores de ésteres, cetonas cíclicas y otros compuestos oxigenados cíclicos.

Tabla N° 5.4. Composición del tar y del bio-oil para las distintas materias primas (% p/p., base seca)

Familia Químicas	Pericarpio		Res. Prensado		Bio-oil Racimos*
	Bio-oil	Tar	Bio-oil	Tar	
Ácidos	50,48	6,84	32,70	11,10	37,87
Ésteres	4,70	11,62	5,18	4,96	13,38
Aldehídos y Cetonas lineales	5,75	2,89	8,24	2,57	0,71
Cetonas cíclicas	2,74	9,86	5,53	6,83	
Furanos	5,32	6,86	9,84	5,95	
Alcoholes y azúcares	9,58	-	3,59	-	
Eteres	0,24	-	0,30	0,33	
Otros compuestos oxigenados cíclicos	1,33	2,97	2,90	2,75	
Fenoles	5,8	28,94	16,24	23,78	22,21
Eteres de Fenoles	8,75	22,32	8,41	22,92	5,36
Hidrocarburos	0,70	2,68	1,31	16,60	5,29
Compuestos Nitrogenados	1,12	2,35	1,81	1,05	1,40
Otros	3,49	2,67	3,95	1,16	10,58

*Racimos vacíos de la palma aceitera africana, según Kohr *et al.*, (2009).

El tar del residuo de prensado presentó una pequeña cantidad de compuestos insolubles en metanol (solvente utilizado para el análisis cromatográfico, ver Sección Materiales y Métodos), que podría corresponder a compuestos poliméricos de elevado peso molecular (Amen-Chen *et al.*, 1997), lo que también fue observado por otros autores en el tar obtenido de los racimos vacíos de la palma aceitera (Khor *et al.*, 2009). El tar derivado del residuo de prensado también presentó el mayor contenido de hidrocarburos aromáticos (principalmente metilfluoreno, ditolilmetano y tetrametilnaftaleno), probablemente debido al elevado contenido de agua del correspondiente bio-oil. El 95 % de los hidrocarburos aromáticos producidos durante la pirólisis del residuo de prensado se concentraron en el tar, mientras que para las otras materias primas, esta proporción estuvo entre 30 y 50 %.

El contenido de fenoles y éteres fenólicos de los tars fue entre dos y tres veces mayor que los encontrados en los bio-oils. En todos los casos, los principales compuestos fueron fenol, cresol, guaiacol y sus homólogos alquilados, isoeugenol y siringol.

El contenido de compuestos de elevado peso molecular, mayor a 130 g/mol, que como se mencionó podrían ser precursores de coque durante el craqueo catalítico sobre zeolitas ácidas, fue muy elevado (alrededor de 50 % p/p en el caso del pericarpio y alrededor de 70 % p/p en el caso del residuo de prensado), mucho mayor que en los correspondientes bio-oils, lo que también fue observado por Scholze *et al.* (2001).

Propiedades fisicoquímicas del bio-oil y del tar

Los líquidos de pirólisis, y sus fracciones bio-oil y tar, son ácidos, muy reactivos e inestables, lo que causa problemas durante su almacenamiento y su eventual utilización directa como combustible. El bio-oil, además, presenta altos contenidos de agua. En la Tabla N° 5.5 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los bio-oils y de los tars aquí analizados y los reportados por Czernik y Bridwater (2004). Como puede verse en la misma, el contenido de agua en los bio-oils de los residuos de la palma, proveniente de las reacciones de deshidratación que ocurren durante la conversión térmica de la biomasa, es mucho mayor a los valores presentados por el autor mencionado, sin embargo, estuvo en el rango de valores reportados en otras fuentes consultadas; por ejemplo, 63 % p/p. para bio-oil de aserrín de pino (Gayubo *et al.*, 2010), 40 % p/p. para bio-oil de la torta de prensado de la soja (Pütün *et al.*, 2002), y 84 % p/p. para bio-oil de cáscara de trigo (Bertero *et al.*, 2012). La presencia de agua reduce el poder calorífico, pero favorece la fluidez del bio-oil dado que reduce su viscosidad, lo cual facilitaría la atomización y combustión, en el caso de su eventual uso directo como combustible (Zhang *et al.*, 2007).

Tabla N° 5.5: Propiedades fisicoquímicas, PCS y composición elemental del bio-oil y del tar (% p/p, base seca) de Pericarpio y Residuo de Prensado

Propiedades Físicas	Pericarpio		Res. Prensado		Características de los Bio-oils*
	Bio-oil	Tar	Bio-oil	Tar	
Agua	62,4		81,5		15 – 30
pH	3		3		2,5
Densidad (Kg/L)	0,97		1,02		1,2
PCS (MJ/Kg)	17,3	16,1	22,5	26,0	16 – 19
Composición elemental					
C	42,3	37,5	59,5	59,2	54 – 58
H	8,2	9,0	5,6	8,2	5,5 – 7,0
O	48,4	53,3	32,2	31,9	35 – 40
N	1,1	0,2	2,7	0,7	0 – 0,2

*según Czernik y Bridwater (2004).

El pH fue bajo debido al elevado contenido de ácidos de los bio-oils, pero en ambos casos superan al valor reportado por Czernik y Bridwater (2004), es importante destacar que esta es una de las principales características de los líquidos de pirólisis (Oasmaa y Peacocke, 2001). La elevada acidez de los bio-oils los hace corrosivos, especialmente a elevadas temperaturas, y es una de las razones por las que su uso directo como combustible se ve condicionado (Zhang *et al.*, 2007).

La densidad de los bio-oils es una medida importante para su transporte, y típicamente se encuentra entre 0,9 y 1,3 kg/dm³ (Oasmaa y Peacocke, 2001). Los tres bio-oils mostraron densidades similares y dentro de este rango.

Los bio-oils contienen aproximadamente entre 35 y 40 % p/p de oxígeno y entre 55 y 60 % p/p de carbono. Dicho oxígeno está presente en la mayoría de los compuestos que han sido identificados en dichos biocombustibles, aunque es importante destacar que dichos compuestos dependen fundamentalmente de la biomasa utilizada en la pirólisis y la severidad del proceso al que fue sometido (temperatura, tiempo de residencia en el reactor, rango de calentamiento, entre

otros; Czernik y Bridgwater, 2004). El bio-oil del pericarpio de la palma presentó el mayor contenido de oxígeno, mientras que el bio-oil del residuo de prensado mostró relativamente menor contenido de oxígeno y mayor contenido de carbono. El alto contenido de nitrógeno de los bio-oils derivados del fruto de palma se debe a que son materias primas ricas en proteínas.

El poder calorífico de los bio-oils es bajo debido a su elevado contenido de agua y de oxígeno, y en términos generales se encuentra en el rango de 15 a 22 MJ/kg (Oasmaa y Peacocke, 2001) y es alrededor de 50 % más bajo que el de combustibles fósiles (fuel oil, 40 MJ/kg) (García-Pérez *et al.*, 2007). Los valores de PCS obtenidos para estos bio-oils son similares a los de otros residuos vegetales, por ejemplo, bio-oil del residuo de la extracción de aceite de soja posee 13,9 MJ/kg (considerando que poseen cerca de 40 % p/p de agua (Pütün, *et al.*, 2002)), mientras que, los bio-oils de pino y de álamo, presentan entre 13 y 16 MJ/kg con un 18 % p/p de agua (Oasmaa y Czernik, 1999).

El tar de pirólisis de aserrín de maderas, por su parte, contiene típicamente entre 65 y 70 % p/p de C, de 5 a 7 % p/p de H y de 23 a 30 %p de O, y su PCS es bastante más elevado que los arriba expuestos (entre 24 y 29 MJ/kg). Esto se debe a que prácticamente no contiene agua (Oasmaa y Peacocke, 2001; Bayerbach y Meier, 2009). El tar del pericarpio de la palma presenta menos carbono y más oxígeno que su respectivo bio-oil, arrojando un PCS consecuentemente menores. El tar del residuo de prensado, en cambio, presentó más hidrógeno, resultando en consecuencia, con un mayor PCS que su correspondiente bio-oil. En todos los casos, el contenido de nitrógeno de los tars fue mucho menor que los bio-oils respectivos.

Composición de los gases de pirólisis

El flujo de productos gaseosos durante la pirólisis fue máximo para todas las materias primas en el rango de 250 a 350 °C. Un segundo pico en el flujo de gas se observó a aproximadamente 500 °C. Estos máximos podrían corresponder a la descomposición de los carbohidratos y la lignina, respectivamente (García-Pérez *et al.*, 2007).

Los productos gaseosos observados y sus concentraciones se muestran en la Tabla N° 5.6. Los principales compuestos fueron dióxido de carbono (entre 70 y 73 % p/p), hidrógeno (entre 4 y 19 % p/p), hidrocarburos de hasta 5 átomos de carbono (entre 6 y 15 % p/p) y compuestos oxigenados, como metanol, acetona, ácido fórmico, ácido acético y acetato de metilo (entre 2 y 5 % p/p). Los hidrocarburos más importantes fueron metano, etileno y propileno. No se observan grandes diferencias en el rendimiento de los compuestos mencionados, entre las dos materias primas estudiadas. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por otros autores para diferentes biomásas (Bridgwater, 1994; Xianwen *et al.*, 2000; Yanik *et al.*, 2007).

El contenido de oxígeno de los gases de pirólisis fue elevado y similar en los dos casos (alrededor de 55 % p/p). En general, el poder calorífico de los gases de pirólisis es relativamente bajo (entre 7 y 21 MJ/kg), aunque en el caso de ambos residuos de la palma superan dichos valores. Estos gases, a nivel industrial, pueden ser aprovechados como agentes fluidizantes dentro del reactor y como combustible para proporcionar parte de la energía necesaria para la pirólisis (Bridgwater, 1994).

Tabla N° 5.6. Composición de los gases de pirólisis.

Compuestos químicos	Pericarpio	Res. Prensado
Dióxido de carbon	70,1	72,2
Monóxido de carbon	0,1	1,1
Hidrógeno	19,0	13,0
Hidrocarburos	5,6	8,6
C1-C2	4,1	6,7
C3-C4	0,8	1,5
C5	0,2	0,4
Compuestos oxigenados	5,7	5,0
Desconocidos	0,3	0,9
PCS (MJ/Kg)	28,2	22,1

Conversión durante la pirólisis

Durante la pirólisis de biomasa lignocelulósica ocurren reacciones de descarboxilación para formar CO₂, de decarbonilación para formar CO, y de

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

deshidratación que contribuyen a la remoción del oxígeno del sólido. Además, las reacciones de despolimerización y craqueo de los distintos componentes de la biomasa generan los diversos compuestos presentes en el bio-oil. Aproximadamente 70 % del oxígeno contenido en las materias primas estudiadas se eliminó por estas vías.

CONCLUSIÓN

La pirólisis de las biomásas estudiadas generó en todos los casos una fracción líquida, con producciones entre 32 y 47 % p/p, una fracción gaseosa y un residuo sólido. El producto líquido estuvo compuesto por dos fases: una acuosa (bio-oil), que contenía compuestos orgánicos oxigenados (principalmente ácidos, aldehídos, cetonas y fenoles, entre 60 y 73 % del total identificado), y otra insoluble en agua (tar), compuesta principalmente por fenoles (entre 34 y 40 % p/p).

Como pudo comprobarse todos los productos obtenidos se encontraron en condiciones similares a los obtenidos a partir de diferentes tipos de biomásas, según se destacó en el presente capítulo, lo que significa que a partir de los residuos de la extracción del aceite de la Palma Caranday es factible el poder obtener biocombustibles y bioquímicos que serían utilizables industrialmente mediante procesos como la transformación catalítica por ejemplo, y otro punto a destacar es que para llevarlo a cabo no es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías, sino realizar las adaptaciones a las existentes.

BIBLIOGRAFÍA

- Adjaye, J., Bakhshi, N. (1994). Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts Biomass Bioenergy, 7. (1). 201 – 211.
- Adjaye, J., Bakhshi, N. (1995). Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis Bio-Oil I. conversion oven various catalysts. Fuel Process Technol. 45. 161 – 183.
- Adjaye, J.; Bakhshi, N. (1995). Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuel and chemical I: Model compound studies and reaction pathways. Biomass Bioenergy 8, 131-149.
- Alén, R.; Kuoppala, E.; Oesch, P. (1996). Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis 36, 137-148.
- Amen-Chen, C.; Pakdel, H., Rout, C. (1997). Separation of phenols from eucalyptus wood tar. Biomass Bioenergy 13, 25-37.
- AOAC International. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. (1999). 16th Edition, 5th Revision, Gaithersburg, USA.
- Apaydin-Varol, E.; Pütün, E.; Pütün, A. (2007). Rice Slow pyrolysis of pistachio shell. Fuel 86, 1892-1892.
- Arandes, J.M., Ereña, J., Olazar, M., Bilbao, J., de la Puente, G. (2004). , Valorization of the blends polystyrene/light cycle oil and polystyrene-butadiene/light cycle oil over different HY zeolites under FCC unit conditions Energy and Fuels, 18, (1) 218 – 227.
- Arandes, J.M., Torre, I., Azkoiti, M., Erena, J., Olazar, M., Bilbao, J. (2009) HZSM-5 Zeolite As Catalyst Additive for Residue Cracking under FCC Conditions. Energy and Fuels, 23, 4215 – 4223.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Bayerbach, R.; Meier, D. (2009). Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 98-107.

Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2011). Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils. *Energy Fuels* 25, 1267-1275.

Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. (2012). Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources. Characterization and thermal conditioning. *Fuel* 95, 263-271.

Bridgwater, A. (1994). Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl. Catal. A: General* 116, 5-47.

Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A., Grimm, H., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P. (2003). Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines- Part 1: emulsion production. *Biomass Bioenergy* 25, 85-99.

Czernik, S.; Bridgwater, A. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 18, 590-598.

Demirbas, A. (2001). Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous product. *Energy Conv. Manag.* 42, 1229-1238.

Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 12, 2092-2116.

Egsgaard, H.; Larsen, E. (2000). Thermal transformation of light tar. Specific routes to aromatic aldehydes and PAH. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000. pp. 1468-1474.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Elliott, D. (2007) Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy Fuels* 21, 1792-1815.

García-Pérez, M.; Chaale, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. (2007), Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy* 31, 222-242.

Gayubo, A., Aguayo, A., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J. (2004). Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons. *Energy and Fuels*, 18, 1640 - 1647.

Gayubo, A.; Valle, B.; Aguayo, A.; Olazar, M.; Bilbao, J. (2010). Olefin production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 123-131.

Güllü, D.; Demirbas, A. (2001). Biomass to methanol via pyrolysis process. *Energy Conv. Manag.* 42, 1349-1356.

Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. (2007). Secondary reactions of lignin-derived primary tar components. *Anal. Appl. Pyrolysis* 80, 118-125.

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Procedimientos Estandar de Trabajo (PET): CO1, en pagina web:

<http://www.efn.uncor.edu/investigacion/ICTA/PET>.

Jacobson, K., Maheria, K., Dalai, A. (2013). Bio-Oil valorization: a review. *Renew Sust Energy Rev.* 23. 91 – 106.

Kawamoto, H.; Saka, S. (1997) Pyrolysis mechanism of woody biomass relating to product selectivity. In: Argyropoulos, J. Demitris, J. (editors). *Materials, chemicals and energy from forest biomass*, Washington: ACS Symposium Series 954, 363-376.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Kawser, M.; Farid Nash, A. Oil palm shell as a source of phenol. *J. Oil Palm Res.* 12 (2000) 86-94.

Khor, K.; Lim, K.; Zainal, Z. (2009). Characterization of bio-oil: a by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American J. Appl. Sci.* 6, 1647-1652.

Mahfud, F.; Van Geel, F.; Venderbosch, R.; Heeres, H. *Separ. (2008). Sci. Tech.* 43, 3056-3074.

Murwanashyake, J.; Pakdel, H.; Roy, C. (2001). Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch-derived biomass to monitor the evolution of phenols. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 60, 219-231.

Oasmaa, A.; Czernik, S. (1999). Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils. State of the Art for the End Users. *Energy Fuels* 13, 914-921.

Oasmaa, A.; Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids, VTT Publications: Espoo, Finland, 2001.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. (2003). Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy Fuels* 17, 433-443.

Özbay, M.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, B.; Pütün, A. (2008). Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy* 33, 1233-1240.

Pütün, A.; Apaydin, E.; Pütün, E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean cake: products yields and composition. *Energy* 27, 703-710.

Pütün, A.; Apaydin-Varol, E.; Pütün, E. (2004). Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy* 29, 2171-2180.

Pütün, A.; Uzun, B.; Apaydin-Varol, E.; Pütün, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Process. Technol.* 87, 25-32.

Samolada, M., Papafotica, A., Vasalos, I. (2000). Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis for the production of improved quality bio-oil *Energy and Fuels*, 14, 1161 – 1167.

Scholze, B.; Hanser, C.; Meier, D. (2001). Characterization of water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part II. GPC, carbonyl groups and ¹³C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58, 287-400.

Srinivas, S.; Dalai, A.; Bakhshi, N. (2000). Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system *Can. J. Chem. Eng.* 78, 343-354.

Talmadge, M., Baldwin, R., Bidy, M., McCormick, R., Beckham, G., (2014). A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem.*, 16, 407 – 453.

Torre, I., Arandes, J.M., Castaño, P., Azkoiti, M., Bilbao, J., de Lasa, H. (2006). Catalytic cracking of plastic pyrolysis waxes with vacuum gasoil: Effect of HZSM-5 zeolite in the FCC catalyst. *Int. J.Chem. Reactor Eng.*, 4.

Valle, B.; Gayubo, A.; Atutxa, A.; Alonso, A.; Bilbao, J. (2007). Integration of thermal treatment and catalytic transformation for upgrading biomass pyrolysis oil. *Int. J. Chem. Reac. Eng.* 5, A86.

Valle, B. (2009). Obtención de Aromáticos y Olefinas por Transformación Catalítica del líquido de Pirólisis de Biomasa Vegetal, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao-España.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Valle, B., Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., (2010). , Selective Production of Aromatics by Crude Bio-oil Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst. *Energy and Fuels*, 24, 2060 – 2070.

Valle, B.; Gayubo, A.; Alonso, A.; Aguayo, A.; Bilbao, J. (2011). Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl. Catal. B: Environmental* 100, 318-327.

Wang, Y., Yoshikawa, K., Namioka, T., Hashimoto, Y., (2007). Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass. *Fuel Process Technol.* 88. 243 – 250.

Wattanapat, R.; Nakayama, T.; Beachut, L.; Phillips, R. (1994). Kinetics of acid hydrolysis of defatted peanut flour. *J. Food Sci.* 59, 621-625.

Williams, P.; Horne, P. (1995). Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 31, 39-61.

Williams P.; Besler S. (1996). The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* 7, 233-250.

Xianwen, D.; Chuangzhi, W.; Haibin, L.; Yong, C. (2000). The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor. *Energy Fuels* 14, 552-557.

Yanik, J.; Kornmayer, C.; Saglam, M.; Yüksel, M. (2007). Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Process. Technol.* 88, 942-947.

Zhang, Q.; Chang J.; Wang, T.; Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conv. Manag.* 48, 87-92.

Capítulo N° 6: Caracterización de las harinas residuales de la extracción de aceite de *Copernicia alba* Morong

INTRODUCCIÓN

Durante el procesamiento de las oleaginosas se generan grandes cantidades de residuos que, en el caso de no ser aprovechados, originan una problemática ambiental de considerable magnitud (Laiz-Saldaña *et al.*, 2009). La necesidad de reducir tanto los costos de producción como los residuos generados, ha hecho necesario el empleo de esas tortas residuales, dándole diversos destinos, entre los que se destacan la alimentación animal, incorporándoselos en las formulaciones, debido a su alto contenido en material celulósico e importante aporte energético. (González Salas *et al.*, 2014).

Pero ese no es el único destino posible para estos excedentes de la actividad extractiva; los alimentos funcionales también resultan de gran interés para el público en general. Desde finales del siglo XX, se inició en Japón la comercialización de alimentos especialmente formulados para cumplir con una función de salud. A estos alimentos se les categorizó como FOSHU (Foods for Specified Health Uses) y marcaron el inicio de una nueva era en la industria alimentaria: la era de los Alimentos Funcionales (AF); Roberfroid 2000a. Este concepto ha sido acuñado para describir alimentos con ingredientes capaces de producir efectos saludables, cuya elaboración no sólo contempla su calidad nutricional, sensorial y tecnológica, sino que también aportan fitoquímicos u otros agentes bioactivos que contribuyen al bienestar del consumidor. El concepto detrás del término es que su consumo está dirigido a mantener una condición de salud y/o reducir un riesgo de enfermedad, especialmente del tipo de las enfermedades crónicas no transmisibles (ECNT).

A manera de ejemplo, se presentan algunas de las condiciones requeridas para que un alimento sea considerado funcional:

- Que ocasione un beneficio en la salud del consumidor.
- Que exista una cantidad mínima definida de ingesta diaria para alcanzar el beneficio esperado.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

- Que una ingesta mayor a la necesaria para el efecto beneficioso no ocasione ningún efecto dañino.
- Que se consuma en la dieta habitual como cualquier alimento tradicional.
- Que indique en su rotulación la presencia del ingrediente bioactivo y la cantidad en que se encuentra.
- Que exista una metodología analítica que permita identificar y cuantificar el agente bioactivo.
- Que se puedan demostrar las propiedades saludables del AF luego de su consumo a través de bio-marcadores de efecto.

Es muy importante recalcar que los Alimentos Funcionales deben consumirse como parte de una dieta habitual, y no en la forma de comprimidos, cápsulas u otras formas farmacéuticas que contengan los compuestos bioactivos, ya que estos productos son clasificados como “nutracéuticos”, cuya finalidad es aportar cantidades muy altas de los agentes bioactivos, generalmente con un objetivo terapéutico y no de mantención de salud y reducción de riesgos de enfermedades.

Las propiedades funcionales son ciertas características fisicoquímicas de algunos componentes del alimento que influyen de un modo específico sobre su apariencia y comportamiento. Por ejemplo, son propiedades funcionales la hidratación, el espumado, la emulsificación, la gelificación y otras, que generalmente han estado asociadas a la proteína presente en el alimento (Badui, 1999), pero que hoy en día también se relacionan con el contenido de fibra dietética (Raghavendra *et al.*, 2006).

Las frutas son fuentes de fibra dietética (Pak, 2001), además, algunos subproductos del procesamiento industrial de frutas han sido clasificados como fuentes de fibra. En cáscara de piña se ha encontrado valores de fibra dietética de 70,6%, asociado a un elevado contenido de miricetina, principal polifenol identificado y que puede ser el responsable de la actividad antioxidante encontrada en este subproducto (Larrauri *et al.*, 1997). Del orujo de uva se ha obtenido un polvo de fibra, bajo la denominación de Vitis Fiber, rico en fibra dietética ($64,6 \pm 0,5\%$), calificado como antioxidante por la presencia de procianidinas, flavonoides y ácidos fenólicos (Saura-Calixto, 1998). Harinas obtenidas de las cáscaras de naranja y mandarina también son una importante

fuerza de fibra dietética (49,78; 52,89 y 48,09%, respectivamente) con altos contenidos de compuestos polifenólicos y carotenoides (Rincón *et al.*, 2005).

Se ha confirmado que la fibra dietética presente en las frutas y vegetales tiene efectos positivos importantes en la salud, en virtud de sus propiedades. Numerosos estudios de los últimos años revelan que muchas de las enfermedades importantes en salud pública, incluyendo obesidad, enfermedades cardiovasculares y diabetes tipo 2, pueden ser prevenidas y tratadas por el incremento en la cantidad y variedad de fibras que contienen los alimentos en la dieta (Slavin, 2003). Nawirska (2005), señala que la fibra dietética no solo incluye una variedad de compuestos estructurales de la pared celular, tales como la pectina, hemicelulosa, celulosa y lignina, sino que además incluye algunos compuestos no estructurales como gomas y mucílagos, así como también aditivos industriales (celulosa modificada, gomas comerciales y polisacáridos de algas).

Las fibras solubles como pectinas, gomas y β glucanos son capaces de formar soluciones altamente viscosas, y son empleados como agentes espesantes en la tecnología de alimentos (Dongowski *et al.*, 2005). Sin embargo, esta no es una regla general, como lo demuestra un estudio realizado sobre las fibras solubles e insolubles extraídas de raíces de achicoria (*Cynara scolymus* L.) que presentaron viscosidades muy bajas, en comparación con la goma guar, (López *et al.*, 1996).

Otro factor determinante en la calidad de las harinas, principalmente cuando se las piensa como componentes para la alimentación humana, son las proteínas. La FAO ha señalado que una proteína es biológicamente completa cuando contiene todos los aminoácidos esenciales en cantidad igual o superior a la establecida por una proteína de referencia o patrón (FAO / OMS / ONU, 1985). Por lo tanto, aquellas proteínas que no alcancen esa condición en uno o más aminoácidos esenciales se consideran biológicamente incompletas, debido que limitan la síntesis proteica. La relación del aminoácido limitante que se encuentra en menor proporción, respecto a la proteína patrón, se denominación cómputo aminoacídico. (Tapia *et al.*, 2000).

En el capítulo se presentan las determinaciones realizadas referidas a la composición proximal, contenidos y tipos de fibras, contenido de metales, propiedades funcionales y el perfil aminoacídico de dichos residuos de extracción, del aceite de semillas de *Copernicia alba* Morong a los fines de establecer el valor de las proteínas que estos poseen y que permitirían sugerir posibles usos para las tortas residuales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Acondicionamiento del material vegetal

De la extracción del aceite de los frutos de la Palma Caranday, que fuera descrita en el capítulo N° 3, se originaron los residuos pericarpianos (cáscaras) y de prensado. La molienda de ambos residuos dio como resultado las respectivas harinas. Estas moliendas fueron realizadas en un molino de martillo marca Fritsch, motor 1,5 HP, que opera con una fuerza centrífuga relativa de 636 G. Este molino posee una criba removible seleccionándose aquella de 0,25 mm, que permitió contar con una harina lo suficientemente fina para las aplicaciones posteriores.

Composición proximal de las harinas

A partir de las harinas obtenidas, tanto del pericarpio como del residuo de prensado, se determinaron los siguientes parámetros, según técnicas de la AOAC (1999): Humedad, por secado en estufa a 100° C, hasta peso constante. Proteína, por el método de Kjeldahl. El contenido lipídico, por extracción con n-hexano, según método de Soxhlet y las cenizas, por incineración en mufla a 650° C. finalmente, los hidratos de carbono, se obtuvieron por diferencia del 100% menos la suma de los porcentajes anteriores (Wattanapat *et al.*, 1994). Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. Las técnicas fueron descritas detalladamente en el Capítulo N° 2.

Fibras: fibra bruta (FB), se determinó mediante digestión ácida (mediante ácido sulfúrico) seguida de digestión básica (con hidróxido de sodio) hasta dejar

sólo la fracción no digerible, que es principalmente celulosa y parte de lignina como lignocelulosa. Como en el residuo hay también algo de minerales, para mayor exactitud se incineró y se descontaron las cenizas. Fibra detergente ácida (FDA), se realizó una digestión ácida (ácido sulfúrico) con cloruro de cetiltrimetilamonio, el residuo filtrado y desecado se considera como fibra detergente ácida. (Osborne *et al.*, 1986).

Determinación de metales

Se realizó a partir de las cenizas en un espectrómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer modelo Analyst 600. Se siguió el procedimiento de Maldonado y Guzmán (1998), adoptando las condiciones operativas de máxima sensibilidad. Las determinaciones fueron realizadas por triplicado, los resultados se expresaron como sus valores medios y desvíos estándar.

Propiedades funcionales

Se evaluó la capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de molécula orgánica (CAMO), capacidad de Hinchamiento (CH), capacidad de intercambio catiónico (CIC), según los métodos propuestos por Valencia y Román (2006).

Capacidad de retención de agua (CRA):

Se determinó por gravimetría. En tubos de centrífuga tipo Falcón, de 25 mL y previamente pesados, se colocaron 1 gramo de muestra seca (P_0), se les agregó 10 ml de agua destilada, se agitaron en vortex durante 10 minutos y se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la muestra se sometió a centrifugación a 2000 G durante 10 minutos; inmediatamente se retiró el sobrenadante y se pesó el sedimento (P_1). La CRA (%) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$CRA = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \times 100$$

Capacidad de hinchamiento (CH):

Se pesaron 2 g de cada muestra en una probeta graduada de 25 ml y se midió el volumen (mL) ocupado por la muestra (V_0); se adicionaron 10 ml de agua destilada y se agitaron en vortex durante 5 minutos. Se dejó en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el volumen final (mL) de cada muestra (V_1). La capacidad de hinchamiento (mL/g) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$CH = \frac{Vol_1 - Vol_0}{Peso\ muestra}$$

Capacidad de intercambio catiónico (CIC):

En tubos de centrífugas Falcón de 25 mL, se colocaron 2 gramos de muestra seca en un exceso de ácido clorhídrico 2N, durante 24 horas, a temperatura ambiente; después de transcurrido este tiempo fue centrifugado a 2000 G por 5 minutos. Los residuos fueron lavados tres veces con solución saturada de NaCl para eliminar el exceso de ácido y posteriormente suspendidos en 50 mL de agua destilada. Los iones H^+ captados por la muestra se determinaron por titulación con NaOH (0,5 N), reportándose el resultado en miliequivalentes de H^+ /g.

Capacidad de Absorción de Moléculas Orgánicas (CAMO):

En tubos de centrífuga, se pesaron 1,5 g de cada muestra (P_0), se les adicionó 10 mL de aceite de girasol comercial, se agitaron en vortex durante 10 minutos y se dejaron en reposo por 24 horas a temperatura ambiente. A continuación cada tubo fue centrifugado a 2000 G durante 10 minutos, el sobrenadante fue eliminado y se pesó el sedimento (P_1). La CAMO (mL/g) se calculó mediante la siguiente fórmula:

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

$$CAMO = \frac{P_1 - P_0}{Peso\ muestra} \times 100$$

Determinación del perfil aminoacídico:

Cuantificación aminoácidos libres en el extracto seco. Preparación de la muestra:

Para determinar los aminoácidos libres, 1 g del extracto deslipidizado y previamente secado fue tratado con 10 mL de HCl 0,1 M y agitación por 30 minutos. Se centrifugó la solución resultante por 5 min a 900 G y se tomaron 100 µL del sobrenadante para su derivatización. Para la determinación del perfil aminoacídico se procede como se indica más abajo.

Hidrólisis de proteínas

Con el objetivo de identificar la mayor cantidad de aminoácidos presentes en las harinas trabajadas, se realizaron dos hidrolisis, una ácida, que se caracteriza por producir la destrucción de los residuos de triptófano, cisteína y metionina y puede producirse la desaminación de serina y treonina. La asparragina y la glutamina se convierten a sus derivados ácidos que son el ácido aspártico y glutámico, (Flores *et al.*, 2008). En la hidrólisis básica se verifica la destrucción de serina, treonina, arginina y cisteína, pero no afecta al triptófano, el cual puede así ser medido. Si bien en estas últimas condiciones se produce una racemización total de todos los aminoácidos, (Flores *et al.*, 2008), esto no afecta a la medición en sí.

➤ Hidrolisis de harinas

Hidrólisis ácida: se pesó 1 g de harina desengrasada en un balón y se adicionaron 50 mL de ácido clorhídrico 6 M y se calentó a reflujo por 24 hs en un manto de calentamiento. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 994.12.

Hidrólisis alcalina: se pesó 1 g de harina desengrasada en un balón, se adicionaron 50 mL de una solución saturada de hidróxido de bario y se colocó a reflujo por 8 h en un manto de calentamiento (Comai *et al.*, 2007).

Una vez concluidas ambas hidrólisis, se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, se las trasvasó a tubos cónicos de centrifuga y se centrifugaron por 15 minutos a 3000 rpm (1006 G). El sobrenadante se conservó en cámara fría a $5 \pm 1^\circ \text{C}$, hasta el momento de realizar el análisis por HPLC.

➤ Perfil de aminoácidos

Se determinaron y cuantificaron los aminoácidos presentes en la muestras mediante cromatografía líquida de alta resolución. Para tal fin se utilizó un equipo HPLC Pekín Elmer 200, equipado con un detector UV-visible y una columna Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent Technologies).

Derivatización: un volumen conocido de los hidrolizados proteicos se colocó en un tubo eppendorf y se llevó a sequedad en una estufa con circulación forzada de aire (Dalvo) a $40\text{-}50^\circ \text{C}$, aproximadamente por 12 horas. Se resuspendió la muestra con 1 mL de buffer borato 1 M (pH=9) que contenía 0,02% de azida de sodio. Se adicionaron 0,8 μL de etoximetilenmalonato de dietilo y los tubos eppendorf, cerrados, fueron colocados en un baño a 50°C por 50 minutos, agitándolos cada 5 minutos en un vortex. Los derivados obtenidos de los aminoácidos, fueron conservados a temperatura ambiente hasta su inyección (Alaiz *et al.*, 1992).

Cromatografía: la resolución de los derivados de aminoácidos se logró usando un sistema de gradiente binario, empleando como fase móvil: (A) buffer acetato de sodio 25 mM (pH=6) y (B) acetonitrilo, con un flujo de 0,9 mL/min a temperatura ambiente. A su turno, 20 μL de cada muestra fue inyectada y se empleó el siguiente programa de elución: 0,5 min equilibrio con A:B (91:9), 1,5 min gradiente lineal a A:B (86:14), 7,5 min elución con A:B (86:14) (solo en este tiempo se utilizó un flujo de 0,7 mL/min), 8,5 min gradiente lineal a A:B (69:31), 2,5 min elución con A:B (69:31). Los aminoácidos derivatizados fueron

detectados a 280 nm Para la siguiente inyección la columna se reacondiciono por 4,5 min con un gradiente lineal a A:B (91:9) (Alaiz *et al*, 1992).

Puntaje Químico (Score Químico):

El escore químico (EQ) se calculó aplicando la siguiente fórmula:

EQ = a/b x 100, donde: a (miligramos de aminoácidos, por gramo de la proteína estudiada); b (miligramos de aminoácidos, por gramo de la proteína patrón). Se utilizaron como referencia los requerimientos de aminoácidos para niños en edad preescolar (2-5 años), escolares y adultos, (Tapia *et al.*, 2000; FAO / OMS / ONU, 1985).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición proximal y contenido de fibras de los residuos

La Tabla N° 6.1 muestra que el residuo de prensado resultó rico en carbohidratos, próximos al 83 % y con un contenido de proteínas del 6,5 %, estos valores se verían incrementados al extraerse el aceite de las semillas. El residuo así obtenido podría destinarse a la alimentación animal. En la cáscara también resultó importante la presencia de hidratos de carbono, superiores al 80 %, así como de proteínas, cercanos al 9 %.

Tabla N° 6.1: composición proximal y contenido de fibras de los residuos de extracción del aceite de la Palma Caranday

Componentes Principales		Residuo de prensado	Pericarpio (Cáscara)
Humedad		6,40 ± 0,10	4,70 ± 0,10
Lípidos % b. s.		5,24 ± 0,11	1,90 ± 0,10
Proteínas % b. s.		6,60 ± 0,10	8,60 ± 0,20
Cenizas % b. s.		4,65 ± 0,07	6,7 ± 0,10
Hidratos De Carbono % b. s.	Totales	83,51 ± 0,46	82,80 ± 0,40
	Fibra Bruta	10,81 ± 1,10	24,3 ± 0,40
	Fibra Detergente Acida	51,73 ± 1,45	31,7 ± 1,90
	Fibra Soluble	20,97 ± 3,01	26,9 ± 2,70

Valores Promedios ± D. E. (n = 3)

Los hidratos de carbono fueron algo menores en el pericarpio que en el residuo de prensado, en este último la fibra bruta fue casi 5 veces inferior a la fibra detergente. De la fibra insoluble presente, la FDA mide en conjunto lignina y celulosa, mientras que la FB representa casi exclusivamente lignina (Seguras *et al.*, 2007). Se deduce entonces que aproximadamente el 40 % de la fibra en la semilla resultó insoluble pero digerible (para animales rumiantes), mientras que el total de fibra soluble y digerible asciende al 61 % (Belén–Camacho *et al.*, 2005).

Aunque la cáscara mostró un mayor contenido en hidratos de carbono, posee una fibra insoluble de menor calidad, siendo el 75 % lignina y el resto celulosa. También presentó una parte importante de fibra soluble, próxima al 27 % de total de hidratos de carbono presentes. Dado el elevado contenido en lignina, el pericarpio no sería recomendable para la alimentación animal; sin embargo, podría ser destinado a la producción de carbón activado o de energía (Bussi *et al.*, 2004), como quedó demostrado en el capítulo anterior.

Por otra parte, como muestra la tabla N° 6.1, el desengrasado en frío de la semilla deja un 5 % de aceite en el residuo de prensado, que junto con las fibras y proteínas presentes podría constituirse en un excelente recurso forrajero.

En el pericarpio el potasio está tres veces más concentrado y el calcio seis veces más que en el residuo de prensado (Tabla N° 6.2). Según Claye *et al.*, (1998), el calcio está ligado principalmente a la hemicelulosa y la lignina. En la Tabla N° 6.1 se verifica que la lignina está más concentrada en el pericarpio. Cabe resaltar que tanto el pericarpio como el residuo de prensado presentan contenidos muy reducidos en plomo, cadmio y cromo, elementos que de otra forma resultarían peligrosos para la ingesta de tales fracciones.

Tabla N° 6.2: Contenido de Metales (expresados como mg de Metal/Kg de Fruto) en las Semillas y el Pericarpio de los Frutos de la *Copernicia alba*

Metal	Residuo de Prensado	Pericarpio
Na	147,143 ± 1,200	311,257 ± 1,850
K	3521,380 ± 3,310	8568,300 ± 4,750
Cu	3,104 ± 0,155	4,771 ± 0,635
Mg	435,716 ± 1,250	549,570 ± 1,650
Zn	3,165 ± 0,210	2,918 ± 0,265
Ca	158,640 ± 0,730	987,328 ± 1,875
Fe	7,767 ± 0,450	13,704 ± 0,780
Pb	0,100 ± 0,070	0,223 ± 0,090
Cd	< LDM	< LDM
Cr	1,342 ± 0,680	0,303 ± 0,120
Mo	0,031 ± 0,005	0,033 ± 0,075
Mn	4,790 ± 0,550	7,241 ± 0,950

Expresados como Promedios ± Desvío estándar
LDM: límite de detección inferior

Propiedades funcionales

Los efectos fisiológicos desarrollados por la fibra dietética son el resultado de complejos mecanismos de interacción entre los componentes del alimento, no digerido por los enzimas digestivos del hombre, y las condiciones del entorno gastrointestinal, como el pH, fuerza iónica, la naturaleza química y la estructura de las fibras; López *et al.*, (1997). En la Tabla N° 6.3 se presentan los valores medios de los parámetros funcionales medidos en las harinas del pericarpio y del residuo de prensado. Se observa que la harina del residuo presentó un alto valor de CRA. La CRA está ligada al contenido de celulosa y hemicelulosa, los beneficios producidos en el intestino tras su ingestión, incluyen el aumento de volumen de las heces, la reducción del tiempo de tránsito y el aumento de la motilidad, (Zuleta y Araya, 2009).

Los valores de CAMO, presentaron comportamientos homogéneos, alrededor de 1,6 y 1,8; resultados ligeramente superiores a los reportados por los anteriores autores, que indican que estas muestras presentaron escasas posibilidad de ligar moléculas orgánicas, como las sales biliares, colesterol y carcinogénicos, entre otros (Zuleta y Araya, 2009).

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Los valores de CH fueron próximos a 2,30, y resultaron inferiores a las fibras comunes de uso comercial, que van desde 2,3 hasta 7,1 %P/P (Valencia y Román, 2006).

La capacidad de intercambio catiónico de las harinas estudiadas, arrojaron resultados bajos, en promedio general 0,90, ello redundó en un beneficio ya que no influiría de manera notable en el ligado de ciertos minerales que son necesarios en la dieta (Coudray *et al.*, 1997).

A partir de los resultados arriba expuestos, las propiedades funcionales de las harinas obtenidas de los residuos de la extracción del aceite de la palma resultan aceptables, y podrían ser utilizadas en la alimentación humana.

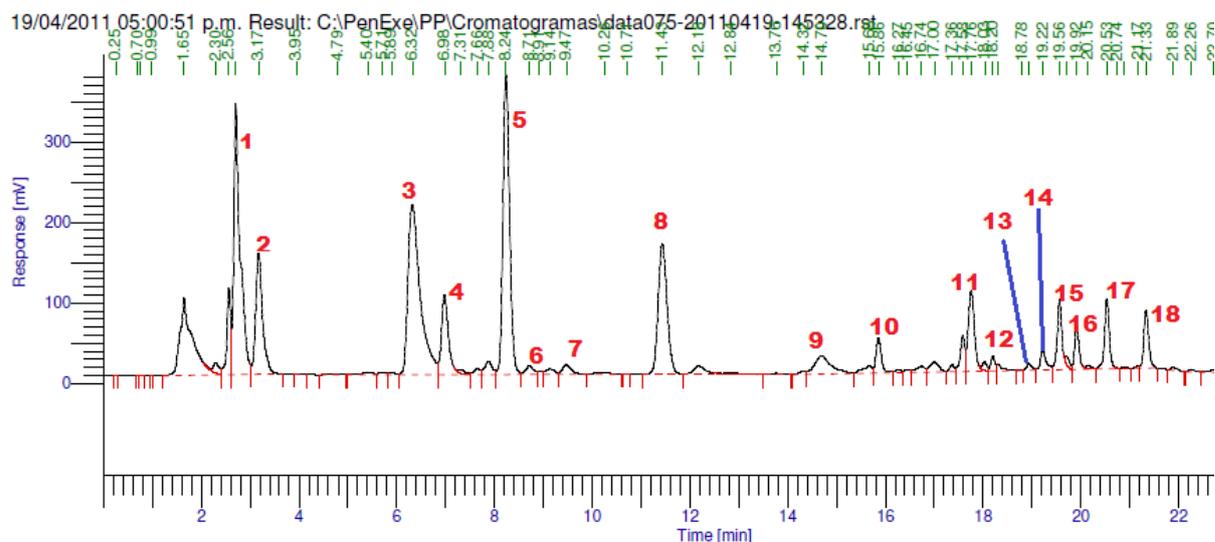
Tabla N° 6.3: Propiedades Funcionales del Pericarpio y Residuo de Prensado de la Palma Caranday

Muestra	C.R.A.	C.H.	C.A.M.O.	C.I.C.
Pericarpio	1,3 ± 0,1	2,34 ± 0,2	1,85 ± 0,06	0,88 ± 0,04
Res. Prensado	2,19 ± 0,2	2,25 ± 0,3	1,67 ± 0,04	0,92 ± 0,05

Valores expresados como (Media ± SD) n=5, en base seca.

En la Figura N° 6.1 se puede visualizar el patrón de elución de la mezcla de aminoácidos correspondiente al residuo de prensado, cromatografiada en las condiciones anteriormente descritas. Los tiempos de retención de los picos mostraron buena reproducibilidad, con desvíos para cada componente que no superaron los 0,2 minutos.

Figura 6.1: Perfil de Aminoácidos obtenidos de las diferentes fracciones analizadas



Identificación: 1: Asp; 2: Glu 3: Ser; 4: His; 5: Gli; 6: Tir; 7: Arg; 8: Ala; 9: Pro; 10: Tir; 11: NH4Cl; 12: Val; 13: Met; 14: Cis; 15: ILeu; 16: Leu; 17: Fen; 18: Lis

La composición de aminoácidos libres de las harinas, tanto del pericarpio como del residuo de prensado, se encuentran en la Tabla N° 6.4. Ambas muestras presentaron todos los aminoácidos en estado libre, incluyendo los aminoácidos azufrados, con valores entre 0,05 y 3,70 g AA/ 100 g de proteínas, sobresaliendo, en harina del pericarpio, el contenido de serina (3,70 g AA/ 100 g de proteínas), cisteína (2,49 g AA/ 100 g de proteínas), histidina con (1,27 g AA/ 100 g de proteínas) y arginina (0,99 g AA/ 100 g de proteínas). Para el caso de la harina del residuo de prensado, los valores se encontraron entre 0,02 y 1,37 g AA/ 100 g de proteínas, destacándose ahora el ácido glutámico, la cisteína y la arginina con contenidos de 1,37; 1,25 y 1,01 g AA/ 100 g de proteínas, respectivamente. De los resultados se desprende que la harina del pericarpio, por su mayor contenido de aminoácidos libres, constituye una excelente materia prima para productos como las bebidas para deportistas (Ovalles *et al.*, 2002).

Tabla N° 6.4: Aminoácidos libres en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteínas)

Aminoácidos	Pericarpio	Res. Prensado
Ácido Aspártico	0,54 ± 0,10	0,35 ± 0,01
Ácido Glutámico	0,38 ± 0,04	1,37 ± 0,04
Serina	3,70 ± 0,08	0,58 ± 0,03
Histidina	1,27 ± 0,06	0,70 ± 0,08
Glicina	0,05 ± 0,02	0,02 ± 0,01
Treonina	0,10 ± 0,02	0,07 ± 0,01
Arginina	0,99 ± 0,02	1,01 ± 0,04
Alanina	0,69 ± 0,01	0,78 ± 0,04
Prolina	0,26 ± 0,04	0,22 ± 0,02
Tirosina	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Valina	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Metionina	0,31 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Cisteína	2,49 ± 0,39	1,25 ± 0,06
Isoleucina	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Leucina	0,10 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Fenilalanina	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,01
Lisina	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,02

Valores expresados como (Media ± SD) n=3, en base seca.

En la tabla N° 6.5 se muestran los resultados obtenidos de los perfiles de aminoácidos totales, tanto en el pericarpio como en el residuo de prensado de la Palma Caranday, se observa que se determinaron diecisiete aminoácidos, de los cuales nueve son esenciales, destacándose la presencia de histidina, glicina, valina y fenilalanina en el pericarpio, mientras que en el residuo de prensado se destacan los mismos aminoácidos además de arginina y serina.

Al comparar con otra especie aceitera, como es el caso de la soja, y que además es por excelencia fuente de proteínas y por ende de aminoácidos, el residuo de prensado de la Palma Caranday lo supera en contenido de histidina, serina, arginina, glicina y valina. Mientras que si la comparamos con los aminoácidos presentes en el pericarpio, éste posee valores superiores de histidina, glicina y valina. Es importante realizar la presente comparación, considerando que la soja es un recurso ampliamente aceptado como alimento humano, entre los que se destacan la leche de soja, las milanesas de soja y bebidas energizantes a base de soja; Vieira *et al.*, (1999).

Considerando que en el caso de la *Copernicia alba*, no existen datos referidos a su composición aminoacídica, y que no es posible encontrar datos adecuados de especies de la misma familia con los que se los pueda comparar, se presenta a continuación los resultados encontrados para tres especies de palmeras de origen brasilero, que si bien se refieren a los contenidos de aminoácidos presentes en las semillas enteras, es sabido que, al realizar tal determinación, es necesario en primera instancia, realizar la extracción de los aceites presentes en la misma, por lo que siempre los resultados se expresan en base seca, considerando la materia prima deslipidizada. Vemos que la histidina presente en las dos fracciones analizadas de la Palma Caranday supera a las tres especies citadas, con valores que duplican e incluso triplican a las de éstas. Para el caso de Valina y Fenilalanina, los valores del pericarpio resultan similares aunque ligeramente superiores a las palmeras brasileras. Además, podemos decir que, en el caso de metionina, treonina, arginina, lisina, leucina e isoleucina la palma de origen formoseño es superada por sus símiles brasileros, aunque los valores de los primeros rondan al 50 % de estos últimos.

Tabla N° 6.5: Aminoácidos totales en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteínas), comparado a otras fuentes de proteínas

Aminoácidos	Pericarpio	Res. de Prensado	Tacuma ¹	Cartolé ²	Macaiba ³	Soja ⁴
Ác. Asp. + Aspa.	6,58 ± 0,55	7,99 ± 0,44	9,02	15,04	7,29	13,1
Ác. Glut.+ Glut.	5,22 ± 0,93	13,97 ± 2,12	27,09	22,68	26,06	20,9
Serina	2,94 ± 2,33	6,41 ± 1,84	4,25	3,77	3,77	4,8
Histidina ^a	5,94 ± 0,77	7,26 ± 0,61	1,85	2,41	2,17	1,8
Glicina	4,02 ± 0,80	4,01 ± 0,35	4,91	5,98	5,93	3,6
Treonina ^a	2,39 ± 0,47	2,42 ± 0,26	3,14	4,00	3,66	3,5
Arginina ^a	3,07 ± 0,73	9,28 ± 0,85	14,87	17,80	14,90	7,4
Alanina	3,12 ± 0,56	3,87 ± 0,36	4,06	5,96	6,36	3,8
Prolina	0,54 ± 0,58	2,76 ± 0,59	3,69	3,25	3,36	7,5
Tirosina	1,31 ± 0,30	1,51 ± 0,14	2,48	2,81	2,74	3,0
Valina ^a	4,28 ± 0,03	5,25 ± 0,29	3,90	4,18	4,94	4,1
Metionina ^a	0,48 ± 0,14	0,70 ± 0,17	0,68	0,92	1,03	1,2
Cisteína	0,95 ± 0,17	1,18 ± 0,20	2,38	0,50	1,08	2,0
Isoleucina ^a	0,18 ± 0,04	0,42 ± 0,04	2,44	3,05	3,03	3,8
Leucina ^a	2,16 ± 0,46	2,48 ± 0,22	5,61	5,66	5,44	7,1
Fenilalanina ^a	3,74 ± 0,78	5,12 ± 0,45	4,27	4,46	3,36	6,1
Lisina ^a	2,30 ± 0,51	3,35 ± 0,30	5,35	4,92	3,85	5,6

Valores expresados como (Media ± SD) n=6, en base seca.

^a Aminoácidos esenciales.

¹Según: Bora *et al.*, (2001).

²Según: Bora *et al.*, (2003).

³Según: Bora *et al.*, (2004).

⁴Según: Vieira *et al.*, (1999).

La hidrólisis ácida provoca la descomposición de asparragina y glutamina en los ácidos aspártico y glutámico, respectivamente, mientras que en medio alcalino esa hidrólisis no tiene lugar, permitiendo la determinación de ambos

aminoácidos y sus respectivas amidas, por diferencia. En la tabla N° 6.6 se presenta el contenido de los ácidos aspártico y glutámico, asparragina y glutamina.

Tabla N° 6.6: Contenido de ácidos aspártico y glutámico, asparragina y glutamina en harinas de pericarpio y residuo de prensado (gAA/ 100 g de proteína)

	Hidrólisis ácida		Hidrólisis alcalina		Diferencia entre hidrólisis	
	Ác. Aspártico + Asparragina	Ác. Glutámico + Glutamina	Ác. Aspártico	Ác. Glutámico	Asparragina	Glutamina
Pericarpio	6,58 ± 0,55	5,22 ± 0,93	2,52 ± 0,15	2,63 ± 0,06	4,06 ± 0,7	2,59 ± 0,99
Residuo de Prensado	7,99 ± 0,44	13,97 ± 2,12	1,85 ± 0,03	3,82 ± 0,19	6,14 ± 0,47	10,15 ± 2,31

Valores expresados como (Media ± SD) n=4, en base seca.

En la tabla N° 6.7 se comparan los requerimientos de aminoácidos esenciales de las muestras con la proteína patrón indicada por la FAO/OMS, para niños de entre 2 y 5 años, el grupo etario más exigente. Se observa que tanto Histidina como Valina superan al patrón, además podemos decir que Isoleucina y Treonina presentan valores próximos al recomendado por esa organización. Asimismo, los aminoácidos limitantes corresponden a los denominados azufrados (Metionina y Cisteína), aunque debemos decir que estos superan el 55% del valor recomendado.

Tabla N° 6.7: Comparación entre los requerimientos de aminoácidos esenciales y los presentes en las muestras.

	mg de AA en g de proteínas patrón*	mg de AA en g de proteínas Pericarpio	mg de AA en g de proteínas Residuo	Puntaje químico	
				en Pericarpio	en Residuo
Histidina	19	65	71	342,11	373,68
Treonina	34	25	25	73,53	73,53
Triptófano	11	n/d	n/d	-	-
Valina	35	46	50	131,43	142,86
Metionina + Cisteína	25	14	16	56,00	64,00
Isoleucina	28	22	25	78,57	89,29
Leucina	66	43	49	65,15	74,24
Fenilalan. + Tirosina	63	41	47	65,08	74,60
Lisina	58	36	40	62,07	68,97

*Patrón FAO/OMS para niños de 2-5 años

Cuando se considera a los residuos como posibles componentes de alimentos destinados a animales, es importante destacar que para los mismos, la lisina es considerada como el aminoácido estrictamente limitante, porque interviene en la síntesis de proteína muscular, fundamentalmente en la etapa de desarrollo de los mismos y dicha síntesis queda limitada siempre que no exista disponibilidad de dicho aminoácido, Watford, 2011.

En la tabla N° 6.8, se presentan los requerimientos de aminoácidos en vertebrados juveniles en crecimiento y los encontrados en los residuos analizados, (expresados como g AA/ 100 g alimento). A los fines de la comparación, se recalcularon los valores de la tabla 6.5, para expresarlos como g de aminoácido por 100 g de residuo.

Del análisis de los datos presentados se deduce que prácticamente en ninguno de los casos presentados los aminoácidos de los residuos alcanzan a cubrir los requerimientos de los animales, excepto para la arginina e histidina del residuo de prensado y la histidina del pericarpio en la alimentación de pollos, asimismo se observa que en el caso de la lisina, aminoácido esencial ninguno

de los residuos llegó a cubrir la mitad de los valores exigidos para cumplir su función adecuadamente, tal como se expresó arriba.

Tabla N° 6.8: Requerimientos diarios de aminoácidos en vertebrados juveniles en crecimiento y los encontrados en los residuos analizados, en g AA/ 100 g alimento.

Aminoácidos	Trucha ¹	Pollo ²	Cerdos ³	Prensado	Pericarpio
Arginina	2,50	0,60	0,70	0,62	0,26
Histidina	0,70	0,25	0,45	0,48	0,51
Isoleucina	1,50	0,40	0,95	0,03	0,02
Leucina	1,00	0,60	1,55	0,16	0,19
Lisina	2,10	0,55	1,55	0,22	0,20
Metionina + Cisteína	1,50	0,45	0,95	0,13	0,13
Fenilalan. + Tirosina	2,20	0,60	1,55	0,44	0,43
Treonina	0,80	0,35	1,00	0,16	0,21
Triptófano	0,20	0,10	0,30	n/d	n/d
Valina	1,50	0,45	1,10	0,35	0,37

¹ Según Cowey, (2013)

² Según Watford, (2011).

³ Según Zangeronimo *et al.*, (2006)

CONCLUSIÓN

Los resultados hasta aquí expuestos muestran la potencialidad del fruto de la palma no sólo como oleaginosa sino también por la calidad de los residuos generados, ofreciendo la posibilidad de obtener de ellos productos de alto valor comercial, como los aislados proteicos. Para el caso de preparaciones alimenticias destinadas a la preparación de piensos para la alimentación animal, podrá hacerse en combinación con otros ingredientes que completen las necesidades aminoacídicas del animal al que se piensa como destinatario, como es el caso de las mezclas de aminoácidos comerciales que ya disponen de los requerimientos específicos para cada animal. La participación de los residuos de palma aportarían además, valor energético y fibras.

BIBLIOGRAFÍA

Alaiz, M.; Navarro, J. L.; Girón J. y Vioque, E. (1992) Amino acid análisis by highperformance chromatography alter derivatization with dietil ethoxymethylenemalonate. J. of Chromatogr., 591, 181-186.

AOAC International. (1999) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. 16th Edition, 5th Revision, Gaithersburg, USA.

Badui S (1999) Química de los Alimentos. Longman / Alhambra. México. 648 pp.

Belén–Camacho, D.R., I. López, D. García, M. González, M.J. Moreno–Álvarez y C. Medina. (2005). Evaluación físico–química de la semilla y del aceite de corozo (*Aacrocomia acuelata* Jacq.) Grasas y aceites. 59 (4): 311–316.

Bora , P. S.; N. Narain , R. V. M. Rocha , A. C. De Oliveira Monteiro y R. De Azevedo Moreira (2001). Characterisation of the oil and protein fractions of tucuma (*Astrocaryum vulgare* Mart.) Fruit pulp and seed Kernel caracterización de las fracciones protéicas y lipídicas de pulpa y semillas de tucuma (*Astrocaryum vulgare* Mart.) Caracterización das fraccions protéicas e lipídicas da pulpa e semillas de tucuma (*Astrocaryum Vulgare* Mart.), Ciencia y Tecnologia Alimentaria, 3:2, 111-116, DOI: 10.1080/11358120109487654.

Bora, Pushkar . y Rosalynd Moreira. (2003). Catolé palm (*Syagrus oleracea* Mart) fruits: fatty and amino acids composition. Grasas y Aceites Vol. 54. Fasc. 2, 145-150.

Bora, P. S. y Rocha, R. V. M. Macaiba palm: fatty and amino acids composition of fruits. (2004). Cienc. Technol. Aliment. Vol. 4, No. 3, pp 158-162. Asociación de Licenciados en Ciencia y Tecnología de los Alimentos de Galicia (ALTAGA). ISSN 1135-8122

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Bussi J., J. Castiglioni y N. Tancredi. (2004). Biomasa como materia prima para la producción de energía, compuestos químicos y otros materiales. En: Química Sustentable. Ediciones UNL. 51–72.

Comai, S., Bertazzo, A., Bailoni, L., Zancato, M., Costa, C. V. L., Allegri, G. (2007) The content of proteic and nonproteic (free and protein-bound) tryptophan in quinoa and cereal flours, Food Chem.,100, 1350-1355.

Coudray, C.; Bellange, J.; Castiglia, C. (1997). Effect of soluble and partly soluble dietary fibres supplementation on absorption and balance of calcium, magnesium, iron, and zinc in healthy young men. Eur J. Nutr. 512: 375-380.

Cowey, C. B. (2013). Aminoacid requeriments of fish: a critical appraisal of present values. Aquaculture. 124 (1 – 4): 1 -11.

Clay S.S., A. Idouraineb y C.W. Weberc. 1998. In-vitro mineral binding capacity of fiber sources and their insoluble components for magnesium and calcium. Food Chem. 61: 333–338.

Dimitri, M. J. (1977). Enciclopedia argentina de agricultura y jardinería. Tomo I. Volumen I. Editorial ACME S.A.C.I. 3ra Edición. Bs As Argentina. 185 – 194.

Dongowski G, Drzikova B, Senge B, Blochwitz R, Gebhardt E, Habel A (2005) Rheological behavior of β -glucan preparations from oat products. Food Chem. 93:279-291.

FAO/ OMS/ ONU. (1985). Necesidades de energía y de proteínas. Informe de una reunión consultiva conjunta de expertos. Serie de informes técnicos N° 724. Roma.

Flores, J., Caballero, C., Moreira, M. A. (2008). Una interpretación aproximativa del concepto de hidrólisis en estructuras peptídicas en un curso de

bioquímica del IPC en el contexto de la teoría de los campos conceptuales de Vergnaud, Revista de Investigación N° 64, 135-159.

González Salas, R., Romero Cruz, O., Valdivié Navarro, M., Ponce-Palafox, J.T. (2014). Los productos y subproductos vegetales, animales y agroindustriales: Una alternativa para la alimentación de la tilapia. Revista Bio Ciencias 2(4): 240-251.

Laiz-Saldaña, J. C., Tovar-Miranda, R., Durán-de-Bazúa, M. C., Solís-Fuentes, J. A. (2009). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Producción de biodiesel por transesterificación alcalina de aceite crudo de "almendras" de zapote mamey (*Pouteria sapota*). Tecnología, Ciencia, Educación [en línea], 24 (Enero-Junio) : [Fecha de consulta: 10 de noviembre de 2014] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48212169007>> ISSN 0186-6036.

Larrauri J, Rupérez P, Saura C. (1997) Pineapple shell as a source of dietary fiber with associated polyphenols. J. Agric. Food Chem. 45: 4028-4031.

López G, Ros G, Rincón F, Periago M, Martínez M, Ortuño J. (1996). Relationship between physical and hydration properties of soluble and insoluble fiber of artichoke. J. Agric. Food Chem. 44: 2773-2778.

López, G.; Gaspar; R.; Periago, M.; Martínez, C.; Ortuño, J. (1997). Functional properties of dietary fiber. Mechanisms of actions in the gastrointestinal tract. Archivos Latinoamericanos de Nutricion. 47(3): 203-7.

Maldonado, E.M. y Guzmán, C.A. (1998). Contenido de algunos elementos y cenizas totales en semillas de nueve cultivares de maní de la provincia de Córdoba (Argentina). Fyton 42 (2): 185–189.

Monzón, L.; Camera, R.; Gómez, M. (2008). *Dinoderus minutus*, taladrillo en *Copernicia alba* (palma blanca) apeada en la Provincia de Formosa. Resúmenes XI jornadas de ciencia y tecnología. Año 11. N° 11. ISSN 1851 – 8923.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Mufari, Jesica Romina. 2011. Determinación y cuantificación de proteínas solubles y de aminoácidos totales en harinas de Quinoa. FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS U.N.C.

Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sustentable

<http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/PBVyAP/File/A3/PIARFON%20PCHsa/PFNM%20.pdf>. Fecha de última consulta: 03/05/2012.

Nawirska A (2005) Binding of heavy metals to pomace fibers. Food Chem. 90: 395-400.

Orrabalis, C. (2014). Aprovechamiento Integral de los Frutos de *Geoffroea decorticans* (chañar), de la Región Fitogeográfica de la Provincia de Formosa. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA. Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Tesis Doctoral

Osborne, D.R. y Voogt, P. (1986). Análisis de los nutrientes de los alimentos. Sección 4: Carbohidratos. Editorial Acribia. Zaragoza, España, pp. 158-161.

Ovalles, J.; León, L.; Vielma, R.; Medina, A. (2002). Determinación del contenido de aminoácidos libres del agua de coco tierno por HPLC y Revisión electrónica sobre la nueva tecnología para el envasado del agua de coco. Revista de la Facultad de Farmacia. 44: 70-78.

Pak N (2001) Fibra dietética en alimentos chilenos. En Fibra Dietética en Iberoamérica: Tecnología y Salud: Obtención, Caracterización, Efecto Fisiológico y Aplicaciones en Alimentos. Cap. 12. Varela. São Paulo, Brasil. pp. 179-185.

Raghavendra S, Ramachandra S, Rastogi N, Raghavarao K, Kumar S, Tharanathan R, (2006). Grinding characteristics and hydration proper ties of coconut residue: A source of dietary fiber. J. Food Eng. 72: 281-286.

Rincón A, Vásquez A, Padilla (2005) Composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulada*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. Arch. Latinoam. Nutr. 55: 305-310.

Roberfroid, M.B. 2000. Defining functional foods. En: Functional foods - Concept to product. GR Gibson, CM Williams, editores. CRC Press, Cambridge.

Sánchez, V.; Bogado, D.; Acosta, R.; Iribarren, R.; Oviedo, R.; Ferreiro, J.; Gon, V. (2008). Evaluación cuali-cuantitativa de palma caranday (*Copernicia alba* Morong) en la Provincia de Formosa. Resúmenes XI jornadas de ciencia y tecnología. Año 11. Nº 11. ISSN 1851 – 8923.

Saura C (1998) Antioxidant dietary fiber product: A new concept and a potential food ingredient. J. Agric. Food Chem. 46: 4303-4306.

Seguras S.F., F.R. Echeverri, L.A. Patiño y G.A. Mejía. (2007). Descripción y discusión acerca de los métodos de análisis de fibra y del valor nutricional de forrajes y alimentos para animales. VITAE. Revista de la facultad de química y farmacéutica. 14: 1, 72–81.

Slavin J (2003) Impact of the proposed definition of dietary fiber on nutrient databases. J. Food Comp. Anal. 16: 287-291.

Tapia, M. E., Fries, A. M. (2007). Guía de campo de Cultivos Andinos, 1ª Edición, FAO y ANPE, Lima, 148-149.

Valencia G. Francia E. y Román M. María O. (2006). Caracterización fisicoquímica y funcional de tres concentrados comerciales de fibra dietaria. Vitae, Revista De La Facultad De Química Farmacéutica. ISSN 0121-4004 Volumen 13 número 2. Universidad de Antioquia, Medellín - Colombia. págs. 54-60.

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

Vieira, C. R.; L. Chaves Cabral y E. A. C. Oliveira De Paula. (1999). Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, Ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinadas à alimentação humana. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.34, n.7, p.1277-1283.

Watford, M.; Kutschenko, M. y Nogueira, E. (2011). Optimal dietary glutamine for growth and development. Revista Brasileira de Zootécnia. 40. pp 384 – 390, (suplemento especial).

Wattanapat R, Nakyama T, Beuchat LR and Phillips RD. (1994). Kinetic of acid hydrolysis of defatted peanut flour. J. Food Science. 59 (3), 621 – 625.

Zangeronimo, M. G., E. T. Fialho, J. A. de Freitas Lima, P. B. Rodrigues, Luis D. Solis Murgas. (2006). Redução do nível de proteína bruta da ração com suplementação de aminoácidos sintéticos para leitões na fase inicial. R. Bras. Zootec., v.35, n.3, p.849-856.

Zuleta A. y Araya H. (2009). Aspectos nutricionales y saludables de los productos de panificación. Capítulo IV Hidratos de Carbono como ingredientes funcionales. ISBN 978-956-214-094-2. Editorial Universidad d Valparaíso, Chile.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

La *Copernicia alba* Morong, es una especie tradicionalmente empelada para cubrir necesidades básicas, entre ellas, las de vivienda, utilizando su estípite para la elaboración postes y tejas en construcciones rurales, o bien como fuente de ingreso económico, mediante la fabricación y comercialización de productos artesanales, como sombreros y cestos, entre otros. Aunque existen vagas referencias de su uso como alimento para humanos, por parte de las culturas aborígenes del Chaco, estas no han sido confirmadas por estudios científicos; sin embargo, sus frutos son utilizados en la alimentación de ganado menor.

Al comienzo del presente trabajo se contaba con dos referencias bibliográficas que daban cuenta de contenidos en aceite para el fruto de la *Copernicia alba* y que posicionan a la Palma como potencial aceitera. Con esta información disponible, nos propusimos estudiar detalladamente las características físico-químicas del mismo, a fin de establecer su aptitud como alimento humano y además, determinar los posibles sub-productos derivados de los residuos generados durante el proceso de extracción del aceite y, de esta manera, lograr un aprovechamiento íntegro del fruto, mediante procesos amigables con el medio ambiente.

Con el propósito de lograr el máximo rendimiento en aceite durante el prensado, se determinaron las condiciones óptimas de humedad, granulometría y temperatura de alimentación de la semilla, así como también la temperatura, y velocidad de la prensa y apertura de la boquilla, que permitiera la extracción del aceite mediante el sistema de prensado continuo en prensa de tornillo. Los análisis previos sobre la semilla demostraron que el contenido de lípidos supera los valores encontrados en la bibliografía. La optimización del proceso de prensado permitió extraer más del 75 % del aceite originalmente presente en las semillas. La caracterización del aceite mostró que está libre de compuestos nocivos para el organismo humano, como los ácidos estercúlico y malválico y de metales pesados.

Los resultados obtenidos indican que el aceite de la Palma Caranday, posee cualidades que permitirían su uso en alimentación. En cuanto a los ácidos grasos presentes, muestran un elevado contenido de ácido oleico (cerca de 47%), con un perfil que lo asemeja al aceite de Palma Africana (*Eleaëis guineensis*), muy utilizado en la industria de alimentos, con productos como el mismo aceite, grasas y derivados, así como aplicaciones en productos cosméticos.

Para verificar su inocuidad se realizó un ensayo de toxicidad sub-crónica utilizando como modelo animal, ratones *Mus musculus* de la cepa Balb/c. Este estudio mostró que el aceite de la Palma Caranday puede ser incluido hasta en un 10 % en la dieta, siendo admitido por el animal sin inconvenientes y sin generar alteraciones a nivel conductual y fisiológico. Con estos resultados el aceite puede ser propuesto para su incorporación al Código Alimentario Argentino y consumido por los humanos.

La extracción del aceite de los frutos de la Palma generó una cantidad importante de residuos, con los que se ensayaron alternativas para su utilización que redujeran el impacto medioambiental, mediante la obtención de sub-productos con valor agregado. Con ese objetivo, en el capítulo cinco se abordó la producción de bio-oil, demostrándose que, a partir de esos residuos, es factible obtener biocombustibles y sustancias químicas, útiles para la industria. En esa misma línea de pensamiento, se demostró también la potencialidad de esos mismos residuos para generar productos de alto valor comercial, como los aislados proteicos, útiles para preparaciones destinadas a la alimentación de animales que, además, aportarían valor energético y fibras. Las alternativas aquí expuestas creemos que permitirían lograr el desarrollo de actividades productivas y amigables con el medio ambiente.

Por todo lo expuesto, se considera que se han cumplido con los objetivos propuestos, quedando demostrada las hipótesis planteadas, que a partir de los frutos de la *Copernicia alba* Morong pueden obtenerse productos tanto alimenticios como de interés industrial. Cabe resaltar que esta especie posee un enorme potencial, tanto por sus frutos, como por sus cortezas y hojas; ésto unido a su profusa difusión, la posicionan como de gran potencial para el desarrollo

Obtención y caracterización del aceite de frutos de *Copernicia alba* Morong (Palma Caranday), de la región fitogeográfica de la provincia de Formosa y su posible aplicación alimentaria.

económico y social de la región. Se abren así nuevos desafíos, que planteen su aprovechamiento integral y la obtención de productos con alto valor agregado, mediante actividades de explotación que respeten el medio en que se desarrolla.